

# Efecto protector de las capas de productos de corrosión de exposición atmosférica<sup>(\*)</sup>

L.S. Hernández\*, J.M. Miranda\* y O. Domínguez\*

**Resumen** Las técnicas electroquímicas de seguimiento del potencial de corrosión ( $E_{\text{corr}}$ ), resistencia de polarización ( $R_p$ ) y polarización potenciodinámica, se utilizaron para evaluar la capacidad de protección de las capas de productos de corrosión formadas sobre acero de bajo carbono, cinc (acero galvanizado), cobre y aluminio, después de 1, 2 y 5 años de exposición en una atmósfera urbana. Los resultados obtenidos, utilizando una solución 0,1 M de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , indican una mayor protección anticorrosiva de los cuatro materiales metálicos como resultado de la formación de los productos de corrosión. Además, se observó que al aumentar la exposición a la intemperie, los valores de  $E_{\text{corr}}$  fueron más nobles, los de  $R_p$  aumentaron y las curvas anódicas de polarización potenciodinámica mostraron mayor polarización y se desplazaron a la zona de menor densidad de corriente en los diagramas  $E$  vs  $\log i$ . Estos resultados no tuvieron un acuerdo total con los obtenidos por pérdida de peso.

**Palabras clave** Corrosión atmosférica. Polarización potenciodinámica. Potencial de corrosión. Productos de corrosión. Resistencia de polarización.

## Protective effect of the corrosion products layers of atmospheric exposure

**Abstract** The electrochemical techniques of evolution of the corrosion potential ( $E_{\text{corr}}$ ), polarisation resistance ( $R_p$ ) and potentiodynamic polarisation, were used to evaluate the protectiveness of the corrosion products layers developed on commercial grade low carbon steel, zinc (galvanised steel), copper and aluminium, after an outdoor exposure of 1, 2 and 5 year in an urban atmosphere. Results obtained using a 0.1 M  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  solution revealed a greater anticorrosive protection of the four metallic materials as a result of the corrosion products formation. In addition, it was observed that when the outdoor exposure time increased the  $E_{\text{corr}}$  values were more noble, those of  $R_p$  increased and the potentiodynamic anodic polarisation curves showed a greater slope of the linear regions and a shifting to the area of smaller current density in the  $E$  vs.  $\log i$  diagrams. These results were not in a total agreement with those obtained by weight loss.

**Keywords** Atmospheric corrosion. Potentiodynamic polarization. Corrosion potential. Corrosion products. Polarization resistance.

## 1. INTRODUCCIÓN

La atmósfera terrestre es el medio ambiente al que se exponen más estructuras y materiales metálicos que a cualquier otro; de ahí, la importancia de evaluar su agresividad hacia dichos materiales. La destrucción de los materiales metálicos a la intemperie (corrosión atmosférica), tiene lugar en presencia de humedad y de ciertas especies químicas y es debida a un proceso electroquímico. La magnitud de la corrosión atmosférica depende fun-

damentalmente del tiempo durante el cual la superficie metálica permanece húmeda (tiempo de humectación), lo que puede lograrse con una variación desde una película extremadamente delgada e invisible, hasta una capa de varios milímetros de espesor. La presencia en el aire de gases, vapores ácidos y aerosoles, ocasionan su depósito sobre la superficie metálica y, eventualmente, un aumento en la conductividad del electrolito que acelera el proceso de corrosión. La predicción de la corrosión o agresividad atmosférica puede servir

(\*) Trabajo recibido el día 25 de enero de 2001 y aceptado en su forma final el día 18 de febrero de 2002.

(\*) Instituto de Metalurgia, Universidad Autónoma de San Luis de Potosí. Av. Sierra Leona, 550; Col. Lomas, 2ª sección. 78210 San Luis de Potosí, México.

como indicador para las medidas de protección a tomar en la conservación de estructuras metálicas, y puede ser usada en la etapa de planeamiento de un proyecto para especificar el metal o aleación más apropiado a utilizarse, el tipo de recubrimiento protector y la frecuencia de mantenimiento<sup>[1]</sup>.

En los estudios de corrosión atmosférica, usualmente, se determinan parámetros cinéticos, como la velocidad de corrosión, calculada a partir de la pérdida de peso y, frecuentemente, se trata de relacionarlos con el nivel de contaminantes en la atmósfera, principalmente SO<sub>2</sub> y cloruros, y con datos meteorológicos (temperatura, humedad relativa, tiempo de humectación, etc.). Las mediciones de pérdida de peso se realizan después de uno o más años de exposición. Cada vez, son más los estudios que van más allá del simple método gravimétrico y tratan de obtener información sobre la capacidad protectora de la capa de productos de corrosión, utilizando distintas técnicas. Dado el carácter electroquímico de la corrosión atmosférica es, particularmente, recomendado el uso de las técnicas electroquímicas para su estudio, como una vía alternativa a los ensayos tradicionales.

El propósito de este trabajo es buscar una posible relación, respecto a la capacidad de protección de las capas de productos de corrosión formadas en exposición a la intemperie, entre los datos de pérdida de peso y los resultados de los ensayos electroquímicos seleccionados.

## 2. MATERIALES Y METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

La preparación de las muestras y procedimientos de exposición, métodos de evaluación de daño y métodos para determinar los niveles de contaminantes atmosféricos, se basaron en las directrices de la normativa ISO<sup>[2]</sup>. Se utilizaron muestras planas rectangulares de acero de bajo contenido en carbono, acero galvanizado, cobre y aluminio, con dimensiones de 100 × 150 mm<sup>2</sup>, y espesor de 1 mm. Como las muestras de acero y cobre presentaban productos de corrosión en algunas zonas, se limpiaron con soluciones ácidas diluidas, de ácido clorhídrico y ácido nítrico, respectivamente, y, posteriormente, se lavaron con abundante agua destilada. Finalmente, todas las muestras se desengrasaron con tricloroetileno. La composición química y microdureza de los materiales expuestos se muestran en la tabla I. La exposición se realizó por cuadruplicado, sobre pupitres con una inclinación

**Tabla I.** Composición química y microdureza de los materiales ensayados

*Table I. Chemical composition and microhardness of tested materials*

Material	Composición química (% en peso)	Microdureza Vickers*	
Acero de bajo carbono	C	0,02	107
	Mn	0,21	
	S	0,02	
	P	0,003	
	Fe	balance	
Cinc, acero galvanizado en caliente en continuo**	—	68	
Cobre electrolítico	O <sub>2</sub>	0,04	32
	Cu	balance	
Aluminio	Fe	0,20	40
	Si	0,18	
	Cu	0,03	
	Al	balance	

\* Carga: 50 g

\*\* Espesor: 21 μm (282 g/m<sup>2</sup>)

de 45° respecto a la horizontal y orientados hacia el sur. El lugar de ensayo se localizó en un observatorio meteorológico, en San Luis Potosí, México, equipado con un dispositivo para medir la velocidad de depósito de SO<sub>2</sub> (placas de sulfatación de dióxido de plomo). Los promedios de las características medioambientales del lugar de ensayo, durante los cinco años de exposición, fueron: temperatura media, 17 °C; humedad relativa media, 59 %; tiempo de humectación, 3.300 h; precipitación pluvial, 380 mm; velocidad de depósito de SO<sub>2</sub>, 10 mg/m<sup>2</sup>·d; y velocidad de depósito de cloruros, < 3 mg/m<sup>2</sup>·d.

Las muestras de cada uno de los materiales metálicos se retiraron después de 1, 2, 3 y 5 años de exposición, tres de ellas, para cuantificar su deterioro mediante la técnica gravimétrica, previa retirada de los productos de corrosión por inmersión en soluciones ácidas, y la cuarta muestra, sin despojarla de los productos de corrosión, para aplicación de las técnicas electroquímicas y caracterización de los productos de corrosión. Para las técnicas electroquímicas se utilizó una celda para muestras planas (EG&G PARC), con un área de contacto entre electrodo de trabajo y electrolito de 1 cm<sup>2</sup>, provista de un contraelectrodo de platino y un electrodo de referencia de calomelanos

saturado (ECS), utilizando una solución 0,1 M de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  como electrolito soporte. El potencial de corrosión en circuito abierto ( $E_{\text{corr}}$ ) de todas las muestras se midió antes de: la imposición de pequeñas polarizaciones ( $\pm 10$  mV) para determinar la resistencia de polarización ( $R_p$ ) o, bien, determinar las curvas anódicas y catódicas por polarización potenciodinámica, a una velocidad de barrido de 100 mV/min, empezando del valor de  $E_{\text{corr}}$  hasta alrededor de 1.500 mV<sub>ECS</sub> (barridos anódicos) y de  $E_{\text{corr}}$  hasta alrededor de -2.000 mV<sub>ECS</sub> (barridos catódicos). De los valores de  $R_p$  se obtuvieron los correspondientes a la densidad de corriente de corrosión ( $i_{\text{corr}}$ ), utilizando la conocida fórmula de Stern y Geary<sup>[3]</sup>, con un valor de 26 mV para la constante B.

La identificación de las especies químicas presentes en los productos de corrosión se hizo por difracción de rayos X (DRX) y la morfología y estado de compactación de los mismos se analizaron por microscopía electrónica de barrido (MEB). De los resultados de la aplicación de esas técnicas se ha informado con anterioridad<sup>[4]</sup>.

### 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

#### 3.1. Pérdida de peso

Tomando en consideración los datos de depósito de  $\text{SO}_2$  y cloruros y el tiempo de humectación del lugar de exposición, es posible establecer que éste pertenece a una categoría de corrosión media (C3), de acuerdo a la norma ISO 9223<sup>[5]</sup>. Las velocidades de corrosión para el primer año de exposición, calculadas a partir de los datos de pérdida de peso para los cuatro materiales metálicos, se muestran en la tabla II. Estos valores son el promedio de tres determinaciones anuales consecutivas y se comparan con las velocidades de corrosión características correspondientes a una categoría de corrosión ISO C3, también para el primer año de exposición. Para el acero y el cobre, se observa una buena relación entre los valores experimentales y los predichos; mientras que para el aluminio y el cinc del galvanizado los valores experimentales son menores. Respecto a esta discrepancia, aunque la mayoría de los estudios señalan la validez de la normativa ISO, basada en datos medioambientales, para predecir la corrosividad de una atmósfera, llama la atención la conclusión<sup>[6]</sup> de que el sistema ISO clasifica adecuadamente solo el 58 % de las velocidades medidas. En, aproximadamente, la mitad de los casos restantes, las velocidades de corro-

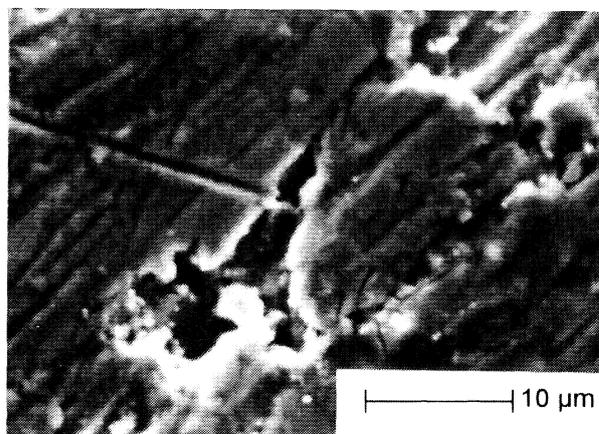
**Tabla II.** Velocidades de corrosión promedio para el primer año de exposición de la categoría de corrosión ISO C3 y los valores correspondientes determinados en este trabajo. Velocidades de corrosión en  $\mu\text{m}$

Table II. Average corrosion rates for the first year exposure of the corrosion category ISO C3 and the corresponding values determined in this work. Corrosion rates in  $\mu\text{m}$

Material metálico	Acero	Cinc	Cobre	Aluminio
Categoría ISO C3	25-50	0,7-2,1	0,6-1,3	0,25-0,80
Lugar de ensayo	35,56	0,38	0,68	0,062

sión medidas son mayores a las predichas, por lo que se sugieren ajustes al sistema de clasificación ISO para alcanzar mayor exactitud en la predicción de la corrosividad. Ajustes que también han sido sugeridos por otros autores<sup>[7 y 8]</sup>. Para el aluminio, probablemente, esta discrepancia es debida a que el deterioro en este metal, usualmente, no se localiza, sobre toda la superficie (picadura), por lo que la pérdida de peso no parece un método apropiado para evaluar su comportamiento en la exposición a la intemperie<sup>[9]</sup>. La presencia de picaduras se comprobó, después del primer año, en todas las muestras, a través del MEB<sup>[4]</sup> (Fig. 1). El sistema y el método de determinar la corrosión, de la normativa ISO, no expresan la tendencia del aluminio a la formación de picaduras<sup>[7]</sup>.

La corrosión atmosférica al primer año (A) es un parámetro importante, no sólo para conocer la corrosividad de una atmósfera que se desea clasificar sino, también, para predecir la velocidad de corrosión para un período de exposición



**Figura 1.** Aspecto superficial de una picadura sobre una muestra de aluminio, después de 1 año de exposición.

Figure 1. Surface appearance of a pit on aluminium sample after 1 year exposure.

prolongado. Esta última aplicación se obtiene de la ecuación:

$$C = A t^n \quad (1)$$

de acuerdo a la cual, la corrosión  $C$ , después de  $t$  años, depende directamente de  $A$ , siguiendo el tiempo una ley exponencial, donde  $A$  y el exponente  $n$  son dependientes del tipo de material metálico y de parámetros climáticos<sup>[10]</sup>. Generalmente,  $n$  varía entre 0,5 y 1; conforme menor sea el exponente  $n$ , más protectora será la película de productos de corrosión y mejor el desempeño del material metálico en una exposición prolongada. Valores aproximados o iguales a 0,5 indican que el mecanismo de corrosión está controlado por la difusión, a través de la capa de productos de corrosión y, ésta, permanece adherida a la superficie metálica; mientras que para un proceso controlado por transferencia de carga,  $n$  será igual a 1.

En la tabla III se presentan los valores calculados del exponente  $n$  para cada material, el coeficiente de correlación correspondiente y el intervalo de variación más usual de  $n$ , para una atmósfera urbana. Este intervalo fue tomado de una recopilación bibliográfica<sup>[11]</sup> que incluía datos para los materiales ensayados en diferentes lugares de todo el mundo. Los datos de corrosión se ajustan a la ecuación (1) con coeficientes de correlación cercanos a la unidad; no obstante, el valor de  $n$  para el cobre queda fuera del límite superior del intervalo señalado. Aparentemente, la capa de productos de corrosión sobre el acero establece una barrera a la difusión, a través de una reducción de la porosidad, mayor aglomeración, sellado de los poros, etc., disminuyendo la velocidad de corrosión

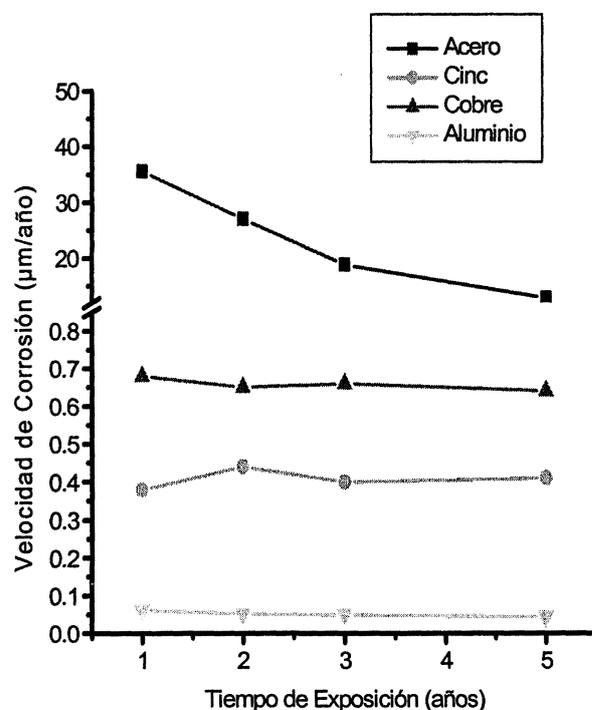
**Tabla III.** Valores calculados del exponente  $n$  y su coeficiente de correlación  $r$  para los materiales ensayados, junto al intervalo de valores más usuales de  $n$  para una atmósfera urbana<sup>[11]</sup>

Table III. Calculated values of exponent  $n$  and its correlation coefficient  $r$  for the tested materials along with the range of most usual values of  $n$  for an urban atmosphere<sup>[11]</sup>

Material	$n$	$r$	Intervalo de $n$ para una atmósfera urbana
Acero	0,38	0,96	0,3 - 0,7
Cinc	0,98	0,99	0,8 - 1,0
Cobre	0,95	0,99	0,5 - 0,9
Aluminio	0,78	0,99	0,6 - 1,0

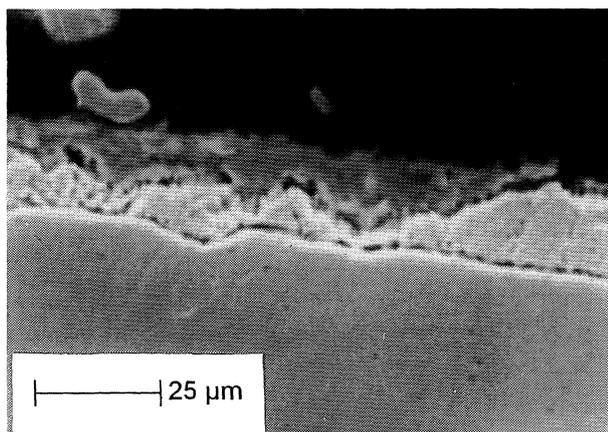
conforme pasa el tiempo. Para el cinc y el cobre, los valores de  $n$  corresponden a productos de corrosión fácilmente solubles (no protectores); un resultado que es usual para el cinc, aunque para el cobre, su capa de productos de corrosión ha sido descrita como "ligeramente protectora"<sup>[9]</sup>. Para el aluminio, el valor de  $n$  indica un mecanismo mixto difusión-transferencia de carga del proceso. De acuerdo con la recopilación bibliográfica ya citada<sup>[11]</sup>, la literatura disponible sobre la corrosión atmosférica del aluminio por periodos prolongados es, aún, más escasa que aquella para los otros tres materiales estudiados. En su estudio, se encontraron sólo tres lugares de exposición, obteniéndose en todos ellos bajos coeficientes de correlación para los valores de  $n$ , lo cual impidió cualquier posible análisis.

La figura 2, que muestra las velocidades de corrosión en función del tiempo de exposición para los cuatro materiales metálicos, confirma las aseveraciones de disminución de la velocidad de corrosión para el acero, el carácter no protector de las capas de productos de corrosión sobre el cinc y el cobre (velocidad de corrosión aproximadamente constante) y, también, una ligera disminución de la velocidad de corrosión para el aluminio. En la figura 3 se aprecia el espesor irregular



**Figura 2.** Velocidades de corrosión de los materiales metálicos en función del tiempo de exposición.

Figure 2. Corrosion rates of the metallic materials as a function of exposure time.



**Figura 3.** Espesores del recubrimiento y de la capa de productos de corrosión del cinc, después de 5 años de exposición.

Figure 3. Coating and corrosion products layer thicknesses of zinc, after 5 years exposure.

del recubrimiento de cinc y una delgada capa de productos de corrosión, no compacta, después de 5 años de exposición. No puede dejar de mencionarse la aparente contradicción entre un alto valor del exponente  $n$  y un valor bajo de  $A$ , presentada por los materiales ensayados, con excepción del acero (para el que precisamente se presenta la situación contraria: bajo valor de  $n$  y alto de  $A$ ). En un caso similar<sup>[8]</sup>, de corrosión atmosférica de aceros de bajo contenido en carbono, se dice que esto pudo haber sido el resultado de una lluvia abundante y de un largo tiempo de exposición al sol. La lluvia abundante limpia la contaminación depositada cuando la capa de productos de corrosión es, aún, delgada y el sol seca las muestras después de la lluvia, dando lugar a una baja velocidad de corrosión. El engrosamiento de la capa de productos de corrosión retendría la contaminación depositada, que junto con la humedad y la temperatura elevarían la velocidad de corrosión. En otra referencia<sup>[12]</sup> se habla de un efecto compensatorio en casos como este, en el que se tienen altos valores del exponente  $n$  acompañados por bajos valores de  $A$  y viceversa. Se afirma que, en estas condiciones, se hace difícil la extrapolación de los datos experimentales a tiempos de exposición mayores a los considerados en el estudio en cuestión.

### 3.2. Técnicas electroquímicas

#### 3.2.1. $E_{corr}$ y $R_p$

Las variaciones de  $E_{corr}$ ,  $R_p$  e  $i_{corr}$  para cada uno de los materiales metálicos, en función del tiempo de

exposición, se presentan en la tabla IV. Los tiempos de contacto con el electrolito de las muestras

**Tabla IV.** Resultados de la evolución de  $E_{corr}$ ,  $R_p$  e  $i_{corr}$  después de 1, 72 y 120 h de inmersión en el electrolito 0,1 M de  $Na_2SO_4$

Table IV. Results of the  $E_{corr}$ ,  $R_p$  and  $i_{corr}$  evolution after 1, 72 and 120 h immersion in the 0.1 M  $Na_2SO_4$  electrolyte

Material	Tiempo inmersión en $Na_2SO_4$ 0,1M	Años	$E_{corr}$ (mV)	$R_p$ ( $\Omega cm^2$ )	$i_{corr}$ ( $\mu A/cm^2$ )		
Acero	1	0	-660	488	53,30		
		1	-522	10.038	2,59		
		2	-467	15.750	1,65		
		5	-360	28.571	0,91		
		1	-560	3.847	6,75		
	72	2	-530	10.430	2,49		
		5	-400	19.230	1,35		
		1	-591	3.326	7,82		
		120	2	-540	9.080	2,86	
			5	-435	16.315	1,59	
	Cinc (acero galvanizado)	1	0	-1.080	1.266	20,50	
			1	-1.050	6.372	4,08	
			2	-1.050	3.459	7,52	
			5	-1.020	11.279	2,30	
			1	-1.057	4.779	5,44	
72		2	-1.056	3.131	8,30		
		5	-1.036	6.853	3,79		
		1	-1.059	4.450	5,84		
		120	2	-1.057	2.670	9,74	
			5	-1.042	5.989	4,34	
Cobre	1	0	-31	7.500	3,47		
		1	3	15.133	1,72		
		2	12	19.319	1,35		
		5	34	30.266	0,86		
		1	0	11.141	2,33		
		2	2	22.700	1,14		
	72	5	20	25.942	1,00		
		1	-6	12.971	2,00		
		120	2	-10	18.160	1,43	
			5	14	23.418	1,11	
		Aluminio	1	0	-740	409.090	0,06
				1	-328	227.000	0,11
2	-475			302.666	0,08		
72	5		-433	269.428	0,10		
	1		-302	129.714	0,20		
	2		-286	263.200	0,10		
120	5	-375	245.830	0,10			
	1	-271	113.500	0,23			
	2	-303	181.600	0,14			
		5	-380	239.880	0,11		

intemperizadas fueron de 1, 72 y 120 h, antes de determinar los parámetros electroquímicos. Junto a las determinaciones a 1 h de inmersión, se incluyen los datos para muestras sin exponer (blancos), con fines comparativos. Los valores de  $E_{\text{corr}}$  son más nobles conforme aumenta el periodo de exposición a la intemperie, lo que indica una menor tendencia a reaccionar de los materiales metálicos, como resultado de la presencia de los productos de corrosión. Con respecto al tiempo de inmersión en el electrolito, la tendencia es la opuesta; el potencial se hace más negativo cuando el tiempo de inmersión aumenta. Para ambas situaciones, la tendencia de los valores de potencial del aluminio es contraria a las señaladas.

La tendencia general de la  $R_p$ , para los cuatro materiales metálicos, es a aumentar su valor (disminuye la velocidad de corrosión) conforme aumenta el periodo de exposición, lo que puede interpretarse como engrosamiento y compactación de las capas de productos de corrosión con el transcurso del tiempo, siendo el acero el caso más destacado. No obstante, hay que indicar que estas características de los productos de corrosión sólo se comprobaron por observación en el MEB para el caso del acero. Sin embargo, se han detectado excepciones a la tendencia del aumento de los valores de  $R_p$ , como son el caso del cinc a los dos años de exposición y del aluminio a los cinco, en los que se observa una clara disminución. Para el caso del cinc, el valor de la  $R_p$  vuelve a aumentar a los cinco años. Este comportamiento puede deberse a una pronunciada disolución de la capa de productos de corrosión antes de retirar las muestras del pupitre. Se ha señalado que el cinc es muy sensible a las condiciones atmosféricas, ya que el espesor de la capa de productos de corrosión depende más de las lluvias o tiempos de humidificación, en el periodo previo al retiro de las muestras, que del total de exposición a la intemperie<sup>[13]</sup>. El aluminio, es el único para el que la muestra no expuesta a la atmósfera (cero años), presenta un valor de  $R_p$  mayor al de las que sí lo estuvieron. Este mismo metal exhibe los valores más altos de  $R_p$ , mayores en un orden de magnitud que los correspondientes al acero y al cobre. Al cinc corresponden los valores más bajos, como se esperaba, aunque éstos son alrededor de la mitad de los exhibidos por el acero y el cobre en el primer año, mientras que los valores de  $R_p$  exhibidos por el cobre son ligeramente mayores que los correspondientes al acero, para los distintos tiempos de exposición y de contacto con el electrolito. Existen, solo, unos pocos estudios

acerca de mediciones de  $R_p$  sobre productos de corrosión después de distintos periodos de exposición a la intemperie y, estos, muestran gran dispersión de datos<sup>[14 y 15]</sup>.

En cuanto al aumento del tiempo de inmersión en el electrolito, los valores de  $R_p$  muestran una notoria tendencia a disminuir como consecuencia de una mayor cantidad de productos de corrosión disueltos. Como se podía prever, las muestras que presentaron una mayor disolución (disminuciones de  $R_p$  más acusadas), fueron las expuestas durante 1 año, con tiempo de inmersión de 72 h. Para 120 h, las disminuciones de  $R_p$  resultaron notoriamente menores. El acero fue el material con mayor cantidad de productos disueltos en los tres periodos de exposición, a lo que corresponden mayores disminuciones de  $R_p$ . La muestra de cinc expuesta 5 años, también presentó una disolución considerable. Aunque el acero presentó la mayor disminución en el valor de  $R_p$  (1 año de exposición a las 72 h de inmersión), las disminuciones, para 2 y 5 años, no fueron de la misma magnitud, lo que indica una mayor resistencia a la disolución con el paso del tiempo. Esto se debe, no solo a un mayor espesor de las capas de productos de corrosión sino, también, a una mayor cantidad de goethita formada, después de un año de exposición. La goethita tiene una solubilidad de, aproximadamente,  $10^5$  veces menor que la de la lepidocrocita, de la que se origina<sup>[7]</sup>. Ambas fases fueron determinadas por DRX y se comprobó su transformación mediante esta técnica.

Se ha sugerido que, para evaluar la calidad protectora de los productos de corrosión formados tras la exposición a la atmósfera, deben considerarse los valores electroquímicos después de 1 h de inmersión en el electrolito, ya que esta condición simula un largo periodo de humectación en los ensayos a la intemperie<sup>[16]</sup>. Para mayores tiempos de inmersión, los productos de corrosión se modifican por la acción del electrolito usado. Por ejemplo, las sales hidrosolubles presentes sobre la superficie metálica se acumulan en cavidades formadas debajo de los productos de corrosión, que se disuelven parcialmente en mayores periodos de humectación, incrementando de esta forma su concentración y dando origen a mayores velocidades de corrosión. Este efecto puede explicar, en muchos casos, los cambios en la resistencia de polarización obtenida para condiciones de inmersión prolongada de ciertos productos de corrosión, de tal manera que, para un material metálico dado, expuesto en una atmósfera particular, se pueden obtener

valores de densidad de corriente asociados a otras propiedades de los productos de corrosión, siendo su morfología el factor más importante que afecta su capacidad de protección<sup>[17]</sup>.

### 3.2.2. Curvas de polarización potenciodinámica

La respuesta a la polarización potenciodinámica de los cuatro materiales metálicos considerados, después de 1, 2 y 5 años de exposición, se presenta en las figuras 4 a 7. En estas figuras, también se incluyen las respuestas de los mismos materiales sin exposición (cero años), como blancos, en la solución 0,1 M de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . Cada curva se obtuvo, al menos, por triplicado, mostrando una muy buena reproducibilidad entre las distintas zonas de la misma muestra intemperizada, excepto en el acero, para el que se presentó una dispersión notable. La irregular compactación de los productos de corrosión de una zona a otra de las muestras de acero, contribuyó, definitivamente, a este comportamiento. Se ha señalado que los resultados de los ensayos electroquímicos reflejan, en cierta medida, la resistencia a la corrosión de los productos de corrosión y del sustrato<sup>[18]</sup>. Esto varía dependiendo de la heterogeneidad, grado de compactación, adherencia de los productos y cualquier área expuesta del sustrato.

En las curvas de polarización para los cuatro materiales metálicos, se observan características comunes:

- Las curvas anódicas de las muestras expuestas a la intemperie exhibieron un desplazamiento hacia la región de bajas densidades de corriente

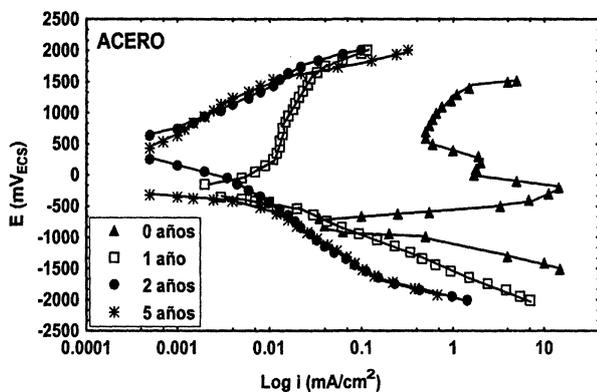


Figura 4. Curvas de polarización potenciodinámica para el acero después de distintos periodos de exposición a la intemperie.

Figure 4. Typical potentiodynamic polarisation curves of steel after different outdoor exposure times.

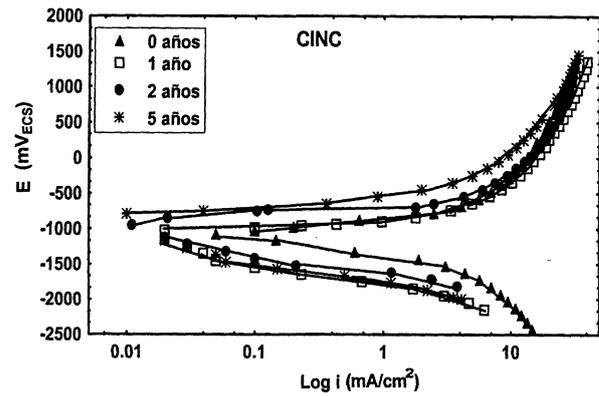


Figura 5. Curvas de polarización potenciodinámica para el cinc (acero galvanizado) después de distintos periodos de exposición a la intemperie.

Figure 5. Typical potentiodynamic polarisation curves of zinc (galvanised steel) after different outdoor exposure times.

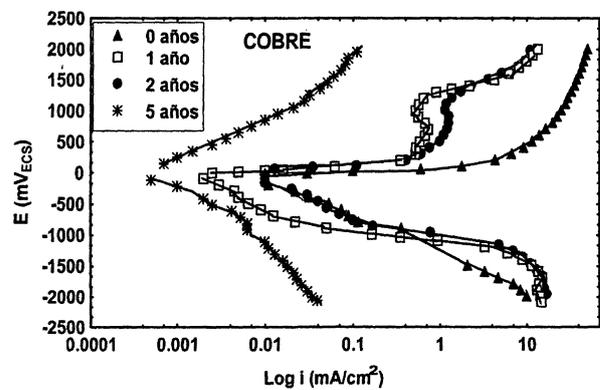


Figura 6. Curvas de polarización potenciodinámica para el cobre después de distintos periodos de exposición a la intemperie.

Figure 6. Typical potentiodynamic polarisation curves of copper after different outdoor exposure times.

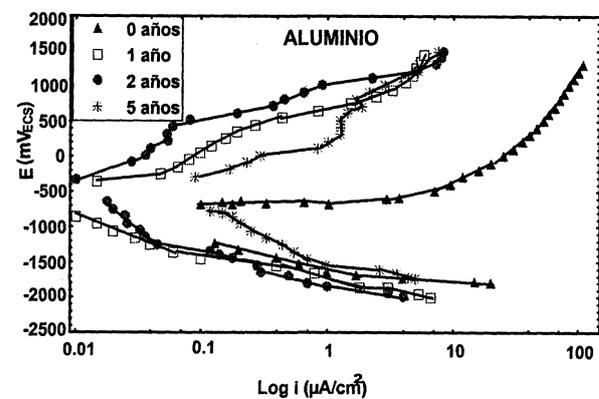


Figura 7. Curvas de polarización potenciodinámica para el aluminio después de distintos periodos de exposición a la intemperie.

Figure 7. Typical potentiodynamic polarisation curves of aluminum after different outdoor exposure times.

y un cambio en su forma, si se las compara con la curva de la muestra no intemperizada, excepción hecha de las curvas para el cinc (Fig. 5). Este desplazamiento es consecuencia de la presencia de las capas de productos de corrosión sobre la superficie metálica y se presentó de forma aproximadamente proporcional al tiempo de exposición a la intemperie; es decir, al mayor tiempo de exposición (5 años) le correspondería el desplazamiento al extremo, de bajas densidades de corriente (extremo izquierdo en las figuras 4 - 7).

- La evolución de los potenciales en circuito abierto ( $E_{\text{corr}}$ ) hacia valores más nobles, también, como función del tiempo de exposición.
- La similitud en la forma de las curvas catódicas para un mismo material metálico. No obstante, en ocasiones, dichas curvas presentan varios cambios de pendiente que originan zonas claramente diferenciables. Dadas las condiciones de obtención de estas curvas, la reducción de oxígeno es la principal reacción catódica. Debido a esta similitud, en lo sucesivo, la descripción se hará sobre las curvas anódicas.

Entre las curvas anódicas obtenidas para las muestras sin exposición, la del acero (Fig. 4), presenta una zona de pasivación con dos picos de corriente, correspondiendo el primero a la densidad de corriente crítica de pasivación, con un valor superior a los  $10 \text{ mA/cm}^2$ , y, después, una zona de transpasivación, a potenciales elevados, en la que vuelve a crecer la densidad de corriente. Los otros tres metales sin exposición presentan curvas anódicas correspondientes a una rápida disolución y, posteriormente, pendientes muy empinadas, que indican una velocidad de corrosión controlada por difusión. Para el cinc y el cobre, esta zona controlada por difusión se observa a valores mayores a  $10 \text{ mA/cm}^2$ , mientras que para el aluminio se sitúa a valores mayores a  $10 \text{ }\mu\text{A/cm}^2$ .

Para el acero, en la curva anódica de un año de exposición, se observa que la zona de pasivación de la muestra sin exposición se ha transformado en una zona simplemente más polarizada, de mayor pendiente, con crecimiento continuo de la densidad de corriente al aumentar el potencial. Las curvas de los 2 y 5 años de exposición son muy semejantes, no mostrando comportamiento pasivo. Para el cinc, las curvas anódicas mostraron una mayor pendiente de las regiones lineales de Tafel como función del tiempo de exposición (Fig. 5). Teóricamente, la mayor pendiente de las regiones lineales

de Tafel permitiría que, cuando se usara el método de extrapolación, se obtuvieran menores velocidades de corrosión al incrementarse el tiempo de exposición. Se verificó este comportamiento empleando el programa para ordenador VICOR<sup>[19]</sup> y una serie de puntos de baja polarización<sup>[20]</sup>. La figura 6 presenta las curvas de polarización para el cobre. Las muestras de 1 y 2 años de exposición presentan una zona de pasivación en intervalos de potencial muy reducidos, después de los cuales, la densidad de corriente vuelve a crecer. Este comportamiento corresponde a la formación de picaduras (ataque localizado) sobre la superficie del cobre. Para los 5 años, la curva anódica exhibe una disolución activa durante casi toda su longitud. La figura 7 muestra los valores de bajas densidades de corriente de las curvas para el aluminio. La muestra de 1 año de exposición presenta una zona inicial de disolución activa, que cambia a otra de mayor polarización. Las curvas anódicas para 2 y 5 años de exposición exhibieron el comportamiento típico de picado, aunque no una densidad de corriente crítica de pasivación definida. La rama para los 5 años de exposición, alteró la tendencia de un mayor desplazamiento a la izquierda a mayor tiempo de exposición, al situarse entre las curvas de 1 año y la no intemperizada. Este incremento en la densidad de corriente, para las curvas de polarización de 5 años, coincide con la disminución en los valores de  $R_p$  presentada en muestras expuestas también durante 5 años. Este comportamiento podría deberse a un aumento del número de picaduras o al aumento en profundidad de las mismas (mayor velocidad de avance); sin embargo, no fue posible confirmar tales incrementos a través de la simple observación en el MEB.

Finalmente, no se obtiene un acuerdo total entre los resultados de las dos técnicas empleadas: mientras los datos cinéticos indican que las capas de productos de corrosión sobre el cinc y el cobre son no protectoras, las electroquímicas señalan como capas protectoras a las formadas sobre los cuatro materiales metálicos. Este aparente desacuerdo es menor, considerando que los tiempos de contacto con el electrolito, los medios agresivos y los mecanismos de corrosión son diferentes para las dos técnicas empleadas.

#### 4. CONCLUSIONES

- Los datos de corrosión atmosférica para los cuatro materiales metálicos se ajustaron a la ley exponencial  $C = A t^n$ . De acuerdo al parámetro

n, dependiente del mecanismo de corrosión, se pueden clasificar las capas de productos de corrosión sobre el acero como protectoras y, sobre el cinc y el cobre, como no protectoras.

- Los resultados obtenidos utilizando las técnicas electroquímicas consideradas, indican una mayor protección contra la corrosión de los cuatro materiales intemperizados, como resultado de la presencia de las capas de productos de corrosión sobre su superficie. Este comportamiento aumenta a mayores tiempos de exposición, como resultado del engrosamiento y compactación de dichos productos.
- Los valores de  $R_p$  mostraron una notoria tendencia a disminuir, al aumentar el tiempo de inmersión en el electrolito, como consecuencia de una mayor cantidad de productos de corrosión disueltos.
- Las curvas anódicas de las muestras expuestas a la intemperie exhibieron un desplazamiento hacia la región de bajas densidades de corriente y un cambio en su forma, si se las compara con la curva de la muestra no intemperizada, excepción hecha de las curvas para el cinc.
- Se obtuvo una muy buena reproducibilidad de las curvas potenciodinámicas anódicas y catódicas para los cuatro materiales metálicos, excepto para la determinación de las curvas anódicas para el acero.

## Agradecimientos

Agradecemos al Observatorio Meteorológico del Parque Tangamanga II, de la Comisión Nacional del Agua, las facilidades y los datos suministrados.

## REFERENCIAS

- [1] L. ULLER y M. MORCILLO, *Proc. 11th International Corrosion Congress*, Florencia, Italia, 1990.
- [2] ISO 8565, ISO 9225, ISO 9226, Geneva, Switzerland, ISO, 1991.
- [3] M. STERN y A.L. GEARY, *J. Electrochem. Soc.*, 104 (1957) 56-63.

- [4] L.S. HERNÁNDEZ, J.M. MIRANDA, L. NÁRVAEZ y G. GARCÍA, *Corrosion/98*, NACE, San Diego, California, Marzo 1998, paper n° 349.
- [5] ISO 9223 *Standard*, International Standards Organization, Geneva, Switzerland, 1991.
- [6] S.W. DEAN, en W.W. KIRK y H.L. LAWSON (Eds), *Atmospheric Corrosion*, ASTM STP 1239, Philadelphia, PA, 1995, pp. 56-82.
- [7] D. KNOTKOVA, P. BOSCHEK y K. KREISLOVA, *Atmospheric Corrosion*, W.W. KIRK y H.L. LAWSON (Eds), ASTM STP 1239, Philadelphia, PA, 1995, pp. 38-55.
- [8] W. HOU y C. LIANG, *Corrosion* 55 (1999) 65-73.
- [9] V. KUCERA y E. MATTSSON, *Corrosion Mechanisms*, F. MANSFELD (Ed), Marcel Dekker Inc., New York, 1987, pp. 211-285.
- [10] S. FELIU, M. MORCILLO y S. FELIU, Jr., *Corros. Sci.* 34 (1993) 403-414.
- [11] M. MORCILLO, J. SIMANCAS y S. FELIU, *Atmospheric Corrosion*, W.W. Kirk y H.L. LAWSON (Eds), ASTM STP 1239, Philadelphia, PA, 1995, pp. 195-214.
- [12] F. MANSFELD, H. XIAO y R.C. HENRY, 1993, *Proceedings Corrosion/93*, NACE, 1993, pp. 529-548.
- [13] B.M. ROSALES, E.S. AYLLON, M.C. LEIRO, A. FERNÁNDEZ, G. MORIENA, F. VARELA y J.R. VILCHE, *Memoria del Primer Congreso de Corrosión NACE Región Latinoamericana y Primer Congreso Venezolano de Corrosión*, paper n° 3/94055, 1994.
- [14] M.P. IBARS, Tesis de Maestría, Universidad Veracruzana, México, 1995.
- [15] J. URUCHURTU, *Memoria 5º Congreso Iberoamericano de Corrosión y Protección*, Tenerife, Islas Canarias, 1995, p. 43.
- [16] J.R. VILCHE, F.E. VARELA, G. ACUÑA y E.N. CODARO, *Corros. Sci.* 37 (1995) 941-961.
- [17] E.S. AYLLON, S.L. GRANESE y B.M. ROSALES, *Proc 3rd Iberoamerican Congress on Corrosion and Protection*, Rio de Janeiro, Brasil, 1989, pp. 427-438.
- [18] S.L. GRANESE, E.S. AYLLON, B.M. ROSALES, F.E. VARELA, C.A. GERVAZI y J.R. VILCHE, *Proc. Pan-American Corrosion and Protection Congress*, Mar del Plata, Argentina, 1992.
- [19] V. FELIU y S. FELIU, *Corrosion* 42 (1986) 151-156.
- [20] L.S. HERNÁNDEZ, J.M. MIRANDA y O. DOMÍNGUEZ, *Corrosion/2000*, NACE, Orlando, Florida, Marzo 2000, paper n° 459.