# Caso de estudio de corrosión

## *Introducción*

Sabemos que la corrosión es un fenómeno inevitable y apenas somos capaces de retrasarlo, en los materiales metálicos es más que común debido a su tendencia de volver a un estado natural.

Comprender los fundamentos de la corrosión, es necesario no solo para identificar los mecanismos de corrosión, sino también para prevenirla mediante métodos de protección apropiados y para predecir el comportamiento frente a la corrosión de los materiales metálicos en condiciones de servicio.

Las estructuras de construcción se encuentran compuestas de diversos materiales tales como: cemento, arena, gravas, piedras, varillas, entre otras; además que en ocaciones se encuentrn expuestas a medios corrosivos en el caso de las casa u hoteles a las orillas del mar o puentes que se encuentran sumergidos en el mar para dar paso a lanchas o barcos. En este último caso no solo se trata del medio ambiente, sino también de ataques biológicos.

Algo importante que debemos mencionar sobre la corrosión es que tiene unimpacto ambiental y económico demasiado fuerte; en el caso del ambiente, vemos una gran pérdida de recursos naturales y un cambio en el medio ambiente, éste tipo de alteraciones son causantes del efecto invernadero, lluvia ácida, contaminación, etc. Por otro lado, el daño económico es muy alto cuando el fenómeno de la corrosión es incontrolable por la pérdida de recurosos energéticos, pérdida de material que se debera sustituir o recontruir a futuro.

La corrosión causa la pérdida de miles de millones de dólares por año, y en las naciones industriales constituye una gran fracción del producto nacional bruto. Estas pérdidas están relacionadas con el reemplazo de materiales y los costos de mano de obra, el tiempo de inactividad de la planta, las fugas o el producto contaminado y los problemas de transferencia de calor. En una era de sostenibilidad, la conservación de los recursos naturales se ve reforzada por la prevención de la corrosión. (Smithers, 2022)

El objetivo general de éste proyecto es el de analizar la corrosión de estructuras de construcción que son sujeto de ataques corrosivos.

# *Antecedentes*

## 1. Corrosión

Se puede definir como el deterioro de un material producido por el ataque químico de su ambiente, otros factores como el esfuerzo mecánico y la erosión también pueden contribuir a la corrosión.

Al hablar de corrosión es usual referirse a metales ya que son susceptibles debido a que tienen electrones libres y pueden establecer celdas electroquímicas en su estructura; la mayoría de los metales son corroídos hasta cierto grado por el agua y la atmósfera.

También se conoce a la corrosión como metalurgia inversa ya que los materiales (en especial los metales) tienden a estar en un estado de mínima energía, por ejemplo, el hierro metálico regresa de manera espontánea a óxido de hierro mediante la corrosión (oxidándose); este cambio es muy visible ya que el óxido de hierro tiene una apariencia amarillenta y es muy frágil a comparación del hierro en estado inestable [1].

### 1.1 Energía libre

En los procesos eléctricos y electroquímicos, el trabajo eléctrico se define como el producto de las cargas movidas (Q) por el potencial (E) a través del cual se mueve. Si este trabajo se realiza en una celda electroquímica en la que la diferencia de potencial entre sus dos semiceldas es E y la carga es la de 1 mol de reactivo en el que se transfieren n mol de electrones, entonces el trabajo eléctrico (w) realizado por la celda debe ser –nE [2]. Por lo que se requiere de la constante de Faraday (96 485 C/mol) para tener una relación de moles y coulombs que permita llegar a la siguiente expresión (2.3.a), en términos de cambio de energía.

$$w = \Delta G = -nFE \text{.....(2.3.a)}$$

En condiciones estándar la energía libre está relacionada proporcionalmente con la diferencia de potencial de la celda.

$$\Delta G° = -nFE° \text{ .....(2.3.b)}$$

Además, sabemos que la diferencia de potencial es:

$$E°_{celda} = E°_{cátodo} - E°_{ánodo} \rightarrow E°_{celda} = E°_{Reduce} - E°_{Oxida} \text{.....(2.3.c)}$$

Por lo anterior, podemos entender a la corrosión como un proceso que lleva a un elemento a su estado de menor energía por medio de reacciones espontáneas; es decir G<0. Un ejemplo de esto, puede ser el caso del hierro, mostrado a continuación.

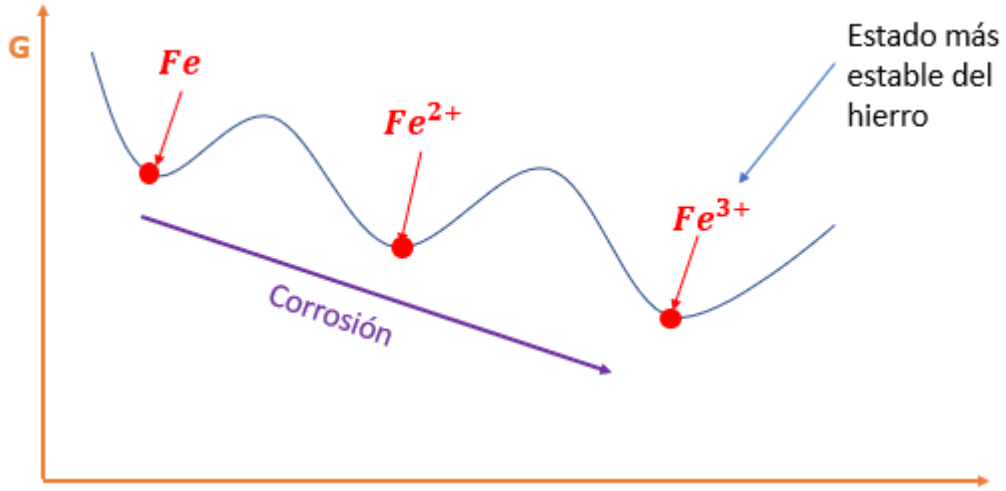


*Ilustración 1. Comportamiento de la energía libre del hierro respecto a un parámetro x*

Entonces, dado que la espontaneidad es una energía libre negativa, el cambio de potencial de celda obtenido por la ecuación 2.3c debe ser positivo ($E_{celda} > 0$) para que se mantenga la espontaneidad de la reacción.

*1.2 Corrosión uniforme*

También llamada corrosión generalizada, ocurre sobre toda la superficie del material de forma homogénea, deteriorándolo completamente.

*1.3 Corrosión localizada*

Es más difícil de detectar, por lo que supone un mayor riesgo que la generalizada, se presenta en puntos concretos del material dependiendo de las condiciones del entorno y la geometría de la pieza.

1.3.1 Corrosión por cavitación

Se presenta en sistemas de transporte de líquidos construidos con materiales pasivados. Variaciones en la presión del sistema provocan flujos con burbujas de aire, que impactan contra el material deteriorando la capa pasivada, esto provoca daños similares, aunque de mayor tamaño, que la corrosión por picaduras.

### 1.3.2 Corrosión de picadura.

También denominada pitting se produce en materiales pasivados. Al acumularse agentes oxidantes y aumentar el pH del medio se deteriora la capa pasivada, generan el proceso corrosivo en zonas localizadas.

## 2. Factores que afectan el comportamiento de corrosión

Un factor principal para determinar el comportamiento de corrosión de los metales es su composición química. Un ejemplo de mejora de la resistencia a la corrosión mediante la modificación de la composición química es la aleación de aceros. La aleación, que consiste en agregar otro(s) elemento(s) a un metal, es uno de los principales medios utilizados para mejorar la resistencia a la corrosión del material base.
Además de la aleación, existen factores metalúrgicos, que producen cambios en la microestructura, como la forma del cristal, el tamaño y la forma del grano, la heterogeneidad del grano, las inclusiones de impurezas y la tensión residual que pueden influir en la corrosión. También los tratamientos mecánicos pueden tener efectos sobre las propiedades de corrosión, tanto positivos comonegativos[2].

## 3. ¿Cómo evitar la corrosión?

La mejor manera (aunque de las menos usadas) de evitar este proceso es elegir metales resistentes a la corrosión, como acero inoxidable, aluminio, titanio, cobalto, níquel, metales nobles (oro, plata, platino), metales refractarios (niobio, molibdeno, tántalo, tungsteno y renio) y súper aleaciones. Pero en ocasiones no es posible elegir ninguna de estas opciones por condiciones del medio, dimensiones y geometrías necesarias y precios. En esta situación, se hace necesario aplicar otros métodos. Estos son los más comunes:

- Inhibidores: Son sustancias que retrasan o previenen la corrosión cuando se agregan a un entorno en el que un metal generalmente se corroe. La eficacia de los inhibidores de la corrosión depende del metal a proteger, así como en el entorno operativo.

- Recubrimientos orgánicos: Estos brindan protección al material, formando una barrera entre el metal y el medio ambiente. Dichos revestimientos incluyen pinturas, resinas, lacas y barnices. Sus propiedades dependen de la formulación del recubrimiento; para lograr la protección deseada, se requiere la correcta aplicación de un recubrimiento

orgánico sobre un sustrato debidamente preparado.

- Recubrimientos inorgánicos: Incluyen esmaltes, revestimientos de vidrio y revestimientos de conversión. Los revestimientos de esmalte de porcelana son inertes en agua y resistentes en la mayoría de los estragos del tiempo; son comunes en electrodomésticos y accesorios de plomería.

- Recubrimientos metálicos: Crean una barrera entre el metal y el medio ambiente. Este recubrimiento y otros recubrimientos inorgánicos se producen utilizando una variedad de técnicas, que incluyen inmersión en caliente, galvanoplastia, revestimiento, rociado térmico, deposición de vapor químico o modificación de la superficie utilizando haces de energía dirigida (láser o iones).

- Parejas galvánicas: Los principios de la corrosión galvánica se pueden usar y se usan a menudo como medios de protección contra la corrosión. Durante este proceso, se une un metal de sacrificio (ánodo) a una estructura que tiene un mayor potencial de corrosión para reducir intencionalmente el potencial del metal o aleación de mayor potencial, de tal manera que se disminuya la corrosión. A este método de protección se le denomina protección catódica de sacrificio (SACP).

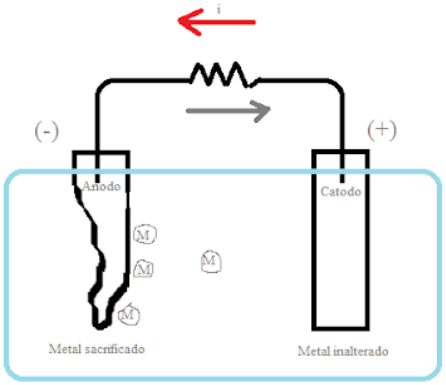


*Ilustración 2. Proceso de protección catódica de sacrificio*

La reducción del potencial también se puede lograr aplicando una corriente eléctrica directa desde una fuente externa. Esto es protección catódica de corriente impresa (ICCP), aunque una consecuencia no deseada que podemos encontrar en este método cuando se utiliza un metal inapropiado es que el potencial puede reducirse a valores en los que se produce la reacción de evolución de hidrógeno; conduciendo a una de las formas de corrosión llamada fisuración inducida por hidrógeno [3].

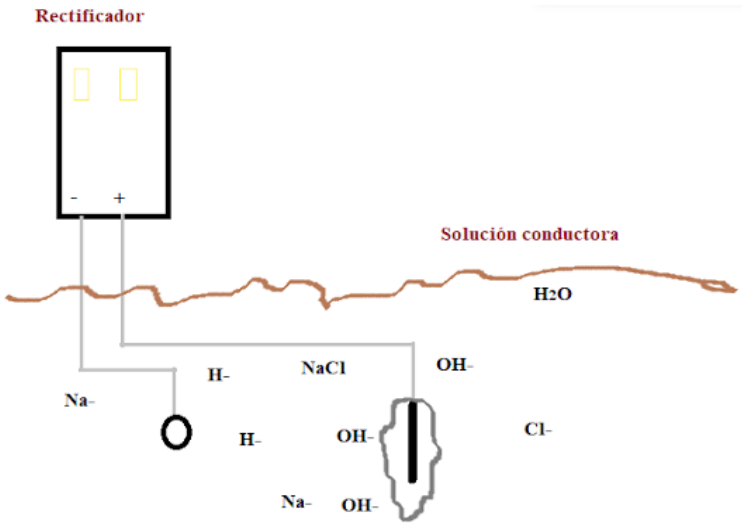


*Ilustración 3. Proceso de protección catódica de corriente impresa*

## 4. Concreto.

El concreto es un importante material de ingeniería que se usa en la construcción de estructuras. Los ingenieros civiles usan el concreto, por ejemplo, en el diseño y construcción de puentes, edificios, presas, muros de retén y división, así como en pavimentos de carreteras. Las desventajas del concreto (desde el punto de vista ingenieril) son de baja resistencia a la tensión, poca ductilidad y cierta contracción, a las estructuras de construcción se les añaden varillas para que éstas sean más resistentes y no presenten fallas a tiempos cortos; El concreto que contiene refuerzos de acero en forma de varillas, alambres, malla de alambre, etc., se conoce como concreto armado.

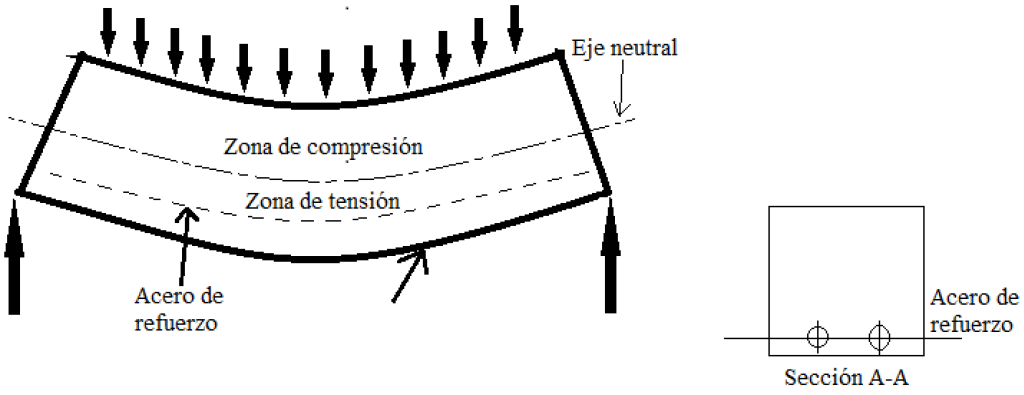


*Ilustración 4. Efecto exagerado de una carga pesada sobre una viga de concreto armado. Observamos que las barras de acero se colocan en la zona de tensión para que absorban los esfuerzos.*

Algunas técnicas para evitar la corrosión son

- Por pinturas o por recubrimiento del hormigón.
- Por protección catódicas.
  Es una combinación de recubrimientos protectores que son compatibles con la estructura; por ejemplo, los recubrimientos del hormigón.
- Técnica de plastinación. Desde los 70´s se conoce como una técnica aplicada a organismos, órganos y estructuras para su preservación con fines didácticos. Se utilizan diferentes sustancias como silicona, resinas epóxicas y polímeros que generan piezas rígidas y flexibles. Las técnicas de plastinación tienen uso en diferentes campos como la enseñanza, la investigación y la plástica, por ejemplo, las técnicas de preservación aplicadas a organismos reducen el uso de sustancias tóxicas como los fijadores de tejidos.
- Gravietría. Es una técnica consolidada en el sector de hidrocarburos que estima de forma muy aproximada por la exposición directa en campo la rapidez con la cual se pierde el espesor de la pared metálica en las tuberías. Un ejemplo de esta técnica es cuando evaluaron experimentalmente la resistencia a la corrosión d un acero AISI-SAE 4140 implantando con iones de nitrógeno mediante la implantación iónica tridimensional. La implantación iónica tridimensional empleada como tratamiento de modificación superficial de aceros y aleaciones comerciales en la industria es de gran importancia en el estudio del comportamiento de estos materiales en la mejora de las propiedades superficiales, tales como el desgaste, dureza y resistencia a la corrosión.[4]

*Tabla 1. Materiales usados comúnmente en la industria constructora cuando se exponen a distintos tipos de atmósferas.*

| TIPO DE MATERIAL | PROTECCIÓN CONTRA LA CORROSIÓN | | |
|---|---|---|---|
| | NECESARIA | NO IMPRESCINDIBLE | NO NECESARIA |
| METÁLICOS | | | |
| Acero | X | - | - |
| Acero galvanizado | - | X | - |
| Acero patinable | - | X | - |
| Acero esmaltado | - | - | X |
| Acero inoxidable | - | - | X |
| Cobre | - | - | X |
| Latón | - | - | X |
| Aluminio | - | X | - |
| NO METÁLICOS | | | |
| Cemento y hormigón | - | X | - |
| Madera | X | - | - |

## *Desarrollo*

La corrosión en estructuras de hormigón armado se liga a un proceso de acidificación previa, cuando actúan los cloruros; los cloruros necesitan oxígeno para activarse, sin embargo, recordemos que la estructura del cemento al fraguar genera humedad en el interior además es porosa, lo que nos genera una atmósfera corrosiva alrededor de la varilla o alambre y una activación de los cloruros.

El método por estudiar es en el sistema $Fe/Ca(OH)_2$ saturados/cloruros.

Un tipo de corrosión muy común es la corrosión por picadura, en el caso de las varillas es común que aparezca por la presencia de irregularidades o singularidades geométricas y cavidades en las que se puede acumular humedad o residuos ajenos al cemento.

***Ilustración 5. Acercamiento a la forma de una varilla.***

Se ha ensayado un acero sin alear frente a soluciones saturadas de hidróxido cálcico, con oxígeno disuelto y desairadas con nitrógeno de elevada pureza. El nitrógeno se liberaba de las trazas de oxígeno y de anhídrido carbónico haciéndolo borbotear a través de una solución alcalina de pirogalol. Se emplearon soluciones sin adición de cloruros y con las adiciones siguientes: 0.001; 0.0025; 0.01; 0.025; 0.1; 0.25; de cloruro sódico.

Los defectos geométricos del sistema se simularon formando un resquicio de anchura variable, visualmente accesible, en una probeta de diseño especial. Dicho resquicio constituía siempre el ánodo de las células de aireación diferencial formadas con la superficie externa, a la que existía libre acceso del oxígeno disuelto en el electrolito.

En este experimento se ensayarán 2 probetas, una plana y una con resquicio, sin embargo, sólo se mencionarán las diferencias que existan de los resultados en las probetas planas ya que nuestro enfoque es para las probetas con resquicios.

Con los modelos utilizados se llevarona cabo 2 tipos de experimentos.

a) Cualitativos, para determinar bajo que conjuntos de condiciones aparecían signos visibles de corrosión en los resquicios
b) Cuantitativos, para determinar por medida directa de una corriente la actividad resultante mediante las curvas de polarización

En la siguiente tabla se reflejan las circunstancias de corrosión, en función de las distintas combinaciones posibles de cloruros oxígeno presente en la disolución saturada de $Ca(OH)_2$y presencia o ausencia de heterogeneidades geométricas en la interfase metal/solución. Circunstancias que pueden comprobarse incluso visualmente.

*Tabla 2. Circunstancias de corrosión*

| RESQUICIOS | CON RESQUICIO | | SIN RESQUICIO |
|---|---|---|---|
| OXIGENO<br>CLORUROS | Solución aireada | Solución desairada | Solución aireada |
| $Ca(OH)_2 + Cl^-$ | CON PRODUCTOS DE CORROSIÓN | Sin corrosión | Sin corrosión |
| $Ca(OH)_2$ | Sin corrosión | Sin corrosión | Sin corrosión |

En la siguiente figura se compara el efecto de la desaireación del medio con nitrógeno en función del momento en que se aplica (inicialmente, después de 24 horas de actividad) con el contenido normal de oxígeno, una vez que ya resultan visibles los productos de corrosión en el resquicio.

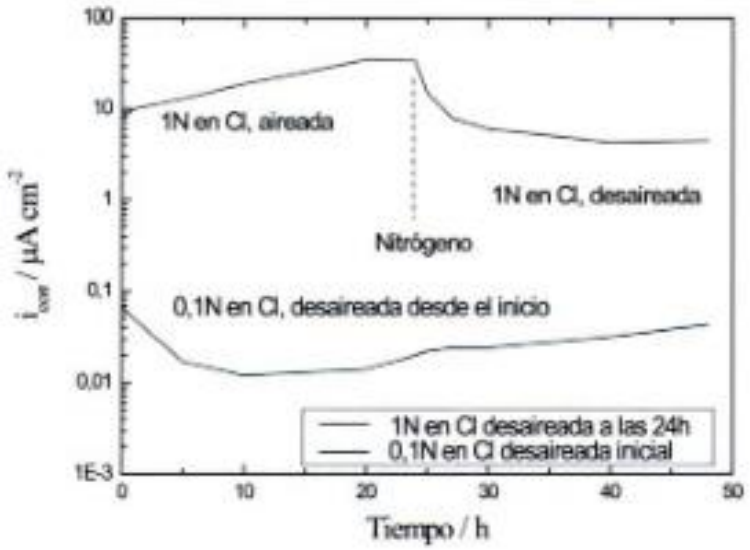


*Ilustración 6. Efecto de la eliminación del oxígeno disuelto borboteando de elevada pureza sobre la corrosión del acero expuesto a una solución saturada de $Ca(OH)_2$.Curva 1: Solución desaireada a las 24 horas, después de la aparición de productos de corrosión en el resquicio. Curva 2: solución desaireada$N_2$ antes de introducir las probetas.*

En la siguiente figura se muestran los potenciales de ruptura y repasivación en función del contenido en cloruros de las disoluciones desaireadas de $Ca(OH)_2$, obtenidos al someter un disco rotatorio a las técnicas de potencial controlado.[4]

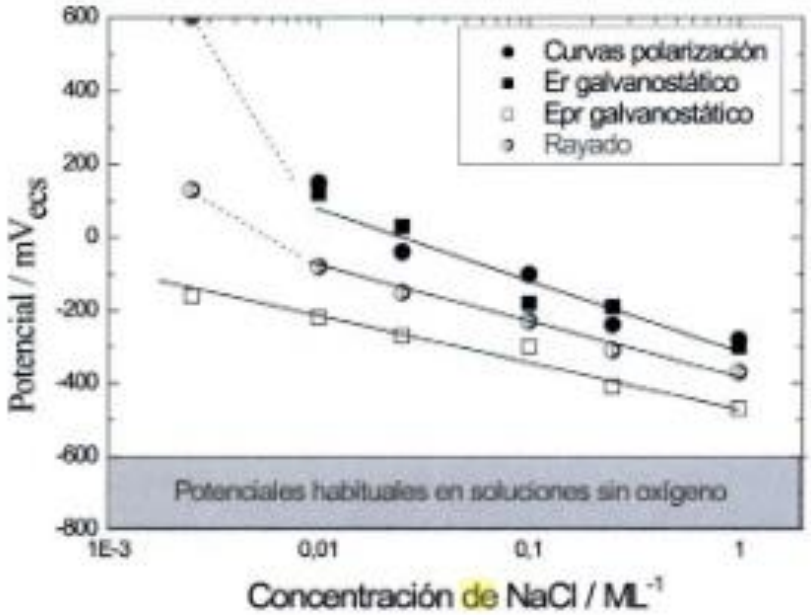


*Ilustración 7. Potenciales críticos de corrosión por picaduras del acero en soluciones saturadas de $Ca(OH)_2$ con diferentes contaminaciones de cloruros*

## *Resultados*

Los resultados experimentales obtenidos demuestran que, aparte de los prerrequisitos esenciales de coexistencia del estado pasivo con iones despasivantes específicos, cloruros en este caso, para que se produzca corrosión localizada en el sistema de $Fe/Ca(OH)_2$, es necesaria también, en las etapas iniciales del proceso, la concurrencia del oxígeno disuelto en el medio y de defectos geométricos en la interfase metal/electrólito.

a) Prueban la necesidad de la presencia de cloruros:
- Después de un mes de exposición, no aparecen signos de corrosión en los resquicios de probetas
- No se produce acidificación apreciable en los resquicios en usencia de cloruros, mientras que con cloruros presentes se determinan valores de pH aproximados de 5.

b) Prueban la necesidad de la presencia de oxígeno disuelto
- La ausencia de signos de corrosión, después de meses de exposición, en los resquicios sometidos a la acción de soluciones de $Ca(OH)_2$desaireadas, incluso para la máxima concentración de cloruros ensayada.
- La insignificante intensidad del par resquicio/superficie externa en las soluciones exentas de oxígeno, unos 3 órdenes de magnitud menos que para las mismas soluciones de oxígeno.
- Las potencias de corrosión de las soluciones de $Ca(OH)_2$ desaireadas son inferiores a los potenciales críticos de ruptura, sin importar las concentraciones de cloruros.

c) Prueban la necesidad de la existencia de defectos geométricos
- Ausencia de picaduras en las probetas planas, aún en las sometidas a soluciones con oxígeno y la misma concentración de cloruros.

## *Conclusiones*

En conclusión, técnicas que retrasan la corrosión son demasiadas y constantemente siguen evolucionando para darle un tiempo de vida útil más largo a diferentes materiales, utensilios y en este caso, estructuras o construcciones.

Dentro del área de la construcción es sumamente importante el cuidado de obras ya que de ello depende un gran número de personas, así como la seguridad y también el cuidado del medio que rodea cada construcción, como ya se ha mencionado

La importancia de esta investigación es grande y los resultados obtenidos son satisfactorios para estar seguros del método de protección para las varillas o alambres, por otro lado, el uso de varillas planas se limita a estructuras que no se someterán a grandes cargas, torsión o flexión; mientras que el uso de varillas con resquicios es más grande y se recomienda en estructuras grandes y que serán sometidas a grandes cargas. En cuanto a los resultados, vemos que no hay gran diferencia entre los resultados de una probeta plana a una con resquicios, a excepción de la ausencia de corrosión en la plana, sin embargo, la corrosión en la varilla ideal (con resquicios) es muy pequeña una vez empleado este método y es un sacrificio de material mínimo que se puede soportar a cambio de las propiedades y de la seguridad que otorga esta varilla.

## *Referencias*

[1] Smith, W. (2006). Fundamentos de ciencias e ingeniería de materiales (4ta ed., pp. 718-776). California: McGraw Hill.

[2] Roberge, P.R. (2008). Corrosion engineering. McGraw-Hill Professional Publishing.

[3]P. Natishan, Introduction to Methods of Corrosion Protection, Corrosion: Fundamentals, Testing, and Protection, Vol 13A, ASM Handbook, ASM International, 2003, p 685–686

[4]Fontalvo, C, P. (2007), Evaluación experimental de la resistencia a la corrosión de un acero AISI-SE 4140 implantado con iones de nitrógeno. Tesis de grado, Santander, Carrera de ingeniería metalúrgica y ciencias de los materiales, Universidad de Santander, Escuela de ingeniería metalúrgica y ciencia de los materiales.

[5]González, J. Miranda, J. (2007). Corrosión en las estructuras de hormigón armado: fundamentos, medida, diagnosis y prevención. España; Google. (n.d.). Corrosión. Google Libros. Retrieved January 2, 2023, from https://books.google.es/books?hl=es&lr=lang_es&id=yAwuGIg7O1wC&oi=fnd&pg=PA17&dq=prevenci%C3%B3n%2Bde%2Bcorrosion&ots=Yz4olTdHh3&sig=KlL4APKL8-7rt7RoLqFj7aBIEZg#v=onepage&q=prevenci%C3%B3n%20de%20corrosion&f=false