

Obtención de Curvas Galvanostáticas y Ensayos de Resistencia a la Polarización en Varillas de Construcción ASTM A42 en Solución de Agua al 3,5% de Cloruro de Sodio.

Daniel Estuardo Corte Morquecho ⁽¹⁾, Julián Peña Estrella ⁽²⁾
Facultad de Ingeniería en Mecánica y Ciencias de la Producción ⁽¹⁾⁽²⁾
Escuela Superior Politécnica del Litoral ⁽¹⁾⁽²⁾
Campus Gustavo Galindo, Km. 30.5 vía Perimetral
Apartado 09-01-5863. Guayaquil, Ecuador ⁽¹⁾
dcorte@espol.edu.ec, jpena@espol.edu.ec ⁽¹⁾⁽²⁾

Resumen

El objetivo de este informe de proyecto de grado es encontrar la velocidad de corrosión del acero ASTM A42 en un medio salino de 3,5% NaCl, diseñar una celda de polarización electroquímica y construcción de un electrodo de referencia de calomel saturado. La metodología utilizada en este trabajo se basa en la técnica de resistencia a la polarización lineal o también conocida como polarización lineal, se hará uso de la ecuación de Stern-Geary y la de Faraday para determinar la densidad y velocidad de corrosión respectivamente. Además se muestra una microfotografía del acero en estudio. Seguidamente se realiza un análisis comparativo de la técnica con dos tipos de probetas, la primera en contacto directo con la solución y la segunda esta embebida en hormigón. Los resultados revelan que la muestra que no está embebida en hormigón tiene una menor resistencia a la polarización por ende la velocidad de corrosión en la misma es muy acelerada.

Finalmente, se plantean conclusiones y recomendaciones sobre este trabajo.

Palabras Claves: *Velocidad de corrosión, Celda de polarización, Resistencia a la polarización.*

Abstract

The objective of this project report is to find the speed grade of ASTM A42 steel corrosion in saline 3.5% NaCl, design an electrochemical cell polarization and building a calomel reference electrode saturated. The methodology used in this work is based on the technique of linear polarization resistance or also known as linear polarization, we will make use of the Stern-Geary equation and Faraday to determine the density and corrosion rate respectively. Also shows a photomicrograph of the steel under study. He then performed a comparative analysis of the technique with two types of specimens, the first direct contact with the solution and the second is embedded in concrete. The results reveal that the sample is not embedded in concrete has a lower polarization resistance hence the corrosion rate in itself is very fast.

Finally, it presents findings and recommendations on this job.

Keywords: *Corrosion rate, Cell polarization, The polarization resistance.*

1. Introducción

Este trabajo se trata en la obtención de la velocidad de corrosión del acero ASTM A42 en una solución de 3,5% de cloruro de sodio, utilizando una técnica de laboratorio denominada Resistencia a la Polarización o también llamada Polarización Lineal, con la que se obtendrá una curva de polarización que relaciona el potencial y la densidad de corriente (E vs i), la misma se obtiene determinando la pendiente de la curva, para luego hacer uso de la ecuación de Stern-Geary para encontrar la densidad de corrosión.

Esta técnica es rápida, simple y relativamente económica. La misma consiste en medir el potencial del material a experimentar, sobre este se fija un rango de variación de potencial de 30mV, luego se perturba el sistema por medio de impulsos de corriente que varían conjuntamente con el potencial aplicado.

Por otra parte se detalla la construcción de un electrodo de referencia de calomel saturado y el diseño de una celda de polarización electroquímica que servirán para el objetivo previsto.

Además se realizará un análisis del comportamiento del R_p obtenido en probetas de hormigón utilizando dos tipos de cementos tales como el pórtland y puzolánico, y se conocerá cuál de estos es un mejor diseño de hormigón.

2. Método de Resistencia a la Polarización para Determinar la Velocidad de Corrosión

El método electroquímico es el denominado resistencia a la polarización lineal, este ha sido utilizado por años para determinar las velocidades de corrosión, generalmente se encuentra expresada en mili-pulgadas por año (mpy). Estas mediciones se las puede obtener rápidamente, normalmente podremos obtener resultados en menos de diez minutos.

Durante muchos años de investigación científicos observaron experimentalmente el grado de polarización en una determinada corriente aplicada fue mayor a una velocidad de corrosión. Además se observó una aparente linealidad en el origen de la curva de polarización por lo tanto, la pendiente de la curva lineal es inversamente proporcional a la velocidad de corrosión.

2.1. Derivación de la resistencia a la polarización

El método de resistencia a la polarización puede ser derivada de la teoría del potencial mixto, las curvas experimentales de polarización pueden obtenerse de la siguiente ecuación:

$$i_{app,c} = i_c - i_a$$

Donde i_c es la densidad de corriente para la reacción de reducción catódica, i_a es la densidad para

la reacción de oxidación anódica, y $i_{app,c}$, es la densidad de corriente catódica aplicada, todas al mismo potencial E . De manera similar, la densidad de corriente anódica aplicada, $i_{app,a}$, viene dada por:

$$i_{app,a} = i_a - i_c$$

La curva de polarización graficada (Fig. 1) muestra el aparente comportamiento lineal a una variación de voltaje cercano al origen. El alcance de la linealidad depende de las constantes de Tafel seleccionados.

La supuesta linealidad entre el potencial y la corriente en realidad no existe. Sin embargo es una aproximación bastante correcta y no implica errores en la técnica.

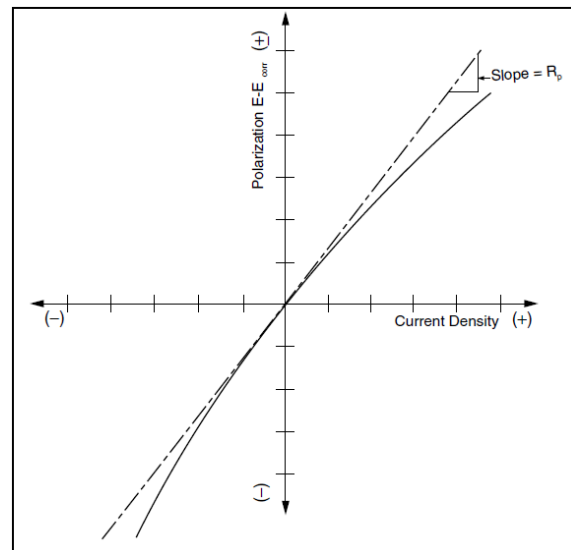


Figura 1. Gráfico hipotético de resistencia a la polarización.

Al polarizar del potencial de corrosión, E_{corr} con las densidades de corriente anódica y catódica aplicada, i_a y i_c .

$$\varepsilon_c = \beta_c \log \frac{i_c}{i_{corr}}$$

y

$$\varepsilon_a = \beta_a \log \frac{i_a}{i_{corr}}$$

Donde ε_c y ε_a son los sobrepotenciales, β_c y β_a son las constantes de Tafel catódica y anódica respectivamente, y i_{corr} es la densidad de corrosión. ε_c y ε_a son definidas como sobrepotenciales porque representan cambios estables del potencial de corrosión E_{corr} .

Por lo tanto, la pendiente $(d\varepsilon/di_{app})_{\varepsilon \rightarrow 0}$, en el origen de la curva de polarización, definida como resistencia a la polarización R_p , es inversamente proporcional a la velocidad de corrosión.

$$B = \frac{\beta_a \beta_c}{2.3 (\beta_a + \beta_c)}$$

La constante B sirve para pasar de la proporcionalidad a la igualdad y presenta una relación existente entre las pendientes de Tafel.

La velocidad de corrosión se determina con la siguiente ecuación:

$$V_{corr} = 0,129 \times \frac{PE}{D} \times i_{corr}$$

Donde:

V_{corr} = Velocidad de corrosión (mpy)

PE = Peso equivalente

D = Densidad (g/cm³)

I_{corr} = Densidad de Corrosión (A/cm²)

Para encontrar el peso equivalente de una aleación necesitamos determinar el número equivalente N_{EQ}^{-1} , el cual resulta de separar las unidades de masa de la aleación.

$$N_{EQ} = \sum \left(\frac{f_i}{a_i/n_i} \right) = \sum \left(\frac{f_i n_i}{a_i} \right)$$

Donde:

f_i = Fracción de masa (g)

n_i = Intercambio de electrones

a_i = Peso atómico (g)

3. Diseño de la celda de polarización

Su construcción (Fig.2) es muy sencilla, se necesitan elementos muy básicos para su elaboración, sin tener la necesidad de adquirir una celda comercial la cual resulta ser muy costosa.

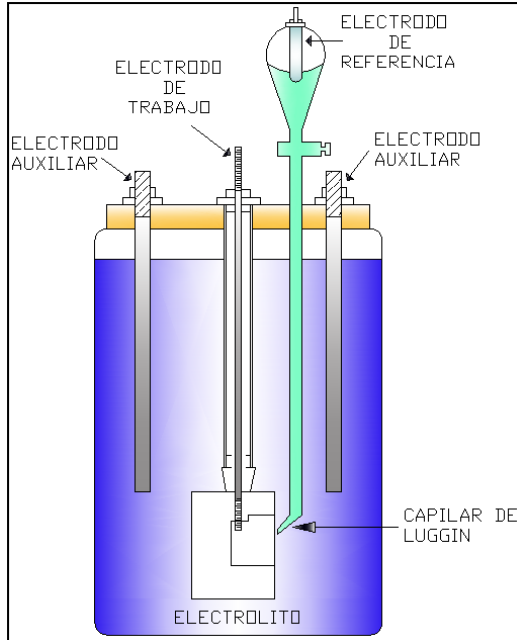


Figura 2. Esquema de celda de polarización electroquímica.

Se menciona a continuación cada uno de los elementos que conforman la celda de polarización.

El electrodo de trabajo: es localizado en el centro de la celda junto con un par de electrodos auxiliares para una mejor distribución de la corriente.

En el electrodo de trabajo se encuentran varios componentes (Fig. 3) que sirven para la realización de mediciones, y que estas no sean alteradas por el medio salino, sino solamente la cara expuesta al mismo.

El electrodo de trabajo es una varilla de acero inoxidable que está en contacto eléctrico con la muestra, la misma que está colocada en el porta probeta de Teflón, el cual es un material resistente a la corrosión. Este accesorio es de forma circular con una parte plana en la cara circular y en el mismo un agujero roscado en el que se produce el contacto con la muestra metálica y la varilla de acero inoxidable. La muestra metálica es de forma circular y un área de 1,13 cm².

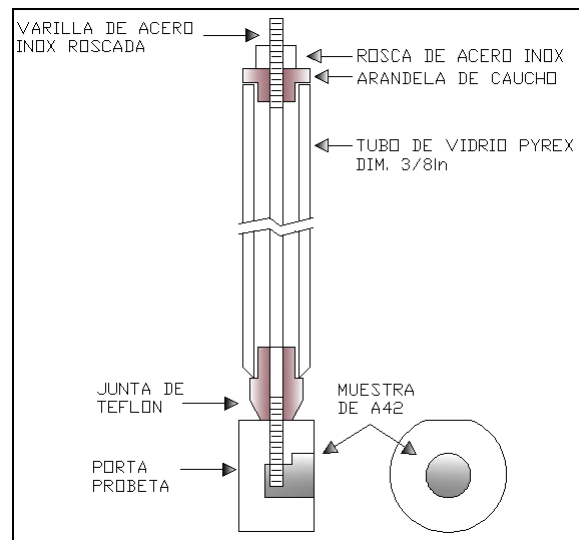


Figura 3. Componentes de electrodo de trabajo.

Tubo de vidrio Pyrex: (Ø 3/8").- sirve para proteger la varilla de acero inoxidable, con el fin de que solamente la cara expuesta de la muestra este en contacto con el electrolito corrosivo. En el extremo inferior encontraremos una junta de Teflón y arandelas de goma, las mismas sirven para prevenir filtraciones hacia el interior del tubo y la varilla de acero inoxidable se moje y el electrolito se ingrese por la parte superior del porta probetas hacia el interior donde se encuentra la muestra, en el extremo superior del tubo Pyrex se encuentra una tuerca de acero inoxidable y una arandela de goma la cual ajusta ambos extremos.

Electrodos auxiliares: son hechos de un material inerte al electrolito, incluso bajo una fuerte polarización anódica. Para este caso se selecciona dos varillas de acero inoxidable debido a que este material no producirá contaminación al electrolito.

Electrodo de referencia de calomel saturado: es localizado en la parte externa de la celda, el potencial

del electrodo de trabajo es medido a través del capilar de Luggin y una solución de cloruro de potasio saturado el cual sirve como puente salino con respecto al electrodo de referencia.

3.1. Circuito Galvanostático

El circuito galvanostático mostrado (Fig. 4) es utilizado para los ensayos electroquímicos, el circuito ilustrado consta de un potencio/galvanostato, con el cual se controla de forma constante el potencial o la corriente, utiliza un electrodo de trabajo, ET, en el cual se coloca la muestra a ensayar. El potencio/galvanostato suministra una corriente (I) al electrodo de trabajo, a través del electrodo auxiliar, EA. El potencial del electrodo de trabajo es medido con respecto a un electrodo de referencia, ER. El puente salino y el capilar de Luggin son usualmente incluidos para minimizar la interferencia de resistencia óhmica en el electrólito.

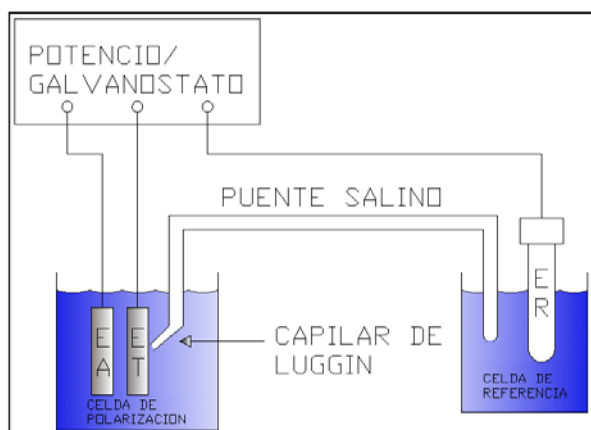


Figura 4. Circuito esquemático para mediciones galvanostáticas.

Esta celda funciona de la siguiente manera, el electrodo de trabajo, ET, es polarizado como cátodo cuando se conecta al terminal negativo del potencio/galvanostato. El electrodo auxiliar, EA, se conecta al terminal positivo, este simultáneamente se polariza como un ánodo. El electrodo de trabajo se convierte en ánodo y el electrodo auxiliar en cátodo, cuando los terminales son invertidos.

El interés primordial es conocer el comportamiento del electrodo de trabajo, los electrodos auxiliares sirven para suministrar la corriente.

3.2. Descripción del procedimiento experimental

Para realizar un estudio experimental de resistencia a la polarización, lo mejor es acudir a la norma ASTM G59-97 "Práctica Estándar para Realizar Medidas de Resistencia a la Polarización Potenciodinámica".

1.- Una vez que se obtiene la probeta a la dimensión necesaria para que esta ingrese al porta probeta sin tener esta ninguna fuga con el fin de que el electrólito solo este en contacto directo con la cara expuesta del acero.

2.- Se ensambla la celda de polarización electroquímica, colocando los electrodos auxiliares de acero inoxidable, luego el electrodo de referencia va dentro del capilar de Luggin, el cual debe de estar a 2 o 3 mm de la superficie del electrodo de trabajo.

3.- Sin encender el potencio/galvanostato se conecta los cables a cada elemento de la celda electroquímica según corresponda por medio de lagartos de conexión.

4.- Los cables de conexión tienen diferentes colores, el cable verde se conecta al electrodo de trabajo, el cable rojo a los electrodos auxiliares de acero inoxidable y el blanco al electrodo de referencia.

5.- Aplicar un potencial de 30mV más negativo que el registrado en el potencial de corrosión a los 55 minutos.

6.- Un minuto después que se aplique el potencial, se inicia un barrido en dirección anódica a 0,6V/h (0,2mV/s), registrando el potencial y la corriente continuamente.

7.- Terminado el barrido cuando se alcanza un valor de 30 mV más positivo que el potencial de corrosión a los 55 minutos.

8.- Graficar la curva de polarización.

9.- Determinar gráficamente la resistencia a la polarización, R_p , como la tangente a la curva en el origen de la gráfica ($\Delta E=0$).

3.2.1. Muestra a ensayar

El acero con la designación ASTM A42, es un nuevo producto que se esta distribuyendo a nivel nacional, entonces se necesita conocer que empresa fabrica este tipo de varilla en el mercado ecuatoriano. Debido a lo antes mencionado se realiza el ensayo electroquímico para medir la velocidad de corrosión de este acero.

3.2.2. Acero estudiado

Las barras de acero corrugado fabricadas por la empresa NOVACERO S.A. cumplen con los requisitos establecidos por la norma ASTM A615M (barras lisas y corrugadas para hormigón armado obtenidas de palanquilla de acero).

Estas barras son fabricadas en Grado 420 (para la designación según la ASTM A615) o Grado A42 (para la designación de la NTE INEN 102).

La tabla 1 presenta los porcentajes de componentes químicos que contiene el acero ASTM A42.

Tabla 1. Composición Química del Acero A42.

Elemento	Contenido en %
Carbono	0,41480
Manganeso	0,55824
Silicio	0,08843
Azufre	0,03310
Potasio	0,02113
Cobre	0,02496
Níquel	0,02969

Se presenta (Fig. 5) una microfotografía que contiene ferrita-perlita de un acero ASTM A42 con medio contenido de carbono la cual se realiza un ataque de Nital al 2%.

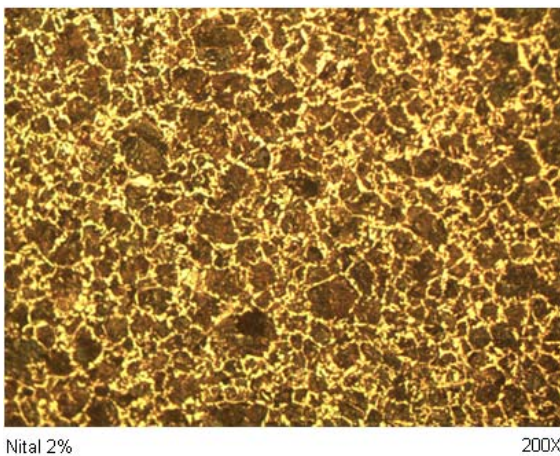


Figura 5. Microfotografía con una ampliación de 200X del acero ASTM A42.

3.2.3. Preparación de la muestra

La preparación consiste en el corte de la barra de acero A42, con un arco de sierra, la longitud de corte es de 1 cm a una velocidad manual normal para no correr el riesgo de calentar demasiado el material, durante ese proceso se enfría con un líquido refrigerante tanto para refrigerar la muestra como la hoja de corte. Para obtener resultados correctos para los ensayos de corrosión, se cortaron 2 muestras. Las cuales estaban durante diferentes tiempos de exposición en la solución de 3,5% NaCl (1 y 4 horas respectivamente).

Para el pulido de la muestra se procedió a realizarlo en papel abrasivo de diferentes tamaños de grano (#180, #220, #400 y #600), con cada papel se elimina las rugosidades que quedaron al cortar la varilla. Sobre cada una de las muestras se debe realizar un solo ensayo de corrosión. Consecuentemente, para obtener valores aceptables de velocidades de corrosión, hay que tener un pulido espectacular (Fig. 6).



Figura 6. Probetas de acero ASTM A42 para ensayos electroquímicos.

3.3. Resultados obtenidos

Los resultados obtenidos muestran la construcción del electrodo de referencia de calomel saturado y la obtención de las gráficas potenciostáticas que permitieron obtener la resistencia a la polarización, lo que servirá para determinar la velocidad de corrosión en el acero ASTM A42.

3.3.1. Electrodo de referencia de calomel saturado

A continuación se presenta los componentes (Fig. 7) que conforma el electrodo de referencia para su construcción:

- ✓ Cloruro Mercurioso (Calomelanos)
- ✓ Mercurio (Metálico)
- ✓ Cloruro de Potasio (Sólido)
- ✓ Cloruro de Potasio (Solución Saturada)
- ✓ Alambre de Platino

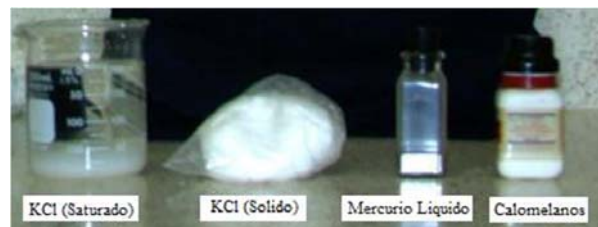


Figura 7. Elementos que conforman el electrodo de referencia de calomel saturado.

Una vez obtenidos estos componentes se procede a la elaboración del electrodo de referencia, para comprobar que el electrodo de referencia (Fig. 8) cumple con uno comercialmente disponible realizamos pruebas de mediciones de potenciales, en la que consistió compararlo con el electrodo de plata/cloruro de plata y así determinar el diferencial de potencial que existe entre los dos, su valor fue de 28.2mV, con lo que se pudo comprobar que existía una diferencia de 3.8mV que el electrodo de calomel saturado construido en el laboratorio está en buenas condiciones para realizar las mediciones que se necesitarán realizar.



Figura 8. Electrodo de referencia de calomel saturado.

3.3.2. Gráficas de Resistencia a la Polarización

Cada una de las graficas que se muestran a continuación estuvieron bajo un tiempo (Fig.9 y Fig. 10) diferente de exposición en la solución de 3,5% NaCl, con el fin de obtener un potencial de corrosión totalmente diferente en cada intervalo antes de proceder con el ensayo electroquímico.

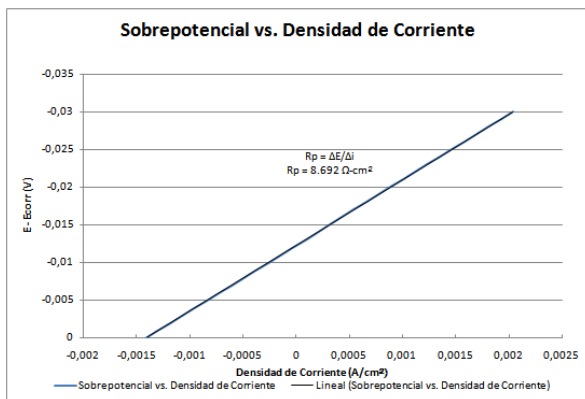


Figura 9. Gráfica E vs i (Después de 1 Hora de Inmersión).

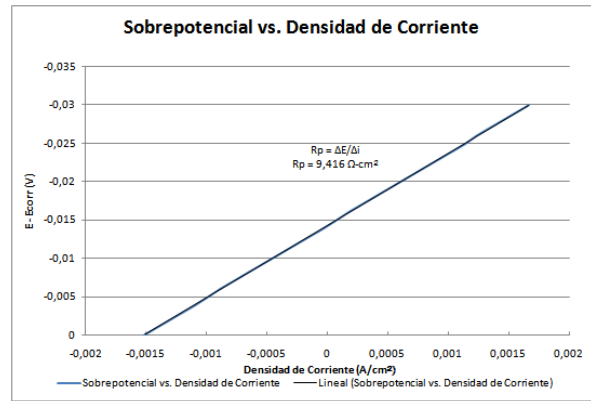


Figura 10. Gráfica E vs. i (después de 4 horas de inmersión).

4. Análisis de Resultados

A continuación se analizará la técnica R_p utilizada en pruebas con probetas de hormigón tipo pórtland y puzolánico respectivamente, las mismas que se encuentran sumergidas en una solución de 3,5% NaCl.

Las mediciones se realizaron cada 15 días durante 5 meses, y se detallará este análisis para conocer el comportamiento del acero ASTM A42 embebido en hormigón.

4.1. Análisis de probetas con cemento portland

La técnica R_p utilizada para analizar este tipo de probetas nos muestra que la resistencia a la polarización (Fig.11) a través del tiempo disminuye aquellas que están SIN INHIBIDOR, en tanto las CON INHIBIDOR la resistencia a la polarización aumenta, estos resultados afectan directamente en la velocidad de corrosión de estas probetas, la misma aumenta y disminuye respectivamente.



Figura 11. Resistencia a la polarización vs tiempo, para probetas con cemento pórtland sumergidas en una solución de 3,5% de NaCl.

4.2. Análisis de probetas con cemento portland.

Para este tipo de probetas podemos decir que tanto para las SIN INHIBIDOR y CON INHIBIDOR ambas tienden a disminuir su resistencia a la polarización y esto causa un aumento de la velocidad de corrosión en las varillas de acero ASTM A42

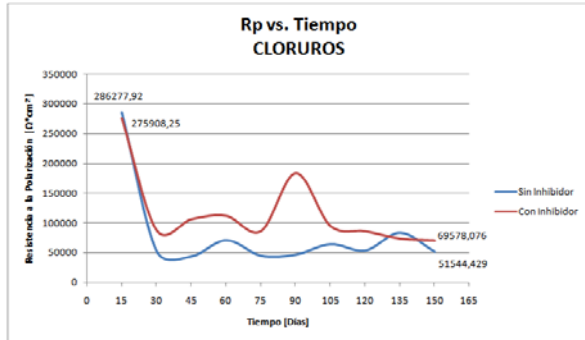


Figura 12. Resistencia a la polarización vs tiempo para probetas con cemento puzolánico sumergidas en una solución de 3,5% NaCl.

4.3. Determinación de la resistencia a la polarización (R_p)

La resistencia a la polarización se la encuentra de una manera muy sencilla, una vez obtenida la curva de polarización se procede a linealizar la curva hasta obtener un valor de pendiente, dicho valor es nuestro valor de R_p .

$$R_p = \frac{\Delta E}{\Delta i} = 8,692 \Omega - \text{cm}^2$$

4.4. Calculo de la velocidad de corrosión

Tomamos los valores de las constantes de Tafel anódica y catódica ($\beta_a = \beta_c = 0,3$ V/década) para luego reemplazarlos y así determinar la constante de proporcionalidad.

$$B = \frac{\beta_a \times \beta_c}{2,3(\beta_a + \beta_c)} = \frac{0,3 \times 0,3}{2,3(0,3 + 0,3)} = 0,0652 V$$

Para encontrar la densidad de corrosión.

$$i_{corr} = \frac{B}{R_p} = \frac{0,0652}{8,692} = 0,0075 A/\text{cm}^2$$

Antes de encontrar la velocidad de corrosión determinaremos el peso equivalente del acero estudiado de acuerdo a los datos de composición química mostrados en la tabla 1.

$$PE = N_{EQ}^{-1}$$

$$N_{EQ} = \frac{(0,4148)(2)}{12,011} + \frac{(0,55824)(2)}{54,9380} + \frac{(0,08843)(2)}{28,085}$$

$$N_{EQ} = 0,09568$$

$$PE = \frac{1}{0,09568} = 10,4504$$

Finalmente encontramos la velocidad de corrosión del acero ASTM A42.

$$V_{corr} = 0,129 \times \frac{PE}{D} \times i_{corr}$$

$$V_{corr} = 0,129 \times \frac{10,4504}{7,87} \times 0,0075$$

$$V_{corr} = 1,28 \times 10^{-3} \text{ mpy}$$

5. Conclusiones

1.- La técnica de Resistencia a la Polarización utilizada en este trabajo permitió identificar la velocidad de corrosión de una varilla de acero ASTM A42 en una solución de 3,5% NaCl.

2.- Esta técnica utilizada es sencilla y se logran obtener resultados en pocos minutos, aunque este método no es el más efectivo debido a que existen otros más precisos como el método Espectroscopía de Impedancia Electroquímica (EIS).

3.- Los resultados se lograron obtener controlando un rango de potencial, perturbando al sistema de su potencial de equilibrio a otro valor de potencial anódico.

4.- La resistencia a la polarización aumenta conforme aumente el tiempo de exposición en la solución en la que se realizó la experimentación.

6. Recomendaciones

1.- Se sugiere que para próximas experimentaciones las probetas estén mayor tiempo de exposición en la solución de 3,5% NaCl y se puedan obtener resultados más efectivos.

2.- Se deberá realizar cambios de la solución de 3,5% NaCl al menos cada dos ensayos para así evitar la contaminación y esto resulte en una variación de los resultados.

3.- Es preferible mantener el Potencio/Galvanostato y la celda electroquímica en perfectas condiciones antes de cada ensayo diario.

4.- Realizar otras técnicas electroquímicas que sirvan para el estudio de otros materiales sometidos a medios agresivos.

7. Agradecimientos

Agradezco a Dios por su bendición y voluntad por haber podido alcanzar esta meta, a mis padres por su esfuerzo, apoyo y confianza, a mi hermano quien es la razón de superación y en especial al Ing. Julián Peña Estrella, Director de este Informe de Proyecto de Grado por su invaluable ayuda prestada a la realización de la misma.

8. Referencias

- [1] Princeton Applied Research, Basic of Corrosion Measurements, Applied Instruments Group.
- [2] Nace Corrosion Engineer's Reference Book, Third Edition, 2002.
- [3] ASM Metals Handbook, Volumen 13, Corrosion, 9th Edition.
- [4] Curso de Corrosión Básica, Nace International, Octubre 2005.
- [5] ASTM International, G59 – 97 (Reapproved 2003).
- [6] ASTM International, G5 – 94 (Reapproved 1999).
- [7] Denny A. Jones, Principles and Prevention of Corrosion, 2da Edition, 1996
- [8] J. R. Galvele & G. S. Duffó, Degradación de Materiales Corrosión.
- [9] Corral F. Rodrigo & Peña E. Julián, Revista Tecnológica ESPOL, 2009.
- [10] C. PANCHANA. “Influencia del Carboxilato de Amina en la Velocidad de Corrosión del Acero A42 en Hormigones Diseñados con Cemento Portland Tipo II” (Proyecto de Grado, Facultad de Ingeniería en Mecánica y Ciencias de la Producción, Escuela Superior Politécnica del Litoral, 2010).
- [11] W. HUIRACUCHA. “Determinación de la Velocidad de Corrosión del Acero A42 en Hormigones Diseñados con Cemento Tipo Puzolánicos Mediante Técnicas Cinéticas de Laboratorio” (Proyecto de Grado, Facultad de Ingeniería en Mecánica y Ciencias de la Producción, Escuela Superior Politécnica del Litoral, 2010).
- [12] V. BRAVO. “Estudio de la Resistencia a la Polarización Para Materiales Expuestos a Corrosión Atmosférica” (Tesis, Facultad de Ingeniería en Mecánica y Ciencias de la Producción, Escuela Superior Politécnica del Litoral, 1996).

Ing. Julián Peña E.
DIRECTOR DE PROYECTO DE
GRADO