

**7.º CONGRESO INTERNACIONAL
DE CORROSIÓN MARINA E INCRUSTACIONES**

**7th INTERNATIONAL CONGRESS
ON MARINE CORROSION AND FOULING**

**7^m CONGRES INTERNATIONAL
DE LA CORROSION MARINE ET DES SALISSURES**

**UNIVERSIDAD POLITÉCNICA
Valencia, 7-11 Noviembre, 1988
ESPAÑA**

SECCIÓN I

**Corrosión marina
Corrosion marine
Corrosion marine**

LUNES 7 NOVIEMBRE, MONDAY 7th NOVEMBER, LUNDI 7 NOVEMBRE

7th INTERNATIONAL CONGRESS ON MARINE CORROSION AND FOULING

UNIVERSIDAD POLITECNICA

Valencia, 7-11 November, 1988

ESPANA

SESSION I Corrosion marine

Monday 7th November

ANALISIS ELECTROQUIMICO DE LA CORROSION ATMOSFERICA MARINA DE ACERO SAE 1010

Eduardo Santiago Ayllon and Blanca Margarita Rosales

ESTUDIO DEL COMPORTAMIENTO EN MEDIO MARINO DE UNA PINTURA RICA EN CINCO MEDIANTE RUIDO ELECTROQUIMICO

J M Bastidas, S Feliu Jr and S Feliu

CORROSION ATMOSFERICA DEL ACERO Y COBRE EN ZONAS COSTERAS. RESULTADOS DE CUATRO AÑOS DE EXPOSICION

L Espada, A Sanchez, A Gonzalez and P Merino

ECUACIONES DOSIS/RESPUESTA PARA LA CORROSION DEL ACERO EN ATMOSFERAS MARINAS

S Feliu Jr, M Morcillo, J M Bastidas and S Feliu

INFLUENCIA DE PEQUEÑAS ADICIONES DE CLORURO FERRICO AL AGUA DE MAR EN LA CORROSION DE ACERO Y ALEACIONES DE COBRE.
DETERMINACION POR METODOS ELECTROQUIMICOS

Juan Jose Royuela

ANALISIS ELECTROQUIMICO DE LA CORROSION ATMOSFERICA MARINA DE
ACERO SAE 1010

Eduardo Santiago AYLLON y Blanca Margarita ROSALES*

CEICOR - CITEFA/CONICET - Zufriategui 4380 - (1603) Villa Martelli
BUENOS AIRES - ARGENTINA

ABSTRACT

The behaviour of SAE 1010 rimmed steel in natural marine ambient was electrochemically analyzed. A solution of chloride content equivalent to natural rain water of the outdoor test site was employed and the influence of the rain and dew periods was established. Employing a buffer solution the influence on the morphology of the attack by the pH evolution at the electrode interface was determined. The obtained results explained the exfoliation related on the high propagation rate of the attack, through the segregation bands of the steel plate.

INTRODUCCION

En un trabajo previo¹ se discutieron los resultados obtenidos durante ensayos de exposición a la atmósfera marina, de acero SAE 1010 efervescente, tanto en ambiente natural como en cámara de niebla salina.

Se asoció la elevada velocidad de corrosión observada en probetas sin protección en bordes y dorso, a la nucleación del ataque sobre las inclusiones no-metálicas que afloraban a través de los bordes de las muestras. La rápida propagación, siguiendo bandas de segregación química y estructural de la chapa, se correspondía satisfactoriamente con la morfología del ataque que difirió del desgaste superficial característico de la corrosión atmosférica de aceros.

El aumento de espesor en los bordes sometidos a mayores tiempos de humectación y a más elevadas concentraciones del poluyente marino, determina el comienzo de la exfoliación de las muestras. Cuando los productos de corrosión se van desarrollando hacia el interior de la chapa, según planos paralelos a las caras, se produce un aumento generalizado de espesor y posterior rotura en forma de láminas. El crecimiento de productos de corrosión menos densos que el Fe, en planos internos de la chapa, redundó en una pérdida de propiedades mecánicas que dificultó la prolongación del ensayo en ambiente natural a periodos

* Investigadora del CONICET.

mayores que un año.

Un ensayo en las mismas condiciones y lugar de exposición, realizado con acero no efervescente SAE 1020 mostró mayor resistencia a la corrosión, por lo que se pudieron obtener resultados satisfactorios hasta los tres años de exposición a la intemperie. Aunque se encontró la misma morfología de ataque, la velocidad de su propagación fue muy inferior a la observada para el acero SAE 1010.

EXPERIMENTAL

Se utilizó chapa de acero efervescente SAE 1010, laminado en caliente: C: 0,09; Si 0,023; Mn 0,39; P 0,012; S 0,016; Cu 0,05; Cr 0,036; Ni 0,05; Mo 0,01 y V 0,04 y de acero SAE 1020: C 0,2; Mn 0,5; P 0,010; S 0,024; Si 0,09. Se prepararon probetas de 1 cm² de área, se pulieron hasta 0,25 µm y se aislaron las caras restantes con resina apoxi.

Se efectuaron polarizaciones electroquímicas sobre superficies en planta y en corte paralelo a la dirección del laminado. Se utilizaron como electrolitos:

- a) agua de lluvia sintética de la Estación de Ensayos a la Intemperie Marina, consistente en solución de NaCl de [Cl⁻] = 60 ppm en agua bidestilada, de pH = 6,7.
- b) Solución tampón de pH 7,0 (Fosfato titrisol de Merck) y
- c) solución tampón pH = 7,0 con agregado de [Cl⁻] = 60 ppm.

Las curvas anódicas se efectuaron sobre soluciones degasadas mediante burbujeo de N₂ 99,99% y las catódicas saturándolas en O₂ mediante burbujeo de aire y con agitación constante. Se empleó un potenciómetro Tacussel PRT 20-2X con generador de barrido Servovit 13, a una velocidad de 2 mV.min.⁻¹. Todos los ensayos se efectuaron a temperatura ambiente, por triplicado, a partir del potencial a circuito abierto.

Se utilizó una celda convencional de vidrio Pyrex, contraelectrodo de Pt y electrodo de referencia de calomel saturado a través de capilar de Luggin.

Las curvas anódicas produjeron cambios de pH en las inmediaciones del electrodo de trabajo de hasta 2 unidades. La evolución de la medi-

da se siguió mediante un pehachimetro Altronix PM s/3.

La morfología del ataque producido durante los ensayos electroquímicos se determinó mediante microscopía óptica, con un Nikon Metaphot y electrónica de barrido, con un MEB Jeol JSM 25.

RESULTADOS

Los resultados de los ensayos electroquímicos realizados sobre el acero SAE 1010 en solución de $[Cl^-] = 60$ ppm, igual que el agua de lluvia de la Estación de Ensayos a la Intemperie Marina, se muestran en la Fig. 1. Vistas al MEB (Fig. 2) luego de las polarizaciones anódicas las probetas presentan tres morfologías diferentes, correspondientes a tipos y magnitudes relativas de ataque compatibles con las curvas: 1) para las mayores corrientes [curvas b) y c)] se observa ataque generalizado consistente en revelado de la estructura metalográfica, disolución en bordes de grano y de la matriz metálica en contacto con las inclusiones. Sobre las muestras en planta el mayor aporte a las corrientes medidas se debe a la disolución de los bordes de grano, mientras que las muestras en corte muestran un ataque preferencial en las inclusiones no-metálicas. 2) La curva a) de la Fig. 1 corresponde a muestras con ataque generalizado, con revelado de la estructura sobre bandas paralelas a la dirección del laminado y picado. 3) La curva d) de la misma figura corresponde a probetas sin ataque intergranular, con picado en la zona central del espesor de la muestra. El facetado observado en el interior de las picaduras permite inferir que este ataque está asociado a una acción localizada del ión cloruro sobre la matriz del acero en contacto con las inclusiones no-metálicas. La localización en la banda central del espesor de la chapa estaría condicionada por la segregación de impurezas hacia el centro del lingote, durante la elaboración del acero efervescente.

La ausencia de picaduras hacia los bordes confirma su vinculación con el fenómeno de segregación.

Durante las polarizaciones anódicas se determinó el pH del electrolito adyacente al electrodo de trabajo. Mediante el empleo de un capilar de Luggin con el extremo colocado a 2 mm., se dispuso de medidas lo más próximas posible a los diversos valores originados por la inter-

acción con la superficie metálica. Las condiciones de trabajo de la curva a) condujeron a una acidificación que modificó el pH inicial de 6,7 a 4,5 y las de las b), c) y d) la alcalinizaron hasta valores de pH 8,4; 8,0 y 7,8 respectivamente. A continuación se resumen los potenciales y corrientes de corrosión para las respectivas condiciones de trabajo, tomándose como corriente catódica controlante la determinada sobre las superficies en planta. Se asumió el medio estático a la condición natural de rocío durante la cual la película de solución cambia su composición por el ataque de las muestras expuestas, mientras que con agitación del medio se tomó como ensayo representativo del efecto de las lluvias, por la continua renovación del electrolito.

	SUPERFICIE	PLANTA		CORTE	
		$E_c (mV_{CS})$	$i_c (A.cm^{-2})$	$E_c (mV_{CS})$	$i_c (A.cm^{-2})$
M	Estático (rocío)	- 480	$1,5 \times 10^{-4}$	- 600	$3,0 \times 10^{-4}$
E					
D	Agitado (lluvia)	- 600	$3,0 \times 10^{-4}$	- 420	$3,0 \times 10^{-5}$
I					
O					

De estos valores se puede concluir que para los ensayos en medio estático la velocidad de corrosión será mayor sobre bordes [curva a) vs. c)], mientras que en el medio agitado la mayor velocidad de corrosión se producirá sobre las caras de las probetas, [curva b) vs. d)]. Los resultados compendiados en la Fig. 3 muestran la respuesta electroquímica de las superficies en planta y en corte de la chapa, frente a soluciones tamponadas a pH 7,0; con y sin la $[Cl^-] = 60$ ppm presente en el agua de lluvia sintética.

El efecto de mantener constante el valor del pH = 7 es más apreciable en planta, aunque en ambos tipos de muestras determina la aparición de una región de pasividad. El agregado de Cl^- produce la nucleación de picado sin alterar el potencial de circuito abierto. Este último valor no es afectado por el tipo de área ensayada ni por la presencia del tampón.

Un análisis similar al realizado sobre los resultados de la Fig. 1, sobre las curvas de la Fig. 3, conduce a los siguientes valores:

SUPERFICIE		PLANTA		CORTE	
		$E_c (mV_{cs})$	$i_c (A.cm^{-2})$	$E_c (mV_{cs})$	$i_c (A.cm^{-2})$
M	Tampón	- 545	$3,5 \times 10^{-5}$	- 540	$3,0 \times 10^{-5}$
E	+ Cl ⁻				
D					
I	Tampón	- 545	$5,0 \times 10^{-6}$	- 615	$4,8 \times 10^{-5}$
O					

En el medio con Cl⁻ las velocidades de corrosión son del mismo orden para ambos tipos de superficies (curvas a) y b) anódicas cortadas por la catódica a)].

En ausencia de Cl⁻ el efecto del tampón conduce a resultados electroquímicos diferentes sobre las distintas superficies, causando mayor velocidad de corrosión en corte que en planta (comparando las intersecciones de la curva catódica c) con las anódicas c) y d).

DISCUSION

Los resultados correspondientes a la Fig. 1 son concordantes con los obtenidos por exposición a la atmósfera marina¹, tanto en magnitudes como en morfologías de ataque, por lo que la técnica empleada resulta apropiada para analizar la interacción entre las superficies de metal expuestas y el medio condensado en contacto. A medida que se van desarrollando productos de corrosión tanto las reacciones anódicas como catódicas se polarizan pero no deberían producirse cambios en el mecanismo de propagación que alteraran el sentido de estos resultados. En trabajos previos se demostró que la nucleación y la propagación del ataque de aceros por los agentes atmosféricos siguen el mismo mecanismo^{2,3}.

La distinta evolución del pH del electrolito en contacto con el acero, que surge de agitar o no el medio durante las polarizaciones anódicas, produce diferente comportamiento electroquímico de los dos tipos de superficie.

Como tal diferencia de respuesta desaparece al mantener el pH constante mediante solución reguladora, las distintas velocidades de corrosión sobre bordes y caras de las probetas durante los ensayos de

exposición atmosférica se pueden atribuir a los citados cambios de acidez localizada.

La curva de pérdida de peso hasta 1 año de ensayo sobre probetas con bordes y dorso expuesto al ambiente marino, presenta una pendiente determinada para $t = 0$ (sin productos de corrosión) que es 2,5 veces mayor que la obtenida sobre probetas con una sola cara expuesta¹.

Las medidas de tiempos de humectación por lluvias y por rocío en la respectiva Estación de Ensayos, dan tiempos de rocío 4,43 veces mayores que los de lluvia. A su vez, de las dimensiones de las probetas ensayadas a la intemperie, que son 300 x 100 x 2 mm, surge que las áreas de superficies en planta vs. corte están en relación de casi 40. Por ello, la disolución del acero a través de las distintas áreas podría calcularse en base a los resultados electroquímicos y al peso de estos dos factores. Las reacciones anódicas, tanto sobre los bordes como en planta, se acoplan a la mayor catódica (en planta), dando velocidades de corrosión controladas por la corriente catódica total de reducción de oxígeno (aproximadamente igual al valor sobre las superficies en planta).

Con los resultados expuestos se pueden calcular los aportes relativos de bordes y caras de las muestras a las pérdidas de peso debidas a lluvias y a rocío.

ΔW_s = pérdidas de peso de probetas sin protección

ΔW = pérdidas de peso de probetas con dorso y bordes pintados.

a_b = área de 4 bordes (16 cm^2).

a_p = área de cada cara en planta (300 cm^2).

I_{bs} = corriente de disolución por bordes = $2a_b \cdot i = 2 \cdot 300 \cdot 3 \cdot 10^{-4} = 0,18 \text{ A}$

I_{ps} = cte. de disolución por c/cara en planta = $a_p \cdot i = 300 \cdot 3 \cdot 10^{-4} = 0,09 \text{ A}$

$I_p = a_p \cdot i$ $\begin{cases} 300 \cdot 1,5 \cdot 10^{-4} = 0,045 \text{ A (caso de rocío)} \\ 300 \cdot 3 \cdot 10^{-4} = 0,09 \text{ A (caso de lluvia)} \end{cases}$

$\frac{t_r}{t_{ll}} = \frac{\text{tiempo de humectación por rocío}}{\text{tiempo de humectación por lluvia}} = 4,43$

Durante los t_r la intersección de la curva catódica en planta con las dos anódicas de menor potencial ($E = -600 \text{ mV}_{cs}$) sobre los bordes que la respectiva en planta ($E = -480 \text{ mV}_{cs}$).

Luego la corriente de corrosión $i = 3 \times 10^{-4} \text{ A.cm}^{-2}$.

Durante los t_{11} la intersección de la curva catódica en planta con las anódicas, da menor potencial en planta ($E = -600 \text{ mV}_{\text{CS}}$) que la respectiva en corte ($E = -420 \text{ mV}_{\text{CS}}$). Luego la corriente de corrosión $i = 3 \times 10^{-4} \text{ A.cm}^{-2}$. Con estos datos puede calcularse la pérdida de peso de probetas sin protección en dorso y bordes ΔW_s .

Para calcular ΔW , en base al razonamiento anterior se tomaron los valores de corrientes de corrosión que surgen de la intersección de las curvas anódicas a) y b) con la catódica b) de la misma Fig. 1.

$$\begin{aligned} \Delta W_s &= \frac{a_p \left\{ \frac{t}{t_{11}} \left[\left(\frac{t_r}{t_{11}} \times I_{bs} \right)_{b,r} + (I_{ps})_{p,11} \right] \right\}}{\frac{t}{t_{11}} \left[(2 a_p + a_b) \times \frac{1}{2} \left[\left(\frac{t_r}{t_{11}} \times I_p \right)_{p,r} + (I_p)_{p,11} \right] \right]} \\ &= \frac{2 a_p \left[(4,43 \times I_{bs})_{b,r} + (I_{ps})_{p,11} \right]}{(2 a_p + a_b) \left[(4,43 \times I_p)_{p,r} + (I_p)_{p,11} \right]} \\ &= \frac{600 \left[(4,43 \times 0,18)_{b,r} + (0,09)_{p,11} \right]}{616 \left[(4,43 \times 0,045)_{p,r} + (0,09)_{p,11} \right]} \\ &= \frac{0,97 (0,8_{b,r} + 0,09_{p,11})}{0,2_{p,r} + 0,09_{p,11}} = 3 \end{aligned}$$

Este resultado, obtenido en base a las medidas electroquímicas, es concordante con el valor 2,5, calculado a partir de pérdidas de peso. Permite además evaluar las contribuciones relativas de las áreas planas y bordes de las probetas expuestas y cuantificar por separado el aporte de la lluvia y del rocío a la magnitud global determinada

gravimétricamente.

El aporte principal a la pérdida de peso de probetas expuestas con bordes y dorso pintados (1 sola cara expuesta), correspondiente al denominador de esta ecuación, proviene del término debido al rocío. En el caso de las probetas que se corroyeron por toda su área (numerador de la ecuación) también el efecto preponderante debe atribuirse al rocío, siendo los bordes los que más aportarían a la pérdida de peso.

Comparando la estructura metalúrgica en corte del acero SAE 1010 efervescente, con la de acero SAE 1020, su pérdida de peso en el mismo ambiente marino, 1/3 de la del anterior, pudo asociarse a una densidad de inclusiones 5 veces inferior.

CONCLUSIONES

En base a los resultados obtenidos se puede inferir que:

- 1) Los ensayos electroquímicos permitieron analizar y reproducir satisfactoriamente los resultados gravimétricos sobre acero SAE 1010 obtenidos en atmósfera marina.
- 2) El factor controlante de la mayor velocidad de corrosión por los bordes que en las caras de las muestras está dado por los mayores tiempos de humectación por rocío que por lluvia (4,43).
- 3) Los tiempos de humidificación por lluvias aportan 1/2 de la corrosión sobre las caras en probetas con bordes y dorso pintados y 1/9 en probetas sin protección.
- 4) Por efecto del rocío la mayor reactividad de las áreas en corte que en planta estaría condicionada por distinta evolución del pH del electrolito en contacto con el metal.
- 5) La mayor velocidad de corrosión desde los bordes estaría justificada por su carácter anódico y su acoplamiento con un área catódica 40 veces mayor.
- 6) Cuando se produce el ataque por los bordes la nucleación ocurre preferentemente sobre la matrix metálica adyacente a inclusiones generando exfoliación. En planta hay corrosión generalizada con disolución preferencial en bordes de grano.

REFERENCIAS

1. Corrosión Atmosférica Marina de Acero SAE 1010. E. S. Ayllón y B. M. Rosales. II Congreso Iberoamericano de Corrosión y Protección, 9-14 noviembre 1986, Maracaibo - Venezuela.
2. Controlling Factors in the Atmospheric Corrosion of Steel. B. M. Rosales and E. S. Ayllón. Atmospheric Corrosion, W. M. Ailor, John Wiley & Sons, Inc. Chap. 35, (1981).
3. Factors Affecting the Atmospheric Corrosion of Steel. B. M. Rosales, E. S. Ayllón, R. T. Bonard, S. L. Granese and J. L. Ikehara. 8° Congreso Internacional de Corrosión Metálica, setiembre de 1981 Mainz - Alemania, pág. 317-322.

FIGURA 1

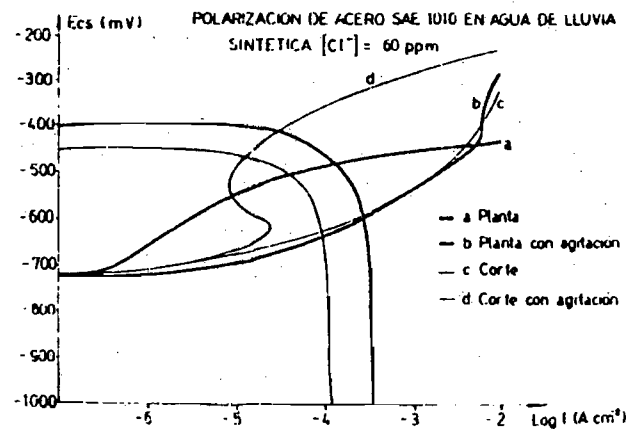
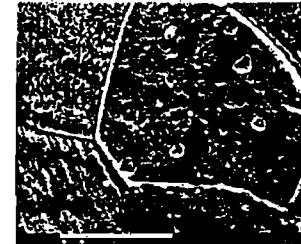
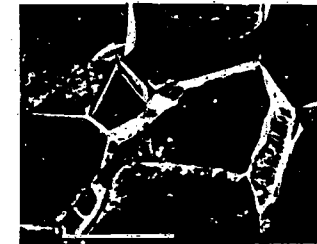


FIG. 2 MEB DE PROBETAS LUEGO DE POLARIZACIONES DE FIG. 1

ESCALA: 100 μm



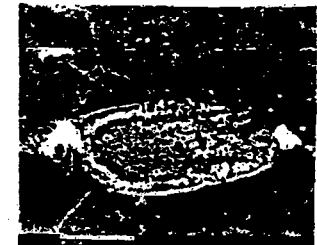
Curva a)



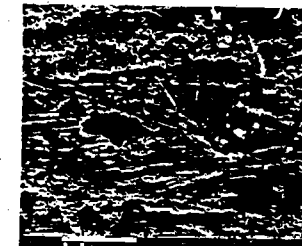
Curva a)



Curva b)

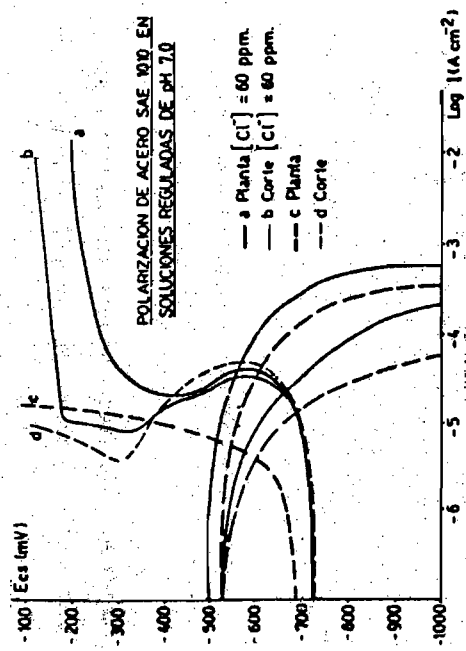


Curva c)



Curva d)

FIGURA 3



ESTUDIO DEL COMPORTAMIENTO EN MEDIO MARINO DE UNA PINTURA RICA EN CINCO MEDIANTE RUIDO ELECTROQUIMICO

J. M. Bastidas, S. Feliu Jr. y S. Feliu

Centro Nacional de Investigaciones Metalúrgicas, CSIC, Madrid, España

ABSTRACT

The electrochemical noise (1/f) technique is used in order to study the behaviour of an epoxy zinc-rich primer exposed to a 3% NaCl solution. This technique is associated with the random fluctuation of the rest potential. At the beginning of the research the zinc-rich primer standard deviation (r.m.s.) is the highest as compared with those for the zinc and mild steel also tested. Later, the three materials tend to show similar r.m.s. data.

INTRODUCCION

Las pinturas ricas en cinc se caracterizan por tener un alto contenido en cinc metálico (80-90%) disperso en un vehículo orgánico o inorgánico. Las partículas de cinc se empaquetan dejando zonas exentas del polvo metálico las cuales dan lugar a huecos. En la bibliografía científica se dice que las pinturas ricas en cinc tienen comportamiento de un electrodo poroso (1,2).

Básicamente, se han propuesto dos mecanismos de actuación de las pinturas ricas en cinc. En una primera etapa, opera un mecanismo de protección catódica en el que el cinc metálico actúa anódicamente. En una posterior etapa, los productos de corrosión del cinc formados producen un efecto de sellado de los poros del recubrimiento y, a su vez, el ion cinc existente en la base de los poros retrasa la corrosión del acero base (3,4).

En la actualidad, se están utilizando diferentes técnicas electroquímicas para conocer en profundidad el mecanismo de actuación de este tipo de recubrimientos, de excelentes cualidades anticorrosivas (5-7). Sin embargo, no se conoce ningún trabajo que utilice la técnica del ruido electroquímico.

El ruido electroquímico consiste en medir las fluctuaciones aleatorias del potencial o de la corriente de un metal que se corroe sin introducir modificación alguna al sistema desde el exterior. Posteriormente, con el adecuado tratamiento matemático, se obtiene el espectro de potencia.

Contrariamente a lo que sucede con el ruido blanco, en el que la precisión de la medida aumenta con la raíz cuadrada del tiempo, en el ruido electroquímico (o ruido 1/f), al ser de naturaleza no gaussiana, la precisión de la medida no puede mejorarse aumentando el tiempo de muestreo (8). El ruido 1/f tiene un intervalo de frecuencia típicamente entre 1 μ Hz y 1 Hz; a estas frecuencias tan bajas es despreciable el ruido de los aparatos.

En la presente comunicación se incluyen resultados del comportamiento de una pintura rica en cinc, en contacto con solución de NaCl que simula el medio marino. Asimismo, se ensaya el comportamiento de acero al carbono y cinc, ambos sin recubrir y en el mismo tipo de electrolito.

METODO EXPERIMENTAL

Probetas de acero al carbono chorreadas con granalla angular hasta el grado de acabado ASA3 (9) se recubrieron con una pintura rica en cinc mediante pistola, produciéndose el secado a la temperatura ambiente del laboratorio. Se obtuvieron espesores aproximados del recubrimiento de unos 50 μ m de película seca. La pintura

rica en cinc utilizada fue del tipo epoxi, con un contenido en cinc del 60% en peso de película seca. Probetas de acero al carbono y cinc, de elevada pureza y sin pintar también se utilizaron en el estudio a efectos comparativos. Todos los ensayos se realizaron a la temperatura ambiente del laboratorio.

A las probetas objeto de estudio se les adosó, mediante silicona, un tubo de metacrilato de 5 cm de altura que contendría el electrolito, NaCl al 3%. La superficie de trabajo expuesta al medio agresivo fue de $3,1 \text{ cm}^2$ (10).

El ruido electroquímico se midió como la diferencia de potencial entre el electrodo de trabajo y un ESC (electrodo saturado de calomelanos) en circuito abierto, en función del tiempo, sin introducir modificación alguna desde el exterior. La célula resultante se introdujo en una caja de Faraday al efecto de evitar ruidos parásitos.

Las fluctuaciones del potencial se midieron utilizando un microvoltímetro digital (Solartron 7060A, de 1 μV de resolución) conectado mediante una interfase IEEE-488 a un microordenador (Hewlett-Packard HP-85A). El intervalo de frecuencias estudiado fue de 2,5 μHz a 0,3 Hz, para lo cual las medidas se tomaron cada 2 segundos durante 34 minutos. Se tomaron 1.024 datos de ruido en cada experimento. Es decir, 1.024 medidas de potencial a intervalos de 2 segundos. El conjunto de datos resultante es la medida de potencial (mV) en función del tiempo (min). Los datos se transfirieron al microordenador y se almacenaron en una cinta magnética para su subsiguiente análisis.

Posteriormente, se transforman los datos del dominio en el tiempo al dominio en frecuencia, obteniéndose un espectro en frecuencia del logaritmo de la frecuencia (Hz) frente al logaritmo de la amplitud ($\text{dB/Hz}^{1/2}$). La unidad comunmente utilizada para representar la densidad espectral en el dominio de la frecuencia es el decibelio (dB): $\text{dB}=20 \log$ (relación de voltaje). Arbitrariamente,

se establece que la amplitud de 1 voltio equivale a 0 dB.

Como técnica de análisis espectral se utilizó el método de máxima entropía, propuesto por Burg (11) en 1967 y posteriormente desarrollado por Andersen (12-14).

RESULTADOS Y DISCUSION

Fluctuación del potencial de corrosión durante el tiempo de muestreo

Las figuras 1-3 exhiben las fluctuaciones del potencial de corrosión frente al tiempo de muestreo, 1.024 datos de potencial espaciados entre sí 2 segundos, de la pintura rica en cinc, el cinc metálico y el acero al carbono, respectivamente. En los tres experimentos los materiales llevaban 26 horas en contacto con la solución de NaCl al 3%. Se observa mayor fluctuación del potencial en la pintura rica en cinc que en los otros dos materiales.

Es conocido que el comportamiento de una pintura rica en cinc en las primeras horas de ensayo es similar al del cinc desnudo (15). Este diferente comportamiento de la pintura rica en cinc mostrado en la figura 1 respecto al cinc metálico (Fig. 2), se podría interpretar debido a la mayor superficie real de cinc expuesta al medio agresivo en el recubrimiento poroso de la película de pintura. El electrolito a través de los poros del recubrimiento llega fácilmente a gran cantidad de partículas de cinc produciendo su activación.

Desviación estándar de las fluctuaciones del potencial de corrosión

La figura 4 muestra la evolución de la desviación estándar del potencial de corrosión frente al tiempo de ensayo de los tres materiales estudiados.

Algunos autores relacionan la desviación estándar (valor r.m.s.) directamente con la medida de la velocidad instantánea de corrosión (16-19). En los primeros días

de ensayo se observa que la desviación estándar de la pintura rica en cinc es unas tres veces superior a la que muestran el cinc y el acero.

Se ha hecho referencia anteriormente a que una pintura rica en cinc tiene estructura porosa, el resultado es la existencia de una gran superficie de cinc expuesta al medio agresivo. Así pues, en los primeros días de ensayo, cuando las partículas de cinc metálico están eléctricamente conectadas entre sí y con el acero base, tendrá lugar un ataque intenso del recubrimiento de cinc metálico.

El descenso en la desviación estándar de la pintura rica en cinc, que se produce pasados unos 100 días de ensayo, podría obedecer a una pérdida de protección catódica del cinc al acero base. Por una parte, las partículas de cinc comienzan a perder el contacto eléctrico entre ellas y el acero base, y, por otra, se observa la formación de productos de corrosión de cinc blancos que podrían ejercer un cierto efecto de taponamiento del recubrimiento de cinc.

Al final del ensayo, 180 días, la desviación estándar de la pintura es semejante a la del cinc y previsiblemente el acero. El aspecto visual que presentaba la pintura era la presencia de una película de productos de corrosión del cinc blanca. No se observaba perforación del recubrimiento.

El acero y cinc, como se puede observar en la figura 4, no exhiben cambios importantes en la desviación estándar durante el tiempo que duraron los ensayos. El acero presenta la menor desviación estándar. En el acero se decidió dar por finalizado el estudio después de 83 días de estar en contacto con NaCl al 3%, la desviación estándar se había estabilizado en torno al valor de 0,08.

Al final de los ensayos, los valores obtenidos de la desviación eran similares en los dos metales. En el

cinc se había formado una película de productos de corrosión blanca. En el acero también eran abundantes los productos de corrosión formados. La existencia de los productos de corrosión en el cinc y el acero puede producir una cierta estabilización en la velocidad instantánea de corrosión en ambos metales y, como consecuencia, podría descender, con tendencia a estabilizarse, la desviación estándar.

Pendiente de atenuación a las frecuencias más altas

La tabla I incluye los resultados de la pendiente de atenuación (roll-off) a las mayores frecuencias estudiadas. Este dato lo asocian algunos autores con el tipo de corrosión sufrida por el material (16,17). Una atenuación menor o igual a -20 dB/década representa corrosión localizada; mientras que un descenso de -40 dB/década o superior lo interpretan como corrosión generalizada o pasivación del metal.

Resulta arriesgado sacar conclusiones de la tabla I. No obstante, aunque no es constante en el acero y cinc, estos tienen una pendiente en torno a -30 dB/década que podría significar corrosión generalizada. Finalmente, la pintura rica en cinc es la que menor pendiente exhibe, después de algunos días de ensayo y, a medida que se pierde el contacto eléctrico entre las partículas de cinc, se estabiliza en -20 dB/década. Estos resultados podrían indicar que la superficie del recubrimiento no es lisa.

Agradecimiento

Este trabajo se ha realizado con financiación de la CAICYT y el CSIC de España.

REFERENCIAS

1. L. Mészáros y S.A. Lindqvist, Eurocorr'82, Budapest, Oct. 1982, pp. 147-156.
2. T.Szauer y A. Brand, JOCCA, 67 (1984), 13.

3. J.E.O. Mayne y U.R. Evans, *J. Soc. Chem. Ind.*, 22 (1944), 109-110.
4. T.K. Ross y J. Wolstenholme, *Corros. Sci.*, 17(1977), 341-51.
5. D. Pereira, M.G.S. Ferreira y E. Almeida-Padinha, *Proc. 10th Inter. Cong. on Metal. Corrosion, Madras (India)*, Nov. 1987, pp. 1225-1234.
6. R. Fernández-Prini y S. Kapusta, *JOCCA*, 62(1979), 92.
7. S. Feliu, R. Barajas, J.M. Bastidas y M. Morcillo, 3rd Chemical Cong. of North America, Toronto (Canada), Jun. 1988, en prensa.
8. D. Halford, *Proc. IEEE*, 56(3)(1968), 251-258.
9. Norma Sueca SIS 055900-1967.
10. S. Feliu, J.M. Bastidas y M. Morcillo, *JOCCA*, 68(1985), 133-136.
11. J.P. Burg, "Modern Spectrum Analysis" (Ed. D.G. Childers), IEEE Press, Nueva York, 1978, pp. 43-48.
12. N. Andersen, "Modern Spectrum Analysis" (Ed. D. G. Childers), IEEE Press, Nueva York, 1978, pp. 252-255.
13. P.C. Serason, J.L. Dawson y F.G. John, *Conf. on Electrochem. Methods in Corrosion Testing and Research (UMIST)*, Manchester, Enero, 1982.
14. J.M. Bastidas y J.M. Malo, *Rev. Metal. Madrid*, 21(6) (1985), 337-341.
15. R. Barajas, J.M. Bastidas, M. Morcillo y S. Feliu, *Rev. Iber. Corros. y Protección*, 18(2-6)(1987), 254-256.
16. K. Hladky y J.L. Dawson, *Corros. Sci.*, 21(4)(1981), 317-322; 22(3)(1982), 231-237.
17. J.C. Uruchurtu y J.L. Dawson, *Corrosion*, 43(1)(1987), 19-26.
18. J.C. Uruchurtu, *Rev. Iber. Corros. y Protección*, 18 (2-6)(1987), 326-330.
19. C. Zevnik y I. Kibernetika, *Proc. 10th Inter. Cong. on Metal. Corrosion, Madras (India)*, Nov. 1987, pp. 4061-4073.

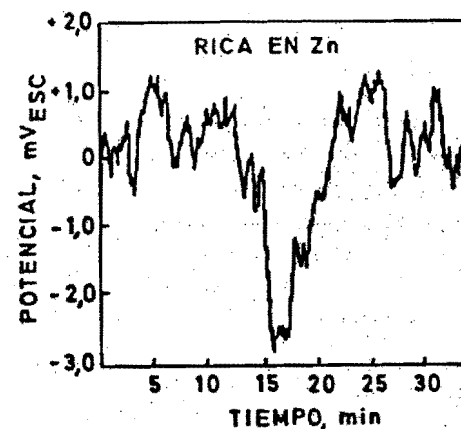


Fig. 1.- Fluctuaciones del potencial de corrosión de la pintura rica en cinc en contacto con NaCl al 3% después de 26 horas de exposición.

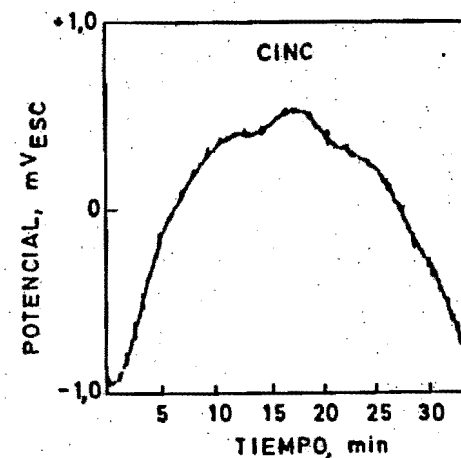


Fig. 2.- Fluctuaciones del potencial de corrosión del cinc en contacto con NaCl al 3% después de 26 horas de exposición.

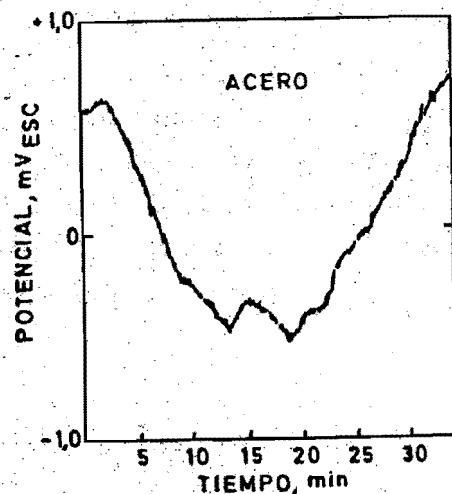


Fig. 3.- Fluctuaciones del potencial de corrosión del acero en contacto con NaCl al 3% después de 26 horas de exposición.

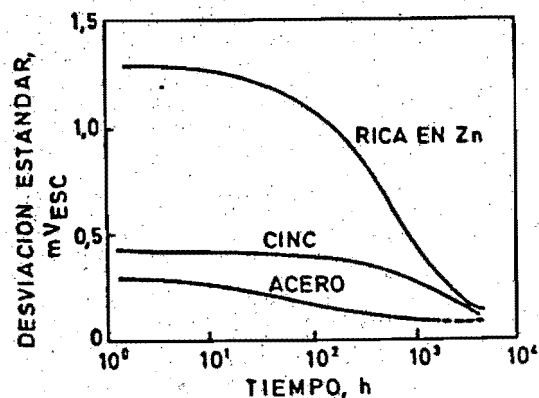


Fig. 4.- Evolución de la desviación estándar frente al tiempo de los tres materiales estudiados en contacto con NaCl al 3%.

Tabla I.- Evolución de la pendiente de atenuación a las frecuencias más altas con el tiempo de los tres materiales estudiados.

Tiempo de ensayo (h)	Pintura rica en cinc (dB/década)	Cinc metálico (dB/década)	Acero al carbono (dB/década)
2	-22	-36	-50
24	-28	-28	-30
48	-27	-32	-28
216	-30	-32	-25
504	-30	-35	-25
576	-26	-34	-30
600	-30	-32	-32
672	-28	-30	-30
1200	-25	-30	-28
2000	-25	-30	-30
2448	-20	-30	
2547	-20	-30	
2882	-20	-28	
3048	-20	-25	
4248	-20	-20	

CORROSION ATMOSFERICA DEL ACERO Y COBRE EN ZONAS
COSTERAS. RESULTADOS DE CUATRO AÑOS DE EXPOSICION.

L. Espada*, A. Sánchez*, A. González* y P. Merino**

* Departamento de Ingeniería Química.

** Departamento de Ingeniería Mecánica y Materiales.

Escuela Técnica Superior de Ingenieros Industriales de Vigo.

Apartado 62, 36020 Vigo (PONTEVEDRA).

Universidad de Santiago de Compostela.

ABSTRACTS

In this paper are shown the conclusions of a study of the behaviour of low carbon steel and copper in different marine environments. Samples of the two metals were exposed during four years, at eight test sites, in two positions, in relation to the ground. A statistical analysis of corrosion data show a good concordance of experimental data with a modified bilogarithmic model which permits to predict the corrosion rate for long time exposures.

INTRODUCCION

De todos es conocida la gran importancia económica que el proceso de la corrosión de metales en contacto con la atmósfera, causa de grandes pérdidas económicas, tanto por el hecho de que implica un deterioro y una pérdida de materias primas que son cada día más escasas, como por la cantidad de esfuerzos implícitos en la lucha contra el mismo. No es, por tanto, extraño, el que se hayan realizado una gran cantidad de estudios sobre el tema en la mayoría de países industrializados, estudios que han sido encaminados a la elaboración de mapas de corrosividad atmosférica, cuya utilización ha revertido en un ahorro de los costes que produce el fenómeno corrosivo. También están estudiados, con mayor o menor profusión, principalmente mediante ensayos de laboratorio, los factores que afectan a la velocidad de corrosión que, como es sabido, están íntimamente relacionada con el entorno ambiental en que se halla inmerso el metal.

En este sentido, el Departamento de Ingeniería Química de la Escuela Técnica Superior de Ingenieros Industriales de Vigo ha venido realizando, desde hace cinco años, estudios de corrosividad atmosférica y marina, tanto mediante ensayos de laboratorio como de campo, con el fin de elaborar un mapa de corrosividad de la región, que se integre, en un futuro, en un mapa de corrosividad de España, además

de intentar profundizar en el conocimiento del proceso corrosivo en diferentes medios agresivos.

Galicia es una región que se diferencia en numerosos aspectos del resto de la geografía española, tanto desde el punto de vista geopolítico, como del climático. Es, además una región volcada al mar, con una longitud extraordinaria de costa y dotada de una tradición cultural y económica predominantemente marina.

Desde el punto de vista de la corrosión, teniendo en cuenta la gran importancia que sobre la corrosión metálica tienen los parámetros medioambientales y dado que en la bibliografía se aprecia un especial interés en el estudio de la corrosión en ambientes marinos, se ha considerado que Galicia presenta un ambiente natural idóneo para el estudio de la corrosión atmosférica en ambientes marinos ya que, además de presentar una gran longitud de costa, con diversos tipos de orografía, climatológicamente Galicia es un país húmedo, con intensos períodos de lluvia y fuertes vientos, lo que garantiza la existencia de unos elevados niveles de cloruros en la atmósfera, lo que representa, un medio propicio para el estudio de la corrosividad en ambientes agresivos de naturaleza salina. Por todo ello, se ha instalado una red de control de la corrosividad atmosférica en esta región, con una importante parte de las estaciones ubicadas a lo largo del litoral gallego. Para este trabajo se han seleccionado las ocho estaciones que, a nuestro juicio, presentan una mayor dispersión, dentro de lo que se entiende por un ambiente marino, este es, aún estando todas ellas ubicadas en la costa, en entorno de cada una es muy distinto, lo que trae como consecuencia que los parámetros ambientales y climáticos sean diferentes en cada una, lo que sin duda ayuda a clarificar la interrelación tan importante entre el fenómeno corrosivo y el medio ambiente.

PARTE EXPERIMENTAL

Para la realización de este trabajo se han empleado 8 estaciones de ensayo, ubicadas a lo largo de la costa gallega. La ubicación de las mismas se encuentra reflejada en el mapa de la figura 1.

Los metales estudiados han sido acero de bajo contenido en carbono, de composición: C: 0.096%; Si: 0.183%; Mn: 0.350%; P: 0.022%; S: 0.033%; Cr: 0.123%; Ni: 0.161%; Mo: 0.060%; Co: 0.460%; Sn: 0.041% y cobre (>99.9%). Las dimensiones de las probetas utilizadas fueron de 100 · 50 · 1 mm.; siguiéndose para su preparación la norma ASTM G-1.

Las determinaciones de las velocidades de deposición de cloruros se realizaron mediante el método de la bujía húmeda (ISO 2810/74).

La velocidad de deposición de dióxido de azufre se obtuvo mediante el método del bióxido de plomo (ASTM D 2010).

La velocidad de corrosión se determinó gravimétrica-

mente (ASTM G-1).

Las muestras fueron colocadas en dos orientaciones distintas denominadas "horizontal" (en el plano del expositor) y vertical (perpendicular a la anterior), con el fin de estudiar el efecto de la orientación sobre la velocidad de corrosión.

DISCUSION DE RESULTADOS

Parámetros medioambientales y climatológicos.

Dado que no se disponía de los datos de humedad relativa en todas las estaciones de ensayo y que este parámetro puede ser importante a la hora de calcular relaciones empíricas que liguen la velocidad de corrosión con las variables ambientales, se ha intentado hacer un ajuste numérico que permitiera calcular la humedad relativa en función de los datos termopluviométricos de cada estación de ensayo. De todas las ecuaciones calculadas, según distintos métodos de aproximación, la que presenta un mayor coeficiente de regresión, y un menor error en la estima, es:

$$HR = 84.116 - 1.30 \cdot T_m + 5.722 \cdot 10^{-4} \cdot P_m + 5.02 \cdot 10^{-4} \cdot D_m$$

donde: HR = humedad relativa;
T_m = temperatura media;
P_m = precipitación media;
D_m = días de lluvia

que presenta un coeficiente de regresión múltiple de 0.774 y un error máximo en el cálculo de un 1.94%. El intervalo óptimo del ajuste se encuentra entre un 60% y un 90% de humedad relativa.

Es obvio que el valor calculado de esta manera no es válido desde el punto de vista meteorológico, si bien, teniendo en cuenta que las estaciones de las que se extrajeron los datos termopluviométricos no disponían de dispositivos de control de la humedad relativa (exceptuando cinco de ellas), se ha considerado oportuno el emplear este dato estimado, pues puede ser útil a la hora de evaluar el tiempo de humectación en cada estación, y, aunque el valor así obtenido sólo sea semicuantitativo, resulta más adecuado el realizarlo de este modo, que el recurrir al uso de isolíneas de humectación (1).

El tiempo de humectación es un valor difícil de calcular y no existe entre los diversos autores un acuerdo total respecto al método de medida más fiable. Fundamentalmente existe dos métodos de medida: los primeros recurren al uso de sensores electroquímicos y los segundos estiman el tiempo de humectación en función de variables climáticas. Entre los últimos, un sistema admitido por la gran mayoría de los investigadores consiste en asignar al tiempo de humectación, el tiempo durante el cual la humedad rela-

tiva ha superado un umbral, que se sitúa entre el 80% y el 85%. Existen también en la bibliografía, unas relaciones empíricas, enunciadas por diversos autores, de gran utilidad a la hora de calcular el tiempo de humectación cuando no se dispone de aparatos destinados a tal fin. Entre ellas destaca la encontrada por Gutman (2), que ha sido corroborada por diversos autores.

Mediante un programa de ajuste adecuado, se plasmaron los datos obtenidos por Gutman, en una ecuación, que tiene la forma:

$$t_w/t = 41.022 - 2.629 \cdot HR + 0.0328 \cdot HR^2$$

donde: t_w/t = fracción de humectación (tiempo de humectación / tiempo de exposición).

Esta ecuación resulta de utilidad para humedades relativas comprendidas entre el 50% y el 90%, que encaja perfectamente con el intervalo de humedades relativas que se detectan en las estaciones de estudio que forman parte de esta investigación.

De esta forma se han podido determinar los tiempos de humectación para cada estación, los cuales se hallan reflejados, junto con otros datos climáticos y ambientales, en la tabla I.

Respecto a los niveles de cloruros y SO₂, presentan valores muy dispersos, tal y como puede apreciarse en la tabla I, y como era de esperar, en función de las estaciones de ensayo elegidas.

Velocidades de corrosión.

Las velocidades de corrosión del acero, en las dos posiciones, al cabo de cuatro años de exposición se encuentran reflejadas en la tabla II. Las correspondientes al cobre en la tabla III.

Como puede apreciarse en la tabla II, la velocidad de corrosión del acero es mucho más elevada en aquellas estaciones en las que los niveles de cloruros y SO₂ son más altos. Un análisis estadístico discriminante de los datos de velocidad de corrosión, tal y como han sugerido Feliú y Morcillo en una publicación reciente (3), muestra que, de todas las variables ambientales y climáticas, la que tiene una mayor significación sobre la velocidad de corrosión del acero es la velocidad de deposición de cloruros, siendo prácticamente despreciable el efecto de las demás. De esta forma que se ha podido deducir la siguiente ecuación:

$$V_{corr} = 2.779685 + 0.057036 \cdot [NaCl] \quad [1]$$

con un coeficiente de correlación de 0.8772 y un error estándar de 0.6584.

La ecuación [1] no coincide con la calculada por Feliú y Morcillo (3) para el acero, debido posiblemente a que

las estaciones de ensayos utilizadas por estos autores estaban ubicadas en zonas rurales, lo que puede interpretarse en el sentido de que este tipo de relaciones son aplicables solamente a unas zonas determinadas, y un intervalo de variación de las variables climáticas y ambientales reducido.

En la tabla III puede observarse que la velocidad de corrosión del cobre no sigue la misma pauta que la del acero, pues no coinciden las estaciones que presentan las máximas velocidades de corrosión de los dos metales. Realizado el mismo tratamiento estadístico que en el caso del acero, se observa que la variable que determina la velocidad de corrosión de este metal es la velocidad de deposición de SO_2 , lo que ha permitido calcular la ecuación siguiente:

$$V_{....} = 0.023099 + 0.008644 \cdot |SO_2| \cdot |2|$$

la cual presenta un coeficiente de regresión de 0.781 y un error estándar de 0.039785.

Al igual que ocurría en el caso del acero, las conclusiones que se extraen de la ecuación [2] no concuerdan con las obtenidas por Feliú y Morcillo, dado que éstos no encuentran ninguna variable determinante de la velocidad de corrosión del cobre en atmósferas rurales, lo que corrobora la hipótesis anterior respecto a la escasa generalización que se puede realizar de este tipo de ecuaciones empíricas, las cuales no aportan demasiado respecto a la comprensión de la evolución del proceso corrosivo.

POSIBILIDADES DE PREDICCIÓN: ECUACION BILOGARITMICA

Fue Passano (4) quien por primera vez usó una relación lineal entre el logaritmo de la pérdida de peso y el logaritmo del tiempo de exposición para expresar los datos de corrosión atmosférica del acero. Más tarde fueron muchos investigadores los que corroboraron la validez de dicha ley para distintos materiales (5), (6), (7), (8), (9). Hoy en día, la ley bilogarítmica lineal está aceptada como la de más amplia aplicación desde el punto de vista de predicción del comportamiento del proceso corrosivo en una determinada zona.

Sin embargo, se encuentran en la bibliografía un gran número de ecuaciones empíricas que relacionan la velocidad de corrosión, para diversos materiales, con variables de tipo ambiental, como son la humedad relativa, los niveles de cloruros y SO_2 , etc., las cuales, generalmente, han sido deducidas a partir de datos obtenidos en investigaciones de corto alcance y reducidas a zonas específicas, no siendo extrapolables a otras zonas geográficas. Dado el gran número de ellas, es imposible realizar el estudio sistemático del comportamiento de cada una a la hora de explicar los datos experimentales obtenidos en el presente trabajo, es

por ello que se ha evaluado solamente el comportamiento de la ecuación bilogarítmica y, posteriormente, se han obtenido ecuaciones empíricas específicas para la región costera gallega.

La ecuación bilogarítmica puede expresarse en la forma:

$$K = C \cdot t^n$$

o, lo que es lo mismo:

$$\log(K) = \log(C) + n \cdot \log(t)$$

donde K es la pérdida de peso, y C y n constantes. Los valores de estas constantes, junto con los coeficientes de regresión obtenidos después de ajustar a esta ecuación los datos experimentales de cada una de las estaciones de ensayo utilizadas en el presente trabajo, se encuentran en las tablas IV y V. Como puede apreciarse en la misma, la ley bilogarítmica se cumple en todas las estaciones, como muestran los altos coeficientes de regresión.

Según Pourbaix (10), los parámetros C y n (ordenada y pendiente de la ecuación bilogarítmica) pueden ser relacionados con el tipo de material y los parámetros medioambientales. Siguiendo esta idea, se intentó ajustar los valores de C y n, obteniéndose resultados distintos para los dos metales. Así, para el acero se observa que la pendiente de la ley bilogarítmica, que son los parámetros que determinan la progresión del proceso corrosivo, son función casi exclusivamente del tiempo de humectación, t_h , mientras que las ordenadas lo son de la precipitación, de forma que se han obtenido las siguientes ecuaciones empíricas, que permiten predecir los parámetros de la ecuación bilogarítmica para cada estación de ensayo, en función de las variables climáticas de la zona:

ACERO

$$\begin{aligned} \text{pendiente} &= 0.4812 + 0.881517 \cdot t_h \\ \text{coeficiente de regresión} &= 0.7772 \\ \text{error estándar} &= 0.65843 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{ordenada} &= 4.706369 - 0.000712 \cdot [\text{Precipitación (mm.)}] \\ \text{coeficiente de regresión} &= 0.7165 \\ \text{error estándar} &= 0.223744 \end{aligned}$$

En el caso del cobre los factores que determinan las pendientes de la recta bilogarítmica son los niveles de SO_2 y la precipitación, mientras que los condicionantes de las ordenadas son los días de lluvia. Esto indica que la corrosión, y la progresión de la misma, son más sensibles al entorno en el caso del cobre que en el del acero, al menos en atmósferas de tipo marino. Las relaciones obtenidas para el cobre son:

Cobre

$$\text{pendiente} = 0.0903 + 0.015597 * |\text{SO}_2| + 0.000122 |\text{Precipitación}|$$

$$\text{coeficiente de regresión} = 0.7810$$
$$\text{error estándar} = 0.039875$$

$$\text{ordenada} = 3.448175 - 0.000712 * |\text{Días de lluvia}|$$
$$\text{coeficiente de regresión} = 0.6954$$
$$\text{error estándar} = 0.059561$$

Por otro lado, los resultados obtenidos para el acero, concuerdan con los hallados por Haynie (11), mientras que los que se obtienen para el cobre no han podido ser contrastados con los de otros autores de la bibliografía, si bien Benarie (12) observa una marcada relación entre la velocidad de corrosión de este metal, en todo tipo de atmósferas, y los niveles de SO_2 .

CONCLUSIONES

De todo lo anteriormente expuesto se pueden extraer las siguientes conclusiones a modo de resumen:

- 1) La velocidad de corrosión, en ambos metales, es distinta según la orientación de las muestras metálicas, pudiéndose apreciar una mayor velocidad de corrosión en aquellas colocadas en posición "horizontal", entendiéndose ésta como la que corresponde al plano del expositor. La diferencia entre la velocidad de corrosión en ambas ubicaciones parece ser tanto más elevada cuanto mayor es la agresividad de la atmósfera.
- 2) Sobre la velocidad de corrosión del acero se observa estadísticamente una marcada dependencia con la deposición de cloruros, mientras que en el caso del cobre el factor más influyente es la deposición de SO_2 .
- 3) La ecuación bilogarítmica se muestra como la ley más adecuada para predecir la corrosión a tiempos mayores, observándose una relación de los coeficientes C y n de la misma con los factores ambientales y climáticos, si bien dicha relación es distinta para los dos metales. Así, en el caso del acero, son los factores climáticos los que determinan los valores de las constantes, mientras que, en el cobre, son los factores ambientales (cloruros y SO_2).

BIBLIOGRAFIA

1. S. Feliú y M. Morcillo, "Corrosión y Protección de los Metales en la Atmósfera", Ed. Bellaterra S.A., Barcelona, (1982).
2. H. Guttman y P. J. Sereda, "Metal Corrosion in the Atmosphere", ASTM-STP, 435, 223, (1968).

3. S. Feliú y M. Morcillo, Rev. Iberoamericana de Corr. y Prot., 311, (1988).
4. R. F. Passano, Proc. del Symp. on the Outdoor Weathering of Metals and Metallic Coatings, Philadelphia, (1934).
5. S. Feliú y M. Morcillo, Rev. Metal. CENIM, 9, 13, (1982).
6. F. H. Haynie, ASTM-STP 691, 157, 175, (1980).
7. W. Sthwenk y H. Ternes, Stahl. u. Eisen, 88, 318, 321, (1968).
9. S. Feliú y M. Morcillo, Br. Corros. J., 19, 3, (1984).
10. F. Pourbaix, "Atmospheric Corrosion", Ed. W. H. Ailor, 107, (1982).
11. F. H. Haynie, Materials Degradation Caused By Acid Rain, (1985).
12. M. Benarie y L. F. Lipfert, Atmospheric Environment, 20, 10, 1947, 1948, (1986).

Tabla I

ESTACION	Temp. (°C)	Prec. (mm.)	Días llu	H.R. (%)	t _v /t	SO ₂ (mm)	NaCl (mm)
PONTEDEUME	12.6	1850	152	76.4	0.32	15.20	36.18
SANTA CRUZ	13.1	1827	149	75.6	0.30	12.31	27.80
A CORUNA	13.9	1161	174	75.4	0.29	29.92	65.57
PONTE DO PORTO	12.2	2721	176	78.6	0.37	11.40	5.06
PONTEVEDRA	14.4	1776	169	74.9	0.28	20.68	19.96
MARIN	14.4	1776	169	74.9	0.28	22.63	42.49
A GUARDA	14.4	1086	110	71.5	0.21	11.90	5.65
TUI	14.4	2076	114	72.3	0.22	10.42	2.38

Tabla II

ESTACION	VELOCIDAD DE CORROSION DEL ACERO (mgr/m ² /dia)		
	HORIZONTAL	VERTICAL	MEDIA
PONTEDEUME	4.742	4.699	4.721
SANTA CRUZ	4.880	4.982	4.931
A CORUNA	7.006	6.844	6.995
PONTE DO PORTO	3.880	3.365	3.263
PONTEVEDRA	4.245	3.937	4.091
MARIN	4.207	4.046	4.127
A GUARDA	3.773	3.555	3.664
TUI	2.873	2.754	2.183

Tabla III

ESTACION	VELOCIDAD DE CORROSION DEL COBRE (mgr/m ² /dia)		
	HORIZONTAL	VERTICAL	MEDIA
PONTEDEUME	0.113	0.114	0.114
SANTA CRUZ	0.112	0.113	0.113
A CORUNA	0.242	0.261	0.247
PONTE DO PORTO	0.158	0.142	0.150
PONTEVEDRA	0.200	0.199	0.200
MARIN	0.301	0.284	0.292
A GUARDA	0.136	0.121	0.129
TUI	0.106	0.102	0.104

Tabla IV

ESTACION	PARAMETROS DE LA ECUACION BILOGARITMICA. ACERO			
	C	n	Coef. Regre.	Error St.
PONTEDEUME	3.4126	0.7604	0.9949	0.1056
SANTA CRUZ	3.7178	0.7165	0.9975	0.0720
A CORUNA	3.7087	0.7658	0.9956	0.0147
PONTE DO PORTO	2.6123	0.8354	0.9936	0.1261
PONTEVEDRA	3.6952	0.7119	0.9902	0.1312
MARIN	3.7943	0.6830	0.9878	0.1439
A GUARDA	3.8570	0.6610	0.9981	0.0557
TUI	3.2279	0.7166	0.9963	0.0831

Tabla V

PARAMETROS DE LA ECUACION BILOGARITMICA, COBRE				
ESTACION	C	n	Coef. Regre.	Error St.
PONTEDEUME	1.5588	0.5046	0.9830	0.1175
SANTA CRUZ	2.0765	0.4242	0.9948	0.0555
A CORUÑA	0.8693	0.6852	0.9993	0.0397
PONTE DO PORTO	0.7481	0.6350	0.9970	0.0607
PONTEVEDRA	1.3458	0.6108	0.9788	0.1540
MARIN	0.9242	0.7220	0.9914	0.1152
A GUARDA	2.0690	0.4628	0.9713	0.1382
TUI	1.3971	0.5226	0.9821	0.1221

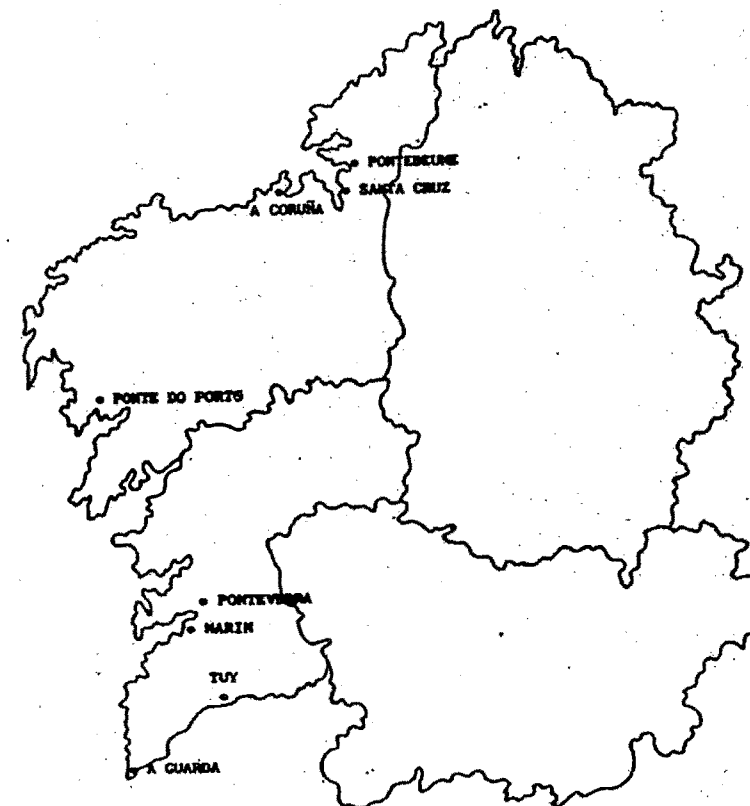


Fig. 1

MAPA DE LAS ESTACIONES DE ESTUDIO

ECUACIONES DOSIS/RESPUESTA PARA LA CORROSION DEL ACERO EN
ATMOSFERAS MARINAS

S. Feliu Jr., M. Morcillo, J.M. Bastidas y S. Feliu
Centro Nacional de Investigaciones Metalúrgicas, Madrid, España

ABSTRACT

An empirical dose/response relationship to estimate the corrosion rate of mild steel in marine atmospheres is derived from corrosion data of all over the world. The important effect of chlorides level, the enormous effect of relative humidity, the practically negligible effect of rainfall, and the moderate effect of temperature on the annual corrosion rate of mild steel is shown.

Introducción

El tema es importante por la cantidad de estructuras metálicas expuestas en las atmósferas marinas, cuya vida útil se ve fuertemente acortada por la acción ambiental. Es lógico preguntarse en qué medida la salinidad de la atmósfera repercute en este deterioro. No faltan trabajos en que se estudie el efecto de la atmósfera marina en la corrosión, sin embargo, las relaciones puestas de manifiesto adolecen de varios inconvenientes: a) suelen referirse al comportamiento en determinadas estaciones de ensayo o poblaciones (en contadas ocasiones se extienden a países), por lo que su ámbito de aplicación es local, b) suelen obtenerse a partir de datos de contaminación salina

y meteorológicos con un pequeño rango de variabilidad, por lo que resultan arriesgadas las extrapolaciones, y c) con frecuencia, la contaminación por cloruros está acompañada por la contaminación por SO_2 , de modo que resulta difícil separar netamente la contribución de cada contaminante.

Se echan de menos ecuaciones de validez general, que permitan predecir con un razonable grado de seguridad el deterioro por corrosión en función de los datos de contaminación por cloruros y los datos meteorológicos, cualesquiera que sean los valores de éstos. Objetivo de este trabajo es tratar de establecer estas ecuaciones para la corrosión del acero. Para que las funciones dosis/respuesta tengan una validez lo más universal posible, se ha partido de una recopilación bibliográfica de datos de corrosión referentes a puntos en España y de otros países (1-15), con lo que la variabilidad de los parámetros de contaminación salina y meteorológicos ha sido lo más amplia posible.

Se ha tenido que hacer frente al problema de la escasez de datos que relacionen cuantitativamente la corrosión del acero con el nivel de contaminante salino. Además, muchos de los datos de corrosión en atmósferas marinas están afectados, a la vez, por contenidos más o menos elevados de SO_2 . Lo ideal hubiera sido utilizar datos provenientes de atmósferas puramente marinas. Sin embargo, para no reducir drásticamente el número de datos disponibles, se han seleccionado también los de atmósferas marinas con niveles de contaminación por SO_2 inferiores o iguales a $0,4 \text{ mg/dm}^2/\text{día}$, en su mayoría por debajo del nivel crítico a partir del cual este contaminante empieza a influir significativamente en la corrosión atmosférica

(16, 17). Los datos para niveles más elevados de SO_2 han sido asimismo tratados, aunque independientemente.

Para incrementar el número de datos disponibles, se han tenido que admitir algunas aproximaciones. Por ejemplo, en algunos casos, en que sólo se poseían los datos mensuales de corrosión, se ha tomado como dato anual la suma de los mensuales corregida por un factor (estimado) del 0,75, para tener en cuenta el efecto desacelerante del tiempo en la velocidad de corrosión. Como datos meteorológicos se han utilizado la HR y temperatura media anuales, y los milímetros de lluvia recogidos al año. Evidentemente, se podrían haber introducido en las correlaciones otros parámetros meteorológicos, como el tiempo de humectación, número de horas en que se superan determinadas cotas de HR, número de días de lluvia, que otros autores han utilizado también. Sin embargo, la mayor dificultad o imposibilidad de contar con estos datos ha obligado a limitarse a los primeros, de los que existen recopilaciones para muchos lugares del mundo. Con determinadas estaciones de corrosión no se disponía de datos meteorológicos, pero sí de los de otros lugares cercanos. Muchos de estos datos no correspondían exactamente al mismo período de tiempo en que fueron expuestas las probetas de acero, sino que se extrajeron de recopilaciones de datos meteorológicos, que recogen valores medios de gran número de años.

Otra dificultad añadida es la distinta forma de medir el contenido en cloruros de la atmósfera. Algunos datos expresados por unidad de volumen no han podido aprovecharse por desconocerse su equivalencia en cantidad de cloruros depositados por unidad de superficie, que es la

forma más corriente de medirlos. Aun en este último caso surge el inconveniente de la diversidad de los métodos experimentales utilizados, cuyos datos pueden no ser totalmente comparables.

A pesar de todas esas aproximaciones, se confía en que los valores utilizados representen suficientemente bien los parámetros meteorológicos y de contaminación de los lugares donde se obtuvieron los datos de corrosión. Una cuestión fundamental, a la que se intenta dar respuesta, es la de si, con sólo estos datos, es posible plantear funciones dosis/respuesta lo bastante precisas para que tengan utilidad práctica a la hora de hacer predicciones de agresividad atmosférica.

Resultados y discusión

En la recopilación de datos de corrosión de atmósferas marinas lo normal es que, junto con los cloruros, exista un cierto nivel de contaminación por SO_2 , que puede interferir con la acción del primer contaminante. Para minimizar en lo posible este problema, se han seleccionado, en una primera fase, únicamente los datos de atmósferas marinas en que el nivel de SO_2 no sobrepasa los 0,4 $\text{mg SO}_3/\text{dm}^2/\text{día}$, teniendo en cuenta que este nivel parece afectar todavía poco a la corrosión del acero. Así, se ha llegado a reunir hasta 55 puntos, con un nivel medio de SO_2 de 0,18 $\text{mg SO}_3/\text{dm}^2/\text{día}$ y de cloruros de 2,4 $\text{mg NaCl}/\text{dm}^2/\text{día}$. Comparando ambos valores, parece razonable pensar que la influencia del SO_2 sea poco significativa frente a la de los cloruros, que es la que se quiere estudiar en este trabajo. Además de estos puntos, se

disponía de otra serie de 17 puntos, en que se excedían aquellos niveles de SO_2 . Reuniendo estos puntos con los anteriores, se obtiene un nuevo conjunto de 72 puntos, con un contenido medio de SO_2 de $0,45 \text{ mg } SO_3/dm^2/día$ y de cloruros de $2,0 \text{ mg NaCl}/dm^2/día$. Por tanto, incluso en este caso, es probable que la acción del SO_2 tenga poca relevancia frente a la de la contaminación por cloruros.

Se ha ensayado la siguiente correlación:

$$C = f(Cl, H, L, T) \quad \text{Ec. 1}$$

en la que

C = corrosión del acero al cabo de un año de exposición, en μm .

Cl = contenido en cloruros de la atmósfera, en $\text{mg NaCl}/dm^2/día$.

H = humedad relativa media de la atmósfera, en porcentaje.

L = precipitación anual, en milímetros.

T = Temperatura media anual, en $^{\circ}C$.

De entre las innumerables formas que puede tomar aquella función, se han considerado, en principio, las dos siguientes:

$$C = a_1 + a_2 Cl + a_3 H + a_4 L + a_5 T \quad \text{Ec. 2}$$

$$\ln C = b_1 + b_2 \ln Cl + b_3 \ln H + b_4 \ln L + b_5 \ln T$$

Ec. 3

que reúnen las ventajas de su simplicidad matemática y de permitir un cómodo análisis del efecto de las diferentes

variables. Ambas han dado coeficientes de correlación relativamente elevados.

Sin embargo, la ecuación 2 puede suministrar, en ocasiones, valores negativos de corrosión al introducir en ella determinadas combinaciones de los parámetros de contaminación y meteorológicos, cuando estos adquieren los valores más bajos. Para evitar este inconveniente, se ha preferido limitar el análisis y discusión a la ecuación 3. Con esta función, el ajuste de los 55 puntos con niveles de SO_2 iguales o inferiores a $0,4 \text{ mg } SO_3/dm^2/día$ ha dado un coeficiente de correlación de 0,85. La misma operación para el total de los 72 puntos, para cualquier nivel de SO_2 , ha dado un coeficiente de correlación de 0,84.

A la vista de estos elevados coeficientes de correlación, parece evidente la posibilidad de hacer predicciones aproximadas de la corrosión anual del acero en atmósferas marinas, utilizando, simplemente, los parámetros meteorológicos de HR, lluvia y temperatura, junto con los niveles de contaminación por cloruros. Concretamente, se han establecido las siguientes ecuaciones:

$$\ln C = 0,5506 \ln Cl + 5,775 \ln H - 0,03247 \ln L + 0,2804 \ln T - 21,323$$

Ec. 4

para el conjunto de 55 puntos (atmósferas marinas con nivel de contaminación por SO_2 menor o igual a $0,4 \text{ mg } SO_3/dm^2/día$), y

$$\ln C = 0,5324 \ln Cl + 4,293 \ln H - 0,1360 \ln L + 0,3113 \ln T - 14,170$$

Ec. 5

para el total de los 72 puntos. Debe hacerse notar la razonable similitud de los coeficientes que afectan a las variables en una y otra ecuación.

Puesto que se trata de ecuaciones empíricas, resultantes de ajustes matemáticos (por mínimos cuadrados), es natural que su campo de aplicación venga impuesto, primordialmente, por el intervalo de variación de los datos experimentales de partida. Asimismo, es lógico que, entre estos datos, los valores que se repiten con mayor frecuencia fijen las condiciones óptimas de utilización de aquellas ecuaciones. Con el propósito de dar información al respecto. La Fig. 1 muestra las gráficas de distribución de los datos experimentales correspondientes a los 55 puntos a partir de los cuales se ha obtenido la ecuación 4.

Si se toman antilogaritmos en la ecuación 4, la corrosión aparece como producto de cuatro factores:

$$\begin{matrix} 0,5506 & 5,775 & -0,03247 & 0,2804 \\ (Cl) & \times H & \times L & \times T \end{matrix}, \text{ referentes,}$$

respectivamente a la contaminación por cloruros, HR, lluvia y temperatura. Las gráficas de la Fig. 2 muestran la influencia relativa de cada uno de estos parámetros en la magnitud de la corrosión. Cabe destacar la importancia del efecto de los cloruros, que se multiplica por 7 al pasar de 0,2 a 10 mg NaCl/dm²/día, aun cuando no crezca proporcionalmente a la cantidad de contaminante; la enorme

influencia de la HR media anual, que se multiplica por 30 veces al pasar del 50 al 90% HR; la prácticamente despreciable influencia de la lluvia; y el moderado efecto de la temperatura, que se multiplica por 1,4 al aumentar ésta diez grados, de 5 a 15°C.

Agradecimiento

Este trabajo ha sido realizado dentro de un Proyecto financiado por la CAICYT y el CSIC (España).

Referencias

1. H.R. Ambler y A.A.J. Bain, J. Appl. Chem., **5**(1955), 437.
2. J.C. Hudson y F. Stanners, J. Appl. Chem., **3** (1953), 86.
3. S. Chandrasekaran et al. (pág. 131), 10th International Congress on Metallic Corrosion, Madrás, 1987.
4. D.K. Basu y K. Khan, NML Technical J., **14** (1972), 34.
5. V. Kucera et al. (pág. 167), 10th International Congress on Metallic Corrosion, Madrás, 1987.
6. A. Bragard y H. Bounarens, C.R.M., N° 57 (1980), 16.
7. R. de Oliveira y D. Dutra, B. Tec. Petrobras, Río de Janeiro, **25**, N° 1 (1982), 52.
8. H.R. Ambler, J. Appl. Chem., **10** (1960), 213.
9. J.A. Fernández y A. Porro (pág. 211), IV Congreso Español de Corrosión y Protección, Madrid, 1986.
10. A.M. Sánchez, "Corrosión atmosférica en zonas costeras gallegas", Tesis Doctoral, Universidad de Santiago de Compostela, 1986.
11. F. Corvo Pérez, Corrosion-MACE, **40**, N° 4 (1984), 170.
12. K.S. Rajagolapan et al. (pág. 532), Proc. 3rd International Congress on Metallic Corrosion, Vol. 4, Moscú, 1966.

13. H. Guttman y P.J. Sereda (pág. 326), ASTM, STP 435, 1967
14. S. Feliu y M. Morcillo (pág. 913), "Atmospheric Corrosion", Ailor Ed., Wiley-Interscience, 1982.
15. Y.N. Mikhailovsky (pág. 85), "Atmospheric Corrosion", Ailor Ed., Wiley-Interscience, 1982.
16. E. Beranek y K. Barton, Werks. u. Korr., 24, Nº 5 (1973), 372.
17. D. Knotkova-Cermakova et al. (pág. 52), ASTM, STP 558, 1974.

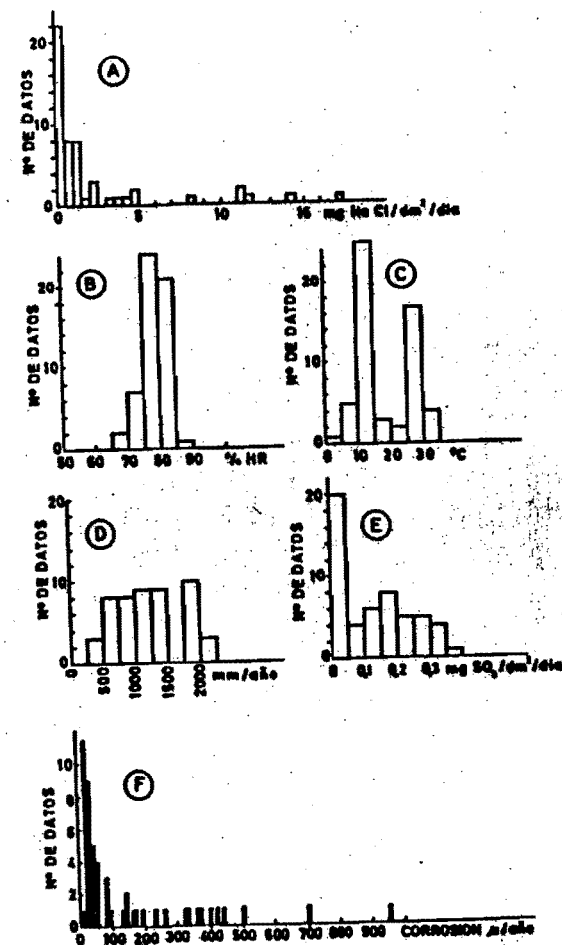


Fig. 1.- Histogramas de los datos experimentales correspondientes a las 55 atmósferas marinas con niveles de contaminación por SO_2 inferiores o iguales a $0,4 \text{ mg SO}_2/\text{dm}^2/\text{día}$. Número de datos disponibles cuyos niveles en: cloruros (A), humedad relativa (B), temperatura (C), milímetros de lluvia (D), dióxido de azufre (E), y corrosión (F), alcanzan las cotas indicadas.

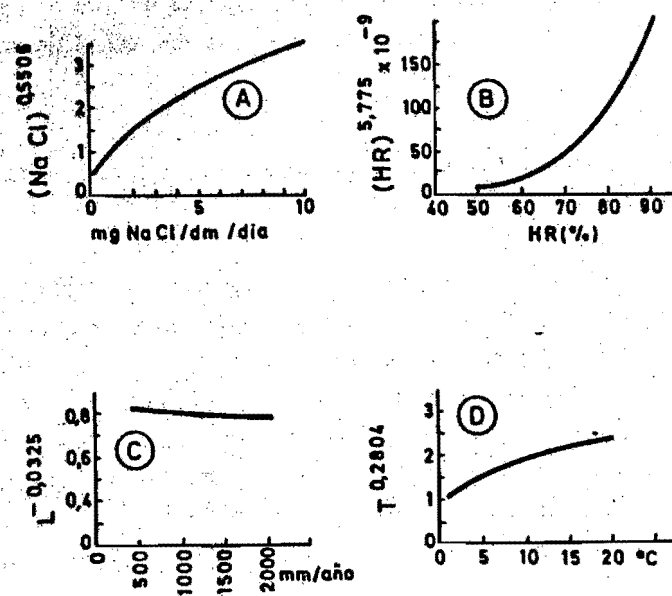


Fig. 2.- Variación de los factores relativos a la contaminación por cloruros (A), humedad relativa (B), lluvia (C), y temperatura (D), en función de cada uno de estos parámetros, de acuerdo con ecuación 5.

INFLUENCIA DE PEQUEÑAS ADICIONES DE CLORURO FERRICO AL
AGUA DE MAR EN LA CORROSION DE ACERO Y ALEACIONES DE COBRE.
DETERMINACION POR METODOS ELECTROQUIMICOS.

Juan José Royuela
Centro Nacional de Investigaciones Metalúrgicas, Madrid

Abstract. The purpose of this paper is to increase the knowledge of sea water corrosivity when becomes contaminated with ferric chloride. Materials tested were: C-steel and cupronickel 90/10. Tests were conducted at 25°C in artificial sea water with FeCl_3 additions from 0 to 1 g/l. Results showed that corrosion grows up with FeCl_3 concentration. It is clear the influence of solution agitation that multiply by a factor of about 6 the resulting corrosion.

1. INTRODUCCION

Las técnicas actuales de medida de la velocidad instantánea de corrosión permiten determinar la marcha del proceso corrosivo, sin que el metal sufra perturbación por la señal impuesta. De esta manera es posible estudiar, sobre una misma muestra, la cinética del proceso corrosivo, que nos indicará sobre el posible debilitamiento o, por el contrario, el efecto catalítico que pueda darse con el tiempo, debido, por ejemplo, a la formación de capas

protectoras o al efecto acelerador de especies químicas que pasan a la solución.

Las ventajas de la medida instantánea de la velocidad de corrosión, sobre el método gravimétrico, estriban en no necesitar una nueva muestra para cada período de ensayo y en permitir determinar la acción corrosiva sobre un metal en aquellos casos en que el ataque es tan pequeño que no puede detectarse por diferencia de pesada.

No obstante los métodos electroquímicos tienen sus limitaciones y, en muchos casos, es necesario tomar precauciones para disminuir el error. Uno de estos errores es el que se comete cuando no se elimina la caída óhmica entre el electrodo de referencia y el de trabajo (1). Otra fuente de error puede deberse a la dependencia del potencial de corrosión con el tiempo; el potencial puede cambiar u oscilar, con lo que al aplicar un escalón de tensión la respuesta en corriente sería errónea o difícil de precisar (2)(3). Lo mismo ocurriría de aplicar un escalón de intensidad anotando la respuesta en potencial. También puede ser importante el error cuando el potencial reversible, de cualquiera de los procesos que tienen lugar, se halla próximo al potencial de corrosión, E_0 (4).

La corrosión del acero y de las aleaciones de cobre en agua de mar ha sido siempre muy estudiada así como también lo está siendo últimamente la aplicación de técnicas electroquímicas de medida de la velocidad instantánea de corrosión (5-9). Sin embargo es escaso el número de trabajos cuando se trata de agua de mar contaminada con cloruro férrico (10).

Este trabajo toma como punto de partida otro en que se estudiaba el efecto de adiciones importantes de cloruro férrico al agua de mar sobre acero y aleaciones de cobre (11).

2. TÉCNICA EXPERIMENTAL

2.1. Materiales

Los materiales metálicos ensayados han sido acero al carbono y cuproníquel 90/10, cuya composición era la siguiente:

<u>Acero</u>		<u>Cuproníquel</u>	
Manganeso	0,66%	Cobre	88,0%
Silicio	0,05%	Níquel	9,5%
Fósforo	0,023%	Hierro	1,1%
Carbono	0,15%	Manganeso .	0,6%
Azufre	0,028%	Plomo	0,04%
		Cinc	0,7%

2.2. Soluciones

Se utilizó agua de mar artificial, preparada según norma ASTM D-1141-52, a la que se le añadían cantidades variables de FeCl_3 , hasta un máximo de 1 g/l. La solución de cloruro férrico empleada para todos los ensayos es de idénticas características que la utilizada en un trabajo anterior (11).

2.3. Ensayos

Se utilizaron muestras planas, delimitando la superficie a ensayar mediante cera fundida. Las muestras se suspendían verticalmente de una tapa de "Teflón" en un vaso de

precipitados, siendo la relación de volumen a superficie de 30 a 60 ml/cm². Los ensayos se llevaron a cabo por duplicado a 25±0,5°C, en condiciones de estancamiento y de agitación mediante agitador magnético. Se utilizó como electrodo de referencia uno de calomelanos saturado (ECS), y como contraelectrodo uno de platino.

La medida de la velocidad de corrosión se hizo siguiendo el método de la resistencia de polarización, R_p (12). Los valores de la constante B se calcularon a partir de los resultados gravimétricos, teniendo en cuenta la cantidad de corriente consumida, así como de las curvas de polarización obtenidas con muestras independientes de las utilizadas en los ensayos de corrosión. Se siguió la evolución de E_0 a lo largo del tiempo y se midió el pH de la solución al comienzo y al final del ensayo.

3. RESULTADOS EXPERIMENTALES

3.1. Comportamiento electroquímico

Las determinaciones de E_0 indican que el potencial se activa algo a lo largo del ensayo, en el caso del acero. La activación mayor se da con agua de mar sin adición de FeCl_3 , que supone unos 70 mV al cabo de 48 h con la solución en reposo, y de 170 mV al cabo de 24 h cuando se halla en agitación. En el caso del cuproníquel se observa, por el contrario, un ligero ennoblecimiento con el tiempo que puede llegar a unos 40 mV entre comienzo y fin de ensayo.

La velocidad de corrosión, i_{corr} , del acero muestra una disminución paulatina, que puede llegar a reducirla a una

séptima parte de su valor inicial. Este hecho ya fue indicado por Liepina y Lokenbacha estudiando otras soluciones de cloruro (13). Con el cuproníquel, la tendencia general es la contraria, i_{corr} aumenta con el tiempo alcanzando al final un valor aproximadamente el doble del inicial en la mayoría de los casos. En ausencia de $FeCl_3$ se observa una reducción del ataque con el tiempo, siendo paulatina con la solución en reposo y pasando por un máximo cuando se halla en movimiento.

En las Figs. 1 a 4 se muestran las curvas de polarización del acero y cuproníquel en el intervalo -100 a $+100$ mV obtenidas, a partir de E_0 , después de 1 h en contacto con la solución correspondiente. En dichas figuras se han trazado las rectas de Tafel anódicas.

Con el fin de ver el posible efecto del tiempo en el trazado de las curvas de polarización, se muestran en la Fig. 4, además de las obtenidas para el cuproníquel en agua de mar con 0,6 y 1,0 g/l de $FeCl_3$ después de media hora de comenzar el ensayo, las correspondientes a 72 h. Puede observarse que las pendientes de Tafel anódicas muestran valores similares a los registrados al comienzo del ensayo. Las únicas desviaciones corresponden a la rama catódica, a partir de 60 mV de polarización, en que se aprecia aumento en la intensidad de corriente; debido, seguramente, a la reducción de especies químicas que habían pasado en solución a lo largo del ensayo. Puede constatar-se que el valor de i_{corr} , obtenido por intersección de la recta de Tafel a E_0 , es mayor que el registrado al comienzo del ensayo, hecho del que ya se dió cuenta más arriba.

3.2. Influencia de la concentración

El efecto del $FeCl_3$ en la corrosión del acero y cuproníquel,

se muestra en las Figs. 5 y 6, respectivamente. Puede verse que la corrosión aumenta con la concentración en $FeCl_3$ y con la agitación. El pasar de agua de mar a una adición de 1 g/l de $FeCl_3$ supone, para el acero, aumentar la corrosión por un factor de 5 cuando el medio está en reposo y de 10 cuando se halla en agitación. En el caso del cuproníquel supone multiplicar por 43 y 47 respectivamente.

3.3. Influencia de la caída óhmica

Los valores de i_{corr} vienen dados por un cierto error en aquellos casos en que no se compensa la caída óhmica, ya que la señal de potencial aplicada para medir R_p queda disminuida en IR_Q , siendo R_Q la resistencia entre electrodos de referencia y trabajo, incluida la resistencia de posibles capas formadas sobre este último. De las medidas realizadas, eliminando y sin eliminar la caída óhmica, se deduce un error de i_{corr} por defecto que raramente supera el 10%, lo cual contrasta con las diferencias observadas a altas concentraciones en $FeCl_3$ (11).

3.4. Variación de E_0 con la concentración en $FeCl_3$

Con el fin de ver la influencia del cloruro férrico en el valor de E_0 , se han representado en las Figs. 7 y 8 los valores correspondientes a las diferentes soluciones ensayadas, es decir adiciones al agua de mar artificial de: 0,0; 0,2; 0,4; 0,6; 0,8 y 1,0 g/l de $FeCl_3$. Los valores de E_0 se han tomado a los 60 minutos de iniciado el ensayo. Puede observarse que el valor más electronegativo se da, en el caso del acero, con la solución de 0,2 g/l en $FeCl_3$, Fig. 7. E_0 se hace más noble a medida que

aumenta la concentración en FeCl_3 . Los valores más nobles se dan siempre en condiciones de agitación. En el caso del cuproníquel, Fig. 8, E_0 se hace progresivamente más noble con la concentración en FeCl_3 ; sin embargo, puede verse que la agitación no afecta apreciablemente en E_0 salvo en ausencia de FeCl_3 , en que se observa una diferencia de 35 mV.

3.5. Variación del pH

En las Figs. 7 y 8 se muestran los valores del pH medidos antes y al final de los ensayos respectivos. En la Fig. 7, correspondiente al acero, se observan aumentos moderados de pH, salvo en el caso de 0,2 g/l FeCl_3 . Las diferencias son siempre mayores en el caso de ensayos con agitación. Con el cuproníquel, Fig. 8, las diferencias de pH son mayores que en el caso anterior, llegando a ser de dos unidades en soluciones con FeCl_3 con agitación y algo menores en estancamiento.

3.6. Comparación entre resultados electroquímicos y gravimétricos

De la integración gráfica de la corriente consumida y dando a la constante B de la ecuación de Stern y Geary (12) el valor de 26 mV, determinado de las pendientes de Tafel, se deducen los valores de la pérdida de peso equivalente teniendo en cuenta las leyes de Faraday. Para ello se ha supuesto que el hierro pasa a Fe^{2+} y el cuproníquel a Cu^{2+} y Ni^{2+} .

La comparación de los resultados gravimétricos con las pérdidas de peso calculadas por el método de la resistencia

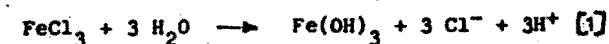
de polarización da valores muy próximos entre sí, cuya diferencia raramente sobrepasa del 20%. En condiciones de agitación la evaluación electroquímica da valores inferiores a los gravimétricos que, sin embargo, muestran muy buena correspondencia cuando se le da a B un valor de 28,4 mV. Este hecho se observa tanto en el caso del acero como del cuproníquel.

Del mismo modo se han comparado los resultados obtenidos por intersección de las rectas de Tafel con los hallados de las medidas de R_p y con los calculados mediante el programa no iterativo "VICOR" (14, 15), obteniéndose resultados bastante concordantes entre sí.

4. DISCUSION

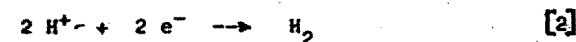
En ensayos de corta duración, como son los de polarización catódica y anódica realizados al cabo de media hora, se observa una ligera disminución del valor del pH entre comienzo y final, hecho que no sucede a la larga como puede verse en las Figs. 7 y 8.

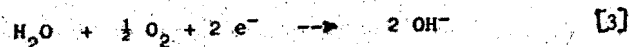
Este hecho podría deberse al proceso de hidrólisis de la solución de FeCl_3 en agua de mar,



ya que en todos los casos considerados se observa turbidez de la solución al poco rato de haberla preparado.

La semirreacción catódica que tiene lugar es una de las siguientes:





lo que supondrá la reducción de la concentración de iones H^+ , por los iones OH^- producidos. La presencia de iones Fe^{3+} , oxidantes, favorece el desplazamiento de la reacción [3] hacia la derecha.

Las mayores diferencias de pH registradas en el caso del cuproníquel, Fig. 8, frente a las dadas para el acero, Fig. 7, son debidas a las mayores pérdidas de metal registradas, que llegan a ser, tomando como referencia la solución con 1 g/l de FeCl_3 , de 379 y 192 mg para cuproníquel, en condiciones de agitación y estancamiento, respectivamente; mientras que para el acero lo eran de 85 y 31 mg.

La reducción de i_{corr} a lo largo del tiempo, en el caso del acero, no parece sea debida a la formación de ningún tipo de película protectora, ya que la disminución de i_{corr} tendría que ser mayor en agua de mar, en que el pH es neutro; sin embargo, esta relación entre i_{corr} inicial y final varía entre 7 y 2 siendo, además, de tipo aleatorio. La explicación de esta reducción podría deberse a la disminución de iones H^+ , o al efecto inhibitor de los iones Fe^{2+} que se van formando, hecho que se halla recogido en la bibliografía (16).

En el caso del cuproníquel, como ya se indicaba en 3.1., no hay reducción aparente de i_{corr} , cuando la solución contiene FeCl_3 . Por el contrario, tiende a crecer con el tiempo, observándose los valores máximos hacia el final del período de ensayo. Unicamente se observa reducción de i_{corr} con el tiempo en los casos de ausencia de FeCl_3 , aunque cuando existe agitación se observa que pasa por

un máximo a las pocas horas del comienzo, alcanzando un valor próximo al doble del inicial.

La aceleración de la corrosión del cuproníquel no se puede achacar a la variación del pH con el tiempo; ya que el aumento de pH tendría seguramente un efecto contrario al dificultar la reacción catódica. La explicación podría estar en el efecto catalítico de los iones oxidantes; Fe^{3+} , existente desde el principio, y Cu^{2+} , que se va formando a medida que progresa el ataque del metal.

El posible efecto inhibitor de pequeñas adiciones de Fe^{3+} sobre las aleaciones de cobre, indicado en la bibliografía (10), no se observa en este caso en que la concentración mínima en FeCl_3 fue de 0,2 g/l. A esta concentración el ataque del cuproníquel es 5 veces mayor que en la solución de agua de mar artificial.

5. CONCLUSIONES

- 1ª Se observa una aceptable concordancia entre resultados electroquímicos y gravimétricos.
- 2ª La no compensación de la caída óhmica supone un error, por defecto, comprendido entre 4 y 20%, siendo habitualmente menor del 10%.
- 3ª La corrosión, tanto del acero como del cuproníquel, aumenta con la concentración en FeCl_3 .
- 4ª La agitación suave de la solución supone multiplicar la corrosión resultante por un factor de 5 a 7.
- 5ª E_0 se hace más noble con la concentración en FeCl_3 y con la agitación. En el caso del cuproníquel la agitación no supone un efecto apreciable.

6ª La corrosión del cuproníquel es mayor que la del acero, excepto cuando la concentración en FeCl_3 es menor de 0,4 g/l.

REFERENCIAS

- (1) F. Mansfeld. Corrosion, 32 (1976) 143-146.
- (2) F.P. Ijsseling. Br. Corros. J., 21 (1986) 95-101.
- (3) J.N. Defrancq. Corros. Sci., 16 (1976) 645-647.
- (4) F. Mansfeld y K.B. Oldham. Corros. Sci., 11 (1971) 787-796.
- (5) H. Leidheiser. The corrosion of Copper, Tin and their Alloys. John Wiley. Nueva York (1971).
- (6) F.P. Ijsseling. Corros. Sci., 14 (1974) 97-110.
- (7) H. Grubitsch, F. Hilbert y R. Sammer. Werks. u. Korrosion, 17 (1966) 760-765.
- (8) J.J. Meany, Jr. Mat. Protection. Oct. (1969) 27-29.
- (9) A. Atkinson y A. Marshall. Corrs. Sci., 18 (1978) 427.
- (10) H. Sugawara y S. Shimodaira. J. Japan Inst. Metals, 30 (1966) 869.
- (11) J.J. Royuela. 10th Internat. Congress on Metallic Corrosion, Madrás (India), Nov. 1987, pp 465-472.
- (12) M. Stern y A.L. Geary. J. Electrochem. Soc., 104 (1957) 56.
- (13) L. Liepina y A. Lokenbacha. Latvijas PSR Zinatnu Akad. Vestis, nº 8 (1956) 131-140.
- (14) V. Feliu y S. Feliu. Corrosion, 42 (1986) 151-156.

- (15) J.J. Royuela, E. Otero y S. Feliu. II Congreso Iberoam. Corros. y Protec., Maracaibo (Venezuela), Nov. 1986.
- (16) M.H. Jones y B.D. Oakes. Mat. Prot., 7 agosto (1968) 38-40.

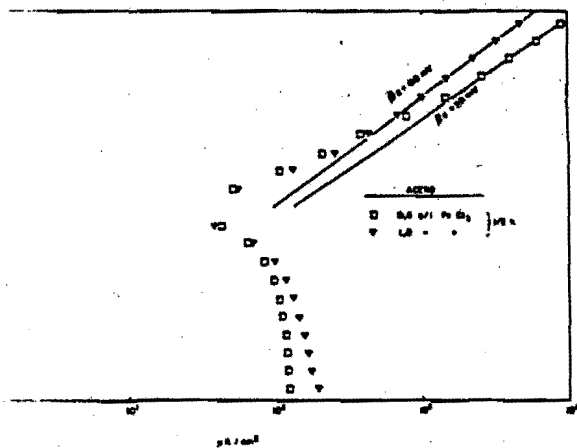


Fig. 1.- Curvas de polarización para acero en agua de mar con 0,6 y 1,0 g/l FeCl_3 .

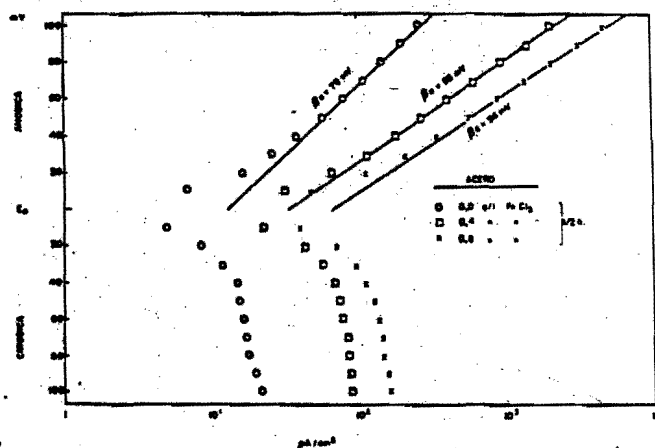


Fig. 2.- Curvas de polarización para acero en agua de mar con 0,0; 0,4 y 0,8 g/l FeCl_3 .

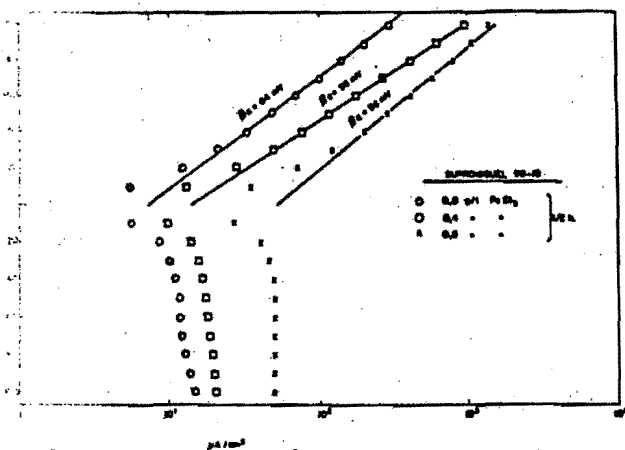


Fig. 3.- Curvas de polarización para cuproníquel en agua de mar con 0,0; 0,4 y 0,8 g/l FeCl_3 .

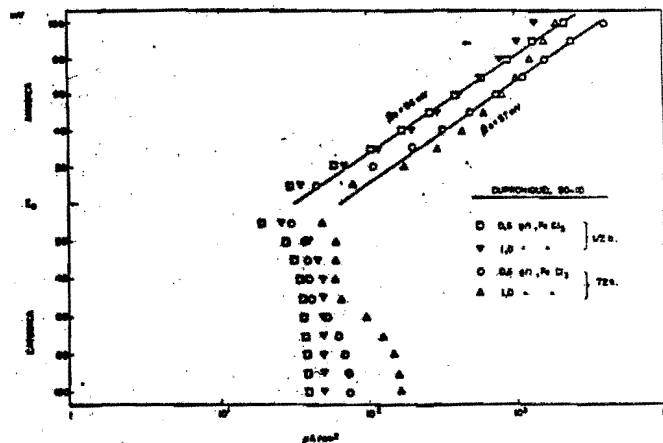


Fig. 4.- Curvas de polarización para cuproníquel en agua de mar con 0,6 y 1,0 g/l FeCl_3 . Efecto del tiempo transcurrido.

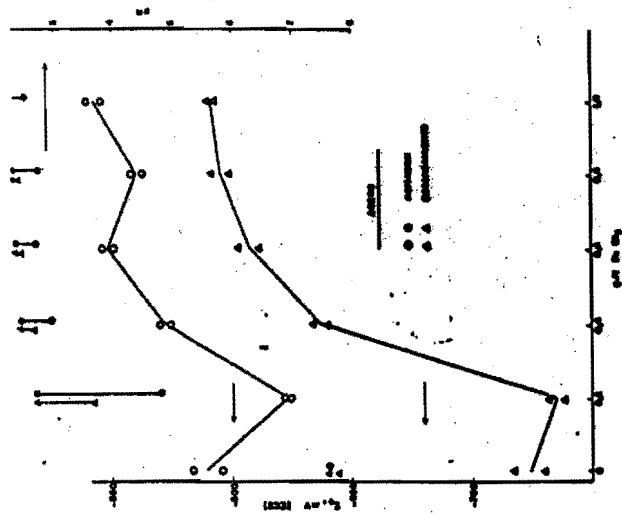


Fig. 7.- Variación del E_o del acero con la concentración en $FeCl_3$ del agua de mar. Efecto de la agitación. Cambio de pH entre comienzo y final de ensayo.

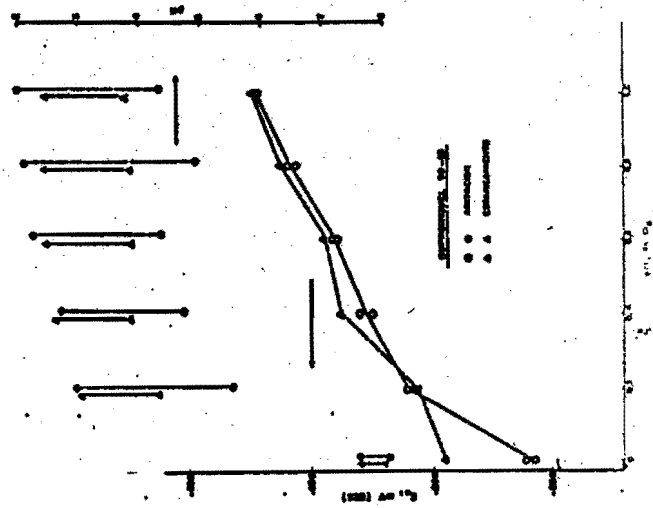


Fig. 8.- Variación del E_o del cuprethel con la concentración en $FeCl_3$ del agua de mar. Efecto de la agitación. Cambio de pH entre comienzo y final de ensayo.

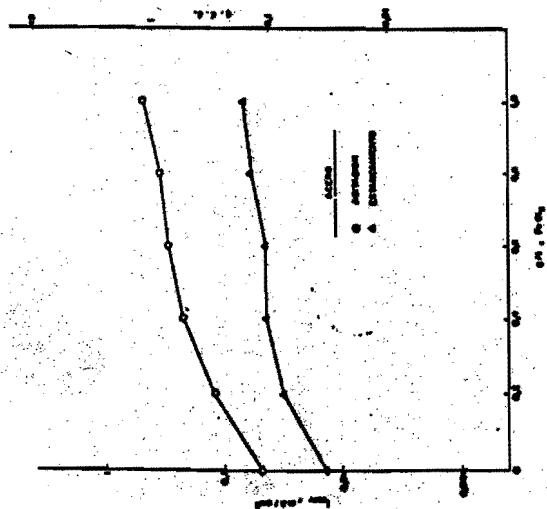


Fig. 5.- Evolución de la velocidad de corrosión del acero con la concentración en $FeCl_3$.

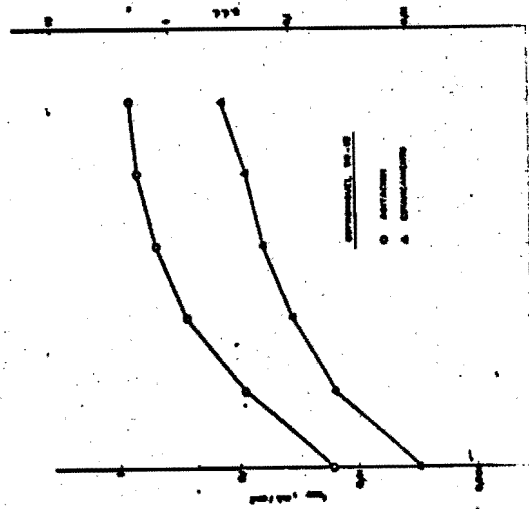
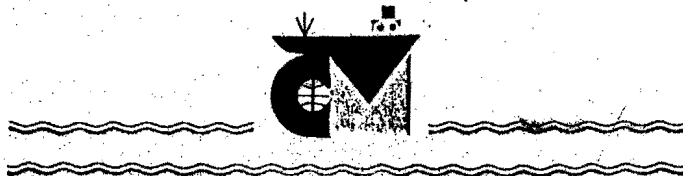


Fig. 6.- Evolución de la velocidad de corrosión del cuprethel con la concentración en $FeCl_3$.



**7.º CONGRESO INTERNACIONAL
DE CORROSIÓN MARINA E INCRUSTACIONES**

**7th INTERNATIONAL CONGRESS
ON MARINE CORROSION AND FOULING**

**7^{me} CONGRES INTERNATIONAL
DE LA CORROSION MARINE ET DES SALISSURES**

UNIVERSIDAD POLITÉCNICA
Valencia, 7-11 Noviembre, 1988
ESPAÑA

SECCIÓN II

Biología marina
Marine biology
Biologie marine

The unpublished manuscripts have been reproduced as received from the authors
The Scientific Committee takes not responsibility for any error or omission.

Las ponencias no han sido publicadas y están reproducidas tal y como se han
recibido de sus autores. El Comité Científico no se responsabiliza de cual-
quier error u omisión.

LUNES 7 NOVIEMBRE, MONDAY 7th NOVEMBER, LUNDI 7 NOVEMBRE

SESSION II Marine biology

Monday 7th November

PRELIMINARY SURVEY OF THE MACROFOULING OCCURRING ON EXPERIMENTAL STEEL COATED PANELS IN THE PENICHE PORT

Elisabete M Almeida and M Adelaide Maia

MACROFOULING COMMUNITY STRUCTURE IN ZUARI ESTUARY (GOA, WEST COAST OF INDIA)

A C Anil and A B Wagh

FOULING COMMUNITIES IN MAR PICCOLO IN TARANTO (IONIAN SEA - SOUTHERN ITALY):

VEGETABLE POPULATIONS IN MESOLITTORAL LEVEL AND INFRA-LITTORAL FRINGE

E Cecere, M Cormaci, G Furnari, A Tursi and O Caciorgna

A CHEMOSENSORY APPROACH TO THE INVESTIGATION OF THE ADHESION OF FOULING DIATOMS TO SURFACES

B Cooksey and K E Cooksey

CORROSION AND BIOFOULING TESTS IN SOUTH CHINA SEA

C Jian and W Xiuzhi

CORROSION ATMOSFERICA MARINA DEL HORMIGON EN LAS PROXIMIDADES DE LA ARMADURA

M C Millan, E Peris, M Martin, J Pascual and J V Llopis

... CON FIBRAS DE ACERO. INFLUENCIA DE LA CONTAMINACION CON CLORUROS

B Perezperez, E Gimenez, J Benlloch and E Barber

THE NEW TYPE CONCRETE REBARS CHARACTERIZED BY CHEMICAL COMPOSITION ADJUSTMENT FOR PREVENTING

DETERIORATION OF SEA-SIDE CONCRETE CONSTRUCTION

Haruo Shimada

STUDY OF THE INFLUENCE OF THE ORIENTATION OF ANODIC COATINGS ON THE TIME TO FAILURE OF STEEL UNDER STRESS

CORROSION CRACKING CONDITIONS

Th Skoulikidis and N Kouloumbi

INFLUENCIA DE LA CONCENTRACION DE LOS IONES EN LA CONDUCTIVIDAD DE LA FASE ACUOSA DEL HORMIGON

S Geni, A Moragues, M Cruz Alonso and C Andrade

DURABILIDAD DEL HORMIGON. ACCION DEL AGUA DE MAR SOBRE UN CEMENTO PORTLAND RESISTENTE A LOS SULFATOS.

INFLUENCIA DE LA ADICION DE EXCORIAS Y DE CENIZA VOLATES

Demetrio Gaspar-Tebar, Jose Luis Gagrera-Moreno, Victoriano Gonzalez-Vila, Rafael Calvo-De Mora and Miguel Marin-Bohorquez

CUANTIFICACION DEL EFECTO DE LOS CLORUROS EN LA DURABILIDAD DE ESTRUCTURAS METALICAS Y RECUBRIMIENTO

S Feliu

EXAMEN ELECTROQUIMICO Y METALOGRAFICO DE UNIONES SOLDADAS ENTRE META-LES SUMERGIDOS EN AGUA DE MAR

X R Movoa, P Merino, S Villagrasa and L Espada

ENSAYOS QUIMICOS ACELERADOS PARA MEDIR LA TENDENCIA A LA CORROSION POR PICADURAS DE LOS ACEROS

INOXIDABLES EN PRESENCIA DE CLORUROS

I Soria, F J Robledo and E J Herrera

INFLUENCE DE LA PROTECTION CATHODIQUE SUR LA CROISSANCE DES BACTERIES SULFATO-REDUCTRICES ET SUR LA

CORROSION D'ACIERS DOUX DANS LES SEDIMENTS MARINS

J Guezennec, M Therene, N Dowling and D C White

COMPARAISON DE LA CORROSION ELECTROCHIMIQUE D'UN ACIER DE CONSRUCTION NAVALE EN SOLUTION 0,55 NaCl ET

EN EAU DE MER

Tran Thi Tuyet Mai and J J Rameau

.1.

"PRELIMINARY SURVEY OF THE MACROFOULING OCCURRING ON
EXPERIMENTAL STEEL COATED PANELS IN THE PENICHE PORT"

Elisabete M. Almeida and M. Adelaide Mais (SPCM Corrosion and Protection Center, DTW, LNETI, Lisbon, Portugal) and António Batista (EDP, Electricidade de Portugal, DOET/ETEG, Lisbon, Portugal)

ABSTRACT

In this paper the authors attempt to give some data about the macrofouling occurred on painted steel test panels exposed on a raft placed in Peniche Port (in Central Atlantic Portuguese coast), provide some literature ideas of possible industrial use of the main organism species found and the possible influence of the macrofouling on the observed corrosion problems.

Key Words: Coated steel, Seawater fouling, Bituminous paints, Epoxy paints.

1. INTRODUCTION

Steel structures exposed to sea water present usually two main problems of a different kind: corrosion and fouling (1-3). Although the problem of fouling on underwater surfaces of ships has occupied the attention of mankind since the first vessel put to sea, it was only comparatively recently that the problem has been the subject of scientific study. The main reason for antifouling research is fuel saving of vessels and tankers, therefore mainly economical reasons (4).

The critical point in fouling of a ship is the period of contact of its hull with planktonic spores and larvae during which they segregate a cementing substance that holds them attached. This explains why fouling occurs almost exclusively when ships are in ports and harbours. The same phenomenon occurs on other kind of

.2.

submerged surfaces situated in the latter conditions or on the sea coast, for instance pipes, piles, docks and pipelines. These last surfaces are usually coated with thick bituminous paint systems as opposite to ship hulls that are usually coated with an anticorrosive primer and antifouling paints (5).

On the other hand, harbours and ports may differ greatly from one another in nature of corrosive action and extension of fouling incurred by them are concerned, depending not only on their topographical configuration, but also on other factors like presence and amount of fresh water, mineral effluents and their type or industrial pollution, degree of turbidity and so on. The more or less stability of the content of any fouled area will depend as much on the interplay of living forces as on the physical and chemical prevailing conditions.

The fouling that occurs on test panels immersed annually at a particular site for some years has been studied by some authors (6). It has been found that the natural sequence of growth will tend to have a similar overall pattern year after year.

The full number of species which have so far been identified growing as fouling on submerged surfaces form a large and impressive list of well over 2 000 names, yet among them there are comparatively few that rank as of real importance in the fouling community due to the frequency, constancy and abundance of their occurrence.

This paper presents the first results (only 6 months of immersion) of raft tests carried out by LNETI in collaboration with EDP in the Peniche Port (92 km North of Lisbon) with ten bituminous or epoxy paint systems immersed at three different levels of depth. After description of the experimental conditions of exposure, the authors

.3.

list the main paint defects occurred on panels, present the characterization of fouling that was found on panels and refer some interesting literature ideas about the possible industrial uses of the main species of fouling found at Peniche Port.

2. FOULING ORGANISMS

The main organisms one has to deal with on underwater structures are described in the Navy's Docking Manual (6), and may be classified as follows:

- . organisms building hard, calcareous ou chitinous shells (annelids, barnacles, briozoa (encrusting) and mollusks
- . organisms without hard shells (algae, briozoa (filamentous), hydroids and tunicates)
- . boring organisms (teredo, martesia and limnoria).

3. ENVIRONMENTAL CONDITIONS

The material for these investigations was obtained on the surface of the panels wich were fixed on a raft in the Peniche Port placed near its entrance. The test panels were placed at three different levels (tidal level, 20-50 cm deep and 55-85 cm deep). They were fixed on steel supports (Fig. 1) with isolation by a non metallic material. The test area of each panel was 2 x (300 x 250 mm²) (east face and west face). Peniche Port is polluted due fuel oil of boats and vessels and some domestic wastes.

.4.

The location of the raft at the port entrance makes it close to open sea conditions, namely the average seawater temperatures and salinities for the test period were 15°C and 35‰.



Fig. 1 - Test panels and its supports

4. PAINT SYSTEMS

The paint systems which were studied are listed on Table 1. The panels were gritblasted to Sa 2 1/2 (7) before application of all those systems.

5. RESULTS AND DISCUSSION

The main results are presented on Tables 2 and 3. On Table 2 the behaviour of anticorrosive paints is presented. On Table 3 the main

TABLE 3

ORGANISMS ON EXPERIMENTAL PANELS IN PRINCIPAL PORT

CODE OF PAINT SYSTEM	RELATIVE POSITION TO TIDAL LEVELS	FOULING									
		EAST FACE					WEST FACE				
		PLANTS	ANIMALS	PLANTS	ANIMALS	PLANTS	ANIMALS	PLANTS	ANIMALS	PLANTS	ANIMALS
		TYPE	PERCENT	TYPE	PERCENT	TYPE	PERCENT	TYPE	PERCENT	TYPE	PERCENT
1	TL	MC	1	CI	1	MC	1	MC	1	CI	1
		MC	1	CI	1	MC	1	MC	1	CI	1
		MC	1	CI	1	MC	1	MC	1	CI	1
2	TL	MC	1	CI	1	MC	1	MC	1	CI	1
		MC	1	CI	1	MC	1	MC	1	CI	1
		MC	1	CI	1	MC	1	MC	1	CI	1
3	TL	MC	1	CI	1	MC	1	MC	1	CI	1
		MC	1	CI	1	MC	1	MC	1	CI	1
		MC	1	CI	1	MC	1	MC	1	CI	1
4	TL	MC	1	CI	1	MC	1	MC	1	CI	1
		MC	1	CI	1	MC	1	MC	1	CI	1
		MC	1	CI	1	MC	1	MC	1	CI	1
5	TL	MC	1	CI	1	MC	1	MC	1	CI	1
		MC	1	CI	1	MC	1	MC	1	CI	1
		MC	1	CI	1	MC	1	MC	1	CI	1
6	TL	MC	1	CI	1	MC	1	MC	1	CI	1
		MC	1	CI	1	MC	1	MC	1	CI	1
		MC	1	CI	1	MC	1	MC	1	CI	1
7	TL	MC	1	CI	1	MC	1	MC	1	CI	1
		MC	1	CI	1	MC	1	MC	1	CI	1
		MC	1	CI	1	MC	1	MC	1	CI	1
8	TL	MC	1	CI	1	MC	1	MC	1	CI	1
		MC	1	CI	1	MC	1	MC	1	CI	1
		MC	1	CI	1	MC	1	MC	1	CI	1
9	TL	MC	1	CI	1	MC	1	MC	1	CI	1
		MC	1	CI	1	MC	1	MC	1	CI	1
		MC	1	CI	1	MC	1	MC	1	CI	1
10	TL	MC	1	CI	1	MC	1	MC	1	CI	1
		MC	1	CI	1	MC	1	MC	1	CI	1
		MC	1	CI	1	MC	1	MC	1	CI	1

(*) - other panel in tested

TL - Tidal Level

MC - Marine

CI - Clam

MC - Marine

CI - Clam

MC - Marine

CI - Clam

MC - Marine

CI - Clam

MC - Marine

CI - Clam

MC - Marine

CI - Clam

TABLE 1
PAINT SYSTEMS CHARACTERISTICS

Syst. Code	Primer	Thick. (μm)	Intermediate	Thick. (μm)	Finish	Thick. (μm)	Total (μm)
1	In rich epoxy	40	Bituminous	170	Bituminous	125	335
2	"	95	Coal-tar mod. chlor. rubber	190	Coal-tar mod. chlor. rubber	95	340
3	"	75	Coal-tar epoxy	130	Coal-tar epoxy	120	325
4	Coal-tar epoxy	180	"	105	"	110	395
5	Epoxy mod.	180	Epoxy mod.	85	Epoxy mod.	145	410
6	Coal-tar vinyl	115	Coal-tar vinyl	175	Coal-tar vinyl	235	525
7	Al coal-tar vinyl	70	Al coal-tar vinyl	75	Al coal-tar vinyl	50	195
8	In rich epoxy	95	Coal-tar epoxy	150	Coal-tar epoxy	280	525
9	"	110	Epoxy	85	Epoxy	180	375
10	"	80	"	90	"	95	265

TABLE 2
CONDITION ANTI-CORROSION PAINTS

CODE OF PAINT SYSTEM	HAS THE PAINT SOFTENED?	DEFECTS			ADHESION ON THE SUBSTRATE
		BLISTERING	PEELING	CRACKING	
1	Yes	0	20 % (*)	4-6	no good 30% (*)
2	no	0	0	6-8	good
3	no	0	0	0	good
4	no	0	0	0	good
5	no	0	0	0	good
6	no	0	0	0	good
7	no	0	0	0	good
8	no	0	0	0	good
9	no	0	0	0	good
10	no	0	0	0	good

(*) - only on the tidal level panel.

Animals
A - Ascidia (Ascidia) (Ascidia type)
B - Balanus (Balanus)
C - Clam (Clam type)
D - Clam (Clam type)
E - Clam (Clam type)
F - Clam (Clam type)

.5.

fouling organisms found on the test panels are presented with the following scale of their intensity:

Degree of intensity	Number of organisms.dm ⁻²
0	< 5
I	5-10
II	11-25
III	26-50
IV	> 50

The good corrosion behaviour was expected because 6 months is a short time for sea water exposure of the relatively impermeable paint systems shown on Table 1. It was only possible to detect adherence problems at tidal level on panels coated with paint system codified by 1. Here, we could observe peeling of bituminous paints off the zinc rich epoxy primer coat. This occurrence is known when bituminous products are applied on zinc surfaces in different sunlight exposure conditions (9). However several mechanisms have been proposed to explain the blistering formation of paint films, the occurrence verified on paint systems 1 and 2 seems to be due to the presence of zinc rich primer. The main reason for this interpretation is due to the fact that when we are destroyed the blistered paint film, we couldn't see the iron corrosion products but only an alkaline medium. Then, the occurrence of blistering in those cases, can be the result of the presence of zinc under the top-coats not thick enough. At the surface of steel polarised by a sacrificial anode, cathodic reduction of oxygen will occur with generation of hydroxyl ions. If the steel is coated, the oxygen necessary will have to diffuse through the paint finishing, and the cathodic current will have to be supported by ion flow through the paint film. If the current through the coat is carried by hydroxyl

.6.

ions formed at paint steel interface in motion through the paint film, then there will be no local change in pH. In the case of alkaline metal cations like Na⁺ or K⁺, to be present in solution, such is the case of sea water, these may suffer a motion inwards to produce a strongly alkaline solution at the interface. This situation can provide a driving force for the osmotic transport of water capable to produce local disbonding of the paint film from the steel substract (10).

Reasons connected with thicker primer coats and better impermeability of epoxy and coal-tar epoxy top-coats can be responsible for no occurrence of similar blistering problems on paint systems 3, 8-10.

In Peniche Port animal fouling was characterized by the presence of the following main species: Ascidian or tunicate *Ciona intestinalis*, *Serpulæ tubiculus* genus Hydroid *norvegica* and *Balanus amphitrite*.

Other less important species found were the Ascidian by *Botryllus schlosseri* (carpeting type) (on coal-tar and epoxy systems placed near the water-line), *Brizozoa bugula* (only one coal-tar epoxy system) and *Brizozoa celloporella* (carpeting type). The preference of the latter species (not general occurrence) can be due to the nature and configuration of coated panel surfaces. It is known that the number of fouling species is limited by the nature of surfaces compared with the infinite range of forms and texture with different degree of shelter, provided by the different composition and irregular configuration of natural rock habitats (11).

Ciona Intestinalis was the main animal fouling observed in Peniche Port, and its main season of settlement on submerged surfaces is from early spring to early summer and it is the most common species of tunicate occurring along the Mediterranean coast (12).

Some studies on this particular tunicate have shown that its blood is acid due to the presence of free sulfuric acid in the cells (13). The period of time of exposure was not enough to evaluate its possible corrosion effects on test panels. On Figs. 2b) and 3b) it can be seen that after washing out the *Ciona intestinalis*, the panel surfaces have shown no corrosion defects, staying on them only other fixed animal fouling, the *Serpulæ tubicoles*. It is interesting to refer studies on *Ciona intestinalis* revealing that the blood of this organism is rich in vanadium (13) and its mantle is composed mainly by a high grade animal cellulose. The normal size of this organism is 10 cm in length, moreover the size of individual specimens occurring along the Mediterranean coast is among the largest recorded in literature (12) reaching in many cases about 25 cm in length. The specimens found in Peniche Port had about 18 cm in length. In this specimens, if in big amount, it could be worth making an attempt to extract both the vanadium and the cellulose from its cells. Detailed treatments of the subject may be found in Grignard's "Traité en Chimie Organique - la cellulose animale paraît donc renfermer le même motif de structure que la cellulose végétale, mais en diffère soit par son degré de condensation qui serait plus élevé, soit par son état physique qui correspondrait à une plus grande régularité dans l'arrangement des groupes glucose constitutifs et assurerait une plus grande imperméabilité aux agents chimiques". For many years the sessile tunicates have been known as one of the very few sources of cellulose in the animal kingdom. This kind of cellulose had, as possible uses (12), membranes (for dialysis, drug purification, clinical uses, sugar manufacture, separation of azeotropes, molecular weight determination), electronic industry, currency paper of very high chemical resistance, parachute and balloon fabrics and so on (12). On the basis of calculations made by the same authors for the cellulose, it may be possible to have yields between 5 and 300 kg per hectare of tunicate covered surfaces. It should however be

understood that the organisms grow in the shade, so that 1 hectare of water area could be used to support many hectares of growing plates.

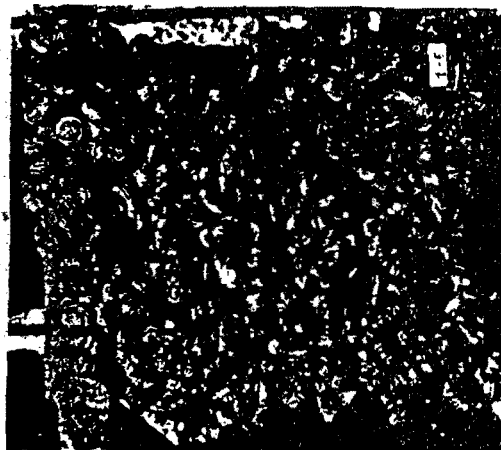
On the other hand the vanadium extracted from blood of tunicates (for instance in the form of a porphyrin complex) is very pure and its use was found specially in the field of pharmacology. It is doubtful whether the tunicates could compete with vanadium bearing ores for normal supplies of the metal. However, for special grades of vanadium, this source might be competitive (14). On the basis of calculations similar to those made for cellulose, possible yields might run between 5 and 30 kg of vanadium per hectare (12).

Some work has been also done on the isolation of bio-chemicals from the body of *Ciona intestinalis*. These include glycine, taurine, choline and spermine (15). Considerable work has also been done on the physiology of the tunicates (16-17).

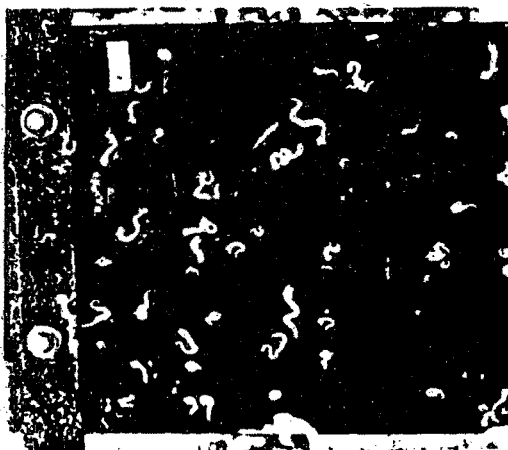
Serpulæ tubicoles was the second animal fouling found on test panels. After washing out *Ciona intestinalis* it could be seen (Fig. 2b) and 3b)) in all cases the occurrence of young tubes of the genus *Hydroid Norvegica*. The 6 months of exposure were not enough to detect deterioration of paint systems due to this animal fouling, when it was scraped out.

Balanus was the third animal species found on our test panels. With the possible exception of seaweeds, barnacles are the most important fouling organisms. They are very specialised members of the class of animals but the barnacle which occurs on steel submerged structures more often and more abundantly than any other species is *Balanus amphitrite*, world-wide distributed in warm sea waters. As in the Peniche Port, this class of barnacles also occurs in Mediterranean

.10.



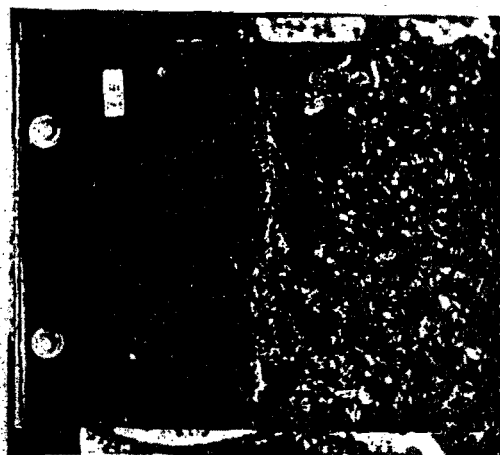
a) before washing



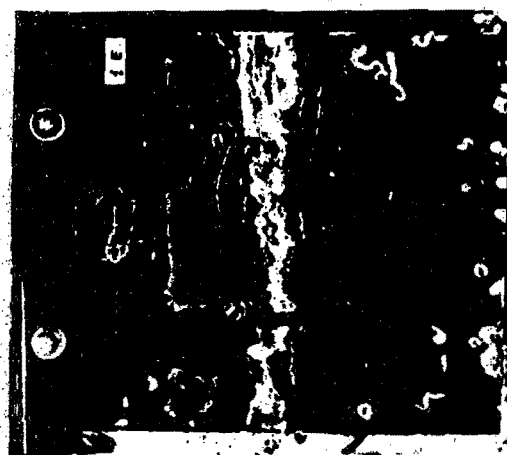
b) after washing

Fig. 3 - Deepest test panel coated with paint system 1 after 6 months of exposure

.9.



a) before washing



b) after washing

Fig. 2 - Tidal level test panel coated with paint system 1 after 6 months of exposure

.11.

coast and in ports of the Atlantic coast till 47° North. Again no significant degradation signals of the test panels have been detected after the six months of exposure, when the balanus species has been scraped off.

On what plant fouling is concerned our study revealed the fixation and development of some seaweeds. They were almost restricted to panels close to the water line in the region of maximum illumination. In our case the Algae were composed by green weeds (Ulva and Cladophora), where the light was stronger, and red weed (Ceramium) in dimmer regions. On the test panels coated with the paint system 1, it was observed peeling of the bituminous coating off the zinc rich epoxy primer, under the water line where seaweeds were fixed. The peeling effect is attributed specially to reaction between bituminous coatings on zinc surfaces exposed to different sun light conditions (9).

6. CONCLUSIONS

To sum up, the present experimental work provide an attempt to give some data about the macrofouling found on painted steel test panels exposed in Peniche Port. Because *Ciona intestinalis* was the main organism found, the authors attempted to provide also some literature ideas of its possible industrial uses. The available literature propose that *Ciona intestinalis* (if fixed in large areas), can be used to obtain vanadium from its blood, animal cellulose from its mantle and some other bio-chemicals like glycine, taurine, choline and spermine.

Other important fouling species found in Peniche Port were Hydroid *norvegica*, Balanus, Ascidian by *Botryllus* (carpeting type), Bizoza

.12.

(Bugula), Briozoa (*Celleporella*) (carpeting type) as animal species and Algae composed by Green Weeds (Ulva and Cladophora)) and Brown Weeds (Ceramium) as plant species.

Even taking into account the corrosive action on steel of secretions and metabolite products of some of these fouling species, it was not possible to detect, after six months of exposure, any steel corrosion problem arising from fixed fouling. The peeling and blistering observed cannot be attributed to the single action of fouling organisms as was explained.

REFERENCES

- (1) Luigi Ferretti and Franca Ferrarone, Corrosion Prevention and Control, 146-148, Dec. (1987).
- (2) Skinner, C. E., Antifouling Symposium, Ciba Geigy, Marienberg, W. Germany, (1971).
- (3) M. Morcillo and S. Feliu. Rev. Metal., CENIM, Vol 11, No 5, 239-247 (1975).
- (4) A. O. Christie, J Oil Col. Chem. Assoc., 60, 348-353 (1977).
- (5) NF - X40 - 504 - Identification Pratique des Principales Salissures de Carènes, AFNOR (1969).
- (6) G.H. Young, G. W. Gerhardt, W. K. Schneider, Ind. and Eng. Chem., 35, 4 432-438 (1943).
- (7) SIS 0559900 - Svensk Standard, Sveriges Standardiseringskommission.

- (8) ASTM D 714 - Standard Method of Evaluation Degree of Blistering of paints (1974).
- (9) Manfred Hess, "Defectos de las capas de pintura" editorial Blume, Madrid, (1973).
- (10) M. Mcleod and J. M. Sykes, Coatings & Surface Treatment for Corrosion & Wear Resistance, Int. Corrosion Sci. Tech. Symp., Publ. by Ellis Horwood Ltd, 295-314 (1983).
- (11) O. D. Hunt, B. Sc., FRSE, Paint Manufacture, May, (49-56) (1964).
- (12) D. Elroi and B. Komarowsky, Proceedings and Technical Papers of Fish. Colln. Medit., No 6, published by FAD, Rome (1961).
- (13) A. P. Vinogradov - "The Elementary Chemical Composition of Marine Organisms (English Translation) Sears Foundation for Marine Research, Yale U., 418-429 (1953).
- (14) Ackermann, D. and Janca, R., Hoppe - Z. physiol. chem., 296, 278-282, (1953).
- (15) Day, E. C., J. Expt. Zoology 28, 307-335 (1919)
- (16) Necht, S., J. Gen. Physiology I, 147-166, (1918)

ACKNOWLEDGMENTS

The authors express their gratitude to EDP (Electricidade de Portugal, E.P.) for providing facilities for this work.

MACROFOULING COMMUNITY STRUCTURE IN ZUARI ESTUARY (GOA, WEST COAST OF INDIA)

ANIL A.C. & A.B. WAGH

MARINE CORROSION & MATERIAL RESEARCH DIVISION, NATIONAL INSTITUTE OF OCEANOGRAPHY, BONA PAULA,
GOA 403 004 INDIA.

PRESENT ADDRESS: FISHERIES OCEANOGRAPHY LABORATORY, UNIVERSITY OF TOKYO, BENTENJIMA, NAKAHARA,
HIZUOKA 431-86 JAPAN.

ABSTRACT

Study carried out in a tropical estuary located at Goa, on the west coast of India revealed the significance of monsoon on the development of macrofouling community. It was found that the biomass build up does not always bear linear relationship with the length of the exposure period. Variations in the abundance of major fouling components on panels exposed for different cumulative periods is presented.

Tropical estuary, under the influence of monsoon is an ideal site to study the short term variations in the fouling community due to environmental fluctuations. Barnes (1972) noted that in boreal regions the fouling community structure varies greatly according to the season of initiation, where as in tropical regions it may be largely non seasonal, unless the environment is influenced by what may be called meteorological factors such as fresh water run off arising from monsoon conditions. Present paper attempts to explain the variations in fouling community in one of the tropical estuary located on the west coast of India.

STUDY AREA

Zuari estuary is located at lat. $15^{\circ} 25'$ north and long. $73^{\circ} 50'$ east on west coast of India (FIG.1). The river source of the estuary lies in the western ghats and stretches to about 70 Km before joining the Arabian sea. The average rain fall at this part of India is about 3000 mm/year, most of which occurs during June-September period. Two stations were selected to carry out the investigations. The harbour station is located very close to the mouth of the estuary and the depth is about 6-7 meters. The ship yard station is located about 4

Km. upstream of harbour station and has a depth of about 3-4 meters.

MATERIAL AND METHODS

Aluminium panels measuring $15 \times 10 \times 0.3$ Cm were exposed by using a panel array at sub surface, 3 meters and 6 meters at harbour station and at sub surface and 3 meters at the ship yard station. This estuary is under the influence of monsoon during the June-September period. Based on this, the yearly environment cycle can be conveniently divided in to three different seasons, i.e. pre monsoon (February-May), monsoon (June-September) and post monsoon (October-January). The panel exposure was planned in such a way that the result can be obtained for the cumulative effect of each month up to a maximum of one season. Panels were also exposed for a period of two consecutive seasons. The bar chart (Fig. 2) shows the different exposure periods. The difference in weight of the panel with and with out the settlement has been considered as the biomass build up during a given period.

ANALYSIS OF FOULING COMMUNITY

Hydrozoans, polychaetes, bryozoans, barnacles, bivalves and ascidians were the dominant macrofouling groups. Abundance of hydrozoans, polychaetes, bryozoans has been enumerated based on the area covered by these organisms. If the area covered was less than 5% of the exposed panel area it has been classified as negligible, 5-20% as sparse, 20-25% as moderate and more than 50% as abundant. Barnacle abundance has been obtained by counting their number in 2 Sq Cm quadrat at 12 random positions. Quantified mean value of this is presented as the total number of barnacles. Different size ranges were also enumerated (Anil 1986) but this aspect has not been discussed in this paper. Monthly variation in the settlement of barnacles has been presented in figures 11 & 12. As the occurrence of bivalves was

quantitatively less, the entire number could be counted. Abundance of bivalves during different months has been presented in figures 11 & 12.

ENVIRONMENT

Earlier studies have revealed that the water in this estuary remains well mixed from surface to bottom for most of the year, except for the monsoon period when the stratification appears. During the monsoon season the stratified layer keeps moving up and down with the tides in the form of salt wedge up to some distance from the mouth of the river. The salt wedge extends up to a distance of about 12 Km in to the river and the water column remains clearly demarcated in to distinct salinity layers with fresh water flowing sea ward from the top and the salt water invading in to the river from the bottom (Qasim and Sengupta, 1981). During this study it was observed that during the monsoon season the salinity dropped up to 2.22 ‰ at the surface of the water column. During the post monsoon season, salinity fluctuated between 22.39 and 35‰, where as during the pre monsoon seasons the salinity was above 30‰.

BIOMASS

Monthly biomass build up at harbour was found to be more than that at the ship yard station (FIG. 3 & 4). At the ship yard station the maximum monthly biomass build up was 0.6 Kg/m² (3 meters, May 1984) where as at the harbour station it was 4.0 kg/m² (3 meters May 1984). Depth wise variations at both the stations did not indicate any clear cut pattern. At harbour during the month of July the biomass build up at sub surface depth (2.9 Kg/m²) was substantially higher than that noticed at 3 & 6 meter depths (0.2 & 0.1 Kg/m²). The cumulative panels exposed during each season exhibited considerably stable biomass values and tended to increase with the increase in the period of

exposure. The increase however was not always proportional to the monthly settlement values, indicating the role of free area for fresh settlement, as well as the role of initial settlers on the fresh settlement. The panels exposed for a period of two consecutive seasons indicated a different picture (FIG. 5 & 6). The panels which were exposed for pre monsoon season and the monsoon season (1983) indicated lesser biomass than the pre monsoon seasonal panels at both the stations. The panels which were initialized during the month of June 1983 for seasonal and two seasonal period indicated that at the harbour station biomass build up during eight months period was almost equal to the seasonal settlement that took place during the monsoon season, where as at the ship yard station the two seasonal biomass was substantially higher than the seasonal values. The seasonal and two seasonal panels that were initialized from October 1983 showed substantially higher biomass for two seasonal panels at harbour, at ship yard however the increase was marginal.

FOULING COMMUNITY

The components of macrofouling community at these two stations are given in Table 1.

Algae: They were found only on few panels exposed at the sub surface depth of ship yard station. Where as at the harbour station they were seen up to three meters depth. In all, three species were identified. They being Ulva fasciata, Enteromorpha sp., Caloglossa leprieurii.

Hydrozoa: Obelia sp., Clytia sp. and Pennaria sp., were found to occur at these two stations. Among these three species Pennaria sp. was the least dominant.

Anthozoa (Coral): Astrangia cavatus a scleractinian coral was found on some of the panels. The occurrence of the coral of this genus is a

new record for Indian waters. Similarly occurrence of any coral from the Goa waters was recorded for the first time during this study (Anil and Wagh, 1984). It was found at both the stations, though it was more dominant at harbour station. It was mainly found on the panels initialized during pre monsoon season. However, the panels initialized during June and which were exposed for seasonal and two seasonal periods also had the settlement of this species.

Bryozoa: Electra sp., Alderina arabiensis, Scrupocellaria sp., Conopeum reticulum, Flustra sp., Bugula flabellata, Bugula neritina were the different species of bryozoans that were encountered with during the course of this study. Electra sp. and Alderina arabiensis occurred during all three seasons of the year. Scrupocellaria sp., Conopeum reticulum, Flustra sp., Bugula flabellata, Bugula neritina were not found to occur during the monsoon season. Flustra sp., was observed on the panels exposed only during pre monsoon season at the harbour station and it was not found at the ship yard station.

Polychaeta: The errant forms consisted of Nereis (neanthes) mossambica sp., Nereis sp. and Leptonereis sp., belonging to the family Nereidae. Serpula vermicularis (L) and Spirobranchus giganteus (Pallas) belonging to the family Serpulidae were the tube dwelling forms that were found on the panels. Spirobranchus giganteus was not found during the monsoon season.

Cirripedia: Chthamalus sp., Balanus amphitrite, Balanus tintinabulum, Balanus smaragdus were the four species of sessile barnacles that were found in the fouling community. Chthamalus sp. settled only at sub surface depth. Balanus amphitrite was the dominant species and was the only form that was present during the monsoon season.

Bivalves: Anomia acheus, Modiolous sp., Crassostrea cucullata,

Crassostrea gryphoides, Mytilus viridis, Arca sp. were the bivalves that occurred in the fouling community during the course of this observation. Anomia acheus and Crassostrea cucullata were the forms that occurred most of the time, this was followed by Crassostrea gryphoides. Modiolous sp., Arca sp. and Mytilus viridis occurred rarely and their numbers were negligible.

Ascidians: Diplosoma maddisaldi, Botrylloides magnicoecum, Botrylloides sp., Polyandrocarpa sp., Lissoclinum sp., and Styela bicolor were the the ascidians that occurred in the bio fouling assemblage at harbour station where as at ship yard station all other forms except Lissoclinum sp. were found on the panels. During the post monsoon season only Styela bicolor was present.

In addition to the above forms, poriferans, anthozoans (sea anemone), platyhelminthes, picnogonids (Endeia sp.), decapods (Elasmus cristatus, Medeus granulatus), amphipods, ophiroids were also found to occur in the fouling community. The variations in the abundance of different major macrofouling components is illustrated in figures 7, 8, 9 & 10.

DISCUSSION

Hydrozoans, bryozoans, polychaetes, cirripeds and bivalves often showed high primary settling potentialities. Later development of the community however depended more on the success or failure of the dominant groups. The same observations were made by Harms and Anger (1983).

Hydrozoans were present through out the year, indicating that they could withstand the fluctuations in the environmental parameters. Meenakumari and Nair (1984) also found continuous settlement of hydrozoans at Cochin harbour, which also experiences the effect of

southwest monsoon and the salinity falls down to near fresh water conditions. Among the polychaetes Serpula vermicularis occurred through out the year. Spirobranchus giganteus was not found on panels exposed for monsoon period. However, they were found on some of the panels exposed for February - September period. This indicates that these forms could bear the stress of monsoon conditions. Menon et.al.(1977) had observed that at Mangalore the polychaetes in fouling community were truly marine, hence did not settle during monsoon season but no mention was made of the species composition.

Bryozoans which indicated a high primary settling potential were often found over grown by other groups. Alderina arabiensis and Electra sp., were the two species of bryozoans that were found through out the year. It was observed that Electra sp. was dominant on monthly panels at the ship yard station during the monsoon season, where as at the harbour it was Alderina arabiensis. The cumulative panels however indicated the dominance of Electra sp.. Menon and Nair (1971) state that Electra crustulenta, a typical brackish water form can occur in marine localities. Rao and Ganapathi (1978) found Electra bengalensis to flourish during low saline periods at Vishakapatnam. This eury haline nature of the genus, Electra justifies its presence through out the year at the Zuari estuary. Alderina arabiensis which has been classified as a typical marine form (Menon and Nair, 1971) was also found on the monthly panels during monsoon season and October and November months during which salinity conditions were not totally marine. The panels exposed for two months duration during this period however had only Electra sp. colonising them indicating that the Alderina arabiensis was short lived.

Barnacle settlement during pre monsoon season occurred at all

depths. The settlement of Balanus amphitrite was also found to occur during the months of June, July and August. During these months the salinity was as low as 2.22 and 9.10 ‰ at ship yard station and harbour stations respectively. It was also observed that salinity was comparatively lower at the surface of the water column. The settlement of barnacle was intensive up to three meters during this period (FIG.11 & 12). The above observation is of interest in light of the observation made by other workers along the Indian coast. Karande (1965) noticed lack of breeding in barnacles during July to September period at Bombay harbour and Nair (1965) noticed steep fall in the settlement of barnacles during monsoon at Cochin harbour. The same was found true for the estuarine station at Mangalore by Menon et.al.(1977). He also observed that the barnacles settled during monsoon at the harbour station where the salinity conditions were marine. At all the above said places the lack of settlement during monsoon was attributed to low saline conditions. But in the present investigations it was found that low salinity as such did not have any direct impact on the settlement of barnacles. However it might be relevant to assume that the recruitment took place from the larval stock of adjoining coastal areas where conditions were marine.

The settlement of bivalves A. scheus, C. cucullata and C. gryphoides was more predominant at ship yard than at harbour station (FIG. 11 & 12). It was also noticed that the barnacle settlement at ship yard station was considerably lesser than harbour. Thus the possible reason for the dominance of oyster and false oyster at ship yard could be due to less competition from barnacles and vice versa for the harbour station. Menon et. al.(1977) observed settlement of oysters C. cucullata and C. madrasensis through out the year at Mangalore waters

and also noticed that the peak settlement of oysters took place during the decreased settlement of barnacles. During this study it was observed that these forms were found through out the year with the dominance of A. acheus during pre monsoon and post monsoon season, where as C. cucullata was dominant during the monsoon season. C. gryphoides was found to occur as stray forms but grew up to considerable size to make substantial contribution towards biomass build up.

It can be observed that biomass build up at the harbour is generally higher than that at the ship yard station. This can be explained by the abundance of barnacles at the harbour station. Oysters and false oysters which dominated the panels exposed at the ship yard were not found to settle in substantial quantity so as to over crowd the panels in a short duration. The cumulative panels exposed during each season indicated that the biomass build up tended to increase with the period of exposure though not always proportional to monthly biomass values. This can be due to the mortality among the forms on the cumulative panels and the higher primary settling potentialities on the monthly panels for different groups of organisms. The average of biomass build up on the two season duration panels indicates that the panels which were initialized in the month of February had considerably less bio mass than the seasonal panels. Sloughing off of the settlement was noticed at the onset of monsoon. The recruitment of barnacles, the dominant fouling group during monsoon season was restricted to upper half of the water column in general. Both the reasons coupled together could have brought about the decrease in biomass build up on the two seasonal panels. If not for the settlement of B. amphitrite in high quantity at harbour station the biomass of the two seasonal panels

would have been much lesser than the pre monsoon seasonal biomass. At ship yard Oysters and False oysters were the most dominant forms. Their intensity of settlement during any season did not vary much and their quantity was low. The panels exposed for a duration of eight months, beginning in June did not indicate much deviation from the average seasonal biomass values of monsoon or post monsoon season at harbour. Barnacles and oysters that settled during monsoon did not slough off at the beginning of post monsoon, thus allowing only an ecological succession to take place in the fouling community. At ship yard the biomass build up on the two seasonal panels was considerably higher. The substantially higher bio mass noticed for this period was due to the dominance of the oyster C. gryphoides (3-4,4-5 Cm size group). C. gryphoides that settled on seasonal panels of post monsoon belonged to 3-4 Cm size group. This species at these size range adds substantially to bio mass build up because of its thick shells where as C. cucullata and A. acheus have thinner shells. The two seasonal panels initiated during the month of October indicated a higher biomass when compared to seasonal biomass values. It was observed that the salinity conditions from the second fortnight of November was marine and this condition was seen through out the pre monsoon season and the fluctuations in the other parameters were negligible. Thus it can be said that there was no environmental stress on the settlement. Hence, under the stable environmental conditions fouling community development depended mainly on the success or failure of recruitment of the dominant groups.

It was observed earlier by Depalma (1976) at the admiralty inlet of Washington that the test panels exposed at Indian island for three years looked much alike to those panels exposed for one year. Relini

(1984) observed that there was variation in fouling weights in relation to the length of exposure and seasonal period of exposure at the Tyrrhenian power station (Italy). From all the above observations it can be said that while estimating the biofouling production of a given environment, care should be taken to analyse the effects of different periods before drawing up a conclusion. If the environment under consideration is governed by marked seasonal fluctuations like the one at present the estimated values may be highly erroneous if time series analysis is not adhered to.

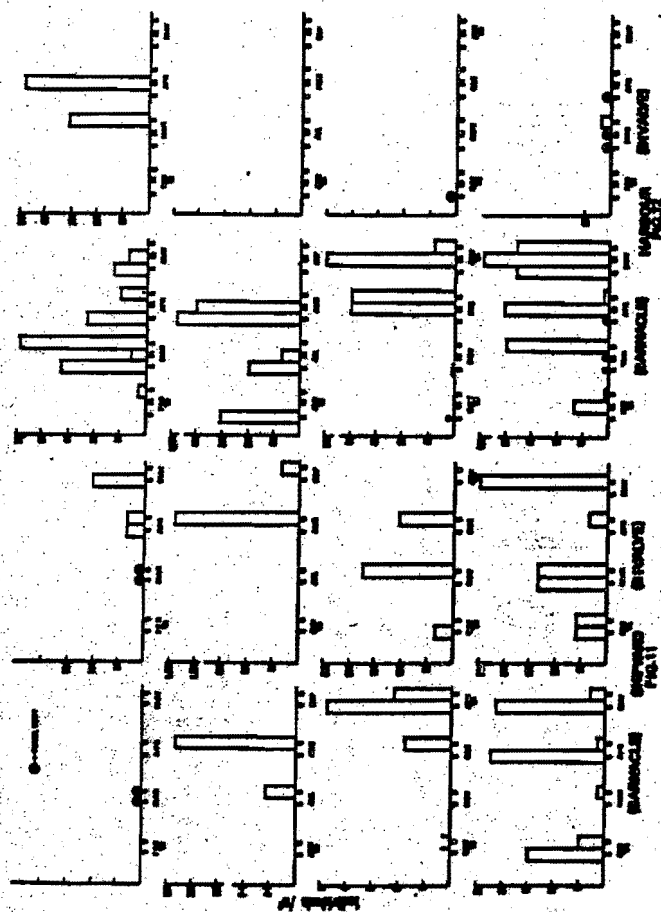
ACKNOWLEDGMENTS:

Authors are indebted to the facilities provided by the National Institute Of Oceanography, India . We also wish to thank the energetic colleagues of the MCMRD.

REFERENCES:

- Anil, A.C.; 1986. Studies on marine biofouling in the Zuari estuary (Goa) west coast of India. Ph.D. Thesis, National Institute of Oceanography, Goa, India.
- Anil, A.C. & Wagh, A.B.; 1984. New record of scleractinian coral, Astrangia cavatus from Indian waters. Cur. Sci. 53 (11) pp 585-86.
- Barnes, H.; 1972. Fundamental aspects of the problems of Antifouling. Proc. Third Int. Cong. Mar. Corr. & Fouling. pp. 640-48.
- Depalma, J.R.; 1976. Final report on marine biofouling studies at admiralty inlet, Washington. Naval Oceanographic Office reference publication 12. Department of the Navy, Washington D.C. 20373.
- Harms, J. & Anger, K.; 1983 Seasonal annual and spatial variation in the development of hard bottom communities. Helgolander Meeresuntersuchungen. Helgolander Meeresunters. 36 : 137-150.

- Karande, A.A.; 1965. On cirriped crustaceans (Barnacles) an important fouling group in Bombay waters. Proc. Symp. Crustacea, Part IV, 1245-52.
- Meenakumari, B. & Nair, N.B.; 1984. Ecology of fouling in Cochin harbour (India). Proc. sixth Int. Cong. On Mar. Corr. & Fouling, Athens, Greece. pp 159-171.
- Menon, N.R. & Nair, N.B.; 1971. Ecology of fouling bryozoans in Cochin waters. Mar. Biol., 8: 280-307.
- Menon, N.R., Katti, R.J. & Shetty, H.P.C.; 1977. Biology of marine fouling in Mangalore waters. Mar. Biol. 41:127-140.
- Nair, N.B.; 1965 Seasonal settlement of fouling and boring crustaceans at Cochin harbour. Proc. Symp. Crustacea, Mar. Biol. Ass. India. IV : 1254-68.
- Rao, K.S. & Ganapathi, P.N.; 1978. Ecology of fouling bryozoans at Vishakapatnam harbour. Proc. Ind. Acad. Sci. 87 B: 63-75.
- Relini cullo; 1984. Three years investigation on macrofouling of Tyrrhenian Power station. Proc. Sixth Int. Cong. Mar. Corr. & Fouling. (Marine Biology) Athens, Greece. pp. 195-210.
- Qasim, S.Z. & R. Sengupta ; 1981. Environmental Characteristics of the Mandovi Zuari estuarine system (Goa). Est. Coast. Shelf Sci., 13:557-72.



Monthly variation in the settlement of Barmecoles and Bivalves.
(Barmecole No. 2 site)

FOULING COMMUNITIES IN MAR PICCOLO IN TARANTO (IONIAN SEA - SOUTHERN ITALY): VEGETABLE POPULATIONS IN MESOLITTORAL LEVEL AND INFRA-LITTORAL FRINGE.

CICCHETTI E., CORRADI M., FURNARI G., TURSÌ A., CACIOPOLIA O.
 * Istituto Sperimentale Talassografico C.N.R. - v. Roma, 3 -
 74100 Taranto - ITALY
 ** Istituto di Orto Botanico dell'Università - v. Longo, 19 -
 95125 Catania - ITALY
 *** Istituto di Zoologia ed Anatomia Comparata dell'Università -
 v. Amendola, 165/A - 70126 Bari - ITALY

ABSTRACT

A study of fouling communities phytocenoses has been carried out in the mesolittoral level and infralittoral fringe of the Mar Piccolo in Taranto (Ionian Sea-Southern Italy), a basin showing harbour typical characteristics. Eighteen Rhodophyceae, 1 Phaeophyceae and 16 Chlorophyceae were found. In the mesolittoral level there is a degraded faunal association of Enteromorpha compressa association; in the infralittoral fringe the Pterocladia-Ulvetum association is well represented. A comparison with the vegetation settled upon natural substrata has been made.

INTRODUCTION

The study of vegetable populations typology, their vitality and alterations is particularly interesting in the environments subject to a large scale of residential development such as Mar Piccolo (Ionian Sea - Southern Italy).

Previous works (TURSÌ *et al.*, 1979; MATARESE *et al.*, 1980), dealing with the fouling communities of such a basin, mainly analysed their animal component.

Concerning the study of such communities in this basin, the present

paper deals with mesolittoral level and infralittoral fringe.

MATERIALS AND METHODS

In the area studied (Fig. 1) seventeen sampling stations (10 in the Western Inlet and 7 in the Eastern Inlet) were chosen, located upon artificial substrata (piers, quays, bridges and wharfs pillars), made by calcarenite in the stations nos. 6, 7, 11, 21 and by concrete in the other ones. Such substrata were deepened twenty years ago at least.

The vegetation which was settled upon natural substrata (mostly pebbles) in the same levels of the same basin was also examined, in order to detect probable differences in the specific composition and typology of vegetable associations compared to those upon artificial substrata.

For this purpose other stations located upon natural substrata were chosen; they were only four (nos. 17, 20, 22, 23 in the Eastern Inlet), because they only had an homogeneous vegetation to carry out a phytosociological sampling. The results of these samples are shown in the tables 2a and 2b, but they were not taken into account for statistical elaboration.

This study was carried out, during the months of June and September 1987, using the phytosociological method. The samples were taken from squares of 400 cm², each square being at a different station. The dimensions of each square are equal to the minimum area statistically significant in the Mediterranean.

The material collected was preserved in sea water and formalin (2.5%) for the successive microscopical examination.

The samples of the species collected are kept in the "Istituto Sperimentale Talassografico C.N.R." in Taranto.

1 - Vegetational-floristic considerations

Tables 2a and 2b show a clear dominance of Ulvas, either for the number of species or for their covering values in both collecting periods.

Alsidium cartilagineum C. Agardh

[illegible]

It is known Ulvaes predominate in polluted environments (GIACONE et al., 1976) and in low salinity waters (GIACONE et al., 1975). Both conditions occur in Mar Piccolo, owing to the presence of sewer outlets and several submarine fresh water springs (locally called "cittrini"). The former factor determines a remarkable enrichment with

TABLE 2.—New sample table. Numbers indicate covering percentage values of each species; “—” covering values less than 1%. In the second column the physiological symptoms of each species is shown. Physiological signs abbreviations: “+”=acidimetrically, “++”=strongly acidimetrically, “+++”=strongly acidimetrically, “-”=alkalimetrically, “-+”=borderline-alkaline, “-++”=borderline-alkaline, “-+++”=borderline-alkaline species.

[illegible]

In particular it was noticed that Ulva rigida C. Agardh, which was predominant in June, was substituted in September by Ulva curvata (Kützting) De Toni and by Ulva scandinavica Bolidg. The replacement

Tah.2b - September sample table. Numbers indicate covering percentage values of each species; "+" covering value lower than 1%. In the second column the physiological symptoms of each species is shown. Physiological symptoms abbreviations: "A" = Arthropod signals, "C" = Cystocystic, "M" = Myelomatous, "P" = Pteridic, "V" = Vitelline, "W" = Wolffian signals.

[illegible]

prolifera (Mueller) J. Agardh subs. *prolifera* in September.

In the infralittoral fringe the Pterocladio-Ulvetum MOLINIER, 1958 association was well represented; it did not appear according to its typical aspects, owing to the strong influence of edaphic factor, represented by the superficial discontinuity as well as by the very sloping substrate. The same thing was observed for the Enteromorphetum compressa association.

It is interesting to point out that the above described vegetation was similar to that found on natural substrata (Tables 2a and 2b; stations nos. 17, 20, 22, 23). This last showed the same specific composition compared to the former one either according to the phytosociological sampling or by the floristic one. Only Stylonema alsidii (Zanardini) Drew and Polysiphonia variegata (C. Agardh) Zanardini (station n. 22), Cladophora sp. (stations 17 and 20), Bryopsis corymbosa J. Agardh

(found during a floristic sample) resulted exclusively settled on natural substrata.

2 - Statistical elaboration

The total covering in percentage (TC%), the number of species as well as each species covering (in percentage too) and the ratio R/P = number of Rhodophyceae/number of Phaeophyceae have been calculated for each sample.

The diversity index has been calculated according to the Shannon formula, modified by BOUDOURESQUE (1970) as follows: $DI = - \sum_{i=1}^n R_i/R_t \lg_e R_i/R_t$ where SC = covering for each species; TC = total covering for the species in the sample.

It has been calculated the similarity degree (Sorensen index) between June and September samples and between the stations located upon natural substrata and those on artificial ones for each month.

Variance analysis was carried out for the total covering values, the number of species values and the diversity index ones for each sample in order to find out whether they varied by months and/or by the specific characteristics of the two inlets.

a) Total covering

Fig.3 shows that the total covering values were generally higher in June than in September. Also the mean values (Tab.3) were higher in June (65.3%) than in September (42.9%). In particular, for station n.9, near a sewer outlet, the total covering value found in September was equal to 20%, whereas in June the same was equal to 100%.

b) Number of species

In Fig.4 it is possible to observe there is no significant difference in the number of species for each sample in the two sampling months; besides, as Table 3 shows, the mean number of species found in the samples was rather low in both seasons (4.9 in June and 3.7 in September).

Tab.3 - Mean values of total covering (in percentage: TC%), of species number (n.S), of diversity index (DI) and of Rhodophyta/Phaeophyta ratio (R/P) calculated for each sample in June and in September. The values in the squares show the percentage incidence of samples without Phaeophyceae for which it was no possible to calculate the R/P value.

	TC%	n.S	DI	R/P	
June	65.3	4.9	1.3	3.5	88.2%
September	42.9	3.7	0.7	1	94.1%

c) Diversity index

The trend of the diversity index values for each samples (Fig.5) is similar to that of the species number. It is possible to notice that in September six stations showed the value equal to 0. It is noteworthy that either the values of each sample or the mean values were rather low in both months (respectively equal to 1.3 in June and 0.7 in September). The diversity index values, calculated for the stations located upon natural substrata, resulted rather low too (station n.17: D.I.=0.7 in June and 0.9 in September; station n.20: D.I.=0.9 in June and 0.9 in September; station n.22: D.I.=0.9 in June and 1.5 in September; station n.23: D.I.=0.9 in June and 1.6 in September).

It is known that in lagoon environments such index values are lower than those found in balanced areas (the diversity index value quoted by BELSHER (1977) in Mediterranean balanced areas is 3.7). Anyway the values found in Mar Piccolo were remarkably low. This indicates an alteration of its environment. Besides the lower summer value confirms an ecosystem unstable situation.

d) R/P ratio

As shown in Table 3, in June there was the 88.2% of samples without

Phaeophyceae; so the R/P ratio has not been calculated. Such a percentage was still higher in September (94.1%). Therefore the mean R/P ratio values (3.5 in June and 1 in September) are unsuitable to evaluate the environmental conditions. On the contrary, the high percentage of samples without Phaeophyceae is important; in fact this taxon disappears at first in polluted environments.

e) Variance analysis

Table 4 shows that the values for total covering were influenced, but these varied only by seasons.

The number of species values and the diversity index ones were not influenced either by seasons or by the typical characteristics of the two inlets.

Tab.4 - Variance analysis carried out for the total covering values of each sample between the sampling months and the two Inlets.

Variation source	Dev(TC%)	DF	Var(TC%)	F
Between months	2471.49065	1	2471.49065	5.15558405*
Between Inlets	267.658218	1	267.658218	0.558340951
Interaction	1827.37293	1	1827.37293	3.81194026
Error	14381.4394	30	479.381313	
Total	108208.332	33		

f) Similarity analysis

This analysis showed that the Western Inlet stations were not homogeneous (Tables 5 and 6). This is probably due to the larger scale of residential developments along the coast of this basin as compared to that of the Eastern Basin; such developments cause variations of ecological factors along the coast, which influence the specific composition of the algal mantle.

The stations of the Eastern Inlet had virtually similar results for the specific composition. This leads to the conclusion that in this basin the environmental conditions were virtually homogeneous, even if the lower Sorensen index values in September suggest that the seasonal

factor caused some variations in the aggregation of the species.

Tab.5 - Similarity matrix among June samples, including those carried out on natural substrata:♦.

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26
26	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
25	22	0	20	23	20	13	16	0	26	61	16	25	0	22	20	30	30	0	40	100						
24	22	0	26	33	40	40	0	0	40	77	33	50	22	20	75	50	0	100								
23	44	0	0	16	20	13	0	33	13	0	19	25	44	22	20	0	0	100								
22	28	0	40	40	25	13	22	0	15	36	20	33	0	28	40	64	100									
21	28	0	40	40	25	13	22	0	15	36	20	33	0	28	40	64	100									
20	0	0	0	0	22	0	10	0	0	20	0	0	0	33	33	100										
19	25	0	33	16	22	14	0	0	14	10	10	10	20	30	100											
18	25	0	0	0	44	20	0	40	14	16	10	37	100													
17	37	0	40	20	75	15	0	30	30	30	40	100														
16	30	0	44	14	33	47	15	0	47	24	100															
15	10	20	20	20	40	33	14	0	33	100																
14	20	0	14	33	24	30	0	0	100																	
13	40	0	0	0	33	0	0	100																		
12	0	0	25	30	10	12	100																			
11	0	0	10	11	24	100																				
10	44	0	20	10	100																					
9	10	0	22	100																						
8	33	0	100																							
7	0	100																								
6	100																									

The similarity analysis also underlined that stations upon artificial substrata near those upon natural ones showed very high Sorensen index values. These were often higher than those calculated between stations both located upon artificial substrata (Tables 5 and 6).

The previous considerations lead to the conclusion that the phytoce-
noses found in Mar Piccolo are degraded and scarcely structured. This is probably due, rather than to the edaphic factors, to the ecosystem balance alteration. This is underlined by the low values of the above mentioned indexes calculated for evaluating the basin environmental situation (CORMACI et al., 1985). Besides the lower summer values suggest a worsening of the situation in this season, which caused a fur-

ther degradation and impoverishment of the phytocenoses themselves. In fact in September the species belonging to the order of Acrochaetietales decreased while the Pterocladio-Ulvetum ones, which are more resistant, increased (Fig. 6). This worsening was probably due to the high temperatures in the surface waters (26°C in August) and to the reduction of wave motion, which increased the damages caused by residential pollution. Besides, this last favoured the development of filter-feeders (Mussels, Serpulids, Ascidians) which reached very high values in the biomass in the summer (TURI et al., 1979; MATARESE et al., 1980); so they took space away from vegetation. This explains the algal covering values decrease found in September.

Tab.6 - Similarity matrix among September samples, including those carried out on natural substrata: 0.

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26
26	0	0	0	0	0	20	40	0	0	0	22	0	20	22	10	0	50	20	20	44	0	100				
25	0	0	0	0	0	0	0	0	0	25	100	0	33	25	50	0	0	0	0	0	0	100				
24	20	0	0	0	10	60	0	44	0	20	0	25	40	33	25	41	57	22	100							
23	25	0	0	0	50	34	0	40	0	35	0	22	36	15	22	42	40	100								
22	24	0	0	0	20	37	0	25	0	14	0	14	42	37	10	50	100									
21	20	0	0	0	14	46	0	32	14	30	0	10	44	25	10	100										
20	0	0	0	0	0	25	0	20	0	25	50	0	50	40	100											
19	0	0	0	0	20	30	0	10	0	16	25	0	50	100												
18	0	0	0	0	20	30	0	22	0	40	33	25	100													
17	0	50	0	0	24	30	25	20	22	25	0	100														
16	0	0	0	0	0	0	0	0	0	33	100															
15	0	0	0	0	24	20	20	0	26	100																
14	0	26	0	0	14	10	30	20	100																	
13	23	40	0	0	20	44	22	100																		
12	0	23	0	0	18	20	100																			
11	0	23	0	0	54	100																				
10	0	20	0	0	100																					
9	0	0	100	100																						
8	0	0	100																							
7	0	100																								
6	100																									

Such a diminution was also due to the characteristic behaviour of some species of Ulvales, such as Ulva rigida and Enteromorpha intestinalis.

In fact in the inner areas of Mar Piccolo, which are still and have a scarce water exchange, these species left the substratum and floated on the surface, especially at the end of summer and in autumn.

CONCLUSIONS

The phytocenoses structure in Mar Piccolo in Taranto shows that this basin has lagoon peculiarities. In particular it shows many similarities with the Venice lagoon (RIZZI-LONGO and GIACCONE, 1974).

Besides the evaluation of Sorensen index values leads to the conclusion that the similarity among stations is not due to the substratum kind (natural substratum or artificial one). Probably it depends on environmental factors (salinity, eutrophication), which cause a clear typological convergence between the phytocenoses settled upon natural substrata and those found on natural ones. Anyway it is necessary to take into account that the artificial substrata considered were deepened almost twenty years ago. So it appears that the substratum kind does not influence the colonization phenomenon from species and the successive algal specific composition of phytocenoses, because of a long immersion period.

ACKNOWLEDGEMENTS

We are very grateful to Professor G. Giaccone (University of Catania, Italy) for his contribution to the planning of this survey. We would also like to thank Mr. P. Pacifico and Mrs. W. De Filippis for their help in the sampling phases and Ms. M. Filippi for the revision of the English text.

REFERENCES

- BELSHER T.-1977-Analyse des repercussions de pollutions urbaines sur les macrophytobenthos de Méditerranée (Marseille, Port-Vendres, Port-Cros). Thèse Doct. Univ. Marseille Luminy:1-287.
- BOUDOURESQUE Ch.F.-1970-Recherches de bionomie analytique, structurale et expérimentale sur les peuplements benthiques sciaphiles de Méditerranée occidentale (fraction algale). Thèse Doct. Univ. Marseille Luminy:1-624.
- CORMACI M., FURNARI G., GIACCONE G., COLONNA P., MANNINO A.M.-1985-Metodo sinecologico per la valutazione degli apporti inquinanti nella Rada di Augusta (Siracusa). Boll. Acc. Gioenia Sci. Nat., 18:829-850.
- GIACCONE G., RIZZI-LONGO L., PRINCI M.-1975-Effets de eaux polluées sur cultures d'algues marines benthiques: méthodes et résultats préliminaires. Rapp. Comm. int. Mer Médit., 23, 2:81-82.
- GIACCONE G., PRINCI M., RIZZI-LONGO L.-1976-Risposte morfologiche e fisiologiche di alghe marine in coltura all'inquinamento di liquami urbani e industriali. Ingegneria ambientale, 6:572-582.
- MATARRESE A., TURSI A., SCALERA-LIACI L., MONTANARO C., CECERE E.-1980-Variazioni di biomassa nell'ascidiofauna presente sui substrati duri del Mar Piccolo di Taranto. Oebalia, VI:63-79.
- RIZZI-LONGO L., GIACCONE G.-1974-Le Ulvales e la vegetazione nitrofila del Mediterraneo. Quad. Lab. Tecnol. Pesca, 2°, 1:1-62.
- TURSI A., MATARRESE A., SCISCIOLI M., VACCARELLA R., CHIEPPA M.-1979-Variazioni di biomassa nel Mar Piccolo di Taranto e loro rapporto con i banchi naturali di mitili. Oebalia:49-70.
- TURSI A., MATARRESE A., SCISCIOLI M., VACCARELLA R., CHIEPPA M.-1982-Biomasse bentoniche nel Mar Piccolo di Taranto e loro rapporto con i banchi naturali di Mitili. Naturalists Sicil., IV, VI, 2:263-268.

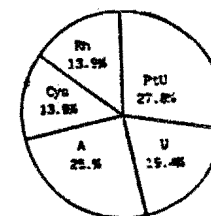
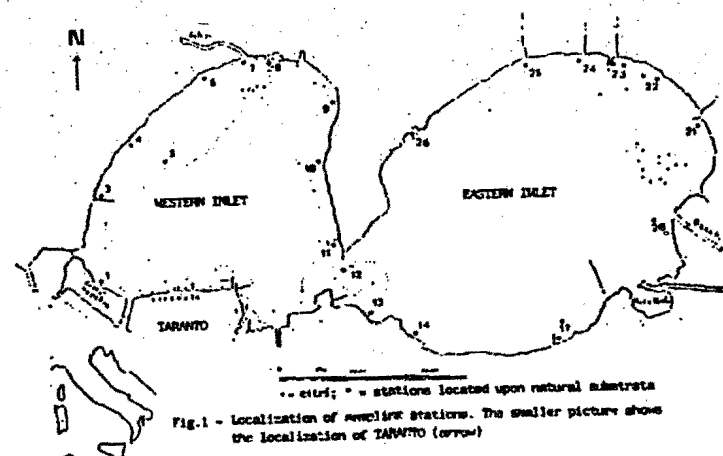


Fig. 2 - Vegetation circular diagram concerning percentage values of phytosociological syntaxa. For phytosociological syntaxa abbreviation see Tab. 2a.

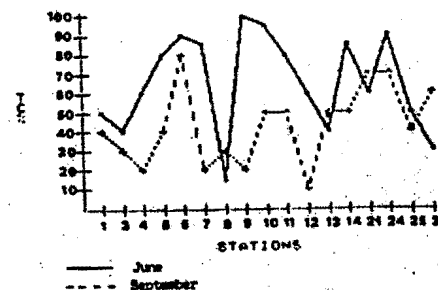


Fig. 3 - Vegetation total covering (in percentage) in the seventeen sampling stations and in both months.

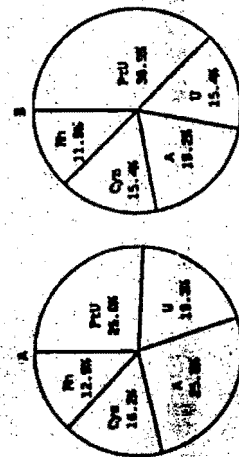
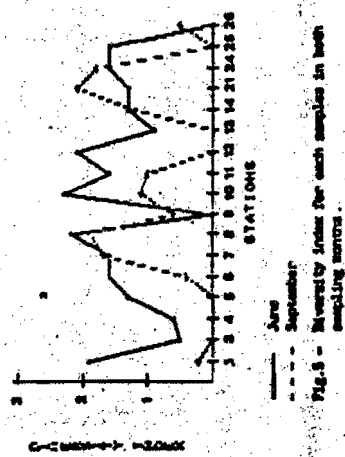
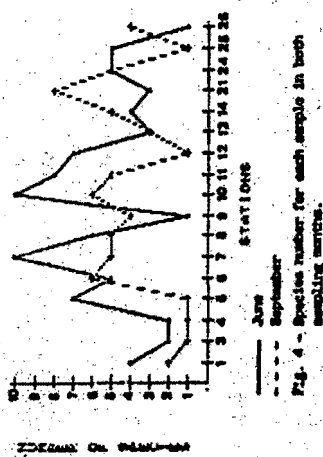


Fig. 6 - Vegetation circular diagram of June (A) and September (S). For the physiological system abbreviations see Tab. 2.

A. CHEMOSENSORY APPROACH TO THE INVESTIGATION OF THE ADHESION OF FOULING DIATOMS TO SURFACES

B. Cooksey and K.E. Cooksey
Department of Microbiology
Montana State University Bozeman, Montana USA 59717

ABSTRACT

Experiments are described that support the utility of a chemosensory model in biofouling research. The results are used to support the involvement of transmembrane signalling by an extracellular chemical signal in the secretion of adhesive by the fouling diatom *Amphora coffeaeformis*.

INTRODUCTION

Diatoms are found commonly on all illuminated surfaces in the sea, especially antifoulant coatings (1). They are implicated in detoxification of antifoulant coatings for other organisms and in pitting corrosion of ferrous metals (2). Unlike bacteria, diatoms are not inherently sticky. In order to adhere to a surface, diatoms must produce and secrete an adhesive (3,4). The production of such a substance by cells not on a surface would be therefore energetically wasteful since these processes consume metabolic energy. They are also known to be calcium dependent (5,6). Because of this, it is reasonable to believe that the process of diatom adhesion is under metabolic regulatory control, which further implies that adhesion must be initiated by an extracellular signal. The impetus for our investigation concerns the possibility that the fouling diatom cells' reception and transduction of

this signal, leading to adhesion of the organism, can be disrupted by a new generation of antifouling agents.

Our approach to the study of the problem has been to make two assumptions. The first of these is to consider that the signal is likely to be chemical in nature. There is ample precedent for this in the marine environment (e.g. 7). The second concerns the diatom cell per se. Diatoms move by the secretion of a trail substance or macromolecular polymer (3). Diatoms are therefore incapable of movement unless they are first adhered to a surface. Our investigation of diatom taxis in response to chemical signals is therefore analogous to a situation where cellular adhesion is measured as a function of some extracellular chemical signal.

The organisms used in this study are amongst those found most commonly on toxic (1,4) and non-toxic (8) surfaces in the sea.

METHODS

Organisms and Their Growth

Amphora coffeaeformis was isolated from marine sediments as described previously (9). *Amphora* sp. was isolated from the biofouled surface of a log floating in a marine lagoon. Both organisms were grown in the ASP-2 medium of Provasoli et al. (9) as modified by Cooksey and Chansang (10) to contain 2.5 mM Ca. Cell concentrations were obtained using a hemocytometer.

Measurements of Cellular Motility and Taxis

Diatom cell motility was measured in a diffusion chamber designed originally by Zigmond (11) to study chemotaxis in polymorphonuclear-leukocytes. The apparatus is represented in Fig. 1. Diatoms were attached to the glass microscope slide by the method described by Cooksey (6). All cells except those occupying the central millimeter of the slide were removed with a tissue. The band of attached diatoms remaining was just less in width than the bridge of the diffusion chamber. The chamber was assembled as shown in Fig. 1 and the two reservoirs filled (100 μ l) with test or control solutions. The diatoms were observed using a video-equipped microscope at a final magnification of 330x. The movement of the organisms was videotaped for the duration of the experiment. The recording system contained a time-date generator that provided a temporal signal on the television screen. Not only did this provide an event-marker, but also allowed speed of motility of cells to be calculated. The percentage of motile cells and the speed of the cells was measured directly on the television screen. The initial cell concentration used ($4-6 \times 10^4$ /ml) was such that each microscope field contained 60-80 cells when viewed at 330x. Where chemical gradients were present in the Zigmond Chamber the direction of movement of cells was recorded, as well as their number. To do this, cells moving at less than 45° to the gradient were enumerated. Cells moving up the concentration gradient were regarded as positively chemotactic and cells moving down, negatively chemotactic. Results were calculated with respect to the

normal approximation of a binomial distribution with $P < 0.05$ and compared to a theoretical distribution of 50% positive orientation.

RESULTS

Motility Sustained by Sugars

The results in Table 1 and Figure 2 show that D-glucose is capable of maintaining the motility of cells in a species of fouling diatom in seawater medium containing 0.25 mM Ca. In the absence of D-glucose, the percentage of motile cells decreased rapidly. In the presence of the same medium, without glucose but containing 5 mM Ca, motility of cells was maintained for several hours. It is interesting to note that the effect of D-glucose was enhanced when the calcium concentration was increased to 0.625 mM -- an increase in concentration that of itself had no effect on the number of motile cells or their speed. Whereas cells in glucose-containing medium moved many cell lengths in the course of a minute, those in its absence moved backwards and forwards (Shunting), rarely with a net displacement of more than one cell length. Results with the second species of *Amphora* were similar to those obtained with *A. coffeaeformis*.

Table 1 indicates that an unmetabolized analogue of glucose, 3-O-methyl D-glucose, also supports these effects.

Reaction of Amphora to Extracts of Soft Corals

Extracts of soft corals had profound effects on the motility and taxes of *Amphora* (Table 2). Both coral extracts caused either negative taxis or cessation of movement, depending on the concentration used. In

some cases, diatoms attached to the cover glass became detached. Again, results were similar with a further species of *Amphora*.

DISCUSSION

In previous work we have described the structural requirements for chemotaxis in these same two species of *Amphora* (12). In general the most important characteristics for positive taxis were those shown by the 1 and 2 positions of the glucose molecule. Where the 2-hydroxyl was in the epimeric form (D-mannose), negative chemotaxis was demonstrated. Where there was no hydroxyl at the 2-position (2-deoxy D-glucose), no taxis was seen, i.e., random motility was seen. Substituents at the 3 (3-O-methyl D-glucose), 4 (D-maltose) or 6 (D-glucoheptose) positions gave results similar to D-glucose. It is unlikely that free sugars, especially ones similar to glucose, abound on surfaces in the sea. We propose therefore that elements of the so-called conditioning-film are the active materials. The fact that maltose is active as a chemo-attractant suggests that the chain-length of the sensed molecules is not a very important determinant, so that a side-chain of a glycoprotein-like material (13) could act as chemical signal specifying the presence of an appropriate surface for colonization by a fouling organism. In any event, the recognition process must involve a receptor of considerable specificity. Similar ideas have been expressed by the Horses and co-workers for the settlement of abalone larvae (e.g. 7).

We have formulated the ideas mentioned above into a model for sensing, recognition and secretion of adhesive polymer by *Amphora*. Some evidence for the model is presented here. Many of the other ideas are

taken from the calcium-controlled receptor-regulated secretion literature (14,15).

Adhesive material in diatoms is probably synthesized in the endoplasmic reticulum and packed into vesicles in the dictyosome of the Golgi apparatus (4). The vesicles then may be transported to the area adjacent to the raphe of the cell by a process which is unknown at present, but since antimicrotubule drugs appear to inhibit the process (16), microtubular structures may be implicated. The next step is the fusion of the vesicles with the plasma membrane and the release of their contents into the extracellular space, allowing the adhesive to react with the substratum. The release of the adhesive can be regarded as a classical secretion process. In some other cells this process is thought to be linked to the interaction of a membrane-bound receptor and an external signalling molecule or agonist (15). In the case of such cells, receptor/agonist binding causes the liberation of inositol triphosphate (IP_3) from a membrane bound phospholipid, phosphoinositide bisphosphate. The IP_3 binds to a further receptor in the endoplasmic reticulum and releases an internal Ca-pool close to the plasma membrane. The release of this internal Ca-pool allows the Ca-channel to be opened and a Ca-influx takes place. This in turn allows Ca-dependent processes, such as the secretion of diatom adhesive (5,6), to occur. This model is represented in Figure 3. If we accept this model, we can predict that diatom cells treated with D-glucose in the presence of an external Ca concentration normally insufficient for adhesion and thus motility (i.e. 0.25 mM) should show transient motility. Figure 2 and Table 1

demonstrate that this is so. What is more, the phenomenon was enhanced at a higher Ca concentration (0.625 mM). The glucose analogue 3-O-methyl D-glucose, although taken up by *A. coffeaeformis* (12), is not metabolized, implying that the effect of glucose in sustaining the motility and increasing the speed of movement of the cells was not to stimulate respiratory energy generation.

The fact that aqueous extracts of gorgonian corals, which are naturally fouling-free in nature, cause negative chemotaxis at low concentration and detachment of already adhered cells at higher concentration, supports our chemosensory approach to the investigation of fouling. The hypothesis allows new classes of antifoulants to be investigated. Such compounds could be inhibitors of transmembrane Ca-flux (e.g. 6) and thus secretion, or compounds that antagonize the chemosensory process. In collaboration with Dr. Nancy McKeever Targett, work along these lines is progressing in our laboratory. There is no doubt that the chemotactic measurements using image-analysis offer considerable possibilities to investigate the effect of toxicants on the behavioral processes in these fouling organisms.

REFERENCES

1. Callow, M. (1986). *Botan. Marina* 24:351-357.
2. Terry, L.A., and Edyvane, R.G.J. (1986). In "Algal Biofouling" (Eds. L. V. Evans and K. D. Hoagland). Amsterdam: Elsevier. pp. 211-229.
3. Edgar, L.A., and Pickett-Heaps, J.D. (1984). In "Prog. Phycol. Res." 1:47-68. Bristol, U.K.: Biopress Ltd.
4. Daniel, G.F., Chamberlain, A.H.L., and Jones, E.B.G. (1980). *Helgoländer Wiss. Meeresunters.* 34:123-149.

5. Cooksey, B., and Cooksey, K.E. (1980). *Plant Physiol.* 65:129-131.
6. Cooksey, K.E. (1981). *Appl. Env. Microbiol.* 41:1378-1382.
7. Morse, D.E. (1985). *Bull. Mar. Sci.* 37:697-706.
8. Cooksey, B., Cooksey, K.E., Miller, C.M., Paul, J.H., Rubin, R.W., and Webster, D.R. In "Marine Biodeterioration: An Interdisciplinary Study" (Eds. J. D. Costlow and R. C. Tipper), Maryland U.S.A.: Naval Inst. Press. pp. 167-171.
9. Provasoli, L., McLaughlin, J.J.A., and Droop, M.R. (1957). *Arch Mikrobiol.* 25:392-428.
10. Cooksey, K.E., and Chansang, H. (1976). *J. Phycol.* 12:455-460.
11. Zigmund, S.H. (1978). *J. Cell Biol.* 77:269-287.
12. Cooksey, B., and Cooksey, K.E. (1988). *J. Cell Science* (submitted).
13. Baier, R.E. (1980). In "Adsorption of Microorganisms to Surfaces" (Eds. G. Bitton & K. C. Marshall). New York: John Wiley & Sons. pp. 59-104.
14. Putney, J.W., Jr. (1986). *Cell Calcium* 7:1-12.
15. Putney, J.W., Jr. (1986). *Phosphoinositides and Receptor Mechanisms*. New York: A.R. Liss Inc. 400 pp.
16. Webster, D.R., Cooksey, K.E., and Rubin, R.W. (1985). *Cell Motility* 5:103-122.

Table 1. Motility of *A. coffeaeformis* sustained by D-glucose or 3-O-methyl D-glucose

Treatment ¹	Period of Observation (min)	Percent ² Motile Cells
Minimal medium + 5 mM Ca	3-30 ³	78±5 (7)
Minimal medium + 0.625 mM Ca	27-30	7±6 (3)
Minimal medium + 0.625 mM Ca + 1 mM 3-O-methyl D-glucose	27-30	39±12 (4)
Minimal medium + 0.625 mM Ca + 1 mM D-glucose	24-30	89±6 (3)
Minimal medium + 0.25 mM Ca	9-15	19±6 (3)
Minimal medium + 0.25 mM Ca + 1 mM D-glucose	9-15	73±2 (3)

¹ Minimal medium contains 308 mM NaCl, 20.2 mM MgSO₄, 8.1 mM KCl, 12 μM Ca (as contaminant) and 8.3 mM tris(hydroxymethyl)aminomethane, pH 7.8.

² Percent motility ± 1 standard deviation for (n) experiments. 60-70 cells were counted for each experiment.

³ Cells continued to be motile, but no further measurements were made.

Table 2. Chemotaxis Assays Using Extracts of Gorgonian Corals.¹

Organism	Concentration %	Response and % Cells Responding
<i>Pseudopterogorgia americana</i>	0.5	Negative taxis, 74%
	5.0	Cessation of movement, 100%
<i>Leptogorgia virgulata</i>	0.5	Negative taxis, 59%
	5.0	Cessation of movement, 100%

¹ Coral extracts supplied as lyophilized powders by Dr. Nancy McKeever Targett.

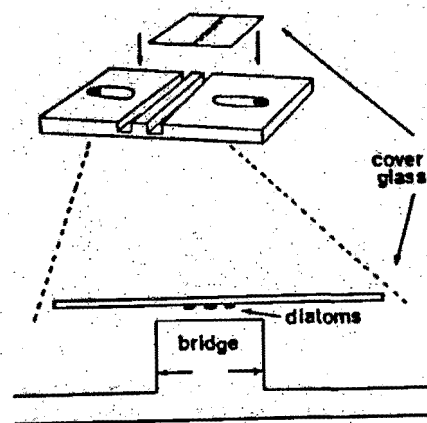


Figure 1. Chemotaxis chamber, after Zigmond (11). The chamber is the size of a standard microscope slide (75x25 mm). The cover glass is a number 1, 22x22 mm. The bridge is 2.5 mm wide and divides wells of volume 100 μ l each.

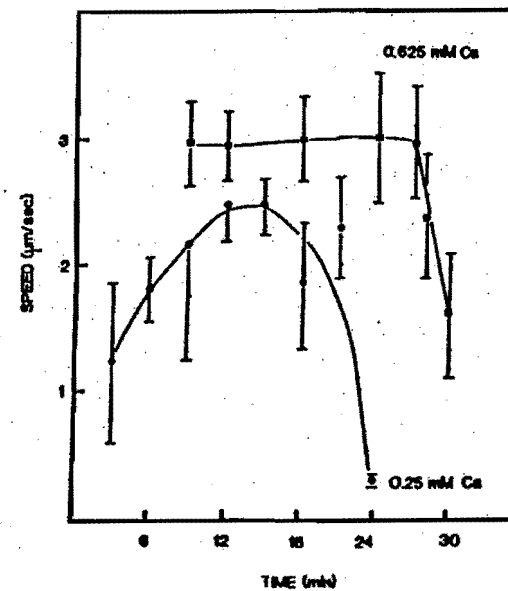
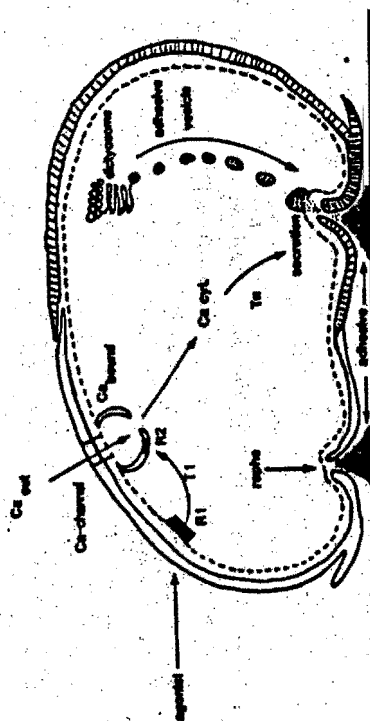


Figure 2. Speed of motility of *Amphora coffeaeformis* in minimal medium containing 1 mM D-glucose and 0.25 mM or 0.625 mM Ca. Mean speeds $\pm$ 1 standard deviation are plotted for 5-10 cells.



SUMMARY

Figure 3. Conceptual model for the adhesion process in *Ambystoma*. (See text for description). R1, membrane receptor; R2, receptor on receptor-regulated Ca-pool; T1, transducer liberated from membrane following binding of agonist to R1. This is inositol triphosphate in other organisms. Tn, unknown Ca-signal transducer(s) in cytoplasm. Cact, cytoplasmic free Ca.

CORROSION AND BIOFOULING TESTS IN SOUTH CHINA SEA

Chen Jian, Wang Xiuzhi

Institute of Ocean Technology,
State Oceanic Administration, China

Abstract

To obtain data on corrosion and fouling, panel tests were performed in 1986 on a subsurface current meter mooring system in the South China Sea. Materials employed in this test were unpainted and exposed directly to sea water, they included carbon steel 1010, aluminium alloy 2024, 1Cr18Ni9Ti stainless steel, ABS plastic and pinewood. Data on corrosion and biofouling at depths of 195m, 595m and 795m in the South China Sea (18°54'N, 113°32'E) were obtained. In this paper, a description is presented on the tests. Results of tests and an analysis are also provided.

Testing Conditions

1. Subsurface Mooring System:

A subsurface mooring system (Fig. 1) with a depth capability of 1000m was used for the test, the position of which was determined by satellite positioning system. The mooring system was deployed from a ship and recovered with the help of an acoustic release system.

2. Test Rack:

The test rack, with outside dimensions of 500 x 500 x 500 mm and two PVC rudders, with size 270 x 200 x 3 mm each, was made of angle steel. With the help of nylon wires, three panels of each material were suspended within the rack. The panels are perpendicular to each other on three planes (Fig.2).

Materials for Tests:

Carbon Steel 1010

Size: 145 X 100 X 2 mm

Composition:

0.069% C, 0.17-0.37% Si, 0.35-0.65% Mn, < 0.035% P, < 0.040% S,
< 0.10% Cr, < 0.25% Ni, balance Fe.

Surface condition before weighing:

Smooth and bright, no oxidic film.

Surface condition before deepsea test:

Rust stains on the surface of panels 4-1, 4-2 and 4-3; large amount of corrosion products on panels 2-1, 2-2, 2-3, 5-1, 5-2 and 5-3.

Stainless steel 1Cr18Ni9Ti:

Size: 150 x 140 x 3 mm

Composition:

< 0.058% C, 17.07% Cr, 0.62% Ti, < 0.80% Si, < 2.00% Mn, < 0.03% S,
< 0.035% P.

Surface condition before test: bright.

Aluminium Alloy (2024)

Size: 150 x 140 x 3.5 mm.

Composition:

3.8-3.9% Cu, 1.2-1.8% Mg, 0.3-0.9% Mn.

Surface condition:

Pure aluminium layer was removed by machining bright before test.

ABS Plastics:

Size: 150 X 140 X 3.2 mm

Surface Condition: Smooth

Test Sites and Related Hydrological and Meteorological Data

1. Site:

18°54'N, 113°32'E in the South China Sea at a depth of 925m (about 300 kilometers south of Guangzhou, China).

2. Depth of Emersion and Time of Tests:

Panels were weighed in Tianjin before and after the tests and the test racks were transported to the ship for deployment on April 20, 1986 and back to Tianjin in December, 1980.

A test rack was deployed at a depth of 595m on April 4, 1986

Table 1. Atmospheric temperature and humidity
at the test site

month	temp. of dry bulb (°C)	temp. of wet bulb (0°C)	relative humidity (%)
Apr	26.2	25.1	92
Jun	29.1	28.3	93
Aug	28.4	25.9	81
Oct	26.3	24.4	80

Table 2. Hydrological data at the test site

depth (M)	temp (°C)	salinity	pH	DO (ml/l)	current (M/S)
50	24.38	34.04	8.16	4.9	
100	20.24	34.35	8.06	4.03	0.8
200	14.24	34.53	7.98	3.26	0.5
600	7.03	34.47	7.87	2.18	0.4
800	5.37	34.49	7.87	2.14	0.3

and recovered on July 19, 1986. A second test was carried out 3 hours later at the same location and the test rack was recovered on November 3, 1986.

Two test racks for deployment at depths of 195m and 795m were placed on the deck of the ship underway during the period from April 20 to May 2, 1986. and then put into the cabin on May 3, 1986 and moved back to the deck again in July. 1986 These racks were deployed on July 19, 1986 and recovered on November 3, 1986.

Test Results

1. Results of Corrosion Tests:

The non-metal panels for deepsea fouling tests were not weighed. No evident change was observed on the ABS plastic plate and pine wood.

Corrosion of Metal Materials:

Three most commonly used metals were selected for corrosion test and exposed directly to seawater.

Carbon Steel 1010:

The panels of carbon steel 1010 were found covered with a large amount of red corrosion products with some parts peeled off when three test racks were recovered on November 3, 1986 (Fig. 3). After being photographed, these panels were immersed under room temperature into solution compounded of 500ml hydrochloric acid with density of 1.19 g/cm³, 20 grams hexamethy lenetetramine and 500ml water until the corrosion products were removed. Then they were washed, dried and weighed with the weighing accuracy of 10mg.

After the above processes, it was discovered that the panels tested at the depth of 595m were less corroded than those tested at the depths of 195m and 795m with the former being uniformly attacked and the latter being covered with pits, suffering from both uniform attack and pitting corrosion.

Table 3. Surface condition of carbon steel 1010
after the test

panel No	weight loss (g)	average weight loss (g)	annual corrosion rate (mm/yr)
4-1	17.688		
4-2	19.032	17.92	0.15
4-3	17.029		

Table 4. Weight loss of carbon steel 1010 in marine environment

panel No	weight loss (g)	average weight loss (g)	testing environment
2-1	39.814		panels were exposed to the atmosphere at south china-sea area for 12 days, placed in a humid and warm cabin full of salt spray for 60 days, then deployed in seawater at a depth of 195m for 105 days.
2-2	39.155	39.819	
2-3	40.487		
5-1	39.213		the conditions were the same as mentioned above, except for the deploying depth of 759m.
5-2	33.705	34.289	
5-2	29.931		

1Cr18Ni9Ti Stainless Steel:

No obvious change was noticed on the nine panels of stainless steel before and after the test. After the test, the panels were immersed into the solution compounded of 100ml nitric acid with density of 1.42g/cm³ and 900ml water for 15 minutes, then washed, dried and weighed. No evident weight loss and no visible corrosion on the surface were observed.

Table 5. Changes in weight of panels of 1Cr18Ni9Ti stainless steel before and after the test

depth (m)	panel No.	weight before test (g)	weight after test (g)	difference in weight (g)
	2-1	509.160	509.130	-0.030
195	2-2	501.578	501.569	-0.007
	2-3	501.830	510.922	+0.092
	4-1	513.174	513.153	-0.021
595	4-2	505.231	505.229	-0.002
	4-3	502.185	502.193	+0.008
	5-1	501.849	501.816	-0.033
795	5-2	511.186	511.162	-0.024
	5-2	505.523	505.504	-0.019

Aluminium Alloy 2024:

Aluminium alloy plates with a thickness of 5mm were machined to remove the pure aluminium layer and became panels of thickness 3.5mm and of roughness 4. There was no obvious corrosion on the nine panels before the test. However, they were covered with white corrosion products after the test (Fig. 4). After being photographed, the panels were immersed under room temperature into solution compounded of 50ml nitric acid with density of 1.42 g/cm³, 10 grams of K₂Cr₂O₇ and 950ml water for 25 minutes to clean off the corrosion products. After being cleaned, the panels were found pit-attacked and ulcer-attacked.

Table 6 gives the pit depths.

2. Results of Fouling Test

A subsurface mooring system was deployed on April 4, 1986. The test rack was mounted at a depth of 595m. No marine growth was found on the rack when it was recovered on July 19, 1986.

A second test was carried out on July 19, 1986 at the same

Discussion

1. Corrosion Test

The depolarization of oxygen was the main reaction process occurred at cathode to inhibit the corrosion rate when carbon steel was immersed in seawater. Because of the low dissolved oxygen, low temperature and low reaction speed in the deeper ocean, the weight loss of the panels at a depth of 795m was less than those at depth of 195m.

The weight loss of the panel at depth of 795m was about twice as much as that at depth of 595m because the former panels were stored for 60 days beginning from May 3, 1986 in the ship's cabin which was used for storage and badly ventilated. During that period the atmospheric temperature was 26° to 29°C and humidity was about 90% and the temperature and humidity were even higher in the cabin, which was like a salt spray chamber for acceleration corrosion test. The carbon steel panels were found severely corroded when they were going to be deployed on 19 July, but they were not replaced because of the unavailability of new panels. The corrosion caused by the storage in the cabin indicates that attention should be paid to the protection of materials and instruments made of carbon steel during storage and transportation in marine environment.

water depth

Panel of thickness 3.5 mm was perforated

2). 1Cr18Ni9Ti Stainless Steel.

Neither weight loss nor localized corrosion was observed on the stainless steel panel after 105 days and 187 days immersion in deep sea. Examination under a metallograph showed no evident difference between the tested panels and the untested, which was out of our expectation. This could be attributed to the fact that there were no artificial crevices and no biofouling on the panels.

Panels of the same material, fully immersed in Xiamen Bay during the period from June 10 to November 4, 1982, were covered with barnacle, oyster and mussel. After those organisms were removed, a panel with a thickness of 2 mm was found perforated. This indicates that, in spite of the high content of oxygen in the surface water of the sea, fouling organisms could cause lack of oxygen on some areas of the stainless steel panel, forming oxygen density difference cell and resulting in crevice corrosion and pitting corrosion.

3). Aluminium alloy 2024

Aluminium Alloy 2024, though having high strength, is not suitable for ocean engineering purposes because it contains copper, which could form corroding cell. Nevertheless, it has to be used when high strength aluminium alloy is needed in some cases, such as for making pressure housing for deepsea applications. For this reason, this kind of aluminium housing was tested in deep sea environment.

Examination of the tested panels showed that on the panels at depths of 195m and 795m, severe pitting attack and ulcer attack occurred. The pit depths on panels at depth of 795m were greater than these at depth of 195m. This is a contribution of the deep sea environment of less dissolved oxygen, low current speed, which prevents from formation of a new oxidic film when the original oxidic film on the surface of the aluminium alloy is destroyed.

The panels at depth of 595m were perforated after 187 days immersion in seawater. And the panels at depths of 195m and 795m were immersed for 105 days.

The results showed that aluminium alloy 2024 could not be used in seawater under full immersion condition if the surface of the material was not specially treated or no sacrificial anode was added.

2. Results of Fouling Test

During the two fouling tests (for 105 days and 187 days respectively) carried out with a subsurface mooring system at a depth of 925m in the South China Sea, no fouling organisms were found on the mooring system at depth below 150m and only one kind of *L. Anserifera* were found on the mooring system above 150m depth.

The testing periods, which were from April 28 to July 19, 1986 and from July 19 to November 3, 1986, were peak seasons for the growth of marine fouling organisms, but there were very few fouling organisms around the test site which was deep and far away from the coast (about 300 Km east of Hainan Island).

Conclusion

Results of the panel tests in the South China Sea in 1986 showed that the average corrosion rate of carbon steel 1010 at 595m depth is 0.15mm/yr, no corrosion has been found on stainless steel at all depths during the test and aluminium alloy 2024 with a thickness of 3.5mm was perforated after 187 days of immersion. No biofouling has been found at water depths below 150m. In shallower area with depth of less than 150m, only one kind of marine growth (*L. anserifera*) was found. These tests were a start of corrosion and fouling research in deepsea in China. Extensive work will be done in the future to further improve our techniques for corrosion and fouling prevention.

The authors are grateful to Professors Cong Shishe, Sun Zhongxi and Wang Zhifang of Tianjin University for their help.

Reference

- (1) Shi Shengtai "On Marine Corrosion", Proceedings of 1979 Workshop on Corrosion and Protection.
- (2) Zhuo Jingyi "Corrosion Data Manual"
- (3) F.W. Fink, KBoyd, "The Corrosion of Metals in Marine Environments"

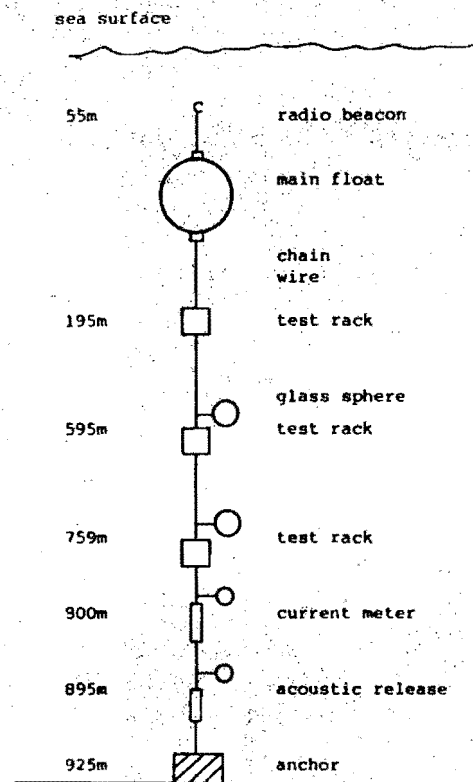


Fig. 1. Subsurface Mooring System

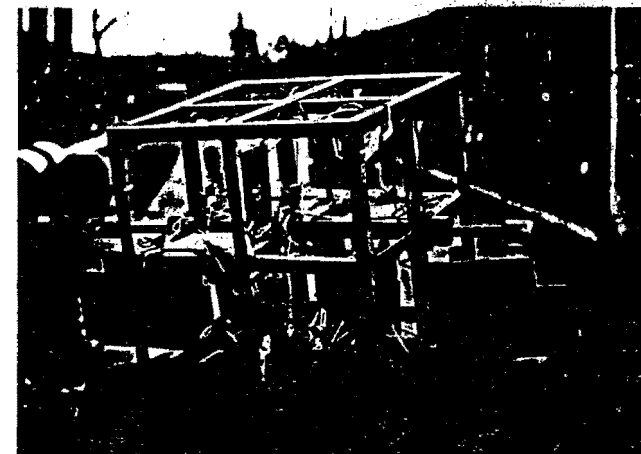


Fig. 2. Test Rack



Fig. 3. Surface condition of carbon steel 1010 after the test



Fig. 4. Aluminum Alloy 2024's surface
condition after the test



Fig. 5. L. Anserifera

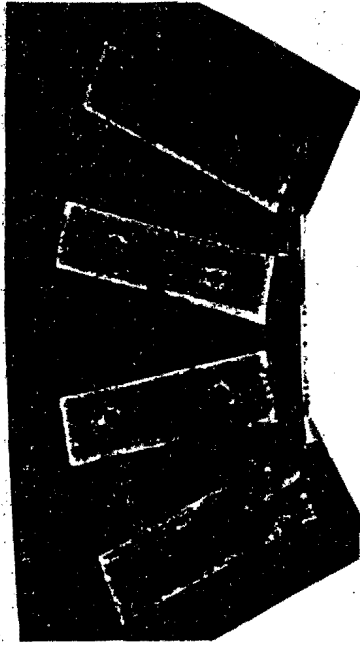


Fig. 6. White pine wood after the test

CORROSION ATMOSFERICA MARINA DEL HORMIGON
EN LAS PROXIMIDADES DE LA ARMADURA

M.C. Millán*, E. Peris**, M. Martín*, J. Pascual* y J.V. Llopis*

* Departamento de Física Aplicada

** Departamento de Ingeniería de la Construcción

Universidad Politécnica de Valencia

Camino de Vera s/n - 46022 Valencia -

Resumen

Sobre muestras de una defensa marítima de hormigón armado en el Sailer (Valencia), que presenta un manifiesto deterioro por la acción marina, se estudia la zona de contacto hormigón/acero.

Se observa el mortero del hormigón y la armadura, principalmente mediante microscopía electrónica de barrido. Se analiza la acción corrosiva del óxido de hierro en la masa del mortero inmediata a la armadura.

La acción destructiva del ambiente marino en estructuras de hormigón armado es bien conocida. Para profundizar en este estudio se ha partido de muestras de hormigón y del acero de su armadura (fig.1) tomadas de un murete de defensa costera situado en el paseo marítimo del Sailer (Valencia), inmediato a la línea de mares y que presenta un visible deterioro. La muestra se toma de un punto en donde existe fractura abierta. La edad aproximada de la obra es de quince años y el recubrimiento de la armadura es de unos diez milímetros. Se han aplicado diferentes técnicas al hormigón y a la armadura.

1º HORMIGON

Las muestras de hormigón se toman según planos de corte perpendiculares a la armadura (fig.2). Tras su observación a visu, se distinguen en las proximidades de la armadura zonas claramente diferenciadas, así como fisuras. La zona que ha sufrido tinción como consecuencia de la difusión de los óxidos de hierro alcanza un valor medio de 3-4 m/m abriéndose en forma de abanico hacia su cara exterior. La frontera de dicha zona está bien definida sobre todo cuando está limi-

tada por áridos poco porosos y su diámetro medio es mayor de 1,5 m/m.

Una parte de la muestra, (fig.2 y 3), se metaliza mediante vaporización de oro para su observación y análisis por microscopio electrónico de barrido (M.E.B.), que dispone de una unidad de microanálisis por dispersión de energías.

Se ha analizado:

- a) Muestra en general.
- b) Inclusión dentro de un hueco del mortero de hormigón.
- c) Línea frontera.
- d) Zona de fisura.

a) Muestra en general.

Para realizar el estudio cuantitativo de los elementos Al, Si, Ca y Fe, se seleccionan un total de 16 ventanas de análisis (900 x 900 micras), distribuidas sobre las zonas que se indican en las fig. 4 y 5. Los valores que se obtienen corresponden a promedios de toda el área cubierta por la ventana. Se realizan correcciones de número atómico, absorción y fluorescencia (Z.A.F.). Los resultados porcentuales de los 4 elementos entre sí se expresan en peso y se indican en la Tabla I y en fig. 5. La concentración porcentual media de este hormigón sin contaminar es: Al (1%), Si (22%), Ca (75%) y Fe (2%).

TABLA I. Porcentaje en peso en cada ventana según diferentes franjas.

	FRANJA 1					FRANJA 3			
	1	2	3	4	5	11	12	13	14
Al	1,33	0,96	0,79	0,72	0,72	0,41	0,51	0,52	0,51
Si	10,88	12,50	5,84	14,53	5,50	8,52	3,73	10,26	2,98
Ca	45,42	5,65	9,94	30,74	91,07	51,03	60,42	18,76	62,02
Fe	46,03	80,89	82,43	54,01	2,63	40,04	35,34	70,46	34,49

FRANJA 2					FRANJA 4		
	6	7	8	9	10	15	16
Al	0,74	0,73	0,29	1,12	1,42	0,51	0,51
Si	7,81	6,05	9,35	10,55	12,49	4,83	2,06
Ca	45,42	10,41	11,87	12,08	51,28	50,18	55,46
Fe	46,03	82,81	78,49	76,25	34,81	44,58	41,89

b) Inclusión.

Esta inclusión recuerda a las formaciones que en geología se conocen como "geodas" (fig.6). Dado que el diámetro medio del hueco es muy pequeño, del orden de 250 micras, no es posible el análisis por difracción de rayos X (D.R.X.). Con mayor aumento se observa que su apariencia es bastante cristalina (fig.7) y su composición porcentual en peso es: Si (0,97%), Ca (2,87%) y Fe (96,16%).

c) Línea de frontera.

La observación microscópica de esta zona manifiesta que en las proximidades del árido, casi impermeable, se forma una franja peculiar de unas 120 micras de ancho (fig.8). Su textura es granular de apariencia débilmente unida, que se diferencia notablemente del resto de la zona teñida (fig.9 y 10). El análisis se expresa en la Tabla II.

TABLA II. Porcentaje en peso en la línea de frontera. (fig.8).

	17	18	19	20	21	22
Al	1,12	3,14	0,89	1,58	1,26	1,58
Si	4,84	6,37	2,30	0,28	0,47	1,76
Ca	5,56	3,75	2,71	1,76	1,36	12,74
Fe	88,46	86,74	94,10	96,38	96,91	83,92

d) Zona de fisura.

La dirección de la fisura que tiene su origen en la armadura, -

está dirigida hacia el paramento exterior, y situada entre dos áridos. La observación microscópica permite ver que presenta grandes "huecos" y pequeños enlaces (fig.3 y 11). Su análisis se indica en la Tabla III.

Los áridos que flanquean la fisura, presentan una contaminación por hierro, que alcanza solamente a la zona próxima a la superficie. La variación en porcentaje se indica en la Tabla IV.

TABLA III. Porcentaje en peso en la fisura (fig.11)

	23	24	25
Al	0,93	0,61	0,61
Si	3,25	7,82	4,98
Ca	7,40	27,67	85,85
Fe	88,42	63,95	8,56

TABLA IV. Porcentaje en peso del árido de la fisura (fig.11)

	26	27	28
Al	0,96	0,60	0,45
Si	9,89	1,59	1,14
Ca	8,91	90,24	96,40
Fe	80,24	7,57	2,01

La observación mediante microscopio mineralógico, previa preparación de las muestras en lámina delgada, permite corroborar la diferente penetración del óxido, en los áridos constituyentes del hormigón.

Analizada la zona teñida del hormigón por D.R.X., con anticátodos de cobre y cromo, los resultados aparecen enmascarados por los componentes de los áridos, grano fino y cemento.

2º ACERO

Las muestras del acero de la armadura, se toman según planos de corte perpendiculares a su longitud. Una parte de la muestra constituida por acero y mortero adherido se analiza por M.E.B. y por microscopía metalográfica (M.M.). (fig.12,13,14 y 15).

TABLA V. Porcentaje en peso en la probeta de armadura (fig.12 y 13)

	29	30	31
Al	----	----	4,29
Si	1,13	1,01	29,53
Ca	1,22	1,21	36,62
Fe	96,78	97,28	29,56

La observación por M.M. indica las diferencias entre las texturas de acero, acero oxidado y masa de mortero.

Analizadas muestras de acero degradado por D.R.X., con anticátodos de cobre y cromo, no se obtienen picos significativos.

DISCUSION Y CONCLUSIONES

A partir de los resultados anteriormente descritos se exponen a continuación las siguientes consideraciones:

A) En la zona teñida, el porcentaje de hierro se mantiene constante, alrededor del 80%, bajando rápidamente hasta el 2%, valor que corresponde al hormigón sin contaminar. Los valores que difieren del 80% en zonas teñidas son consecuencia de la técnica de ventana utilizada, ya que se analizan áridos coincidentes con el ancho de ventana, por lo que el porcentaje de hierro disminuye y el de calcio aumenta.

B) Respecto de la inclusión su composición es mayoritaria en hierro, del orden del 96%, existiendo calcio y silicio en cantidades insignificantes. Su textura hojosa recuerda a las capas concéntricas de la cebolla y por tanto sugiere, como hipótesis, que su cristalización ha podido tener lugar en diferentes etapas de formación; tal vez mediante la precipitación desde disoluciones que en tiempos distintos se difundieron a través del hormigón.

Una recrystalización de este tipo no puede ser causa de fractura, mientras la totalidad del poro no se colmate.

C) En la frontera de la zona teñida la textura es granular con escasa cementación. Su composición en hierro alcanza valores máximos, situación ésta muy favorable a la fractura del hormigón en esta zona.

D) La armadura degradada tiene aspecto escamoso que proporcionará por su expansión la fisuración del mortero.

La difusión del óxido de hierro desde la armadura, no es simple debido a:

- 1) La heterogeneidad del medio en el cual la masa permeable (mortero), está interrumpida por áridos más gruesos y de diferente permeabilidad.
- 2) El hecho de que en los procesos de humectación/secado del hormigón, el flujo del agua siempre tiene lugar en la misma dirección (perpendicular a la pared exterior) pero el sentido es opuesto (secado/humectación).
- 3) La diferente carbonatación del mortero proporciona una capilaridad variable que propicia la difusión del óxido de hierro.

Se agradece a Isabel Hernández la ayuda prestada en el análisis por M.E.B.

BIBLIOGRAFIA

- Adeva, P., Caruana, G., y Aballe, M. "Análisis cuantitativo. Método ZAF". Rev. Metal. CENIM, 18 (1982). 1.
- Beaudoin, J., y Fellman, R.F. "Microtexture et résistance du ciment IV-I.S.C.C. Moscú, paper nº 75C-7365, 1974.
- Biczok, I. "La corrosión del hormigón y su protección" Urmo. Bilbao (1972).
- Cole, W., Lancucki, C. y Sawdy, M. "Products formed in a aged concrete". Cem. concr. Res., 11, 443-454 (1981).
- Farran, J. "Contribution mineralogique a l'étude de l'adhérence entre les constituants hydrates des ciments et les matériaux enrobés". Rev. Mat. Cons. nº 490-491 p.p. 155-172 y nº 492 p.p. 191-209. París (1956).
- Goldstein, J.I., y Yakowitz, M. "Practical Scanning Electron Microscopy". Plenum Press. New York (1975).
- Kevex. "Energy-dispersive X-Ray Microanalysis an Introduction" California (1982).
- Negro, A. y Stafferi, L. "Application du microscope électronique à balayage a l'étude du ciment et des ses produits d'hydratation" Rev. Mat. Const., 684, 6-14 (1973).
- Rodríguez S., Andrade C., "Análisis de las condiciones de fisuración en las estructuras de hormigón armado y su relación con la probabilidad de corrosión de las armaduras" Infor. de la Const. 36, (1984).
- Soriano J., Campo M., "El sistema microscópico electrónico de barrido-espectrómetro de dispersión de energía de rayos X. Aplicación al estudio del cemento". Rev. Obr. publ., 549-556 (1982).

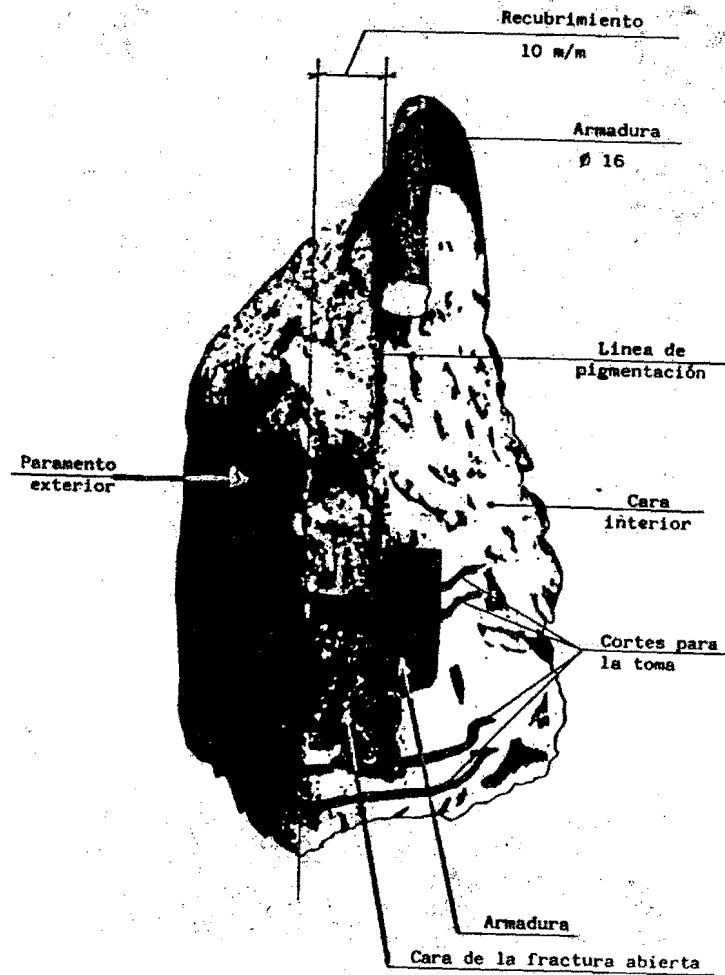


Fig.1.-Toma de muestras hormigón y acero.

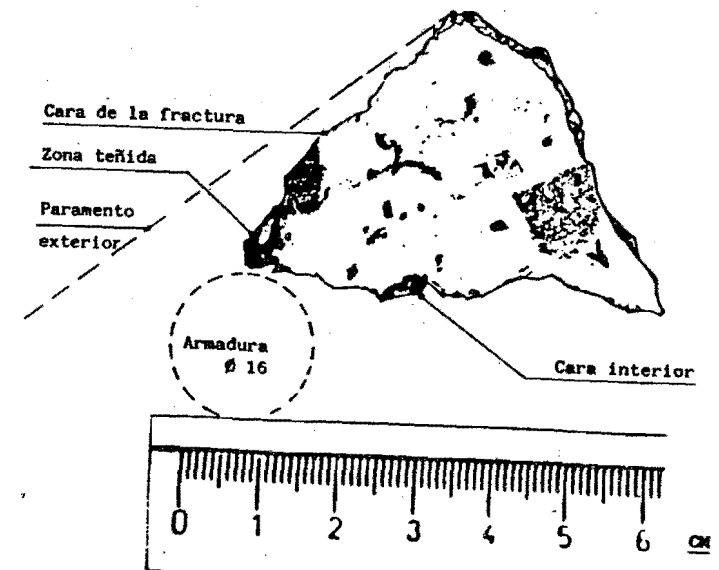


Fig.2.-Muestra de hormigón cortada perpendicular a la armadura.



Fig.3-Parte de la muestra de hormigón vista por M.E.B.

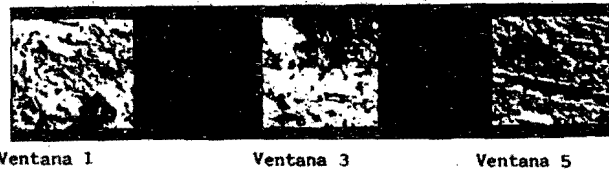


Fig.4.-Ventanas para el análisis cuantitativo en M.E.B.

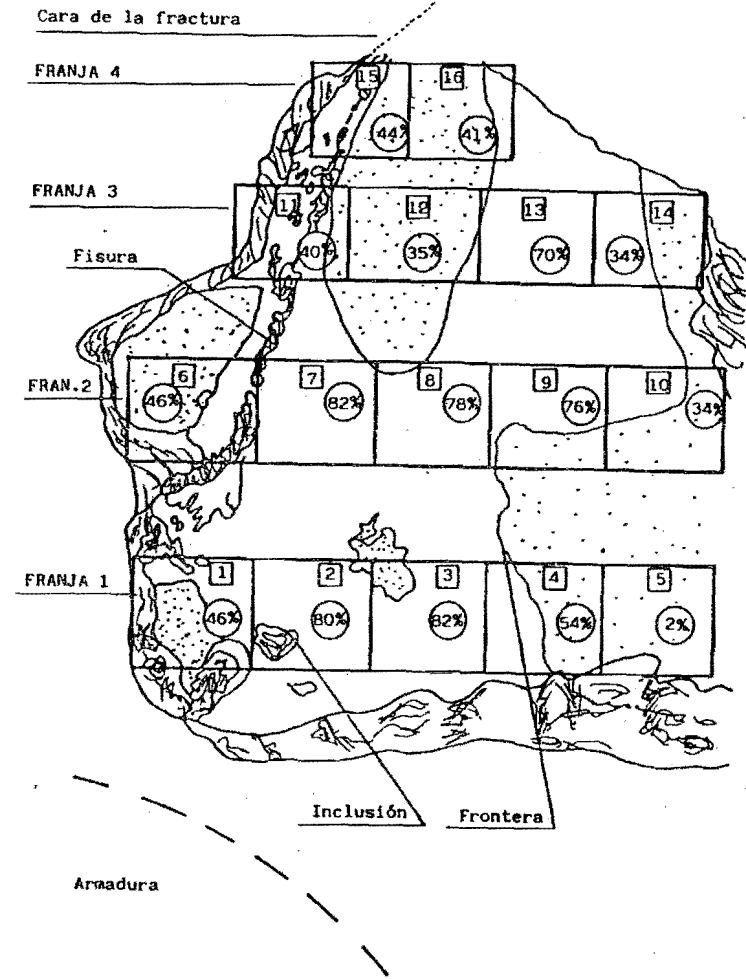


Fig.5.-Ventanas de análisis. Variación del porcentaje de Fe, siendo el 100%, la suma de las concentraciones de Fe, Al, Si y Ca.

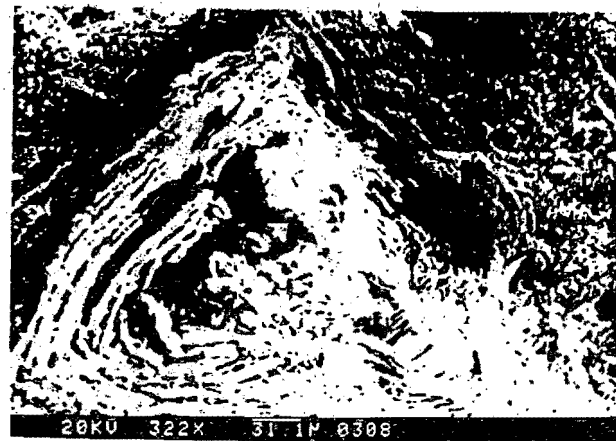


Fig.6.-Inclusión dentro de un poro del hormigón.(M.E.B.)



Fig.7.-Detalle de la inclusión.(M.E.B.)

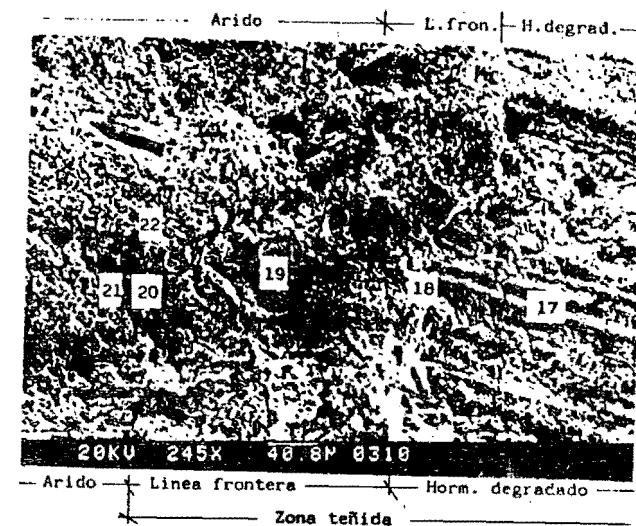


Fig.8.-Línea de frontera.(M.E.B.)

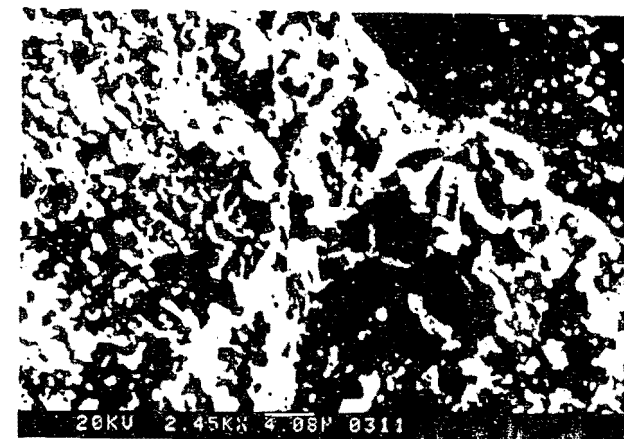
Fig.9.-Detalle de la línea de frontera en el punto 18.
(M.E.B.)



Fig.10.-Detalle de la línea de frontera en el punto 20.
(M.E.B.)

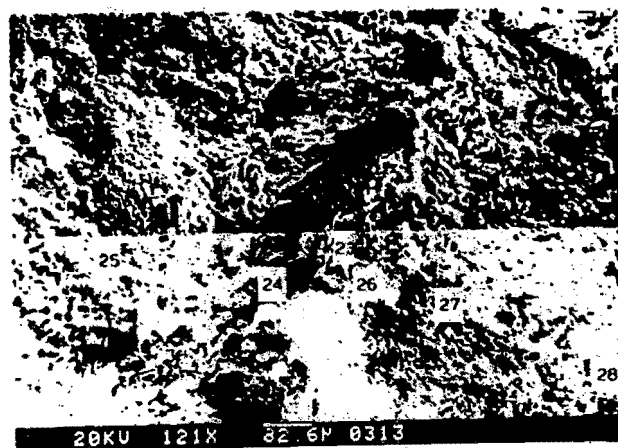
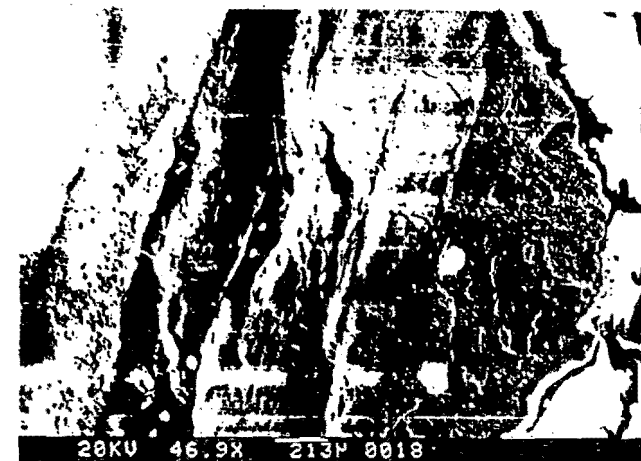


Fig.11.-Zona de fisura en donde se aprecian los "huecos"
y los enlaces.(M.E.B.)



Armadura Armadura degradada Mortero adherido

Fig.12.-Armadura y mortero adherido.(M.E.B.)

Ventana 30



Ventana 31



Ventana 29



Fig.13.-Ventanas para el análisis constitutivo en M.E.B.

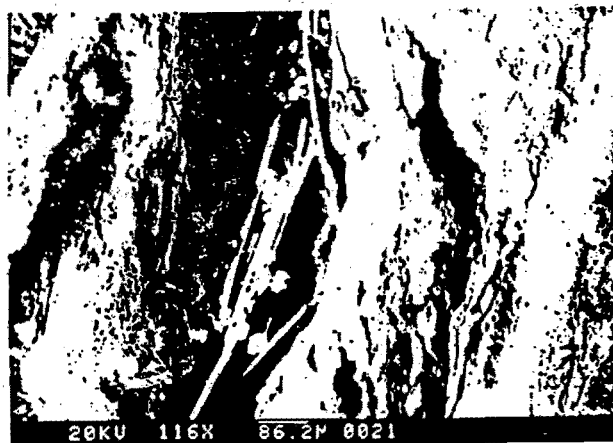


Fig.14.-Detalle de la armadura, en donde se puede apreciar su aspecto escamoso-laminar.(M.E.B.)



Fig.15.-Observación de parte de la armadura por microscopio metalográfico.(50 aumentos).

ADHERENCIA ARMADURAS PASIVAS-PREMIERES CON FIBRAS DE ACERO.

INFLUENCIA DE LA CONTAMINACION CON CLORUROS.

R. Perepérez; E. Giménez; J. Benlloch; E. Barberá.

Departamento de Construcciones Arquitectónicas. Escuela Técnica Superior de Arquitectura. Universidad Politécnica de Valencia. VALENCIA. ESPAÑA.

This work shows the results obtained in bond tests made with reinforcing bars AEH-400N, 16 mm. of diameter and six types of concrete: three of them with 0'0, 40'0 and 80'0 kg/m³ Steel Fiber and the rest with the same mix proportions and a 3% of CaCl₂·2H₂O. We assess bond stresses, slips for 95% of ultimate load and the type of failure for ages of 28, 180 and 360 days.

1. INTRODUCCION.

Idéalmente, la adherencia acero-hormigón puede identificarse como una tensión de corte entre la superficie de las barras de acero y el hormigón circundante (1). De este fenómeno dependen el anclaje de las armaduras y el ancho y separación de las fisuras (2) (3); la adherencia influye sobre la rigidez, las deformaciones y el comportamiento de los elementos bajo sollicitaciones dinámicas (2) y, bajo cargas cíclicas, condiciona el amortiguamiento tensional y la disipación de la energía (2), razones todas ellas por las que la adherencia acero-hormigón ha sido y es una constante de la investigación básica y aplicada.

Las tensiones de adherencia dan lugar a tensiones principales de compresión y de tracción en el hormigón. Con barras corrugadas, y bajo condiciones

de servicio, las tensiones principales de tracción superan mínimamente la resistencia del hormigón. Ello significa que se producirá una fisuración interna de dirección perpendicular a la de las tensiones principales de tracción, tal y como se aprecia en la *Figura 1* (4).

Al iniciarse la fisuración interna e incluso antes, las componentes radiales someten al hormigón a una presión interna que puede dar lugar a la formación de fisuras radiales que pueden provocar un agotamiento con *splitting* del recubrimiento, lo que se evita en un hormigón bien confinado (4). En este caso, puede seguir incrementándose la carga y la rotura se producirá por arrancamiento de la armadura tras el agotamiento de la resistencia al corte del hormigón.

Existe poca información acerca de la adherencia entre los hormigones con fibras de acero y las armaduras pasivas (5)(6). Ahora bien, todos los investigadores coinciden en que la distribución de las tensiones de adherencia no es lineal y en que el modelo de fisuración influye sobre dicha distribución (7). También se ha comprobado que los hormigones con fibras de acero poseen una mayor resistencia a la fisuración y, sobre todo, a la propagación de las fisuras, manteniendo la integridad de la matriz aún después de haberse producido una amplia fisuración; por tanto, la adición de fibras sólo cabe esperar que influya sobre la adherencia cuando se produce una fisuración interna apreciable y un incremento considerable de la tendencia al agotamiento con *splitting* del recubrimiento. Ello concuerda con los datos experimentales de Lorentsen (8), que registró un efecto favorable sobre la adherencia de las barras corrugadas, pero despreciable en el caso de torzales (*Figura 2*) (8).

(8) El hormigón reforzado con fibras de acero (FRF) es un material compuesto fabricado con cementos hidráulicos, áridos finos e áridos gruesos y fibras de acero dispersas, pequeñas y continuas (9).

También cabe esperar diferentes influencias de las fibras en función de la posición de la barra durante el hormigonado y del tipo de agotamiento previsible. Si es de esperar la rotura por agotamiento de la resistencia al corte del hormigón, la efectividad de las fibras será mayor en barras hormigonadas verticalmente que en las ubicadas en posición horizontal. En efecto, como es sabido, las fibras tienden a orientarse aleatoriamente dentro de planos perpendiculares a la dirección del hormigonado; por tanto, en las barras hormigonadas verticalmente las fibras rodearán estas armaduras, en tanto que en las dispuestas horizontalmente prácticamente sólo resultarán efectivas las fibras situadas por debajo y por encima de las barras y en un entorno próximo. Los ensayos de Swamy y Al-Noori (9) registraron en efecto un mayor beneficio de las fibras en el caso de las barras hormigonadas verticalmente (Figura 3) (9).

Repasando las aplicaciones actuales de los SFRC, se observa que, en la mayoría de los casos, los elementos con ellos construidos se hallan ubicados en ambientes de agresividad media o elevada. Por tanto, resulta de interés el estudio del comportamiento adherente armaduras pasivas-hormigón con fibras de acero en tales condiciones.

En los hormigones armados ordinarios, la corrosión de las armaduras genera prestaciones radiales del mismo signo que las adherentes. Es por ello que, con frecuencia, la corrosión se manifiesta en forma de fisuración longitudinal, alcanzada la cual, disminuye drásticamente la adherencia acero-hormigón (10), lo que propicia los fallos de anclaje que, esencialmente, suelen ser de naturaleza frágil (11) y los de los empalmes por solape de las armaduras. Otro aspecto importante, no suficientemente valorado en la práctica, es que, a medida que progresa la corrosión, y al menos durante sus primeras fases, se da

una disminución progresiva de los deslizamientos relativos acero-hormigón, lo que se traduce en una pérdida de ductilidad, facilitando los agotamientos de naturaleza frágil (12).

II. OBJETIVOS Y PLAN DE TRABAJO.

Los objetivos de la presente investigación, la cual se incluye en un plan de trabajo más amplio, son:

- a) Estudio de la adherencia armaduras pasivas-hormigones con fibras de acero.
- b) Estudio de la adherencia armaduras pasivas-hormigones con fibras de acero en medios fuertemente contaminados con cloruros.

Las variables en estudio han sido:

- Dos contenidos de cloruros: 0% de $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ y 3% de $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ respecto del peso de cemento utilizado.
- Tres contenidos de fibras (V_f): 0%, 0.3% y 1% respecto del volumen de Hormigón.
- Tres edades de ensayo: 28, 180 y 360 días.

II.1. Materiales.

Las variables mencionadas han dado lugar a los seis tipos de hormigón cuyas principales características se resumen en la Tabla I. Los contenidos de fibras de 0, 40 y 80 kg/m^3 se corresponden con los mencionados volúmenes, habiéndose estimado que el contenido de 80 kgs/m^3 ($V_f=1\%$) es el máximo admisible para una matriz de características análogas a la aquí utilizada. Se ha hormigonado con un cemento PA-350 de categoría real igual a 424 kp/cm^2 , con un árido grueso rodado y calizo ajustado al huso ASTM C-33 nº 6 y con una arena sílica cumpliendo con las prescripciones granulométricas de las normas ASTM C-33 y BSzona 2 (13)(14). La relación Agua/Cemento efectiva de

la matriz ha sido de 0'45 y las fibras del tipo Dramix, con extremos conformados y esbeltez 100 (50/0'5 mms). En todos los casos se ha utilizado un aditivo superfluidificante (Sikament) con una dosificación del 1% respecto del peso de cemento, siendo el tiempo V-B de la matriz sin superfluidificante y del hormigón con fibras y superfluidificante de 5: 2 segundos.

En las probetas destinadas a ensayos de adherencia, se ha utilizado un acero AEH-400N con un diámetro nominal de 16 mms, cuyas características geométricas se indican en la *Tabla II*. En ellos se aprecia que la superficie relativa de los resaltos es de 0'059, mayor que el valor mínimo de 0'055 recomendado por C.E.B.-T.G. VI/1 (15).

II.2. Fabricación de las Probetas.

Se ha amasado con hormigonera planetaria de 150 litros de capacidad nominal. Las probetas de *pull-out* de 20x20x20 ctms, se han hormigonado en dos tongadas, y las cilíndricas de 15x30 ctms. en tres. En todos los casos se ha compactado mediante vibrado interno.

Las probetas se han mantenido enmoldadas y cubiertas con láminas de plástico en el laboratorio durante 72 horas, a cuya edad se han trasladado a un parque situado a la intemperie, manteniéndolas cubiertas con láminas de polietileno hasta la correspondiente edad de ensayo. En tal medio de conservación, se han registrado una humedad relativa media del 85%, y temperaturas comprendidas entre -29C y +559C.

II.3. Técnica de Ensayo.

Para cada tipo de hormigón, contenido de cloruros y edad de ensayo se han fabricado tres probetas de *pull-out* y dos probetas cilíndricas. Las probetas de *pull-out* se han ensayado conforme a las Recomendaciones RILEM-CEB-FIP (16), si bien la longitud adherente de 5 ϕ se ha dispuesto centrada a fin

de evitar una corrosión localizada de la armadura en el interface hormigón-medio ambiente por efecto Evans. Las probetas cilíndricas se han refrentado y ensayado según las normas UNE 83-303-84 (17) y UNE 83-304-84 (18).

III. RESULTADOS.

Los resultados obtenidos se encuentran resumidos en las *Tablas III y IV* donde:

- $\tau_{0.1}$, $\tau_{0.1}$ y $\tau_{1.0}$:

tensiones de adherencia correspondientes a deslizamientos de 0'01, 0'1 y 1'0 mms, respectivamente;

- τ_u : tensión de adherencia última;

- τ_m : tensión media de adherencia obtenida mediante la expresión:

$$\tau_m = \frac{(\tau_{0.01} + \tau_{0.1} + \tau_{1.0})}{3}$$

- g_{95} : deslizamiento correspondiente al 95% de τ_u ;

-U: forma de rotura (S = *splitting*; G = deslizamiento), y

- f_c : resistencia a compresión.

Las tensiones de adherencia se han relativizado dividiendo su valor por el de la correspondiente resistencia a compresión elevada a %. Tal corrección se ha realizado atendiendo a que, dado que varían dichas tensiones con la resistencia a compresión del hormigón, es necesario efectuar una corrección elevando la resistencia a compresión a un exponente menor que la unidad, tal como el exponente 2/3 (20) o el exponente 0'5 utilizado en muchas otras investigaciones (21)(22)(23), y atendiendo a que dicho exponente debe disminuir a medida que aumente la resistencia a compresión.

IV. DISCUSION.

En las *Tablas III y IV* se observa como van disminuyendo los valores de los coeficientes de variación a medida que aumenta el valor de la tensión de adherencia considerada. Asimismo, puede deducirse que los coeficientes medios de variación para las tensiones τ_m y τ_u , cuando se promedian por hormigones el conjunto de las tres edades, son inferiores en todos los casos a los valores medios reseñados en la bibliografía (19), que son del 15% para τ_u y del 8% para τ_m .

IV.1. Hormigones sin cloruros (H/A).

Para discutir la influencia de los distintos contenidos de fibras, es conveniente tener en cuenta que:

a) La presencia de las fibras dificulta el contacto acero-hormigón, lo que es lógico que pueda provocar una disminución de las tensiones adherentes.
b) El mayor beneficio de las fibras debe producirse cuando se alcancen tensiones que se correspondan con la fisuración interna del hormigón, lo que cabe ya esperar para $\tau_{0.1}$ y, con toda seguridad, para $\tau_{1.0}$ y τ_u (1)(24).

c) La progresiva disminución volumétrica con la edad del hormigón producida por su retracción, deja disponible, a efectos estructurales, sólo una parte de la resistencia a tracción del hormigón (1). Por tanto, la presencia de fibras, al restringir las deformaciones y aumentar la resistencia a la fisuración y a la propagación de las fisuras, debe resultar beneficiosa cuando sean de esperar disminuciones significativas de volumen. Por otro lado, cuando se solicite débilmente al hormigón, la retracción, al comprimir el hormigón contra las armaduras, puede tener, contrariamente a lo expuesto, un efecto beneficioso.

Tales consideraciones se adaptan claramente a las relaciones tensionales que pueden observarse en la *Figura 4*. En efecto, el valor máximo de $\tau_{0.1}$ se obtiene con el H-I/A a 360 días (máxima compresión debida a la retracción). Por contra, los valores mínimos de $\tau_{1.0}$ y τ_u se dan a 360 días en el H-I/A (máximas tensiones de tracción por retracción), siendo máximos a tal edad para el H-III/A. Por tanto, parece evidente que, si como es frecuente en la práctica se produce una retracción significativa del hormigón, la presencia de fibras mejorará de modo apreciable y básico la seguridad frente al agotamiento. Con el H-II/A, las evoluciones tensionales son intermedias a las obtenidas con el H-I/A y el H-III/A, como cabía esperar.

IV.2. Hormigones con cloruros (H/B).

La adición de cloruros, al representar un incremento de la velocidad de hidratación del cemento, se traduce en una aceleración de la disminución volumétrica por retracción y, por tanto, en mayores compresiones transversales respecto de las armaduras y en mayores tensiones de tracción inducidas. En base a ello (*Figura 5*), los tres hormigones con cloruros presentan a 28 días comportamientos similares al del H-I/A a 360 días. Con el paso del tiempo, mejoran las tensiones $\tau_{0.1}$ y $\tau_{0.1}$ sobre todo en los H-I/B y H-III/B al aumentar las compresiones transversales y tratarse de tensiones de adherencia bajas o moderadas, sin que lo hagan las tensiones $\tau_{1.0}$ y τ_u de los H-I/B y H-II/B, que prácticamente quedan estabilizados.

Por contra, en los H-III/B se observa un crecimiento de $\tau_{1.0}$ y τ_u más acusado todavía que en los H-III/A, denotando un efecto beneficioso y progresivo de los contenidos de fibras elevados. Tal hecho puede deberse a los dos fenómenos siguientes:

a) La minoración por fluencia de las tensiones de tracción inducidas por

la retracción del hormigón dado que a 28 días se ha debido alcanzar ya una parte sustancial de la retracción final, dado el contenido en cloruros y el hormigonado en verano.

b) Un cierto crecimiento de las compresiones transversales contra la armadura debidas a la retracción del hormigón.

IV.3. Deslizamientos y tipos de rotura.

Del análisis de las *Tablas III y IV* se deduce que, en los hormigones sin cloruros (H/A), los deslizamientos para tensiones adherentes del 95% de T_u son sensiblemente independientes de la edad y del contenido de fibras, dando lugar a los siguientes valores medios:

H-I/A	1000 μ m
H-II/A	997 μ m
H-III/A	1003 μ m (11m-0'001mm)

Dentro de los hormigones con cloruros (H/B) en el H-I/B se da una pérdida progresiva de ductilidad en el tiempo que concuerda con lo registrado en un trabajo anterior (12), fenómeno que no se observa en los H-II/B y H-III/B, en los que, más bien, parece producirse un cierto incremento de la ductilidad a 360 días derivado del aumento del comportamiento post-fisuración de los hormigones con fibras.

En cuanto al tipo de rotura (*Tablas III y IV*), resulta evidente el efecto beneficioso de las fibras en la prevención del agotamiento con *splitting*. En los H-I/A, se han producido dos a 360 días en tanto que en los H-II/A y H-III/A se ha dado un solo *splitting* en cada caso y a 180 días.

En los H-I/B, dado el incremento de retracción a edades tempranas provocado por los cloruros, se han dado tres *splittings* a 180 días y dos a 360 días, no habiéndose registrado ninguno en los hormigones con fibras.

La menor tendencia al *splitting* de los hormigones con fibras resulta digna de mención, dado que el comportamiento adherente de un hormigón armado no debe juzgarse sólo a través de los valores de las tensiones alcanzadas, sino que resulta también de importancia máxima el grado de ductilidad en el agotamiento.

V. CONCLUSIONES.

Tras los ensayos efectuados, pueden extraerse las siguientes conclusiones:

1ª.-En ausencia de fibras, la retracción del hormigón afecta negativamente a las tensiones de adherencia elevadas.

2ª.-La adición de contenidos de fibras elevados, tanto en hormigones con cloruros como sin ellos, mejora progresivamente la capacidad adherente para tensiones elevadas, compensando las pérdidas por retracción de los hormigones sin fibras.

3ª.-Contenidos medios de fibras, próximos al mínimo necesario para que su efecto resulte apreciable, producen un cierto beneficio de las tensiones de adherencia elevadas tan sólo en los hormigones sin cloruros, lo que hace no significativa su influencia cuando sean de esperar retracciones de cierta importancia.

4ª.-En hormigones sin fibras y con cloruros, se registra una pérdida progresiva de ductilidad con el paso del tiempo, que no se aprecia en esos mismos hormigones con fibras ni en los tres hormigones sin cloruros.

5ª.-La tendencia al agotamiento con *splitting* se ve claramente disminuida con la adición de fibras al hormigón, incluso en proporciones moderadas.

VI. BIBLIOGRAFIA.

- (1) C.E.B. "Bond Action and Bond Behaviour of Reinforcement. State-of-the-Art-Report". CEB Bull. n° 151, Abril, 1.982.
- (2) WEINMANN, H.W.; BLAMMENDRAO, J. "Prediction of Bond between Steel and Concrete by Numerical Analysis". Materiaux et Constructions. RILEM. Vol. 17, n° 100. Julio-Agosto, 1.984.
- (3) JONG, D.H.; BHAN, S.P.; ANDONIAN, A.T. "Study of Transfer of Tensile Forces by Bond". PCI Journal, May-June, 1.984.
- (4) POPOV, E.P. "Bond and Anchorage of Reinforcing Bars under Cyclic Loading". ACI Journal, Julio-Agosto, 1.984.
- (5) J.S.C.E. SPFC RESEARCH COMMITTEE. "Recommendation for Design and Construction of SPFC". Concrete Library of J.S.C.E. n° 23, Junio, 1.984.
- (6) ACI COMMITTEE 544. "Guide for Specifying, Mixing, Placing and Finishing Fiber Reinforced Concrete". ACI 544, 3M-84. ACI Journal, Marzo-Abril, 1.984.
- (7) MANDEL, J.A. "Micromechanical Modeling of Steel Fiber Reinforced Composites Materials". Steel Fiber Concrete. U.S.-Sweden Joint Seminar (NSF-STU). Estocolmo, Junio 3-5, 1.985.
- (8) LOMTSEN, "Steel Fiber Concrete for Structural Elements". Steel Fiber Concrete. U.S.-Sweden Joint Seminar (NSF-STU), Estocolmo, Junio 3-5, 1.985.
- (9) SWAMY, N.N.; AL-MOORI, K. "Bond Strength of Steel Fiber Reinforced Concrete". Concrete. Agosto, 1.984.
- (10) CEB-T.G. n° 12. "Assessment of Concrete Structures and Design Procedures for Upgrading (Redesign)". CEB Bull. n° 162, 1.983.
- (11) CALAVERA, J. "Proyecto y Cálculo de Estructuras de Hormigón Armado para Edificios". Tono II. Ed. IRIENAC. Madrid, 1.985.
- (12) BARBERA, E.; NIN, P.; BERLOCH, J.; PEREZ, B. "La Adherencia Acero-Hormigón y la Corrosión de las Armaduras". Jornadas en Español y Portugués sobre Estructuras y Materiales. COLOQUIA 88. Madrid, Mayo 1.988.
- (13) ASTM. "Specification for Concrete Aggregates". A.S.T.M. C-33-80.
- (14) D.S. 882, 1021. "Aggregates from Natural Sources for Concrete". 1.973.
- (15) C.E.B. COMMISSION II. "Aciers-Adherence-Ancrages". CEB Bull. n° 118. 1.979.
- (16) C.E.B. COMMISSION VII. "RILEM-CEB-FIP Recommendations on Reinforcement Steel for Reinforced Concrete". CEB Reus n° 73. 1.983.
- (17) U.N.E. "Ensayos de Hormigón. Refrentado de Probetas con mortero de Azufre". UNE 83-303-84. IRANOR, Madrid, 1.984.
- (18) U.N.E. "Ensayos de Hormigón. Rotura por Compresión". UNE 83-304-84. IRANOR, Madrid, 1.984.

- (19) DELIBES, A.; GONZALEZ, E. "Determinación de la Adherencia de Armaduras de Pequeño Diámetro. Nuevo Método RILEM de Ensayo de Arrancamiento: Pull-Out-Test". Hormigón y Acero. 28 Triestre, n° 155, 1.985.
- (20) C.E.B. "Aciers-Adherence-Ancrages". CEB Bull. n° 118, Diciembre 1.977.-Noviembre 1.979.
- (21) A.C.I. COMMITTEE 544. "Measurement of Properties of Fiber Reinforced Concrete. ACI 544, 2M-76". ACI Journal, Julio, 1.978.
- (22) METTMANN, B.D.; DARWIN, D.; DONAHAY, R.C. "Bond of Reinforcement to Superplasticized Concrete". ACI Journal, Enero-Febrero, 1.986.
- (23) AL TOWATJI, N.A.K.; DARWIN, D.; DONAHAY, R.C. "Bond of Reinforcement to Revibrated Concrete". ACI Journal, Noviembre-Diciembre, 1.986.
- (24) YAMKELEVSKY, D.Z. "Bond Action between Concrete and a Deformed Bar-A New". ACI Journal. Marzo-Abril, 1.985.

CARACTERÍSTICAS DE LOS HORMIGONES.							
Tipo de Hormigón	Agua l/m3	Cemento kg/m3	Arena kg/m3	Grava kg/m3	Fluid. kg/m3	Fibras kg/m3	CaCl2+2H2O kg/m3
I-A	157'5	350'0	912'0	988'0	3'50	0'0	0
II-A	157'5	350'0	912'0	988'0	3'50	40'0	0
III-A	157'5	350'0	912'0	988'0	3'50	80'0	0
I-B	157'5	350'0	912'0	988'0	3'50	0'0	10'50
II-B	157'5	350'0	912'0	988'0	3'50	40'0	10'50
III-B	157'5	350'0	912'0	988'0	3'50	80'0	10'50

TABLA I. CARACTERÍSTICAS DE LOS HORMIGONES EMPLEADOS.

DIAM. (mm.)	SEPARACION CORRUGAS OBLICUAS (mm)	ALTURA CORRUGAS OBLICUAS (mm)	ANGULO INCLINACION CORRUG. OBL.	LONGITUD CORRUGAS OBLIC (mm)	αsb
16	11'054	1'062	1'206	54'948	0'059
ALTURA DE CORRUGAS LONGITUDINALES (mm.)					1'206

TABLA II. CARACTERÍSTICAS GEOMÉTRICAS DE LAS ARMADURAS PASIVAS.

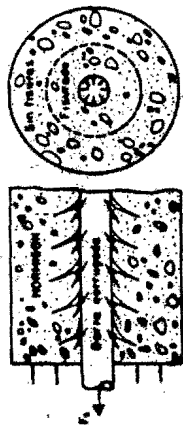


Figura 1.-Fuerzas entre Barras Corrugadas y Movimiento (1).

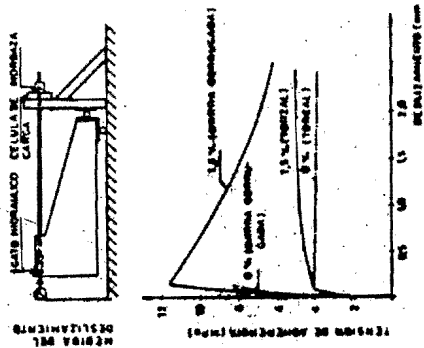


Figura 2.-Ensayos de Adherencia de Laminación (8).

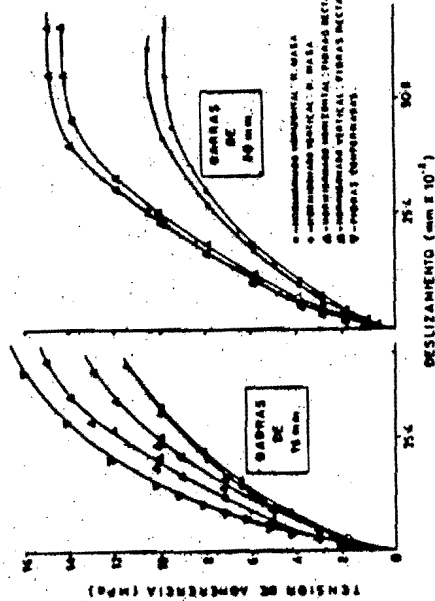


Figura 3.-Curvas Tensión de Adherencia-Desplazamiento de Barras Corrugadas en Hormigón en Masa y en Hormigón con Fibras de Acero (9).

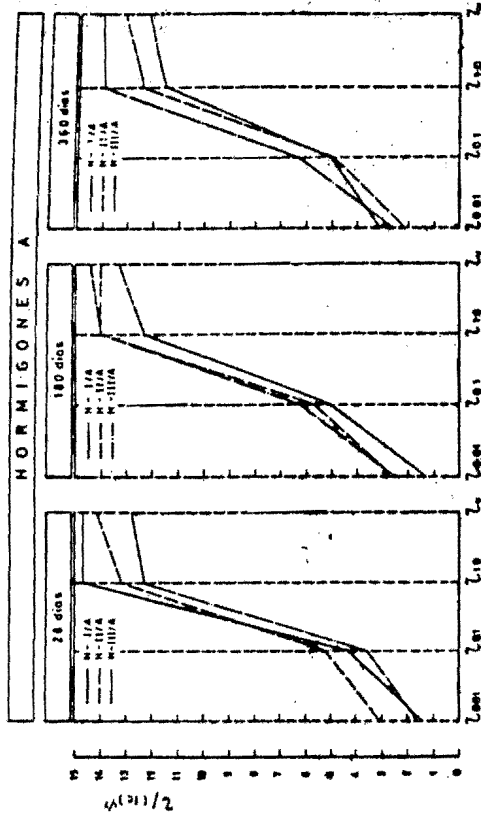


Figura 4.-Influencia del Contenido de Fibras, a cada Edad de Ensayo, sobre los Coeficientes $\tau / (f_c)^{1/2}$.

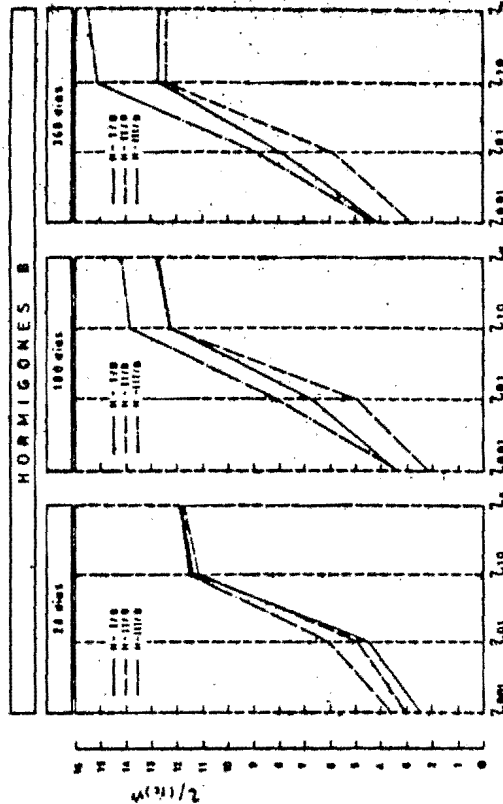


Figura 5.-Influencia del Contenido de Fibras, a cada Edad de Ensayo, sobre los Coeficientes $\tau / (f_c)^{1/2}$.

TIPO DE HORMIGÓN	EDAD (días)	F _c (kg/cm²)	$\frac{\tau_0}{f_c}$	$\frac{\tau_0}{f_c}$	$\frac{\tau_1}{f_c}$	$\frac{\tau_2}{f_c}$	$\frac{\tau_3}{f_c}$	695 (mm.)	Δ
H-I/A	28	305	1.43(32.6)	4.29(31.4)	14.72(8.2)	6.81(14.7)	14.72(8.2)	918	61002
	180	424	1.31(28.4)	5.05(28.9)	12.33(12.0)	6.22(17.6)	13.31(8.3)	1114	6672
	360	431	3.18(18.5)	5.01(21.4)	11.61(4.40)	6.60(11.0)	12.33(6.3)	970	6332
H-II/A	28	352	3.09(13.1)	5.22(5.20)	13.22(2.60)	7.20(3.34)	14.18(0.4)	1071	61001
	180	393	2.67(2.37)	5.75(12.8)	14.02(2.00)	7.47(2.22)	14.02(2.9)	891	6 672
	360	471	2.17(18.2)	4.93(4.19)	12.49(5.94)	6.54(1.05)	13.27(4.3)	1028	61001
H-III/A	28	350	1.66(33.9)	3.63(14.5)	12.24(2.33)	5.83(5.30)	12.70(5.3)	968	61001
	180	392	2.58(19.7)	6.31(10.2)	14.01(4.23)	7.68(5.00)	14.45(3.7)	1023	6 672
	360	397	2.66(9.24)	6.37(11.5)	14.00(3.71)	7.68(5.15)	14.15(4.3)	1017	61002
H-I/B	28	373	2.43(25.1)	4.30(19.3)	11.44(4.41)	5.95(8.28)	11.75(2.9)	939	61001
	180	445	3.46(5.54)	6.70(8.62)	12.70(2.69)	7.49(3.96)	12.61(4.6)	743	61001
	360	457	4.12(2.35)	7.95(13.9)	12.77(5.15)	8.20(4.81)	12.77(5.1)	613	6 332
H-II/B	28	370	3.02(39.0)	4.99(25.2)	11.10(1.10)	6.39(12.3)	11.91(5.2)	962	61001
	180	353	2.13(1.19)	5.00(2.52)	12.29(3.67)	6.44(3.32)	12.77(5.1)	964	61001
	360	379	2.00(27.1)	5.06(29.6)	12.43(9.37)	7.04(15.9)	12.43(9.3)	1005	61001
H-III/B	28	353	3.67(48.0)	6.12(40.6)	11.50(8.29)	7.13(24.1)	11.92(8.3)	844	61002
	180	377	3.40(10.6)	8.14(11.6)	13.91(1.97)	8.50(5.57)	14.27(0.3)	863	61001
	360	340	4.23(22.6)	8.64(18.5)	15.13(10.3)	9.30(12.7)	15.62(6.2)	1058	61001

TABLAS III y IV. RESULTADOS DE LOS ENSAYOS EN HORMIGONES SIN CLORUROS (III) Y CON CLORUROS (IV). () coeficiente de variación obtenida en el ensayo en kg/cm² para τ y en micras para 695.

TIPO DE HORMIGÓN	EDAD (días)	$\frac{(\tau_u/f_c^3)_B}{(\tau_u/f_c^3)_A}$	$\frac{(\tau_m/f_c^3)_B}{(\tau_m/f_c^3)_A}$	$\frac{(\tau_u/f_c^3)_B}{(\tau_u/f_c^3)_A}$
IIB/IIA	28	0.85	0.89	0.84
	180	0.88	0.86	0.91
	360	1.00	1.08	0.94
III-B III-A	28	0.94	1.22	0.93
	180	0.99	1.11	0.99
	360	1.08	1.22	1.10

TABLA V. VALORES DEL COCIENTE ENTRE TENSIONES ADHERENTES CORREGIDAS EN HORMIGONES CON UN 3% DE $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ Y SIN CLORUROS.

THE NEW TYPE CONCRETE REBARS CHARACTERIZED BY CHEMICAL COMPOSITION ADJUSTMENT FOR PREVENTING DETERIORATION OF SEA-SIDE CONCRETE CONSTRUCTION

Haruo SHIMADA

NIPPON STEEL CORPORATION
JAPAN

Abstract

We could confirm the good relationship between the results obtained by exposing the concrete blocks embedding test rebars and including chlorides to wet and dry condition at 80°C in laboratory and the results obtained by exposing them to seaside for long term. From the comparison of the corrosion weight loss of the embedded rebars in both tests we could calculate the acceleration rate of this laboratory acceleration test to the natural marine environment long term exposure test.

In addition, we could make clear the role of individual chemical elements in the new type steel rebars on the prevention of concrete deterioration in the environment attacked by chloride ion, by studying experimental results obtained by the above accelerated laboratory test and by applying semi-conductor theory and ligand theory. In this paper, these details are described.

I. Introduction

In order to challenge against the recent concrete crisis caused by chloride ion attack, we have developed the new type sea water corrosion resistant steel rebars¹⁾ controlled chemical component adjustment whose weldability, formability and fire resistant are the same as the ordinary steel rebars. The development of this new type rebars is the first trial in the world. Therefore, we have to offer various kinds of significant informations on this concrete rebars in order to supply them safely.

The purpose of this study is to obtain such significant informations as described in the following.

(1) Relationship between the results of natural long term exposure test at seaside and those of the accelerated test in laboratory²⁾ used for development of the above new type concrete rebars. Forecast of the durability life of

concrete structures embedding the new type rebars exposed to such a chloride ion attack environment as seaside from the acceleration rate determined by the comparison of corrosion weight loss of the embedded rebars in the concrete blocks prepared for this study.

(2) Classification of chemical elements contained in the embedded rebars into those accelerating the concrete deterioration due to chloride ion attack and those preventing the concrete deterioration due to chloride ion attack from the long time exposure test of concrete blocks embedding various kinds of steel rebars and including chlorides ion in such a severe accelerated laboratory test environment as wet and dry condition at high temperature.

The resistance of the commercial grade new type deformed steel rebars covered with mill scale against the concrete deterioration confirmed by the above severe laboratory accelerated test.

(3) The role of individual elements in the new type rebars on the prevention of concrete deterioration and the improvement of durability life of concrete construction in chloride ion environment.

II. Experiment and Results

2.1 Comparison of the exposure test results carried out at seaside with the accelerated laboratory test results.

2.1.1 Materials

Steel rebars prepared for this study are the commercial ordinary hot rolled steel rebars and the steel rebars which were molten in 50 kg induction furnace of laboratory and hot rolled. Their chemical composition is shown in Table.1. We polished their surface with emeri paper after they had been descaled, degreased, dried and held in a desiccator.

2.1.2 Concrete preparation

According to the previous reports,³⁾ the accumulation amounts of chlorides in concrete construction at seaside after 28 to 33 years elapse reached approximately 0.30% in fine aggregate of concrete at the position adhering to the embedded rebars inside concrete wall. In addition, those at such a severe environment as splash zone of caisson after elapse of 70 years reached as high as 0.70% in fine aggregate of concrete at the position adhering to the embedded steel rebars inside concrete.

By refereing these reports and accelerating the corrosion attack of chloride ion at the embedded steel rebars, we prepared the concrete block including 0.5% and 1.0% chlorides as NaCl with the covering depth of 20 mm which is thinner than the usual use. The chlorides contents of concrete blocks were controlled by using artificial sea water in case of mixing concrete materials. The mix proportion of concrete materials are shown in Table.2. The process of concrete blocks making is shown in Photo.1. The arrangement of the embedded rebars and the aspect of concrete blocks is shown in Fig.1.

2.1.3 Exposure test

After 28 days curing, the concrete blocks were exposed to the following environmental condition.

Natural environment at seaside

As the typical marine atmosphere, we selected the seaside of seto inland sea where the concrete blocks tends to be sometimes exposed to seawater splash and the seaside in Okinawa Island where the concrete blocks tend to be exposed to hot and humid atmosphere including sea salt particles except winter season. The both exposure sites are shown in Photo.2.

Wet and Dry condition accelerated laboratory test at high temperature

We have already used this severe corrosion test which had been developed by the organization of construction ministry of Japanese Government". Test condition is shown in Fig.2 and this condition is maintained by setting the concrete inside thermo-hydrostate chamber(Photo.3).

Exposure Test Results

Results of natural environment exposure test at seaside

The concrete blocks did not show any concrete deterioration such as concrete crack after the elapse of 3 years. Therefore, the rust growth of the embedded rebars were examined by crushing these concrete blocks and setting off the embedded rebars. In case of the concrete blocks including 0.5% chlorides as NaCl in fine aggregate, rust formation was detected in only one rebar of ordinary steel in total rebars. Accordingly, we examined the rebars embedded in the concrete blocks including 1.0% chlorides as NaCl in fine aggregate. In order to examine rust layer growth quantitatively, we determined the corrosion weight loss of the embedded rebars

by removing the rust layer according to DIN 50905 Standard. The obtained results are shown in Fig.3. From Fig.3, it is clear that the average corrosion weight loss of the new type rebars is 1/2 to 1/3 of that of the ordinary steel rebars. In addition, penetration depth of CO₂ examined by Phenolphthalein Indicator was as low as 2 or 3 mm. The accumulation amounts of chlorides penetrating concrete wall to the embedded rebars reached as high as 0.2 to 0.3% chlorides as NaCl in fine aggregate in the case of Seto Inland seaside and 0.03% chlorides as NaCl in fine aggregate in the case of Okinawa Island seaside.

Results of laboratory test

The concrete blocks including 1.0% chlorides as NaCl in fine aggregate exposed after the elapse of 56 days caused already crack due to expansion force of rust layer growth. And their crack width had the tendency to increase after elapse of 70 days. In order to examine the rust layer growth quantitatively, we set off the embedded rebars from crushed concrete blocks and determined the corrosion weight loss of the embedded rebars by applying the same method as already mentioned. Their results are shown in Fig.3. Penetration depth of CO₂ after 56 days exposure reached 3 to 7 mm. And its value reached 4 to 10 mm after elapse of 70 days reached 4 to 10 mm. The lower value corresponds to the concrete blocks embedding the new type steel rebars. These results show that the penetration depth of CO₂ did not reach the concrete interior zone adhering to the embedded rebars in both cases. Therefore, we can study the corrosion behaviour of the embedded rebars in alkaline environment of concrete attacked by chloride ion. From Fig.3, it is clear that the average corrosion weight loss of the new type rebars is 1/3 of that of the ordinary steel rebars.

Accordingly, we could confirm that comparison of corrosion behaviour of both steel rebars obtained from the results of long term seaside exposure test corresponds to that of the accelerated laboratory exposure test.

In addition, we could calculate the outline of acceleration rate of the laboratory test to seaside natural environment test by comparing the corrosion weight loss and exposure time. The value of this acceleration rate reached 130 to 200 times.

Forecast of the life of concrete construction necessary for repair in seaside environment.

In general, it is necessary to repair the concrete crack in case its width reaches 0.2 to 0.3 mm. The concrete blocks embedding the recent new type Cu-W bearing high purified steel rebars show good resistance against deterioration of concrete attacked by chloride ion after the elapse of as long as 100 days in the above severe accelerated test, whose details are shown in the following section 2.2.3 and Photo.3. Therefore, it is supposed that the durability life of the concrete construction embedding this new type rebars and installed at seaside is at least $100/365 \text{ years} \times (130-200) = 36 \text{ to } 55 \text{ years}$ even if covering depth is as low as 20 mm and the water cement ratio of concrete is as high as 0.60 and sea water are used as concrete mixing water.

2.2 Effect of individual chemical element on the deterioration or prevention of concrete exposed to chloride ion attack which was confirmed by the above accelerated laboratory test for long term.

2.2.1 Materials

The steel rebars for this study were prepared in the same way as already mentioned in 2.1.1. Their chemical composition is shown in Table.1.

2.2.2 Concrete preparation

Concrete blocks for this study were prepared in the same way as already mentioned in 2.1.2. The mix proportion of concrete materials is shown in Table.2.

2.2.3. Long term accelerated exposure test in laboratory
By using the concrete blocks including 0.5% chlorides as NaCl in fine aggregate and exposing them to the severe wet and dry condition at 80°C, we observed the difference of concrete crack occurrence and -growth caused by the expansion force of rust layer growth due to chloride ion attack on the embedded rebars. The obtained results are shown in Fig.4. In Fig.4 we showed the corrosion weight loss of the embedded rebars in order to compare the new type rebars with ordinary steel rebars. From Fig.4, we could confirm the following effect of individual elements.

The elements delaying the concrete crack occurrence; Ni, W
The elements delaying the concrete crack growth; Cu, W, Ni
The elements accelerating concrete crack occurrence and growth; Si, S

As the second step, we observed the difference of concrete crack occurrence and -growth by using the concrete blocks including 1.0% chlorides as NaCl in fine aggregate and exposing them to the same severe condition as above mentioned. The obtained results are shown in Photo.4. In Photo.4, we showed the corrosion weight loss of the embedded rebars in order to compare the new type rebars with ordinary steel rebars. From Photo.4, we could confirm the same effect of individual element as already mentioned. In addition, we could find out that Al bearing as high as 0.3% to Cu-W bearing high purified steel rebars tend to accelerate exceedingly concrete deterioration. From this results, it is supposed that in general comparatively higher Al bearing tends to cause concrete deterioration.

As the third step, in order to supply this new type steel in commercial production, it is inevitable to confirm the resistance of the new type deformed steel rebars covered with mill scale against concrete deterioration caused by chloride ion attack. For this purpose, we produced the commercial base new type steel rebars by using 250 ton converter furnace and examined their corrosion resistant performance by using the same accelerated test as already mentioned. The chemical composition of the steel rebars with diameter of 25 mm prepared for this study is shown in Table.1. The mix proportion of concrete materials embedding the above deformed bars is shown in Table.2. We observed the difference of concrete crack occurrence and -growth with elapse of time in case of the concrete blocks embedding the ordinary steel rebars and the new type steel rebars. Both deformed rebars were covered with mill scale. The obtained results are shown in Photo.5. In Photo.5, we showed the corrosion weight loss of the embedded rebars in order to compare the new type rebars with ordinary steel rebars. In case of determining the corrosion weight loss, we checked the weigh amounts of mill scale layer.

From Photo.5, we could confirm that the resistance of the new type deformed steel rebars covered with mill scale is 3 to 5 times than that of the ordinary steel rebars covered with mill scale, in case of embedding them in the concrete exposed to chloride ion attack.

2.3 Role of individual chemical element in the new type rebars

In order to discuss as exactly as possible the role of individual chemical element in the new type rebars, I tried to focuss on the following spots.

1) The passivated film adhering to steel metal and located beneath the rust layer.

2) Rust formation and -growth in the special environment where the steel rebars are embedded in concrete attacked by chloride ion.

3) Crystal structure of Rust layer

In general, the passivated film of steel rebar materials tends to be created in the process of preparing steel rebar and to be maintained in the process of concrete casting, because pH value of cement mortar is approximately 12.5 and this high pH value tends to stabilize the passivated film. Therefore, I started from the discussion on the role of individual chemical element in this passivated film and in the process of the change of this passivated film to rust layer, in case this passivated film is exposed to chloride ion, dissolved oxygen and water molecules network under the compression force of concrete layer.

The role of individual chemical element of such a group of accelerating concrete deterioration as Si, Al, S and such a group of delaying concrete deterioration as Cu, Ni, W is shown in Fig.5 from semi-conductor theory^[""] and ligand field theory^[""].

From Fig.5, it is clear that Si, Al, S tend to accelerate rust formation and Cu, Ni, W tend to delay rust formation.

Especially, it is very interesting that the stability of Cu²⁺ ion in FeO passivated layer can be explained skilfully by d⁹ configuration of Cu²⁺(Cu₂O) stabilized by steady maintenance of the distortion force due to compression of concrete which is closely related to Jahn Teller Effect.

In addition, it is supposed that such compression force control the behaviour of the water molecule network.

The distortion force and Jahn Teller Effect play very significant role in the rust formation and -growth under the step of distortion force environment consisting of the primary stage where compression force cause the main distortion, the second stage where both compression force of concrete and tension force of expanding rust layer cause distortion force and the final stage where the main rust layer

is controlled by compression force and tension force but the rust layer at the concrete crack position is free from compression force of concrete. Especially, it is supposed that such above distortion force tends to control the reaction creating complex compound between free metal ion from passivated film and such ligand as Cl⁻, O²⁻, H₂O.

Cu, Ni, W in the rust layer exist in the form of Cu²⁺, Ni²⁺, and W⁶⁺. This means that Cu²⁺ has d⁹ configuration and Ni²⁺ has d⁸ configuration. In case of d⁹ configuration, energies of d_{xy} and d_{z²} orbitals as a function of the distortion from regular cubic symmetry is shown in Fig.6. Fig.6, we can suppose that d⁹ configuration is stable in any circumstance of compression distortion or tension distortion.

This means that d⁹ configuration is rich in elasticity. Accordingly, it is suggested that the rust layer including Cu²⁺-ligand compound is also elastic and stable.

But, in case of d⁸ configuration, the relation between the distortion energy and the exchange energy occurred between the state with two parallel unpaired d electron spins and the lowest single(diamagnetic) state is very delicate. Therefore, we can not expect such a elasticity as d⁹ configuration, and the rust layer including Ni²⁺-ligand compound tends to be maintained effectively in such a one direction distortion force as compression force of concrete. This means that Ni bearing to steel rebar is especially effective in the concrete free from crack.

In case of W⁶⁺, oxides of W⁶⁺ tend to deviate from regular octahedral symmetry structure to tetrahedrally co-ordinated structure through distorted octahedral structures under steady compression force environment of concrete. therefore, WO₃ tends to be created easily in such a condition than otherwise. In addition, it is supposed that the stability of WO₃ can be maintained on account of the large size of W⁶⁺ ion even if the co-existence of compression and tension force is caused by concrete crack occurrence.

The rust formation reaction between such chemical element ions as Cu²⁺, Ni²⁺, W⁶⁺, and such ligands as O²⁻, Cl⁻, H₂O approaching to the passivated film of Fe²⁺ under the distortion force environment of concrete plays decisive role on crystal structure of rust layers.

We show in the following the crystal structures of rust layers examined by X-ray analysis of the rust layer adhered

to steel metal which was removed mechanically from steel metal after the concrete blocks including 1.0% chlorides exposed to the already mentioned accelerated laboratory test condition during 70 days".

Rust layer of ordinary steel rebars β FeOOH(tetragonal), Fe₂O₃(cubic), amorphous phase

Rust layer of Cu-W bearing high purified steel rebars ; α FeOOH(rhombic), β FeOOH(tetragonal), Fe₂O₃(cubic)

Rust layer of 3.5%Ni-W bearing high purified steel rebar ; β FeOOH(tetragonal), (Ni,Fe)O(Fe₂O₃)(cubic), amorphous phase

Recently, we noticed that the crystal structure of the rust layers adherent to the embedded rebars tend to change with time elapse after the occurrence of concrete crack and the degree of concrete crack width. For example, the concrete blocks including 0.5% chlorides and embedding Cu-W bearing steel rebars caused the tiny crack due to expansion force of rust layer whose width is less than 0.3 mm after 1 year elapse of exposure in the above mentioned accelerated laboratory test condition. In this case, the rust layer of this Cu-W bearing rebars composed of the same crystal structure as the above mentioned crystal structure of the rust layer of the Cu-W bearing steel rebars embedded in the concrete including 1.0% chlorides and exposed to the already mentioned accelerated laboratory condition during 70 days. But, the rust layer of the ordinary steel rebars embedded in the concrete blocks including 0.5% chlorides and embedded to the above mentioned accelerated laboratory condition during 1 year was different from that of the rust layer of the ordinary steel rebars embedded in the concrete blocks exposed to the already mentioned accelerated laboratory condition during 70 days. This might be due to the long term exposure condition free from distortion force of concrete wall, because the concrete crack occurred after only 70 days and grew rapidly. We are studying these obtained results in detail and we like to report these results in next chance.

In any way, it is reported that many kinds of steels directly exposed to marine atmosphere tend to create Fe₂O₃, α FeOOH but to create no β FeOOH. Surely, the concrete atmosphere is alcalic condition but it is interesting that all the steel rebars tend to create β FeOOH in the environment under distortion force of concrete exposed to

difference between the rust formation process in such a distortion-force environment as concrete and the process in the environment free from such distortion force, from the study discussing the role of Cu, W, Ni in the new type steel rebars on the prevention of concrete deterioration in chloride environment on the basis of the experimental results and the theory of semi-conductor and ligand field.

Reference

- (1) Haruo SHIMADA ; Paper No.218 of Corrosion*86 NACE 1986
- (2) Koichi KISHITANI, Isao FUKUSHI and Haruo SHIMADA ; Chapter 25 of CORROSION OF REINFORCEMENT IN CONCRETE CONSTRUCTION edited by Alan P. Crane published by ELLIS HORWOOD LIMITED in London.
- (3) Lead and Zinc No.108, p6 19(1982)
- (4) Hideo KAWAKAWHI ; No.1110 of the proceeding of Annual Meeting of Architectural Institute of Japan 1983
- (5) Takeo KAWAGUCHI ; Chemistry of Semi-Conductor published by MARUZEN of Japan 1969
- (6) Haruo SHIMADA ; Chemical Industry, Japan vol.26, No.5 P73-78, 1975
- (7) Leslie E. ORGEL ; AN INTRODUCON TO TRANSITION-METAL CHEMISTRY LIGAND-FIELD THEORY published by METHUEN & CO LTD in London on 13th October 1960.
- (8) J.E.Hiller ; Werkstoff und Korrosion 17(1966)9 P43/51

Table.1 Chemical composition of steel rebars									
Rebars	C(%)	Si(%)	Mn(%)	P(%)	S(%)	Cu(%)	W(%)	Ni(%)	Al(%)
Ordinary steel									
A0	0.13	0.080	0.55	0.023	0.017	0.44			
A	0.25	0.220	0.65	0.022	0.030	0.18			0.001
A1	0.10	0.160	0.79	0.026	0.028	0.40	0.01	0.10	<0.001
A2	0.26	0.130	0.73	0.029	0.041	0.42		0.10	<0.003
A3	0.25	0.210	0.95	0.023	0.011				<0.003
A4	0.24	0.310	1.44	0.018	0.009	0.01		0.05	0.002
Cu-W High purified									
C1	0.25	0.008	0.60	0.011	0.001	0.23	0.12		0.023
C2	0.24	0.015	0.47	0.008	0.0025	0.25	0.12	0.02	0.033
Cu-W B purified									
B1	0.25	0.012	0.54	<0.003	0.0005	0.26	0.12		0.32
3.5%Ni purified D	0.11	0.23	0.62	0.005	0.0028			3.25	0.042
3.5%Ni High purified E	0.21	0.05	0.30	0.011	0.001			3.48	0.022
3.5%Ni-W High F1 purified	0.23	0.007	0.34	0.006	0.004		0.23	3.41	0.027
F2	0.19	0.007	0.33	0.007	0.0014		0.10	3.52	0.025

A0 and C1 are prepared for the study of 2.1

A4 and C2 are prepared for the study on the commercial production of deformed bar covered with mill scale

Table.2 Mix proportion of concrete materials and Mechanical strength

Chlorides content as NaCl(%) in fine aggregate	Mixing agents	W/C	Mixing materials(kg/m ³)				Slump (cm)	Air (%)	Compressive strength(kg/cm ²) after 28 days
			C	W	S	G			
0.5	Pozoris	0.6	293	176	859	942	19.0	4.5	362
1.0	No.70						19.0	4.4	388

C ; Cement W ; Water S ; Fine aggregate G ; Coarse aggregate

W/C ; Water cement ratio

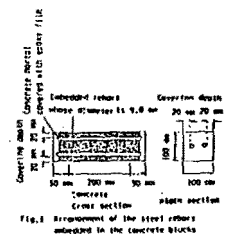


Fig.1 Arrangement of the steel rebars embedded in the concrete blocks



Photo.1 Process of concrete block making

(a) Mixing of concrete materials, (b) Measurement of slumps, (c) Prepared steel rebars, (d) Setting of steel rebars into mold case, (e) Curing of concrete blocks, (f) Rebar position at concrete covers.

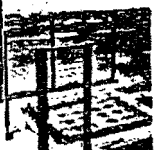
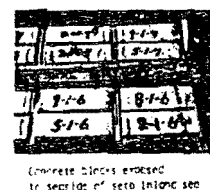


Photo.2 Exposure sites of concrete blocks in natural environment test of marine atmosphere

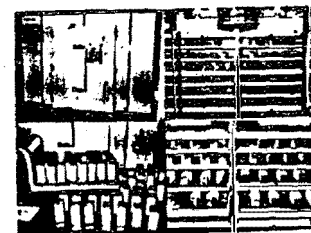


Photo.3 Thermohygrostat used for laboratory test

Okinawa Island		Seaside of Seto Inland Sea	
Ordinary steel A0	0.666g/1095days	Ordinary steel	1.113g/1095days
New type steel C1	0.381g/1095days	New type steel	0.334g/1095days
0.1 0.5 0.7		0.1 0.5 1.0	
Corrosion weight loss(g/78cm ²)			

Fig.3a Corrosion behaviour of rebars embedded in the concrete exposed to seaside. Average value of 4 rebars in 2 blocks

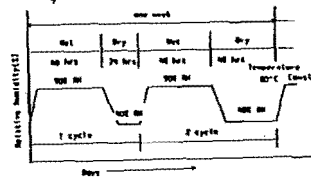


Fig.2 Test condition of wet and dry test of concrete blocks surrounding steel rebars.

Ordinary steel A0		New type steel C1	
7.3g/56days	10.5g/70days	3.5g/56days	4.75g/70days
1.0 5.0 10.0		1.0 5.0 10.0	
Corrosion weight loss(g/78cm ²)			

Fig.3b Corrosion behaviour of rebars embedded in the concrete exposed to wet and dry condition at 60°C in laboratory

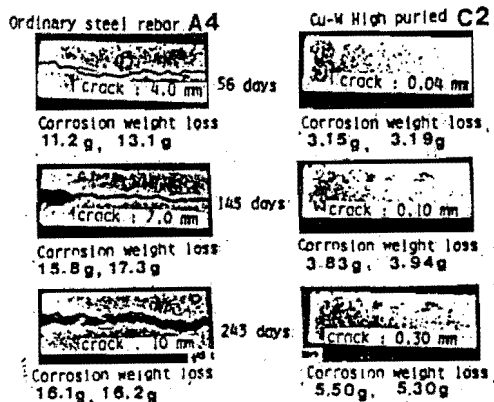


Photo.5 Resistance of the new type deformed steel rebars covered with mill scale against concrete deterioration due to chloride ion attack. In case of the concrete blocks including 0.5% chlorides in fine aggregate. Corrosion weight loss of embedded rebars is represented in this Photo.

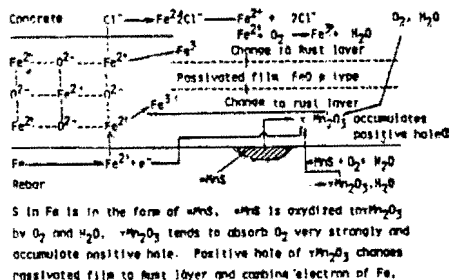
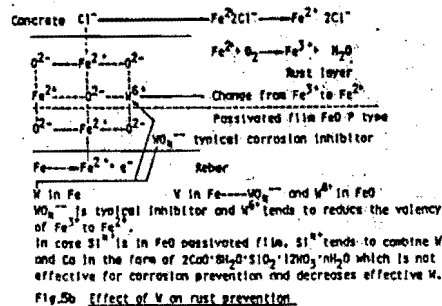
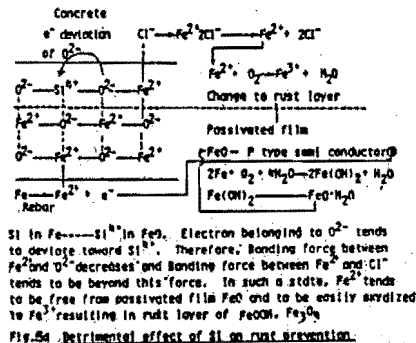


Fig.5c Detrimental effect of S on rust prevention

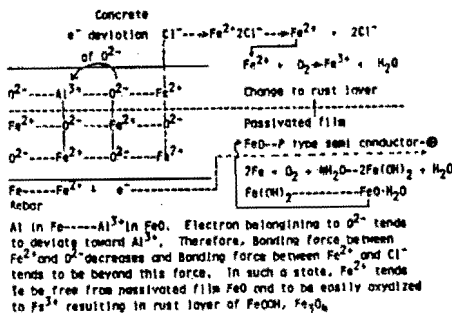


Fig.5d Detrimental effect of Al on rust prevention

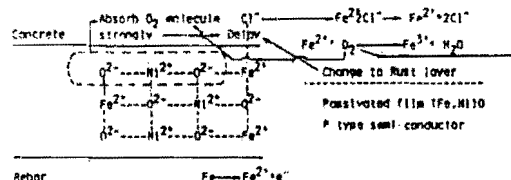
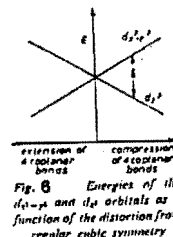


Fig.5d Effect of Ni on rust formation delay

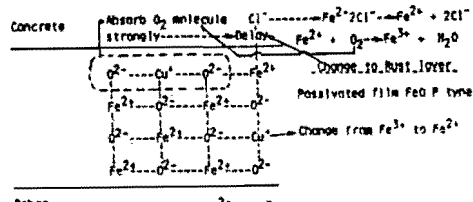


Fig.5f Effect of Cu on rust formation delay

Fig. 4. Deterioration behaviour of concrete blocks exposed to wet and dry condition at 80°C in laboratory with elapsed of time, in case of the concrete including 1.0% chlorides in fine aggregate.

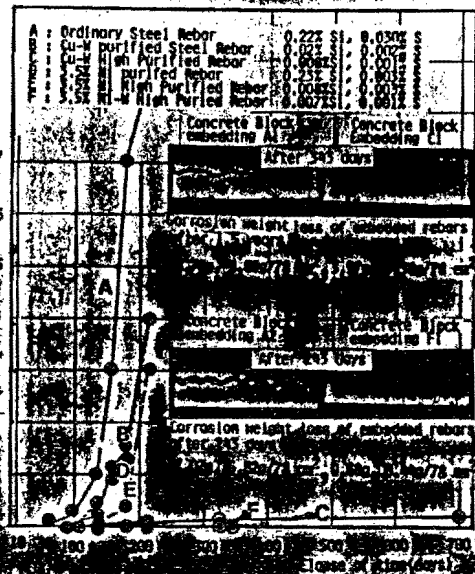


Fig. 4. Deterioration behaviour of concrete blocks exposed to wet and dry condition at 80°C in laboratory with elapsed of time, in case of the concrete including 1.0% chlorides in fine aggregate.

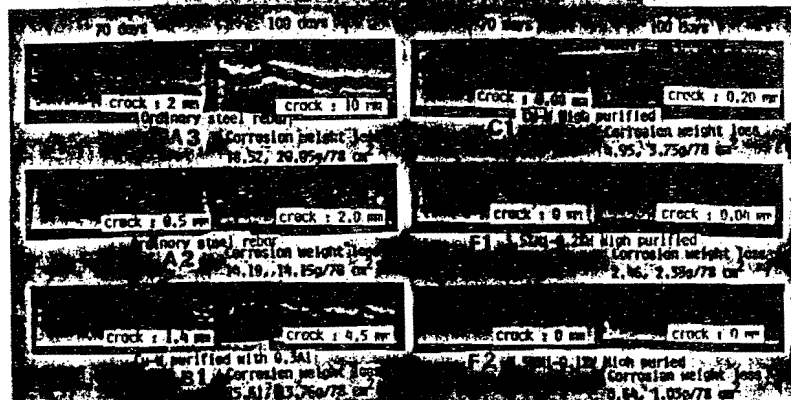


Photo. 4 Behaviour of concrete blocks exposed to wet and dry at 80°C with elapse of time, in case of the concrete blocks including 1.0% chlorides in fine aggregate. Corrosion weight loss of embedded rebars is represented after elapse of 100 days exposure

STUDY OF THE INFLUENCE OF THE ORIENTATION
OF ANODIC COATINGS ON THE TIME TO FAILURE
OF STEEL UNDER STRESS CORROSION CRACKING
CONDITIONS

Th. SKOULIKIDIS and N. KOULOUMBI

National Technical University of Athens,
Department of Chemical Engineering, Section
of Material Science and Engineering, Athens,
Greece

ABSTRACT

In this work it is revealed that the orientation of the anodic oxide crystals on a steel surface depends mainly on the polishing direction, and we succeeded in producing oxides with their crystals oriented normal to the future stress direction. The polishing direction also influences the secondary structure of the oxides and the T.T.F.s of steel under conditions of S.C.C. in a NaCl solution. Comparison to previous efforts was made and shows better results. However, in all cases the T.T.F.s remain shorter than that of bare steel under the same conditions and further efforts must be made to acquire better results.

INTRODUCTION

In previous works of ours there is described a new method of protection of Al-2.5% Mg alloy against stress corrosion cracking (S.C.C.) in a 1N NaCl solution by producing suitably oriented cells of their anodic coatings (1-13). From the different types of anodically prepared γ_1 -Al₂O₃, γ_2 -Al₂O₃ and their hydrates, it was found that the γ_1 -Al₂O₃ (=, means that the oxide cells have formed a structure with preferential orientation normal to the future stress direction) possesses the best mechanical strength; this leads to the protection of the alloys against S.C.C. when tested under accelerated laboratory conditions (increased

se of the time to failure by 220% regarding that of bare specimens).

It is known that the mechanism of the active path formation and of failure by S.C.C. in a hydrogen ions environment in the case of steel is defined by hydrogen embrittlement followed by intergranular fracture (14-16). Although this mechanism is different from the corresponding one for the Al-alloy (17-19), in previous works (20) an attempt was made in the case of steel to apply a similar methodology to that of protection experiments of Al-alloys. In this work geometrically identical specimens, as in the works with Al-alloy, were used, cut parallel to the future stress direction, polished to the same direction and anodized under various conditions, always being placed horizontally into the anodizing bath. In all cases, by changing the anodizing current density, the time of anodizing, the composition (total and partial) and the temperature of the bath, the time to failure of the specimens was shorter than the corresponding time of bare specimens. Furthermore the examination by scanning electron microscope (S.E.M.) of the anodized specimens placed in the bath during anodizing either horizontally or normally (20) showed that in all cases the oxide crystals were oriented parallelly to the rolling direction. These results indicated that there should have been experiments with specimens cut normally to the rolling direction. Also, other factors should have been examined in all types of specimens in order to find conditions for production of oxides with their crystals oriented normally to the future stress direction and to test the influence of these oxides on the time to failure of the specimens.

In this work we also tested for the first time the influence of the polishing direction (before oxidation) on the oxides' structure and on the time to failure (T.T.F.) of the specimens.

EXPERIMENTAL

MATERIALS AND DIMENSIONS OF THE SPECIMENS

The steel which was tested (type: black plate which corresponds to AISI 1006 or T3) had the following nominal composition (in wt-%):

Category A: C: 0.08; Mn: 0.35; S: 0.03; P: 0.2; Si: 0.03; Fe: 99.1 (remainder)

Category B: C: 0.06; Mn: 0.36; S: 0.2; P: 0.14; Fe: 99.24 (remainder).

The specimens were cut from sheets 0.25mm thick from category A normally to the rolling direction and from category B parallelly to the rolling direction; the rolling direction coincides with the future stress direction i.e. with the direction of gravity. The precise shape of the specimens is described in previous works (6,20) in which identical specimens were used. Also in previous works the anodizing bath, the anodizing conditions (20), the measuring arrangement and the measuring conditions (6,10,19,20) were described in detail.

MEASUREMENTS, RESULTS AND DISCUSSION

1. Influence of the direction of the specimens cut

The first parameter, which was varied, was the specimens' cut direction. Specimens were used, normally cut to the rolling direction in order to investigate the possibility of the production of an oxide oriented normally to the future stress direction and in order to test the influence of these oxide layers on the T.T.F. The treatment before anodizing was identical to that used in all previous works. This included the polishing of the specimens with a series of sandpapers in a direction always parallel to the main axis of the specimen in order to avoid creating sharp i.e. active edges in the region which would be exposed to S.C.C. The anodizing bath had the following composition: 120g/l NaOH + 10g/l Rhongallit. The anodizing

temperature was 50°C, the anodic current density was 15A/dm² and the anodizing time was 20 min (21). Four series each of six specimens were anodized. In two of these series the specimens were placed horizontally, while in the other two they were placed normally into the anodizing bath in order to check also the possible influence of the oxygen emission in the direction of gravity during anodizing. One of every kind of these series was exposed to S.C.C. conditions and the other one was checked under S.E.M.

The T.T.F. of these specimens in comparison to T.T.F. of bare specimens is given in table 1.

TABLE 1

Geometric mean of T.T.F. of anodized specimens cut normally to the rolling direction.

Rolling direction	Polishing direction	Placement in the oxidation bath	T.T.F. (min) (geometric mean of six specim.)
→	↓	Bare	10.897
→	↓	V Vertical Position	10.668 (98%)
→	↓	H Horizontal position	9.801 (90%)

From table 1 it is observed that the T.T.F. of the anodized specimens are shorter compared to those of the bare specimens. Only the specimens vertically placed in the anodizing bath had T.T.F. almost identical to those of the bare specimens. S.E.M. examination of the oxides shows, as it is observed from photos 1 and 2, that the oxide orientation is parallel to the main axis of the specimen regardless of the manner of their placement in the oxidation bath.

For these series of specimens the oxide crystals are normal to the rolling direction and parallel to the future

stress direction. Therefore, the assumption that the rolling direction is a factor which determines the oxide orientation was not proved to be right. These results have led to the decision to re-examine and to complete the measurements of T.T.F. and of the oxides' structure in the case of specimens cut parallelly to the rolling direction. The results for oxidation conditions identical to the above are given in table 2 and in photos 3 and 4.

TABLE 2

Geometric mean of T.T.F. of anodized specimens cut parallelly to the rolling direction

Rolling direction	Polishing direction	Placement in the oxidation bath	T.T.F. (min) (Geometric mean of six specim.)
↑	↑	Bare	12.101
↑	↑	V Vertical Position	10.447 (86%)
↑	↑	H Horizontal position	10.326 (85%)

The examination of table 2 and photos 3 and 4 and their comparison with table 1 and photos 1 and 2 respectively show that the results in the case of specimens of parallel cut are absolutely analogous to those of specimens normally cut to the rolling direction. In both cases the oxide is rather uniform and of dendritic morphology and provides a satisfactory amount of coverage of the metallic surface. However, the T.T.F.s remain shorter than the corresponding T.T.F.s of bare specimens.

2. Influence of the specimens' polishing direction

The combination of the results of paragraph 1 with those of previous studies on this subject (20) has led us to the examination of the possible influence of the factor

"polishing direction" on the structure of the oxides and consequently on the T.T.F. of anodized specimens.

The alternative way of polishing in relation to that of previous experiments was the polishing in normal direction to the main axis of the specimen and therefore normal to the future stress direction. For this purpose a special specimen receiver was prepared, in such a way as to avoid, during polishing, mechanical damage at the specimen edges. Five series of specimens of normal cut and five of parallel cut were examined. One series of each type was used to determine the T.T.F. of the bare specimens under the new conditions of treatment. The remaining series of each type were anodized under exactly the same conditions as those in paragraph 1, with horizontal placement (two series), and with vertical placement (two series) in the anodizing bath, and were both tested for their T.T.F. and for the oxide structure.

The results concerning the T.T.F. are given in table 3.

TABLE 3

Geometric mean of T.T.F. of anodized specimens. Influence of polishing direction

Polishing direction	Placement in the oxidation bath	Rolling direction	T.T.F. (min) Geometric mean of six specimens	Rolling direction	T.T.F. (min) Geometric mean of six specimens
↔	Bare	↔	11.442	↑	11.835
↔	V Vertical posit.	↔	9.996 (87%)	↑	10.787 (91%)
↔	H Horizontal posit.	↔	10.412 (91%)	↑	11.252 (95%)

From table 3 we observe that this variation also did

not lead to protection conditions of the oxidized specimens. In all cases the T.T.F. remains shorter than that of the bare specimens regardless of manner of placement in the anodizing bath. The anodized specimens of parallel cut showed better behaviour than those of normal cut as opposed to the corresponding results of previous measurements, where the polishing direction was parallel to the main axis of the specimens. Also, as opposed to those results the specimens of horizontal placement in the anodizing bath showed longer T.T.F. after the change in the polishing direction. From the comparative observation of tables 1-3 it can be concluded that wherever the rolling and polishing directions are normal to each other the behaviour of the oxidized specimens is better.

The explanation of the differences and similarities of these results was looked for in the differences and/or similarities of the oxides' structure. Their S.E.M. examination showed that the oxide crystals are normally oriented to the specimen's main axis i.e. normally to the future stress direction (photo 5-8). This occurred for the first time in the case of steel specimens and seems to be connected to the change of the factor "polishing direction", since the microscopic examination in all the above variations proves coincidence in the oxide crystals orientation and in the polishing direction. Thus, it can be assumed that in the case of steel the oxide is oriented parallelly to the polishing direction and is neither influenced by the manner of specimen placement in the oxidation bath (as occurred in the case of Al-alloys), nor by the rolling direction. The normal polishing direction leads to an oxide in a layer arrangement and comparatively uniform (as opposed to the dendritic morphology in the case of parallel polishing direction). This morphology is maintained regardless of cut direction and of manner of specimen placement in the oxidation bath.

Although in the case of Al-alloys the production of oxide cells normally oriented to the future stress direction marked the beginning of the specimens' protection under S.C.C., in the case of steel this was not achieved in spite of the amelioration in their behaviour in certain cases. This obliged us to reexamine the influence of the other factors of the electrolytic system on the mechanical strength of the oxides and thus on the T.T.F., having changed with relation to previous studies (20) only the polishing direction.

3. Influence of the anodic current density and of the anodizing time

In all the following measurements specimens were used of parallel cut, of normal polishing and horizontal placement in the anodizing bath since, as it can be seen from table 3, the combination of these conditions leads to the best T.T.F. of the anodized specimens. Under every set of conditions six specimens were tested to a definite stress level equal to 15 kg/mm^2 while a galvanostatically controlled anodic current density ($1.0.3 \text{ mA/cm}^2$) was impressed during the test. In this series of measurements the anodizing bath had the following composition: $120 \text{ g/l NaOH} + 10 \text{ g/l Rhongallit}$. The bath temperature was 50°C . During the variation of the anodic current density the amount of total Coulomb was kept at the same level. The results of these measurements are given in figure 9 in comparison with the corresponding results for specimens of identical treatment and identical oxidation conditions apart from the polishing direction. Line 2 corresponds to previous measurements (20), where the polishing direction was parallel to their main axis. From this figure it can be observed that the T.T.F. maximum appears to be at 15 A/dm^2 . Under the same condition the normal polishing results in an increase in the T.T.F. of 9%, without this being longer than

that of the bare steel.

Afterwards, applying this optimum value of current density the anodizing time was changed and all the other conditions were maintained as described above. As it can be observed from the corresponding comparative figure 10 the normal direction of polishing ameliorates, as a whole, the behaviour of the specimens: the whole graph in this case is displaced towards longer T.T.F. although shorter than the T.T.F. of the bare steel. The amelioration expressed in percentage is more intense in the extreme anodizing times (3min + 73%; 40min + 86%) but in real terms it remains, as optimum condition, that of $i_{an}=15A/dm^2$ and $t_{an}=20min$. These differences in T.T.F. could possibly be due to the differences in structure of the two oxide kinds and thus to the differences in their mechanical strength and also to the different coverage of steel surface.

4. Influence of the temperature of the anodizing bath

Under the above mentioned optimum condition experiments were performed varying the temperature of the anodizing bath. Being aware of the increasing influence of the temperature on the thickness and on the porosity of the oxide, limiting conditions in temperature identical to those of a previous work (20) were chosen. This allowed the direct comparison between the relative results (figure 11). Once again it can be seen that the T.T.F.s of specimens of normal polishing are longer than those of parallel polishing but in no case surpass those of bare steel. The impressive percentage amelioration in the extreme temperature conditions ($T=40^{\circ}C$ ++121%; $T=60^{\circ}C$ ++87%) leads to real T.T.F.s prohibitively low for further investigation of this factor; $50^{\circ}C$ remains as the optimum condition.

5. Influence of the composition of the anodizing bath

The complex composition of the anodizing bath obliged us to study both the influence of the change of the total

bath composition and that of its basic components separately.

i. Change in total composition

In these measurements the variation in NaOH and in Rhongallit simultaneously was always proportional to that of the optimum condition ($\bar{C}=120g/l$ NaOH + $10g/l$ Rhongallit) of previous measurements. From the resultant comparative diagram (figure 12) the same phenomenon as under the previous conditions can be observed: No protection conditions are achieved in spite of the improvement in specimen behaviour, particularly in the case of very low bath concentrations ($c/\bar{C}=0.5$ ++215%) and in spite of the difference in the appearance of the oxides which were of a dark black colour and which uniformly covered the steel surface.

ii. Change in NaOH concentration

In this case the Rhongallit concentration was kept equal to $10g/l$ and the variation concerned only the NaOH concentration. The oxides had the same appearance as in the case 5.i. (dense and black) but once again no protection was achieved (figure 13). The improvement in T.T.F. due to normal polishing expressed in percentage was the shortest ($C_{NaOH}=60g/l$ ++22.5%; $C_{NaOH}=156g/l$ ++19%). This could be due to smaller influence of NaOH concentration on the structure and on the mechanical strength of the oxides.

iii. Change in Rhongallit concentration

As in 5.ii. series of measurements, also here the NaOH concentration was maintained equal to $120g/l$ and only the Rhongallit concentration was varied. The oxides formed were, as in the two previous cases, dense and black. The behaviour of the specimens ameliorated (figure 14) and once again especially under the extreme conditions where the longest differences in T.T.F. expressed in percentage can be observed ($C_{Rh.}=0g/l$ ++224%; $C_{Rh.}=20g/l$ ++368%). In particular the increase in Rhongallit was expected to

ameliorate the behaviour of the specimens, since, as a strong reducer, it prevents the formation of Fe_2O_3 . However, it was unattainable to surpass the T.T.F. of bare specimens and to ameliorate the optimum conditions, which had been established in the initial measurements of this study.

CONCLUSIONS

1. The polishing direction of the steel specimens influences the orientation and the secondary structure of the electrolytic oxides and consequently the T.T.F. of the anodized specimens under S.C.C. conditions.
2. The specimens of whatever cut and whatever placement in the anodizing bath, in the case of polishing parallel to their main axis, create oxides of dendritic morphology, also oriented parallelly to the main axis of the specimen. In comparative cases of polishing normal to the main axis, oxides are created in layers and normally oriented to the main axis of the specimen.
3. In all cases the real T.T.F.s of the anodized specimens did not surpass the corresponding T.T.F.s of the bare specimens. Thus, it was observed, that in the case of steel the production of oxides of normal orientation to the future stress direction (necessary condition for the protection of Al-2.5% Mg alloys) does not lead to the protection of the metal. This confirms the difference in the mechanism of S.C.C. of the two metals. At the same time the numerous varied factors for the electrolytic production of the oxides in this study and for their thermal and chemical production in previous works, without achieving, in any case, protective properties, has suggested that in the case of steel the production of anodic oxides cannot be applied as a protective method under S.C.C., so far.
4. In the cases where the directions of rolling and polishing are normal to each other the anodized specimens

show better behaviour from the point of view of their T.T.F.

5. Specimens of whatever cut in the cases where the direction of polishing and placement in the oxidation bath are parallel have longer T.T.F.
6. In all the experimental conditions of anodic oxidation which were changed (anodic current density, time of anodizing, bath temperature, total bath composition, NaOH concentration and Rhongallit concentration) the T.T.F.s of the specimens with normal polishing following normal orientation of the oxide crystals were always longer than the corresponding T.T.F.s of the specimens with parallel polishing. The difference in T.T.F. which, expressed in percentage, was much longer in the extreme conditions of the varying parameter, could be due mainly to the difference in the secondary structure and in the orientation of the oxide produced.

ACKNOWLEDGEMENT

We thank the Cand. Chem. Eng. A. Pantazopoulos and N. Makka for their experimental collaboration.

REFERENCES

1. Th.SKOULIKIDIS, S.KARALIS, P.MENTOGIANNIS, Kolloid Z., 149, 6 (1956).
2. Th.SKOULIKIDIS, C.PAPATHANASSIOU, J.MARANGOZIS, Kolloid Z., 150, 54 (1957).
3. Th.SKOULIKIDIS, Ath.KARAGEORGOS, K.LAODIS, N.KOULOUMBI, Proc. 30th Confer. of AGARD, Athens (1970).
4. Th.SKOULIKIDIS: "Propositions sur des thèmes pour discussion", invited paper in Conference of Ericeira (Portugal) on "The Theory of Stress Corrosion Cracking in Alloys" (1971).
5. Th.SKOULIKIDIS, Ath.KARAGEORGOS, Proc. 3rd Inter.Congr. on Marine Corrosion and Fouling, Washington D.C. (1972),

- p. 499.
6. Th.SKOULIKIDIS, Ath.KARAGEORGOS, Br. Corros. J., 10, 17 (1975).
 7. Th.SKOULIKIDIS, Ath.KARAGEORGOS, Br. Corros. J., 13, 28 (1978).
 8. Th.SKOULIKIDIS, F.BATZIAS, Proc. 4th Inter. Congr. for the Study of Bauxites, Alumina and Aluminum, Athens (1978), p. 338.
 9. Th.SKOULIKIDIS, Ath.KARAGEORGOS, Br. Corros. J., 15, 41 (1980).
 10. Th.SKOULIKIDIS, Ath.KARAGEORGOS, P.SPATHIS, Proc. 5th Inter. Congr. on Marine Corrosion and Fouling, Barcelona (1980), p. 28.
 11. Th.SKOULIKIDIS, P.SPATHIS, Br. Corros. J., 17, 79 (1982).
 12. Th.SKOULIKIDIS, Ath.KARAGEORGOS, M.NERSISYAN, Comptes Rendus 6ème Congr. Intern. sur la Corrosion Marine et des Salissures, Athènes (1984), p. 41.
 13. Th.SKOULIKIDIS, J.COLIOS, Aluminium International Journal, 63, 6 (1987).
 14. M.G.FONTANA, N.D.GREENE: "Corrosion Engineering", 2nd edition, McGraw-Hill Inc., N.Y. (1978).
 15. H.H.UHLIG: "Corrosion and Corrosion Control; an introduction to corrosion science and engineering", 2nd edition, J.Wiley & Sons Inc., N.Y. (1971).
 16. H.P.Van LEEUVEN: "A quantitative analysis of hydrogen induced cracking", NLR TR 74084 U (1976).
 17. Th.SKOULIKIDIS, Ath.KARAGEORGOS, G.BATIS, Br. Corros. J., 11, 143 (1976).
 18. Th.SKOULIKIDIS, N.KOULOUMBI, Br. Corros. J., 14, 216 (1979).
 19. Th.SKOULIKIDIS, G.BATIS, N.KOULOUMBI, Br. Corros. J., 15, 179 (1980).
 20. Th.SKOULIKIDIS, N.KOULOUMBI, Compt.Rend. 6ème Congrès Intern. sur la Corrosion Marine et des Salissures, Athènes (1984), p. 25.
 21. Von Chr. B. PETROW, EK.D.DOBRENA and W.H.BAEWA, Galva-



Photo 1. Micrograph SEM x 2000 of steel oxide. Specimens: normal cut; parallel polishing; vertical placement.

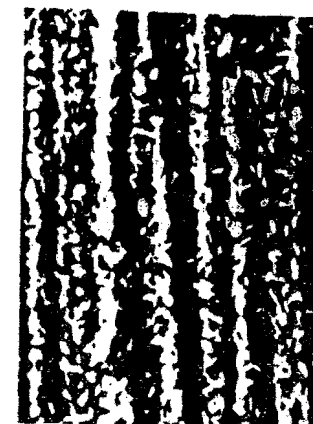


Photo 2. Micrograph SEM x 2000 of steel oxide. Specimens: normal cut; parallel polishing; horizontal placement.



Photo 3. Micrograph SEM x 2000 of steel oxide. Specimens: parallel cut; parallel polishing; vertical placement.



Photo 4. Micrograph SEM x 2000 of steel oxide. Specimens: parallel cut; parallel polishing; horizontal placement.

Specimen
main
axis

Specimen
main
axis



Photo 5. Micrograph SEM x 2000 of steel oxide. Specimens: normal cut; normal polishing; vertical placement.

Specimen main axis
↑



Photo 6. Micrograph SEM x 2000 of steel oxide. Specimens: normal cut; normal polishing; horizontal placement.

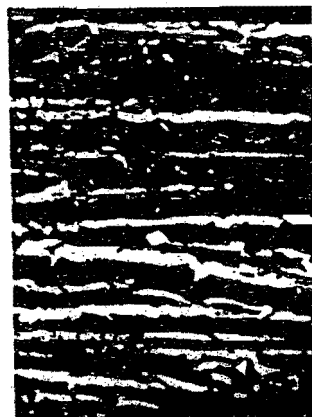


Photo 7. Micrograph SEM x 2000 of steel oxide. Specimens: parallel cut; normal polishing; vertical placement.

Specimen main axis
↑



Photo 8. Micrograph SEM x 2000 of steel oxide. Specimens: parallel cut; normal polishing; horizontal placement.

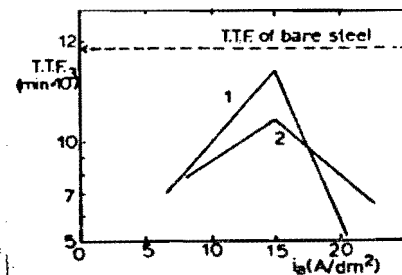


Fig. 9. Comparative diagram of T.T.F. vs anodic current density; $T=50^\circ\text{C}$; $\sigma=15$ Kg/mm²; $i=0.2$ mA/cm²; 1: normal polishing and orientation of oxide crystals; 2: parallel polishing and orientation of oxide crystals.

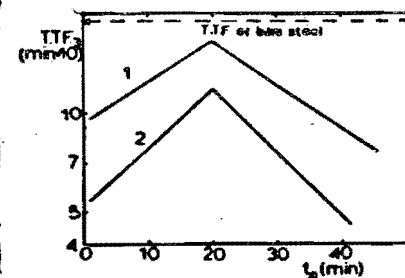


Fig. 10. Comparative diagram of T.T.F. vs anodizing time; $T=50^\circ\text{C}$; $\sigma=15$ Kg/mm²; $i=0.2$ mA/cm²; 1: normal polishing and orientation of oxide crystals; 2: parallel polishing and orientation of oxide crystals.

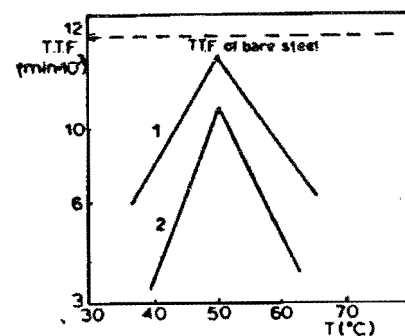


Fig. 11. Comparative diagram of T.T.F. vs temperature of anodizing bath; $i_a=15$ A/dm²; $t_a=20$ min; $\sigma=15$ Kg/mm²; $i=0.2$ mA/cm²; 1: normal polishing and orientation of oxide crystals; 2: parallel polishing and orientation of oxide crystals.

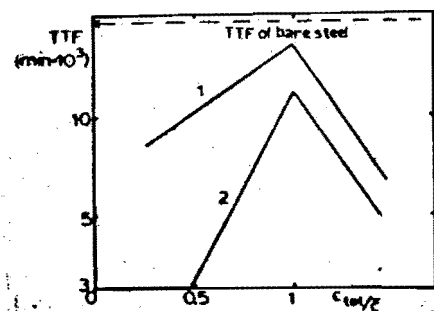


Fig.12. Comparative diagram of T.T.F. vs total composition of anodizing bath; $C: 120\text{g/l NaOH} + 10\text{g/l Rhongallit}$; $T=50^\circ\text{C}$; $i_a=15\text{ A/dm}^2$; $t_a=20\text{ min}$; $\sigma=15\text{ Kg/mm}^2$; $i=0.2\text{ mA/cm}^2$; 1: normal polishing and orientation of oxide crystals; 2: parallel polishing and orientation of oxide crystals.

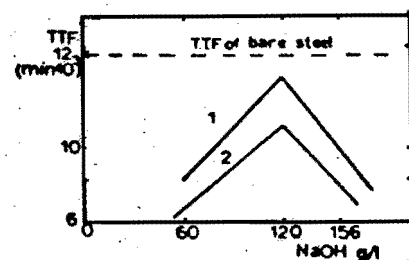


Fig.13. Comparative diagram of T.T.F. vs concentration of NaOH; $C_{\text{Rhongallit}}=10\text{g/l}$; $T=50^\circ\text{C}$; $i_a=15\text{ A/dm}^2$; $t_a=20\text{ min}$; $\sigma=15\text{ Kg/mm}^2$; $i=0.2\text{ mA/cm}^2$; 1: normal polishing and orientation of oxide crystals; 2: parallel polishing and orientation of oxide crystals.

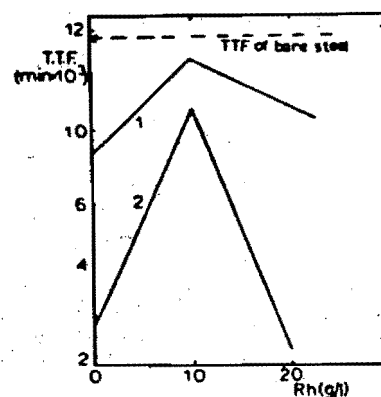


Fig.14. Comparative diagram of T.T.F. vs concentration of Rhongallit; $C_{\text{NaOH}}=120\text{ g/l}$; $T=50^\circ\text{C}$; $i_a=15\text{ A/dm}^2$; $t_a=20\text{ min}$; $\sigma=15\text{ Kg/mm}^2$; $i=0.2\text{ mA/cm}^2$; 1: normal polishing and orientation of oxide crystals; 2: parallel polishing and orientation of oxide crystals.

INFLUENCIA DE LA CONCENTRACION DE LOS IONES EN LA CONDUCTIVIDAD DE LA FASE ACUOSA DEL HORMIGÓN

S. Gari, A. Mareguez, M. Cruz Alonso y C. Andrade.
Instituto Eduardo Torroja (CSIC) Madrid - España

RESUMEN

El trabajo que se presenta intenta establecer, la importancia de la conductividad de la fase acuosa embebida en los poros del hormigón, respecto a la conductividad de la pasta de cemento endurecido. Así mismo establece, basándose en los valores de conductividad a dilución infinita de los distintos iones presentes en la disolución, cual de ellos tiene una contribución mas importante respecto a la conductividad total de la misma.

Por último se muestra una relación entre las variaciones a edades cortas, de los valores de conductividad de la pasta de cemento y los de la fase acuosa embebida en los poros del hormigón.

INTRODUCCION

En la actualidad el método de estudio que mayor información proporciona respecto al fenómeno de corrosión, es el que utiliza técnicas electroquímicas para medir la velocidad de corrosión (1). Dichas técnicas han sido descritas por distintos autores, y una de las que se pueden utilizar, es la medida de la resistividad del medio al que se están aplicando y que en nuestro caso sería el cemento ó el hormigón.

En el presente trabajo se ha buscado conocer mejor este medio,

y en concreto su capacidad al paso de la corriente. Para ello se ha tenido en cuenta el hecho de que dicho medio, se puede considerar compuesto por dos fases bien diferenciadas, una la formada por la fase acuosa embebida en los poros del hormigón, y otra por la fase endurecida a que da origen el cemento cuando sufre el proceso de hidratación (2). Si el medio puede dividirse en dos partes, parece lógico pensar que su conductividad será debida a la que presenta cada una de las fases por separado. Esta forma de estudiar el proceso electroquímico, permite obtener información respecto de la importancia relativa, de la conductividad de las dos fases, así como de la influencia que tienen distintos factores en el valor de la misma.

TECNICAS EXPERIMENTALES Y RESULTADOS

La primera parte del trabajo se dirige al estudio de la fase acuosa separadamente. Para ello se prepararon diferentes disoluciones, con los distintos iones presentes en dicha fase. En estas disoluciones se midió la contribución a la conductividad de cada ión aislado en función de su concentración, y la contribución de dicho ión cuando en la disolución se encuentran presentes otros iones.

Para la evaluación de los datos, se han utilizado técnicas de análisis tradicional como son: Absorción atómica para los iones Na^+ y K^+ ; Complejometría para el ión Ca^{2+} ; Gravimetría para el ión Cl^- y valoración con HCl para el ión OH^- .

Las medidas de conductividad se han realizado a la temperatura ambiente con un aparato Crison Conductimeter 525, los datos obtenidos se encuentran recogidos en la Tabla I.

A fin de conocer la importancia de los distintos iones en la conductividad de la disolución, se hace uso de la ecuación de Arrhenius que permite obtener el valor de la conductividad de una disolución conociendo la conductividad a dilución infinita de los distintos iones presentes, y sus diferentes concentraciones, según la siguiente expresión:

$$\Lambda = \frac{1}{1000} \sum_1^n c_1 \Lambda_1^0 \quad (1)$$

Si bien la ecuación 1 sólo puede ser aplicada correctamente para el caso de una disolución muy diluida, permite conocer cual es el término con mayor peso, frente a la conductividad total.

TABLA - I

SOLUCION	R O H (mol, L ⁻¹)	P H	Na Cl (mol, L ⁻¹)	Ca Cl ₂ (mol, L ⁻¹)	Na SO ₄ (mol, L ⁻¹)	Ca(OH) ₂ (Sat.)	P a 25°C (μ-1cm ⁻¹ x 10 ⁻³)	Σ U ₁ -cm
1		12.36	0.5	-	-	-	54	18
2		12.36	0.75	-	-	-	74	13
3	0.2	12.90	0.5	-	-	-	78	13
4	0.2	12.90	0.75	-	-	-	97	10
5	0.5	13.22	0.5	-	-	-	119	8
6	0.5	13.17	0.75	-	-	-	133	7.5
7	-	11.96	-	0.25	-	-	47	21
8	-	11.90	-	0.37	-	-	81	16
9	0.2	12.04	-	0.25	-	-	48	21
10	0.2	11.93	-	0.37	-	-	63	16
11	0.5	12.24	-	0.25	-	-	56	18
12	0.5	13.02	-	0.37	-	-	73	14
13	-	12.93	-	-	0.2	-	40	25
14	-	13.04	-	-	0.4	-	64	16
15	0.2	13.23	-	-	0.2	-	114	9
16	0.2	13.23	-	-	0.4	-	124	8
17	0.5	13.62	-	-	0.2	-	64	16
18	0.5	13.63	-	-	0.4	-	81	12

Las disoluciones por nosotros experimentadas que se encuentran en la Tabla I, permiten mediante dicha ecuación obtener un valor teórico de la conductividad, que corregido por un factor entre 0.63 y 0.75, proporciona datos muy próximos al experimental. Por otra parte el ión que contribuye con mayor peso al valor de la conductividad total de la disolución es el ión OH⁻. Esto es debido por una parte a su elevada concentración, y por otra a su gran movilidad que viene dada por su conductividad a dilución infinita, esta es del orden de cuatro veces mayor, que la media de los otros iones; (OH) = 198, (1/2 Ca⁺⁺) = 59,50 ó (Na⁺) = 50,11.

Por todo ello, se puede obtener una relación clara entre las medidas de conductividad de una disolución y su pH, lo cual se muestra en la Figura 1.

Los resultados hasta ahora expuestos, no destacan el importante papel que los iones Cl⁻ tienen en la corrosión, y que debieran poder evaluarse en las medidas de conductividad.

La Figura 2 muestra la variación de la resistividad en función del pH de distintas disoluciones con diferentes concentraciones de ión cloruro, se observa que los puntos se agrupan claramente en dos rectas en función de la distinta concentración de cloruros, es de destacar que para un mismo pH, la resistividad aumenta con el menor contenido de cloruros. Sin embargo, cabe señalar que dicho efecto va disminuyendo a medida que sube el pH, para ser nulo a pH = 13.5.

A fin de evaluar el efecto de las distintas concentraciones de cloruro en la corrosión, se introdujeron en las doce primeras disoluciones, aceros limpios y pesados, utilizando las técnicas electroquímicas ya citadas, para seguir el proceso de corrosión. Los datos obtenidos se encuentran en la Tabla II.

Las Figuras 3 y 4 muestran respectivamente la variación de la conductividad por mol de cloruro, con la intensidad de corrosión, para el cloruro sódico (Fig. 3) y para el cloruro cálcico (Fig. 4). Se observa en ambas que a medida que la conductividad disminuye, la I_{corr} aumenta. Esta relación es claramente lineal para el caso del NaCl.

Cómo ya se ha indicado en la introducción del presente trabajo, la conductividad de la fase acuosa debe ser solo una parte de la conductividad total del medio formado por el cemento endurecido.

La última parte del trabajo ha intentado relacionar los datos de conductividad de la fase acuosa, con la resistividad total del medio. Para ello se han hecho medidas de resistividad en probetas de pasta, utilizando una capa de grafito para conseguir un buen contacto eléctrico. De los resultados obtenidos, se puede observar una gran

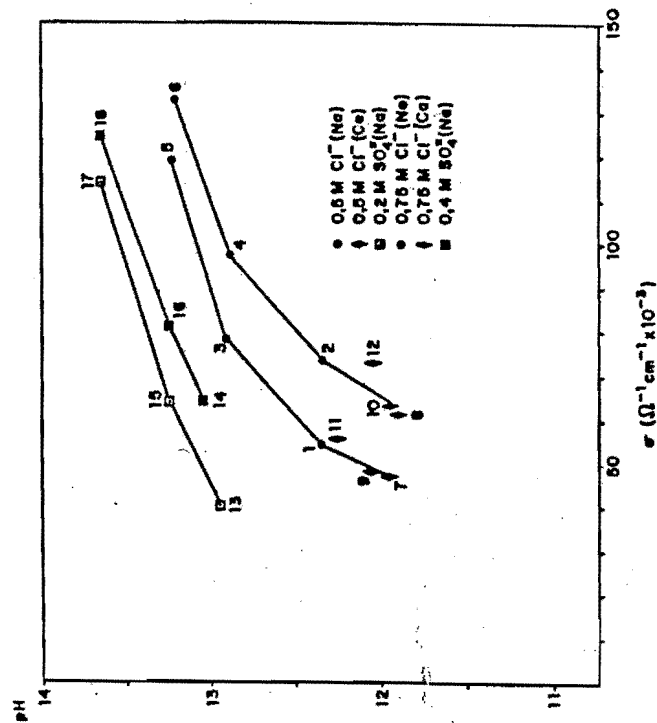


Fig. 1.- Variación de la conductividad con el pH.

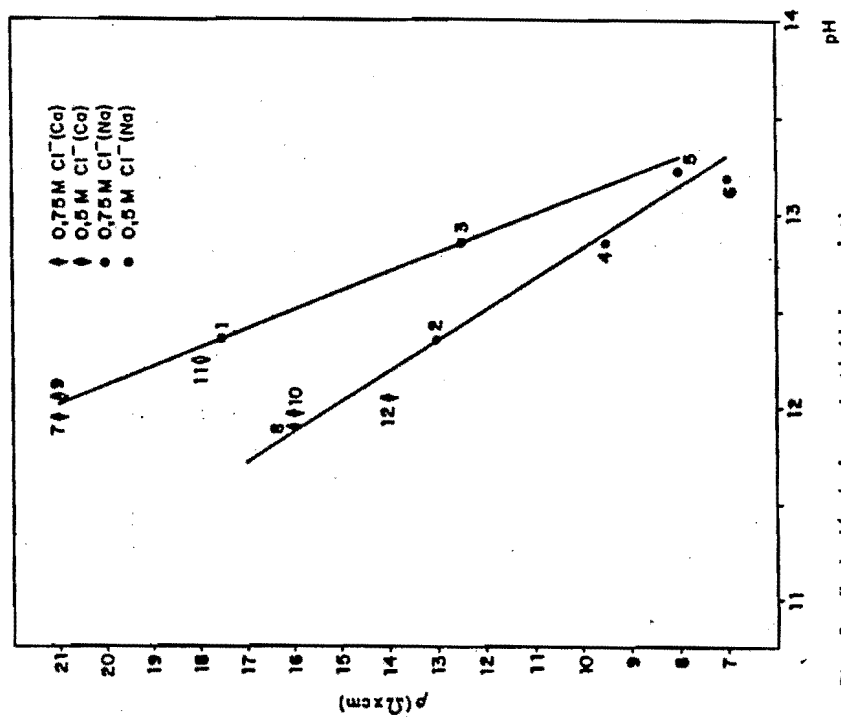


Fig. 2.- Variación de la conductividad con el pH.

T A B L A - II

Nº. Célula Ca(OH) ₂ (s)	Cl(Ca) (M)	KOH (M)	pH	S %	$\frac{S}{\Lambda/cm}$	Ecorr(f)	Icorr(f) ($\mu A/cm^2$)	Icorr(1h)	Ecorr(1h)	E _r (mv)
1	0,50	-	12,37	46	17	- 585	2,4	1,9	- 509	+ 10
2	0,75	-	12,36	26	13	- 564	1,4	0,9	- 468	+ 10
3	0,50	0,2	12,85	34	13	- 592	1,7	1,6	- 510	+ 160
4	0,75	0,2	12,82	51	10	- 543	1,5	1,5	- 514	+ 120
5	0,50	0,5	13,22	94	8	- 550	0,61	0,7	- 444	+ 500
6	0,75	0,5	13,17	84	7	- 588	1,0	0,97	- 448	+ 500
7	0,50	--	11,96	26	21	- 562	2,9	0,97	- 484	- 260
8	0,75	--	11,90	35	16	- 566	2,8	0,97	- 479	- 250
9	0,50	0,2	12,04	36	21	- 530	1,3	1,9	- 511	- 230
10	0,75	0,2	11,93	28	16	- 518	1,9	1,3	- 496	- 290
11	0,50	0,5	12,24	30	18	- 594	1,2	1,8	- 481	- 250
12	0,75	0,5	12,02	19	14	- 563	1,2	1,3	- 457	- 220

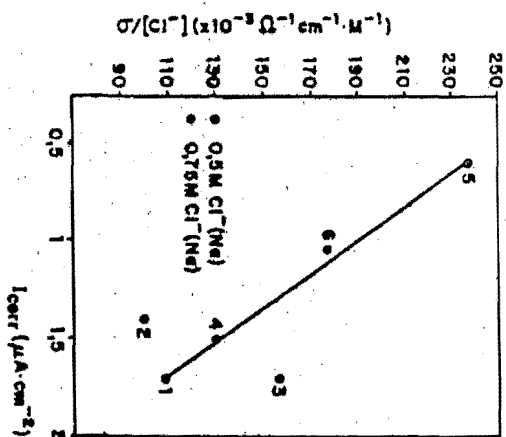


Fig. 3.- Variación de la Icorr con la conductividad por mol de Cl para Cl₂Ca.

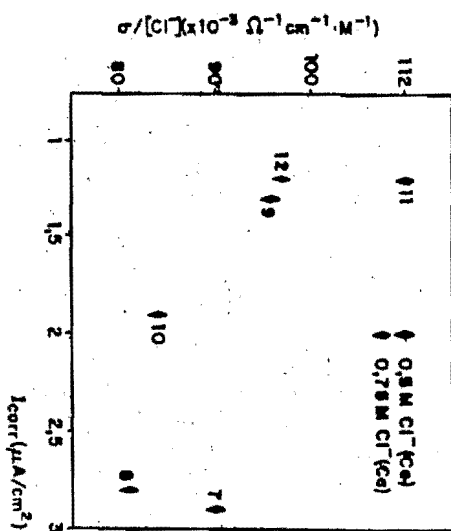


Fig. 4.- Variación de la Icorr con la conductividad por mol de Cl⁻ para Cl₂Ca.

diferencia en el orden de magnitud de la resistividad de la pasta respecto a la de la fase acuosa, por lo que éste último dato podría considerarse prácticamente despreciable respecto al primero. Sin embargo, si bien el orden de magnitud es diferente, los distintos datos encontrados en la bibliografía de la variación de la conductividad de la pasta y de la fase acuosa en las primeras horas, muestran oscilaciones en el mismo sentido, como se observa en la Tabla III.

Tabla III

Tiempo(h)	Conductividad pasta (Ω/cm) [*]	Conductividad fase acuosa $\frac{-0.1}{10} \frac{-1}{\text{cm}}$
1	1,7	94
2	1,8	131
3	1,6	85

* Datos bibliográficos(3)

*) Datos obtenidos en el laboratorio, utilizando la centrifugación a edades cortas

CONCLUSIONES

La conductividad de una disolución real puede obtenerse, si se aplica un factor corrector de 0,7 al valor teórico obtenido de la ecuación 1.

Los iones que más influyen en el valor de la conductividad resultante de una disolución, debido a su elevada movilidad, son el H^+ y el OH^- , por lo que el pH de una disolución determina fundamentalmente el valor de la conductividad de la misma.

En las disoluciones que presentan iones cloruro, la concentración de este ion no determina directamente el valor de la conductividad de la disolución, salvo en el caso de que estas tengan un mismo pH, en cuyo caso, la variación de la conductividad de la disolución, viene determinada por la variación en la concentración del cloruro, excepto a pH próximos a 13,5.

La corrosión de un metal en una disolución, está directamente relacionada con la conductividad de la misma y al acceso de oxígeno.

Por último, si bien la conductividad de la disolución subyace en los poros del hormigón, no nos permite obtener información respecto a la conductividad de la pasta endurecida, sus variaciones en función del tiempo, producidas por el avance del proceso de hidratación, tienen el mismo sentido que las que se producen en la pasta endurecida en función del tiempo.

BIBLIOGRAFIA

- 1.-M.C. Andrade y J.A. Gonzalez . Materiales de Construcción 1973
- 2.-A.R. Steinherr N.Wedeman. Revue des Matériaux de Construcción Nº 517
- 3.- F.D.Tamas, E. Farkas, M. Voros (University of Veszprem-Hungary) Congreso del Cemento Rio de Janeiro Sep. 1985.

DURABILIDAD DEL HORMIGÓN.

ACCION DEL AGUA DE MAR SOBRE UN CEMENTO PORTLAND RESISTENTE A LOS SULFATOS.
INFLUENCIA DE LA ADICION DE ESCORIAS Y DE CENIZAS VOLANTES.

Demetrio GASPARETEBAR^(*), José Luis SAGRERA-MORENO^(**), Victoriano GONZALEZ-VILA^(***), Rafael CALVO-DE MORA^(***) y Miguel MARIN-BOHORQUEZ^(***).

(*) Instituto Eduardo Torroja de la Construcción y del Cemento (IETCC).
CSIC.-MADRID (ESPAÑA)

(**) Cementos del Atlántico, S.A.- OVILLA (ESPAÑA)

RESUMEN.

En esta comunicación -que forma parte de un Proyecto de Investigación del IETCC, a largo plazo- se estudia la variación de las resistencias mecánicas, a flexotracción, de las probetas de mortero (1:3) de 1x1x6 cm hechas con un cemento portland resistente a los sulfatos y con sus mezclas (cemento/adición = 85/15 - 65/35- 40/60 y 30/70, en peso) con una escoria, con una ceniza volante (seleccionadas ambas, por sus características, de entre diversas muestras) y con arena silícea cuando se someten a la acción del agua de mar artificial ASTM y del agua potable filtrada durante diversos periodos de tiempo (hasta 3 años para las dos primeras adiciones y hasta 1 año para la tercera), después del periodo de curado (1 día en cámara húmeda y 21 días bajo agua potable filtrada).

Así mismo, se estudia la evolución de la concentración iónica de los medios en donde han estado sumergidas dichas probetas de mortero, las características químicas de las nuevas fases sólidas formadas, la composición estructural de dichas nuevas fases sólidas, así como de las pastas del cemento y de sus mezclas con la escoria y con la arena silícea utilizadas en la fabricación de las probetas mencionadas.

Por último, se da cuenta de los trabajos iniciados y de los resultados previos obtenidos -desde este punto de vista- en un lugar seleccionado del Puerto Autónomo de Huelva, en donde se están sometiendo a la acción del agua del mar diversas series de probetas de mortero y de hormigón, así como bloques de hormigón.

PALABRAS CLAVE:

DURABILIDAD HORMIGÓN-ACCION AGUA MAR-CEMENTOS-ESCORIAS-CENIZAS VOLANTES.

1.- INTRODUCCION.

Con objeto de ampliar el conocimiento sobre el comportamiento mecánico-resistente de los cementos portland hidratados y sobre todo de sus mezclas con adiciones naturales y artificiales, sometidos a la acción del agua de mar, así como sobre el mecanismo de las reacciones que tienen lugar, se ha realizado este trabajo que forma parte de un Programa de Investigación del IETCC a desarrollar a largo plazo, tanto a escala de laboratorio como a escala real (1).

2.- PARTE EXPERIMENTAL.

En esta comunicación se da cuenta de parte de los resultados obtenidos (hasta el momento) cuando las probetas de mortero (1:3) de 1x1x6 cm hechas con un cemento portland resistente a los sulfatos (cemento 2) -así como con las mezclas, que se reseñan en el apartado 2.2. de dicho cemento con una escoria granulada de horno alto, con una ceniza volante (ambas seleccionadas por sus características) y con arena silícea molida- se someten a la acción del agua de mar artificial ASTM D 1141-76 y del agua potable filtrada (series testigos) durante diversos periodos de tiempo, después del periodo de curado, determinando la evolución de las resistencias mecánicas, a flexotracción, de las probetas de mortero sumergidas en agua de mar artificial ASTM y en agua potable filtrada durante 56 días - 3 - 6 - 9 - 12 - 18 - 24 - 30 y 36 meses, después del periodo de curado (1 día en cámara húmeda y 21 días bajo agua potable filtrada), en el caso de las probetas elaboradas con el cemento y con sus mezclas con la escoria y con la ceniza volante mencionadas, y durante 56 días - 3 - 6 - 9 y 12 meses en el caso de las probetas fabricadas con las mezclas cemento/arena silícea molida.

Así mismo, en esta comunicación, se estudia la composición química de las nuevas fases sólidas formadas en los medios de curado (agua potable filtrada) y de conservación-ataque (agua de mar artificial ASTM y agua potable filtrada) en donde han estado sumergidas las probetas de mortero hechas con el cemento y con sus mezclas con la escoria y con la arena silícea mencionadas durante los primeros periodos de tiempo (56 - 90 - 180 y 360 días), así como la composición estructural tanto de dichas fases sólidas como de las fracciones enriquecidas extraídas de las probetas de mortero (pastas de cemento, de cemento/escoria y de cemento/arena molida) y la evolución de los contenidos de los iones Ca(II) y Mg(II), según los medios de conservación-ataque.

2.1.- MATERIALES UTILIZADOS.

2.1.1.- CEMENTO.

Se ha utilizado un cemento portland industrial resistente a los sulfatos, que se ha designado cemento 2, cuya composición química y potencial calculada (Bogue), así como la superficie específica, se encuentran en la tabla 1.

En la figura 1 se incluyen los DXI del cemento y del residuo insoluble en ácido salicílico-metanol (zonas de las fases cristalinas correspondientes a los aluminatos).

2.1.2.- ADICIONES.

De entre las adiciones estudiadas, en una primera etapa, se han seleccionado una escoria granulada de horno alto, una ceniza volante y, además, arena silícea molida para utilizarla como control.

a.- Escoria.

Se ha empleado la escoria granulada de horno alto, cuyo análisis químico y difractograma de rayos X se encuentran en la tabla 1 y en la figura 2.

b.- Ceniza volante.

Se ha empleado una ceniza volante, que se ha designado C.V. (FF-1). Su com-

posición química y diagrama de difracción de rayos X se encuentran en la tabla 1 y en la figura 3.

c.- Arena.

Para fabricar las probetas de mortero (1:3) de 1x1x6 cm se ha usado la arena natural (El Espirido-Segovia) análoga a la empleada para preparar los morteros normalizados (UNE 80-101), con un contenido de SiO_2 superior al 99%. El tamaño de grano está comprendido entre 1 y 1,5 mm. Por otra parte, esta arena se ha utilizado como adición al cemento, una vez molida hasta que ha pasado -toda ella- por un tamiz de 88 μ m.

Tabla 1
Cemento 2, escoria y ceniza volante (EN-1). Características.

1.- Análisis químico (%, en masa)	cemento 2	escoria	ceniza volante (EN-1)
Pérdida por calcinación	1,1	0,4	2,8
Residuo insoluble, R.I.	0,2	0,0	0,2
Dióxido de silicio, SiO_2	22,0	35,2	46,1
Oxido de hierro (III), Fe_2O_3	4,1	0,7	6,9
Oxido de aluminio, Al_2O_3	1,8	17,0	36,4
Oxido de calcio, CaO	67,9	37,3	4,1
Oxido de magnesio, MgO	0,5	6,3	1,9
Trióxido de azufre, SO_3	2,3	0,0	1,0
Manganeso (II)	n.d.	0,8	n.d.
Suma	99,9	97,7	99,4
CaO libre	1,8		
n.d. = no determinado			
2.- Composición potencial (Bogue)			
C_3S	75,6		
C_2S	6,1		
C_4A	0,0		
C_3AF	10,8		
3.- Superficie específica (Blaine)			
cm^2/g	3.553		

2.1.3.- DISOLUCIONES AGRESIVAS Y MEDIOS DE CURADO Y DE CONSERVACION.

Como disolución agresiva (medio de conservación-ataque) se ha utilizado agua de mar artificial ASTM y como medios de curado y de conservación agua potable filtrada.

a.- Agua de mar artificial ASTM.

El agua de mar artificial se ha preparado según el punto 6 de la norma ASTM D1141-75. El contenido de los iones, que se citan a continuación, y el valor del pH -determinados experimentalmente- son los siguientes:

$\text{Ca(II)} = 0,521 \text{ g/l} \text{ } (> 1,30 \times 10^{-2} \text{ moles/litro})$; $\text{Mg(II)} = 1,347 \text{ g/l} \text{ } (> 5,54 \times 10^{-2} \text{ moles/litro})$; $\text{SO}_4(\text{II}) = 2,928 \text{ g/l} \text{ } (> 3,04 \times 10^{-2} \text{ moles/litro})$; $\text{Cl(I)} =$

$19,585 \text{ g/l} \text{ } (> 5,52 \times 10^{-2} \text{ moles/litro})$ y $\text{pH} = 6,5$.

b.- Agua potable filtrada.

Como medios de curado y de conservación de las probetas de mortero se ha utilizado agua potable (Canal Isabel II - Madrid), una vez que ha pasado a través de un filtro cerámico. El contenido de los iones que se citan a continuación y el valor del pH -determinados experimentalmente- son los siguientes:

$\text{Ca(II)} = 0,005 \text{ g/l}$; $\text{Mg(II)} = 0,0016 \text{ g/l}$; $\text{SO}_4(\text{II}) = 0,003 \text{ g/l}$; $\text{Cl(I)} = 0,007 \text{ g/l}$ y $\text{pH} = 7,1$.

2.2.- PREPARACION, CURADO Y CONSERVACION DE LAS PROBETAS DE MORTERO.

Con el cemento 2 y con sus mezclas cemento 2/escoria, cemento 2/ceniza volante (EN-1) y cemento 2/ arena molida= 85/15 - 65/35 - 40/60 y 30/70 (en peso), se han preparado las distintas series de probetas de mortero (1:3) de 1x1x6 cm como se señala en (2), habiendo utilizado la relación agua/cemento= 0,6.

Las probetas se han curado 1 día en cámara húmeda (a $20 \pm 1^\circ\text{C}$, con una humedad relativa superior a 90%) y, a continuación, bajo agua potable filtrada (a $20 \pm 2^\circ\text{C}$) durante 21 días; posteriormente, se han sumergido 12 probetas/1 serie/1 cemento o una mezcla/1 edad en 800 ml de agua potable filtrada y otras tantas series en agua de mar artificial ASTM, durante 56 - 90 - 180 y 360 días (1ª etapa) y durante 18 - 24 - 30 y 36 meses (2ª etapa), solamente las probetas correspondientes al cemento 2 y a las mezclas cemento 2/ escoria y cemento 2/ceniza volante.

2.3.- PREPARACION DE LAS NUEVAS FASES SOLIDAS.

Las nuevas fases sólidas, que se han formado en los medios en donde han estado sumergidas cada una de las series (12 probetas/800 ml) de las probetas de mortero durante 56 - 90 - 180 y 360 días (que, por el momento, se han estudiado), se han separado por filtración, una vez extraídas dichas probetas de mortero, y se han secado en una corriente de nitrógeno. De estas fases sólidas se ha hecho el estudio por DEX y, posteriormente, se ha determinado su composición química.

2.4.- PREPARACION DE LAS FRACCIONES ENRIQUECIDAS.

De uno de los prismas de cada serie de probetas de mortero -extraídas del agua de mar artificial ASTM y del agua potable filtrada, en donde han estado sumergidas durante los periodos de tiempo mencionados, una vez secos en un recinto aislado de la atmósfera- se ha separado del resto de dicha probeta la casi totalidad de la fracción correspondiente a la arena utilizada en su fabricación, por disgregación mecánica y con ayuda de un tamiz de 88 μ m. De esta fracción, que se ha denominado "fracción enriquecida", de la que se ha eliminado la casi totalidad de la arena mencionada y en la que se encuentra la pasta de cemento o de las mezclas cemento/escoria y cemento/arena silicea molida, se ha hecho el estudio por DEX.

3.- RESULTADOS OBTENIDOS.

3.1.- SISTEMAS:

- a.- CEMENTO 2/ADICION (ESCORIA O ARENA MOLIDA) - AGUA POTABLE FILTRADA,
- b.- CEMENTO 2/ADICION (ESCORIA O ARENA MOLIDA) - AGUA DE MAR ARTIFICIAL ASTM.

3.1.1.- EVOLUCION DE LAS RESISTENCIAS MECANICAS, A FLEXOTRACCION.

En este apartado se estudia la evolución de las resistencias mecánicas, a flexotracción, de las diversas series de probetas de mortero (1:3) hechas con el cemento 2 y con sus mezclas con escoria, por una parte, y con arena silícea molida, por otra, en función de los tiempos de curado en agua potable filtrada (1+21 días), de conservación en agua potable filtrada y de conservación-ataque en agua de mar artificial.

- a.- Sistemas: cemento 2/escoria - agua potable filtrada,
cemento 2/arena molida - agua potable filtrada.

En la figura 4 se han representado los valores medios de las resistencias mecánicas a flexotracción, en Kp/cm^2 , de las diversas series de probetas de mortero (12 probetas por serie y por edad) sumergidas en agua potable filtrada después del periodo de curado, en función de los tiempos de curado (1+21 días) y de conservación (hasta tres años para las series hechas con cemento 2 y con sus mezclas con escoria y hasta un año para las series fabricadas con las mezclas cemento 2/arena molida). En dicha figura se aprecia que la adición de la escoria estudiada favorece en todos los casos el comportamiento mecánico-resistente (a flexotracción) del cemento 2. Los valores óptimos se han obtenido con las series de probetas hechas con la mezcla que tiene la mayor cantidad de escoria (70%, en peso).

Por el contrario, la adición de arena silícea molida disminuye dicho comportamiento; esta disminución de las resistencias mecánicas es directamente proporcional a la cantidad de arena silícea molida en la mezcla utilizada para fabricar las probetas de mortero. Así, por ejemplo, las resistencias a flexotracción han pasado de 65 Kp/cm^2 , a 56 días, a 55 Kp/cm^2 , a 360 días, para las series de probetas elaboradas con cemento 2, mientras que para las series hechas con la mezcla cemento 2/arena molida= 30/70 (en peso) han pasado de 15 Kp/cm^2 , a 56 días, a 20 Kp/cm^2 , a 360 días, lo que ha supuesto una disminución de dichas resistencias superior al 60%.

- b.- Sistemas: cemento 2/escoria - agua de mar artificial ASTM,
cemento 2/arena molida - agua de mar artificial ASTM.

En la figura 5 se han representado los valores medios de las resistencias mecánicas a flexotracción, en Kp/cm^2 , de las diversas series de probetas de mortero (12 probetas por serie y por edad) sumergidas en agua de mar artificial ASTM después del periodo de curado, en función de los tiempos de curado (1+21 días) y de conservación-ataque (hasta tres años para las series hechas con cemento 2 y con sus mezclas con escoria y hasta un año para las series fabricadas con las mezclas cemento 2/arena molida).

En esta figura se observa que:

- b.1.- La adición de la escoria estudiada al cemento 2 favorece, como en el caso anterior, el comportamiento mecánico-resistente (a flexotracción) de las probetas de mortero mencionadas cuando se someten a la acción del agua de mar artificial ASTM. Los valores mayores corresponden -por regla general- en las distintas edades estudiadas, a las series de probetas elaboradas con la mezcla que tiene la mayor cantidad de escoria (70%, en

peso), seguidas de las hechas con la mezcla cemento 2/escoria= 40/60 (en peso).

- b.2.- Por el contrario, las probetas fabricadas con las mezclas del cemento 2 con la arena silícea molida, sumergidas en agua de mar artificial ASTM, presentan valores menores -tanto menores, cuanto mayor es la cantidad de arena silícea molida- que los de las series hechas con cemento 2.
- b.3.- Las resistencias mecánicas a flexotracción de las series de probetas hechas con cemento 2 y sumergidas en agua de mar artificial ASTM son inferiores, con tendencia a igualarse conforme se incrementa el tiempo de conservación-ataque, que las correspondientes a las series análogas conservadas en agua potable filtrada.
- b.4.- Las resistencias mecánicas, a flexotracción, de las series de probetas hechas con la mezcla cemento 2/escoria= 85/15 (en peso) sumergidas en agua de mar artificial ASTM son inferiores, o del mismo orden, que las de las series análogas elaboradas con cemento 2 conservadas en agua potable filtrada, mientras que las de las series fabricadas con las mezclas que tienen 35 y 60% de escoria (en peso) son ligeramente inferiores a 6 meses y superiores en las edades restantes. Las resistencias mecánicas (flexotracción) de las series hechas con la mezcla que tiene el mayor contenido de escoria (70%, en peso) son superiores a todas las edades.

3.1.2.- ESTUDIO DE LA CONCENTRACION IONICA.

En este apartado se da cuenta de la evolución del contenido de iones $Ca(II)$ en el agua potable filtrada y de los iones $Ca(II)$ y $Mg(II)$ en el agua de mar artificial ASTM, en donde han estado sumergidas las diversas series de probetas de mortero durante 56 - 90 - 180 y 360 días, así como en la nueva fase sólida formada en dichos medios.

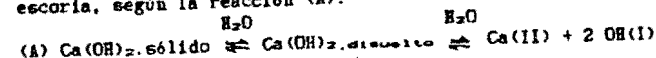
- a.- Evolución del contenido de iones $Ca(II)$.

- a.1.- Sistemas: cemento 2/escoria - agua potable filtrada,
cemento 2/escoria - agua de mar artificial ASTM.

Tanto en los medios de curado (agua potable filtrada), como de conservación (agua potable filtrada) y de conservación-ataque (agua de mar artificial) en donde han estado sumergidas las diversas series de probetas hechas con el cemento 2 y con sus mezclas con la escoria estudiada, se produce un incremento de los iones $Ca(II)$ y la formación de una fase sólida.

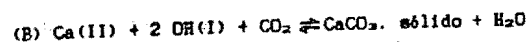
- a.1.1.- Sistemas: cemento 2/escoria - agua potable filtrada.

El aumento de $Ca(II)$ que aparece en el medio de conservación (agua potable filtrada), en donde se han sumergido las probetas de mortero, procede, fundamentalmente, de la disolución de parte del $Ca(OH)_2$ -cuya solubilidad en agua a 20 °C es 1,230 g/l (3) < 1,66 x 10⁻² moles/litro- formado en las mencionadas probetas de mortero como consecuencia de las reacciones de hidratación de la fracción clinker, y que no haya reaccionado con la escoria, según la reacción (A):



dando lugar, además, a un incremento de los iones $OH(I)$ y, por tanto, del valor del pH, llegando a alcanzar valores superiores a 11. Las cantidades de $Ca(OH)_2$ disuelto son función de las que se formen en las mencionadas reacciones de hidratación que, a su vez, dependen de las mezclas cemento 2/escoria utilizadas en la fabricación de las diversas

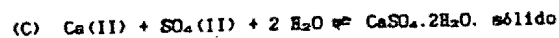
series de probetas de mortero. Parte del Ca(OH)_2 formado reacciona con la escoria dando los compuestos de calcio correspondientes y otra parte experimenta, en las probetas, la reacción de carbonatación. El Ca(OH)_2 disuelto (parte) reacciona, en medio básico fuerte, con el CO_2 disuelto en el agua, según el equilibrio (B), precipitando CaCO_3 -como calcita y aragonito, o como calcita, de acuerdo con las condiciones del medio- por alcanzarse el Ps ($4,8 \times 10^{-3}$), dando lugar a la formación de la nueva fase sólida, según:



produciéndose una disminución, junto con la de Ca(II) , de los iones OH(I) y por consiguiente del valor del pH. En la zona rayada de la figura 6 -en donde se han representado los valores correspondientes a las cantidades de Ca(OH)_2 disuelto [Ca(II)] presente en la disolución y Ca(II) en la fase sólida para 56 días (gráfica inferior) y para 360 días (gráfica superior)- se observa que las cantidades de Ca(II) (Ca(OH)_2 disuelto experimentan una disminución exponencial conforme lo hace la cantidad de clinker, o aumenta la de escoria, en la mezcla utilizada para fabricar las diversas series de probetas de mortero. Las mencionadas cantidades disueltas son menores que las correspondientes teóricas -calculadas a partir del Ca(II) encontrado en la disolución y en la nueva fase sólida formada en el medio en donde han estado sumergidas las probetas hechas con cemento 2- debido a las reacciones que tienen lugar entre la escoria y el Ca(OH)_2 naciente formado, como consecuencia de los procesos de hidratación del cemento.

a.1.2.- Sistemas: cemento 2/escoria - agua de mar artificial ASTM.

Cuando el medio de conservación-ataque de las series de probetas es el agua de mar artificial ASTM el equilibrio (A) se ve afectado por la presencia de iones presentes en el agua de mar artificial no comunes, distintos del Ca(II) de un modo especial, y -además- por la existencia de otros iones o compuestos que dan lugar a reacciones de precipitación con los iones Ca(II) o con los iones OH(I) del mencionado equilibrio (A), como sucede con los iones Mg(II) , $\text{SO}_4(\text{II})$ y con el CO_2 , según:



Como consecuencia de estas reacciones se produce, en un determinado grado, la disminución de iones Ca(II) y OH(I) en el medio, favoreciendo -así mismo- la disolución de los compuestos de calcio y de un modo especial del Ca(OH)_2 , así como el avance de las reacciones de hidratación; fenómenos que, a su vez y para cada mezcla, son función del tiempo de conservación-ataque de las probetas, como se ha probado por DRI. Todos estos fenómenos hacen que las cantidades de Ca(OH)_2 disuelto en los sistemas cemento 2/escoria - agua de mar artificial ASTM sean superiores a las correspondientes a los sistemas cemento 2/escoria - agua potable filtrada. Los compuestos sólidos formados dan lugar a una nueva fase sólida, en la que se han detectado por DRI los picos de los compuestos cristalinos calcita - aragonito - brucita y -en algunos casos- yeso.

Las cantidades de Ca(II) (Ca(OH)_2 disuelto, que se encuentran en la disolución y en la nueva fase sólida, en cada caso, disminuyen bruscamente conforme lo hace el contenido de cemento en la mezcla utilizada para fabricar las diversas series de probetas de mortero, como se aprecia en la figura 6, en donde se han representado, para cada edad, los valores del Ca(OH)_2 disuelto [Ca(II)] en la disolución + Ca(II) en la fase sólida correspondientes a las diversas series de probetas.

Si, además, del Ca(II) mencionado se considera el Ca(II) que existe en el agua de mar artificial ($1,04 \times 10^{-2}/800 \text{ ml}$) -es decir el Ca(II) total presente en la disolución más el de la fase sólida- se aprecia que para cada edad, figura 7, dichas cantidades se encuentran alineadas, prácticamente, en una recta que une los puntos correspondientes al Ca(OH)_2 disuelto procedente de las series de probetas hechas con cemento 2, sin adición de escoria, más el del agua de mar, en ordenadas, y el de la mezcla teórica cemento 2/escoria= 0/100 (cuando no hay cemento) en abscisas; se trata, por consiguiente, de un fenómeno aditivo.

Este proceso se ha confirmado en otros dos sistemas, correspondientes a otros dos cementos de características estructurales distintas, como se puede observar en la figura 7.

En dicha figura 7 (en la que se encuentran los valores medios experimentales y teóricos para cada mezcla y para las cuatro edades consideradas por el momento, así como los valores máximos y mínimos para cada edad) se aprecia que las cantidades de Ca(II) son función de la cantidad de cemento en la mezcla utilizada para fabricar las diversas series de probetas de mortero.

a.2.- Sistemas: cemento 2/arena molida - agua potable filtrada,

cemento 2/arena molida - agua de mar artificial ASTM.

Del mismo modo que en el caso del sistema anterior, el contenido de Ca(II) se ha incrementado tanto en los medios de curado (agua potable filtrada), como de conservación (agua potable filtrada) y de conservación-ataque (agua de mar artificial ASTM), en donde han estado sumergidas las diversas series de probetas de mortero hechas con las mezclas cemento 2/arena silícea molida. Además, ha tenido lugar la formación de una nueva fase sólida.

a.2.1.- Sistemas: cemento 2/arena molida - agua potable filtrada.

El incremento de Ca(II) en el agua potable filtrada, en donde se han sumergido las diversas series de probetas de mortero fabricadas con las cuatro mezclas mencionadas, así como el presente en la nueva fase sólida, se debe -de un modo especial- a la disolución parcial del Ca(OH)_2 generado en las reacciones de hidratación de la fracción clinker, de acuerdo con la reacción (A).

Las cantidades de Ca(II) (Ca(OH)_2 disuelto (fundamentalmente) dependen del tiempo de conservación de las probetas, produciéndose un incremento conforme aumenta dicho tiempo, como se puede apreciar en la tabla 2, en la que se han incluido los valores correspondientes a 56 días (edad menor) y a 360 días (edad mayor), así como el valor medio para cada mezcla correspondiente a las cuatro edades estudiadas.

Los valores del Ca(II) total puesto en juego en los medios en donde han estado las series de probetas hechas con las distintas mezclas del cemento 2 con la arena silícea molida, son del mismo orden que los correspondientes al medio en donde han estado las probetas elaboradas con cemento 2.

En estos sistemas se ha producido un incremento del valor del pH, que es superior a 12 en la mayoría de los casos. Asimismo, se ha formado una nueva

Tabla 2
Sistemas: cemento 2/arena molida - agua potable filtrada.
Evolución del contenido de Ca(II)

Mezcla (en peso): cemento 2/arena	Edad, días 18 edad 48 edad	Ca(II), total moles x 10 ⁻²	valor medio cuatro edades moles x 10 ⁻²
100/0	56	1,23	2,01
	360	2,91	
85/15	56	1,55	2,09
	360	2,50	
65/35	56	1,59	2,58
	360	3,71	
40/60	56	1,29	2,40
	360	3,48	
30/70	56	1,24	1,88
	360	2,41	

fase sólida por precipitación del Ca(II) con el CO₂ -en medio básico fuerte- como CaCO₃, en forma de calcita -en su mayor parte- y de aragonito.

a.2.2.- Sistemas: cemento 2/arena molida - agua de mar artificial ASTM.
Del mismo modo que en el caso del sistema anterior, se ha producido un incremento de Ca(II) en el agua de mar artificial ASTM y, además, se ha formado una nueva fase sólida en la que existen compuestos de Ca(II) -entre otros- como se verá más adelante.

Tabla 3
Sistemas: cemento 2/arena molida - agua de mar artificial ASTM.
Evolución del contenido de Ca(II)

Mezcla (en peso): cemento 2/arena	Edad, días 18 edad 48 edad	Ca(II), total moles x 10 ⁻²	valor medio cuatro edades moles x 10 ⁻²
100/0	56	5,69	6,35
	360	7,57	
85/15	56	5,74	6,10
	360	5,74	
65/35	56	5,76	6,72
	360	8,36	
40/60	56	5,32	5,88
	360	6,76	
30/70	56	4,78	5,38
	360	5,98	

Las cantidades de Ca(II) total (Ca(II) en la disolución + Ca(II) en la fase sólida) experimentan un aumento conforme lo hace el tiempo de conservación-ataque (tabla 3, en la que se han incluido los valores de la edad menor -56 días- y máxima -360 días-, así como el valor medio para cada mezcla correspondiente a las cuatro edades).

En estos sistemas (cemento 2/arena molida - agua de mar artificial ASTM) las cantidades medias de Ca(II) <> Ca(OH)₂ disuelto (fundamentalmente) son del mismo orden que las correspondientes al sistema cemento 2 (cemento 2/adición= 100/0) - agua de mar artificial ASTM, excepto para el caso de las series de probetas hechas con las mezclas que tienen los menores contenidos de clinker (40 y 30%, en peso).

b.- Evolución del contenido de iones Mg(II).

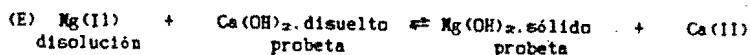
b.1.- Sistemas: cemento 2/escoria - agua de mar artificial ASTM, cemento 2/arena molida - agua de mar artificial ASTM.

El contenido de Mg(II) del agua de mar artificial ASTM (4,43 x 10⁻² moles/800 ml) en donde han estado sumergidas las probetas de mortero durante las cuatro primeras edades estudiadas (por el momento), hechas con el cemento 2 y con la mezcla cemento 2/escoria= 85/15 (en peso), ha desaparecido, prácticamente, habiendo precipitado como Mg(OH)₂ tanto en las probetas de mortero como en la disolución, dando lugar -en estos casos- a la nueva fase sólida, junto con la calcita y el aragonito, como se ha probado por DRX (4).

Del mismo modo, en los diversos sistemas cemento 2/arena molida= 85/15 - 65/35 - 40/60 y 30/70 (en peso) el Mg(II) ha desaparecido, prácticamente, del agua de mar artificial, habiendo precipitado como Mg(OH)₂ en los dos primeros casos, formando la nueva fase sólida -junto con la calcita, el aragonito, la halita y la gehlenita- en cantidades análogas a las del medio en donde han estado las probetas elaboradas con cemento 2 y en las probetas de mortero, como se ha probado por DRX (del estudio correspondiente se dará cuenta en otras publicaciones); en los casos restantes no se ha detectado por DRX.

El Mg(II) que existe en el agua de mar artificial reacciona a pH > 10 con los iones OH(I) del equilibrio (A), según la reacción (D), precipitando Mg(OH)₂ por cumplirse $[Mg(II)] \times [OH(I)]^2 > P_s$ (1,8 x 10⁻¹¹); esta reacción lleva consigo una disminución del pH.

En los medios (800 ml) en donde han estado sumergidas las series de probetas hechas con cemento 2, con las mezclas cemento 2/escoria= 85/15 y cemento 2/arena molida= 85/15 - 65/35 y 40/60 (en peso), el pH es mayor de 10,5 (por regla general, es superior a 11), debido a la cantidad de Ca(OH)₂ disuelto y a la influencia de las características de la adición (escoria y arena silíceas molida). Por ello, ha tenido lugar la reacción (D), habiéndose detectado los picos del compuesto cristalino brucita en los DRX realizados de las nuevas fases sólidas. En dichas fases sólidas el Mg(II) se encuentra en cantidades menores de 2,4 x 10⁻² moles y en las fases líquidas en cantidades menores de 0,6 x 10⁻² moles; el resto ha precipitado en las probetas de mortero como brucita (5), según el equilibrio (E):



de tal modo que por cada mol de iones Mg(II) que ha precipitado, pasa al

Tabla 2
Sistemas: cemento 2/arena molida - agua potable filtrada.
Evolución del contenido de Ca(II)

Mezcla (en peso): cemento 2/arena	Edad, días 1ª edad 4ª edad	Ca(II), total moles $\times 10^{-2}$	valor medio cuatro edades moles $\times 10^{-2}$
100/0	56 360	1,23 2,91	2,01
85/15	56 360	1,55 2,50	2,09
65/35	56 360	1,59 3,71	2,58
40/60	56 360	1,29 3,48	2,40
30/70	56 360	1,24 2,41	1,88

fase sólida por precipitación del Ca(II) con el CO_2 -en medio básico fuerte- como CaCO_3 , en forma de calcita -en su mayor parte- y de aragonito.

a.2.2.- Sistemas: cemento 2/arena molida - agua de mar artificial ASTM.
Del mismo modo que en el caso del sistema anterior, se ha producido un incremento de Ca(II) en el agua de mar artificial ASTM y, además, se ha formado una nueva fase sólida en la que existen compuestos de Ca(II) -entre otros- como se verá más adelante.

Tabla 3
Sistemas: cemento 2/arena molida - agua de mar artificial ASTM.
Evolución del contenido de Ca(II)

Mezcla (en peso): cemento 2/arena	Edad, días 1ª edad 4ª edad	Ca(II), total moles $\times 10^{-2}$	valor medio cuatro edades moles $\times 10^{-2}$
100/0	56 360	5,69 7,57	6,35
85/15	56 360	5,74 5,74	6,10
65/35	56 360	5,76 8,36	6,72
40/60	56 360	5,32 6,76	5,88
30/70	56 360	4,78 5,98	5,38

Las cantidades de Ca(II) total [Ca(II)] en la disolución + Ca(II) en la fase sólida experimentan un aumento conforme lo hace el tiempo de conservación-ataque (tabla 3, en la que se han incluido los valores de la edad menor -56 días- y máxima -360 días-, así como el valor medio para cada mezcla correspondiente a las cuatro edades).
En estos sistemas (cemento 2/arena molida - agua de mar artificial ASTM) las cantidades medias de Ca(II) <> Ca(OH) $_2$ disuelto (fundamentalmente) son del mismo orden que las correspondientes al sistema cemento 2 (cemento 2/adición= 100/0) - agua de mar artificial ASTM, excepto para el caso de las series de probetas hechas con las mezclas que tienen los menores contenidos de clinker (40 y 30%, en peso).

b.- Evolución del contenido de iones Mg(II).

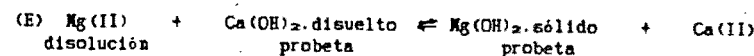
b.1.- Sistemas: cemento 2/escoria - agua de mar artificial ASTM, cemento 2/arena molida - agua de mar artificial ASTM.

El contenido de Mg(II) del agua de mar artificial ASTM ($4,43 \times 10^{-2}$ moles/800 ml) en donde han estado sumergidas las probetas de mortero durante las cuatro primeras edades estudiadas (por el momento), hechas con el cemento 2 y con la mezcla cemento 2/escoria= 85/15 (en peso), ha desaparecido, prácticamente, habiendo precipitado como Mg(OH) $_2$ tanto en las probetas de mortero como en la disolución, dando lugar -en estos casos- a la nueva fase sólida, junto con la calcita y el aragonito, como se ha probado por DRI (4).

Del mismo modo, en los diversos sistemas cemento 2/arena molida= 85/15 - 65/35 - 40/60 y 30/70 (en peso) el Mg(II) ha desaparecido, prácticamente, del agua de mar artificial, habiendo precipitado como Mg(OH) $_2$ en los dos primeros casos, formando la nueva fase sólida -junto con la calcita, el aragonito, la halita y la gehlenita- en cantidades análogas a las del medio en donde han estado las probetas elaboradas con cemento 2 y en las probetas de mortero, como se ha probado por DRI (del estudio correspondiente se dará cuenta en otras publicaciones); en los casos restantes no se ha detectado por DRI.

El Mg(II) que existe en el agua de mar artificial reacciona a pH > 10 con los iones OH(I) del equilibrio (A), según la reacción (D), precipitando Mg(OH) $_2$ por cumplirse $[\text{Mg(II)}] \times [\text{OH(I)}]^2 > P_s (1,8 \times 10^{-11})$; esta reacción lleva consigo una disminución del pH.

En los medios (800 ml) en donde han estado sumergidas las series de probetas hechas con cemento 2, con las mezclas cemento 2/escoria= 85/15 y cemento 2/arena molida= 85/15 - 65/35 y 40/60 (en peso), el pH es mayor de 10,5 (por regla general, es superior a 11), debido a la cantidad de Ca(OH) $_2$ disuelto y a la influencia de las características de la adición (escoria y arena silícea molida). Por ello, ha tenido lugar la reacción (D), habiéndose detectado los picos del compuesto cristalino brucita en los DRI realizados de las nuevas fases sólidas. En dichas fases sólidas el Mg(II) se encuentra en cantidades menores de $2,4 \times 10^{-2}$ moles y en las fases líquidas en cantidades menores de $0,6 \times 10^{-2}$ moles; el resto ha precipitado en las probetas de mortero como brucita (5), según el equilibrio (E):



de tal modo que por cada mol de iones Mg(II) que ha precipitado, pasa al

medio otro de Ca(II) , el cual puede reaccionar con los compuestos de la escoria que se encuentra en las probetas o pasar a la disolución. Por el contrario, en el agua de mar artificial ASTM en donde han estado sumergidas las series de probetas de mortero fabricadas con las mezclas cemento 2/escoria= 65/35 - 40/60 y 30/70 (en peso) no ha precipitado en la disolución (no se ha detectado en la nueva fase sólida) por no darse las condiciones adecuadas ($\text{pH} < 10$) y no alcanzarse el Ps, así como en el caso de la serie de probetas hecha con la mezcla cemento 2/arena= 30/70 (en peso). Dicho ion Mg(II) se encuentra en la disolución en cantidades inferiores a $0,6 \times 10^{-2}$ moles/800 ml en donde han estado las probetas hechas con la mezcla que tiene el 70% (en peso) de arena molida y en cantidades inferiores a $2,5 \times 10^{-2}$ moles/800 ml y superiores a $1,0 \times 10^{-2}$ moles/800 ml en donde se sumergieron las series de probetas fabricadas con las mezclas cemento 2/escoria= 40/60 y 30/70 (en peso); el resto de Mg(II) ha precipitado -en su mayor parte- en las probetas de mortero como brucita; otra parte -en cantidades menores de $0,3 \times 10^{-2}$ moles, no detectadas por DRX- se encuentra en la nueva fase sólida.

c.- Evolución de los contenidos de Ca(II) y de Mg(II) .

c.1.- Sistemas: cemento 2/escoria - agua de mar artificial ASTM, cemento 2/arena molida - agua de mar artificial ASTM.

En la figura 8 en donde se ha representado la evolución de los contenidos medios -para cada mezcla, correspondientes a las cuatro primeras edades- de los iones Ca(II) < Ca(OH)_2 disuelto y Mg(II) del agua de mar artificial ASTM en donde han estado sumergidas las series de probetas de mortero correspondientes a estos dos sistemas, se aprecia que ambos contenidos (que dependen de las características de la adición) están íntimamente relacionados, de tal modo que cuando uno disminuye el otro aumenta y viceversa, existiendo un punto de corte en el caso de la mezcla cemento/escoria = 40/60 (en peso), en donde tiene lugar el equilibrio iónico:

Ca(II) que pasa a la disolución $\rightleftharpoons$ Mg(II) que desaparece de la disolución

En los casos de las probetas hechas con las mezclas que tienen cantidades inferiores al 60% de escoria las cantidades de Ca(II) son superiores a las de Mg(II) , ya que se genera más Ca(OH)_2 durante la hidratación, quedando libre -en parte- mayor cantidad que facilita la precipitación del Mg(II) y la disolución del Ca(OH)_2 ; por el contrario, en los casos de las probetas fabricadas con mezclas que tienen cantidades superiores de escoria (70%) se invierte el fenómeno, quedando en la disolución + en la nueva fase sólida contenidos mayores de Mg(II) que de Ca(II) por no darse las condiciones para que precipite el Mg(II) al no existir cantidad suficiente de iones OH(I) . Los hechos mencionados influyen en el grado de resistencia química de los cementos.

En el caso de las mezclas cemento 2/arena molida no existe dicho punto de corte, las cantidades de Ca(II) oscilan entre $4,34 \times 10^{-2}$ moles/800 ml y $5,68 \times 10^{-2}$ moles/800 ml, mientras que las de Mg(II) son menores de $0,25 \times 10^{-2}$ moles/800 ml.

3.1.3.- ESTUDIO DE LAS NUEVAS FASES SÓLIDAS POR DRX.

En el agua potable filtrada y en el agua de mar artificial ASTM, en donde han estado sumergidas las distintas series de probetas de mortero durante 56 - 90 - 180 y 360 días, se han formado nuevas fases sólidas en las que, por DRX, se han identificado los picos de los siguientes compuestos cristalinos:

a.- Sistemas: cemento 2/adición - agua potable filtrada.

En los DRX correspondientes a las nuevas fases sólidas formadas en el agua potable filtrada en donde se han conservado las probetas de mortero hechas con cemento 2 y con cemento 2/arena molida= 85/15 - 65/35 y 30/70 (en algunos casos), en peso, se han detectado los picos de los compuestos cristalinos calcita y aragonito (los picos del aragonito son de menor intensidad que los de la calcita), mientras que en las nuevas fases sólidas formadas en el agua potable filtrada en donde se sumergieron las diversas series de probetas de mortero fabricadas con las mezclas cemento 2/escoria y con cemento 2/arena molida= 40/60 y 30/70 (en algunos casos), en peso, únicamente se han detectado los picos de la calcita.

b.- Sistemas: cemento 2/adición - agua de mar artificial ASTM.

En los DRX de las nuevas fases sólidas formadas en estos sistemas se han detectado los picos de los siguientes compuestos cristalinos:

b.1.- Calcita y aragonito en todos los casos estudiados, con intensidades distintas. Así, la intensidad de los picos de la calcita es mayor que la de los del aragonito en los DRX de las fases sólidas formadas en donde se han sumergido las probetas hechas con cemento 2, con la mezcla cemento/escoria= 85/15 (en peso) y con las diversas mezclas cemento/arena molida; en estos casos las cantidades de Ca(OH)_2 disuelto (fundamentalmente) son mayores de 4×10^{-2} moles/800 ml, las de Mg(II) en la disolución, prácticamente, nulas y el $\text{pH} > 10,5$.

Por el contrario, dicha intensidad de los picos de la calcita es menor que la de los picos del aragonito en los DRX de las fases sólidas formadas en el agua de mar artificial ASTM en donde han estado las probetas de mortero hechas con las mezclas cemento 2/escoria= 40/60 y 30/70 (en peso). En estos casos, el contenido de Ca(II) en la disolución + en la fase sólida es superior a $1,3 \times 10^{-2}$ moles/800 ml e inferior a $3,5 \times 10^{-2}$ moles/800 ml, el de Mg(II) en la disolución es mayor de $1,1 \times 10^{-2}$ moles/800 ml y menor de $3,1 \times 10^{-2}$ moles/800 ml; el valor del pH es mayor de 7,8 y menor de 8,0.

b.2.- Brucita en las fases sólidas formadas en el agua de mar artificial ASTM en donde se han sumergido las series de probetas fabricadas con cemento 2, con las mezclas cemento 2/escoria= 85/15 y cemento 2/arena molida= 85/15 - 65/35 y 40/60 (en algunos casos), en peso. En estos casos el pH es superior a 10,5; las concentraciones de Ca(II) son mayores de $3,5 \times 10^{-2}$ moles/800 ml y nula, prácticamente, la de Mg(II) .

b.3.- Halita y gahleitena en el agua de mar artificial ASTM en donde han estado las series de probetas hechas con las mezclas estudiadas del cemento 2 y arena molida.

b.4.- Yeso, en algunos casos.

3.1.4.- ESTUDIO DE LAS FRACCIONES ENRIQUECIDAS POR DRI.

En las fracciones enriquecidas extraídas de uno de los prismas de cada serie de probetas de mortero hechas con el cemento 2 y con las mezclas cemento 2/escoria y cemento 2/arena molida estudiadas, sumergidas durante 56 - 90 - 180 y 360 días en agua potable filtrada y en agua de mar artificial ASTM se ha hecho el estudio por DRI, habiendo identificado los picos de los siguientes compuestos cristalinos:

a.- *Sistemas: cemento 2/adición - agua potable filtrada.*

a.1.- Ettringita, en todos los DRI. La intensidad de los picos de este compuesto disminuye, por regla general, en los DRI de las fracciones extraídas de las series de probetas hechas con las mezclas cemento 2/escoria conforme lo hace el contenido de cemento. En todos los casos esta intensidad es menor que la de los diagramas de las fracciones extraídas de las probetas de mortero fabricadas con cemento 2 (6); por el contrario, en los DRI de las fracciones extraídas de las probetas elaboradas con las diversas mezclas cemento 2/arena molida dicha intensidad es igual, o ligeramente mayor.

a.2.- Yeso, en algunos DRI.

a.3.- Portlandita, en todos los diagramas (excepto en los correspondientes a la mezcla cemento 2/adición= 30/70, en peso, para 360 días). La intensidad de los picos correspondientes disminuye en los DRI conforme lo hace la cantidad de clinker en la mezcla utilizada para fabricar las probetas de mortero. Esta disminución es mayor en los DRI de las fracciones extraídas de las probetas hechas con las mezclas cemento 2/escoria, que en los de las probetas análogas fabricadas con cemento 2/arena molida, como consecuencia de las reacciones que tienen lugar entre la escoria y el $\text{Ca}(\text{OH})_2$ saciente, generado en las reacciones de hidratación. Este fenómeno está de acuerdo con la menor cantidad de $\text{Ca}(\text{II})$ < $\text{Ca}(\text{OH})_2$ disuelto, como se ha mencionado en 3.1.2.

a.4.- Calcita, en todos los DRI.

a.5.- Cuarzo- α , en todos los DRI. Los picos de este compuesto corresponden a la fracción arena utilizada para preparar las probetas de mortero y, además, a las distintas cantidades de arena silicea molida empleada como adición en las mezclas cemento 2/arena; las intensidades de los picos de este compuesto reflejan cuantitativamente la cantidad de arena utilizada como adición.

b.- *Sistemas: cemento 2/adición - agua de mar artificial ASTM.*

b.1.- Ettringita, prácticamente, en todos los DRI. La intensidad de los picos de este compuesto es del mismo orden en los diagramas de las fracciones extraídas de las probetas hechas con la mezcla cemento 2/escoria= 85/15 (en peso) que la correspondiente a los DRI de las muestras de las series fabricadas con cemento 2 y menor en los casos restantes (DRI de las probetas elaboradas con las mezclas con escoria que tienen 35%, 60% y 70%, en peso).

Dicha intensidad es del mismo orden, o ligeramente mayor, en los diagramas de las fracciones extraídas de las diversas series de probetas hechas con

las mezclas cemento 2/arena molida que la de los DRI correspondiente a las probetas fabricadas con cemento 2.

b.2.- Yeso en los DRI de las muestras extraídas de las series de probetas hechas con cemento 2, con las mezclas cemento 2/escoria= 85/15 - 65/35 - 40/60 y 30/70 - solo en dos casos y, además, los picos tienen pequeña intensidad - (en peso) y con todas las mezclas cemento 2/arena molida, debido a la formación de $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ por reacción de los iones $\text{SO}_4(\text{II})$ del agua de mar artificial ASTM con los iones $\text{Ca}(\text{II})$ del $\text{Ca}(\text{OH})_2$ presente en las probetas de mortero. Parte de esta yeso al reaccionar con los aluminatos de calcio hidratados del cemento da lugar a la formación de ettringita. La intensidad de los picos del yeso es mayor en los diagramas de las fracciones extraídas de las probetas fabricadas con las mezclas cemento 2/escoria= 85/15 y 65/35 (en peso) que la de los DRI de las fracciones correspondientes a las probetas hechas con cemento 2. Del mismo modo, dicha intensidad -también- es mayor en los DRI de todas las mezclas cemento 2/arena molida, de un modo especial las de las dos mezclas que tienen 60 y 70%, en peso, que -a su vez- es mayor que la correspondiente a los diagramas de las muestras de las mezclas cemento 2/escoria.

b.3.- Portlandita, en todos los DRI de las fracciones extraídas de las probetas hechas con cemento 2, con las mezclas cemento 2/escoria= 85/15 y 65/35 (en peso) y con todas las mezclas cemento 2/arena molida (excepto en 4 casos de 20). La intensidad de los picos de este compuesto disminuye conforme lo hace la cantidad de cemento en la mezcla y, como en los casos anteriores, depende - de un modo especial- de las características de la adición utilizada (escoria y arena silicea molida) y de la presencia de iones $\text{Mg}(\text{II})$ en el agua de mar artificial ASTM.

b.4.- Calcita, en todos los DRI.

b.5.- Brucita, en todos los DRI. La intensidad de los picos de las fracciones extraídas de las series de probetas hechas con las mezclas cemento 2/escoria= 85/35 - 40/60 y 30/70 (en peso) y cemento 2/arena molida= 40/60 y 30/70 (en peso), fundamentalmente, es mayor que la correspondiente a la de las series de probetas fabricadas con cemento 2. Estos procesos se corresponden con las cantidades de $\text{Mg}(\text{II})$ en el agua de mar artificial ASTM y en la nueva fase sólida, como se ha señalado en el apartado 3.1.2.

b.6.- Sal de Friedel, en los DRI de las fracciones enriquecidas extraídas de las series de probetas fabricadas con las mezclas cemento 2/escoria= 65/35, 40/60 y 30/70 (en peso). En la formación de la sal de Friedel, en estos sistemas, han influido las características y cantidad de la escoria utilizada.

b.7.- Cuarzo- α , en todos los DRI. La intensidad de los picos de este compuesto corresponde a la fracción de arena utilizada para preparar las probetas de mortero y, además, a las distintas cantidades de arena silicea molida empleada como adición en las mezclas cemento 2/arena; las intensidades de los picos mencionados responden cuantitativamente a la cantidad de arena silicea molida utilizada como adición.

3.2.- SISTEMAS:

- a.- CEMENTO 2/CENIZA VOLANTE (EN-1) - AGUA POTABLE FILTRADA.
- b.- CEMENTO 2/CENIZA VOLANTE (EN-1) - AGUA DE MAR ARTIFICIAL ASTM.

3.2.1.- EVOLUCION DE LAS RESISTENCIAS MECANICAS, A FLEXOTRACCION.

En este apartado se estudia la influencia de la adición de una ceniza volante -seleccionada por sus características de entre diversas cenizas volantes, que se ha designado C.V. (EN-1)- al cemento 2 en su comportamiento mecánico-resistente (a flexotracción) cuando las probetas de mortero (1:3) de 1x1x6 cm hechas con las mezclas cemento 2/C.V. (EN-1)= 85/15 - 65/35 - 40/60 y 30/70 (en peso) se someten a la acción del agua de mar artificial ASTM y del agua potable filtrada, durante los periodos de tiempo señalados en el apartado 2.2 (hasta 3 años) después del periodo de curado (1+21 días).

De los resultados correspondientes a la variación de la concentración iónica de los medios de conservación (agua potable filtrada) y de conservación-ataque (agua de mar artificial ASTM), así como de la composición química de las nuevas fases sólidas formadas, de las características estructurales de dichas nuevas fases sólidas y de las fracciones enriquecidas extraídas de las probetas, una vez sometidas a la acción de dichos medios, se dará cuenta en otras publicaciones, del mismo modo que de los estudios realizados con otras dos cenizas volantes y con otros dos cementos portland industriales de características químicas, físico-mecánicas y estructurales distintas.

a.- Sistema: cemento 2/C.V. (EN-1) - agua potable filtrada.

En la figura 9 se han representado los valores medios (12 probetas/1 serie/1 cemento ó una mezcla/1 edad) de las resistencias mecánicas a flexotracción, en Kp/cm^2 , de las series de probetas de mortero (12 probetas/1 serie) hechas con el cemento 2 y con las mezclas mencionadas cemento 2/ceniza volante (EN-1), en función de los periodos de tiempo de conservación en agua potable filtrada (hasta 3 años), después del periodo de curado (1+21 días).

En esta figura se aprecia que las resistencias mecánicas, a flexotracción, que dependen -para un cemento determinado- de las características de la ceniza volante utilizada, se ve influenciada favorablemente por la adición de determinadas cantidades. Así, en este caso, las adiciones del 15 - 35 y 60%, en peso, mejoran el comportamiento mecánico-resistente (a flexotracción) del cemento 2, mientras que la adición del 70%, en peso, produce una disminución de las resistencias mecánicas, a flexotracción, a partir de 12 meses.

De acuerdo con los valores obtenidos con esta ceniza volante -C.V. (EN-1)- y con este cemento -cemento 2-, se puede establecer la siguiente escala:

cemento 2/C.V. (EN-1): 65/35 > 85/15 > 40/60 > 100/0 > 30/70 (en peso)

Del mismo modo que en el caso de los sistemas cemento 2/escoria - agua potable filtrada y cemento 2/arena molida - agua potable filtrada, las resistencias mecánicas, a flexotracción, de las diversas series de probetas hechas con las distintas mezclas cemento 2/arena molida son menores que las correspondientes a las series de probetas fabricadas con cemento 2 y con sus mezclas con la ceniza volante EN-1; dichas resistencias mecánicas (flexotracción) son tanto menores cuanto mayor es la cantidad de arena silicea molida en la mezcla utilizada para elaborar dichas probetas.

b.- Sistema: cemento 2/C.V. (EN-1) - agua de mar artificial ASTM.

En la figura 10 se han representado los valores medios (12 probetas/1 serie/1 cemento ó 1 mezcla/1 edad) de las resistencias mecánicas, a flexotracción, en Kp/cm^2 , de las series de probetas de mortero (1:3) hechas con el cemento 2 y con las mezclas reseñadas cemento 2/C.V. (EN-1) en función de los periodos de tiempo de conservación-ataque en el agua de mar artificial ASTM (hasta 3 años) después del periodo de curado (1+21 días). Los valores óptimos de dichas resistencias corresponden a las series de probetas de mortero fabricadas con la mezcla cemento 2/C.V. (EN-1)= 40/60 (en peso) y los valores menores a las elaboradas con la mezcla cemento 2/C.V. (EN-1)= 30/70, en peso, a partir de los 18 meses, seguidos de los correspondientes a la mezcla que tiene el 35% (en peso) de ceniza volante, a partir de los 30 meses.

De las cantidades estudiadas, solamente, la correspondiente a las mezclas cemento 2/C.V. (EN-1)= 40/60 (en peso) proporciona, a lo largo de las edades estudiadas, valores superiores que los de las series de probetas de mortero hechas con cemento 2. Las series de probetas de mortero fabricadas con las otras mezclas cemento 2/C.V. (EN-1) proporcionan hasta una edad valores inferiores (como sucede con la que tiene el 15% de ceniza volante, durante las tres primeras edades: 56, 90 y 180 días) y en las restantes valores superiores o, por el contrario, proporcionan durante una primera etapa valores superiores y, posteriormente, inferiores (caso de las series de probetas elaboradas con las mezclas cemento 2/C.V. (EN-1)= 65/35 y 30/70 (en peso)).

En estos sistemas, de acuerdo con los valores obtenidos, se puede establecer la siguiente escala:

cemento 2/C.V. (EN-1): 40/60 > 85/15 > 100/0 < 6 > 65/35 > 30/70 (en peso).

4.- TRABAJOS EN MEDIOS NATURALES.

A la vista de los resultados obtenidos -de los que, en parte, se da cuenta en este trabajo- con diversos cementos de características estructurales distintas y adiciones (una escoria y tres cenizas volantes, en una primera etapa, elegidas por los estudios previos realizados con 19 cenizas volantes) y con el fin de ampliarlos y conocer el comportamiento de los hormigones -a escala real- cuando se someten a la acción de medios agresivos naturales, se programó la realización de un Proyecto de Investigación a largo plazo (15 años, en una primera etapa, ampliables a 20 si los resultados obtenidos así lo aconsejan), considerando la posibilidad de utilizar en fases sucesivas los cementos que la industria española produzca en cada momento, dedicando un especial interés a los cementos con adiciones, así como a los avances de la tecnología y de los conocimientos en lo que se refiere a la fabricación del hormigón.

De entre los emplazamientos previamente seleccionados, se ha dado preferencia a una Zona de Servicio del Puerto Autónomo de Huelva por las características especiales que tiene (condiciones climáticas, numerosas obras marítimas de hormigón -antiguas y recientes-, aporte de aguas de los ríos Tinto y Odiel, importante zona industrial con eliminación de aguas residuales, etc), en donde -recientemente- se han situado 1.440 probetas de mortero de 4 x 4 x 16 cm, 1.200 probetas cilíndricas de hormigón (ϕ = 15 cm x h= 30 cm) y 120 bloques de hormigón armado de 2,00 x 0,50 x 0,50 m (figura 11), en esta primera etapa, hechos -tanto las probetas, como los

bloques- con dos cementos portland industriales de características estructurales distintas, elegidos a partir de las conclusiones obtenidas en los trabajos efectuados a escala de laboratorio y a escala semi-real.

De los resultados obtenidos sobre:

- a.- las resistencias mecánicas, a flexotracción y a compresión, de las probetas de mortero sumergidas en agua de mar y en agua potable,
- b.- las resistencias, a compresión, de las probetas de hormigón, sumergidas en el mar y de las probetas de hormigón testigo,
- c.- las resistencias, a compresión, de las probetas testigo extraídas de los bloques de hormigón situados en la zona de carrera de la marea y del bloque testigo,

que se vienen determinando periódicamente (cada 6 meses), así como sobre:

- d.- la composición química y las características estructurales de las fracciones enriquecidas (pastas de cemento), extraídas de las probetas de mortero, de las probetas de hormigón y de las correspondientes probetas testigo de los bloques de hormigón,

se dará cuenta, cuando se tenga información suficiente.

Para realizar este Proyecto de Investigación se ha contado con la valiosa colaboración de los técnicos de la industria del cemento y del hormigón y, de un modo especial, del Puerto Autónomo de Huelva, resaltando la de los Ingenieros D. Joaquín Barba y D. José Luis Reyes, y muy especialmente la del Ing. Director D. Juan Gonzalo y del Presidente del Consejo de Administración de dicho Puerto D. Juan Arroyo, que -desde el primer momento- pusieron a disposición de este Proyecto sus valiosos conocimientos, así como los medios materiales y humanos que se han precisado, sin los cuales no hubiese sido posible llevarlo a la práctica.

5.- CONCLUSIONES.

Primera:

La adición del 15 - 35 - 60 y 70%, en peso, de la escoria al cemento portland resistente a los sulfatos, estudiados en este trabajo, favorece su comportamiento mecánico-resistente (a flexotracción), cuando las probetas de mortero (1:3) fabricadas con dicho cemento, y con sus mezclas con la escoria, se someten a la acción del agua potable filtrada y del agua de mar artificial ASTM durante diversos periodos de tiempo (hasta 3 años) después del periodo de curado (1+21 días).

Con todas las mezclas cemento/escoria estudiadas, se ha producido un incremento de las resistencias mecánicas, a flexotracción. Los resultados obtenidos -a lo largo de los tres años experimentados- permiten establecer la siguiente clasificación:

cemento 2/escoria: 30/70 > 65/35 > 40/60 > 85/15 > 100/0 (en peso),

cemento 2/escoria: 30/70 > 40/60 > 65/35 > 85/15 > 100/0 (en peso)

según que, dichas series de probetas, se hayan sumergido en agua potable filtrada o en agua de mar artificial ASTM.

Segunda:

Las resistencias mecánicas, a flexotracción, de las diversas series de probetas de mortero (1:3) fabricadas con las mezclas cemento 2/arena silícea molida, análogas a las de dicho cemento con la escoria, sumergidas durante diversos periodos de tiempo (hasta 1 año) en los mismos medios después del periodo de curado, experimentan un descenso -con relación a los

valores obtenidos con las probetas hechas con cemento 2- directamente proporcional al contenido de arena silícea molida en dichas mezclas.

Tercera:

La adición de la ceniza volante EH-1 al cemento portland resistente a los sulfatos -estudiados en este trabajo- favorece o perjudica su comportamiento mecánico-resistente (a flexotracción), según las cantidades utilizadas, cuando las probetas de mortero (1:3) hechas con dicho cemento y con sus mezclas con la ceniza volante EH-1 -análogas a las del cemento con la escoria- se sumergen en agua potable filtrada o en agua de mar artificial ASTM, durante diversos periodos de tiempo (hasta 3 años) después del periodo de curado (1+21 días).

Los resultados obtenidos -a lo largo de los tres años- permiten establecer la siguiente clasificación:

cemento 2/C.V. (EH-1): 65/35 > 85/15 > 40/60 > 100/0 > 30/70 (en peso),

cemento 2/C.V. (EH-1): 40/60 > 85/15 > 100/0 > 65/35 > 30/70 (en peso), según que se trate de las probetas sumergidas en agua potable filtrada o en agua de mar artificial ASTM.

Cuarta:

Las cantidades de $\text{Ca(II)} < \text{Ca(OH)}_2$ disueltas en los medios en donde han estado sumergidas las diversas series de probetas de mortero hechas con las mezclas cemento 2/escoria -con relación a la correspondiente a las probetas fabricadas con cemento 2- experimentan un descenso, que es función de la mezcla cemento 2/escoria, del tiempo y del medio de conservación (agua potable filtrada o agua de mar artificial ASTM). Por el contrario, dichas cantidades permanecen, prácticamente, constantes -dentro de un entorpecimiento se trata de las series de probetas fabricadas con las mezclas cemento 2/arena silícea molida.

Quinta:

El Mg(II) del agua de mar artificial ASTM -en donde han estado sumergidas las series de probetas de mortero hechas con cemento 2, con todas las mezclas cemento 2/arena silícea molida y con las que tienen el 15% (en peso) de escoria- ha desaparecido prácticamente de la disolución, habiendo precipitado como brucita en las probetas y en la disolución.

Sexta:

Cuando se utiliza la escoria o la ceniza volante -estudiados en este trabajo- como adición al cemento se producen dos efectos, uno de dilución y otro reactivo, en virtud del cual se forman nuevos compuestos como consecuencia de las reacciones que tienen lugar entre la adición y el cemento, mientras que cuando se utiliza la arena silícea molida se produce un efecto de dilución, habiendo favorecido -además- la formación de determinados compuestos en la pasta de cemento (p.e. ettringita, yeso, brucita, etc).

BIBLIOGRAFIA.

- (1).- GASPARD-TEBAR, D. (1961): Durabilidad del hormigón. Program de Investigación del IETCC.- Informes de la Construcción, 33D, 41-50.
- (2).- GARCIA DE PAREDES, P. (1967): Inalterabilidad de los conglomerantes al ataque de los sulfatos. Comparación de métodos para apreciarla.-

Cuadernos de Investigación del IETcc (Madrid), pp 11-14.

- (3).- BICZOK, I. (1972): Corrosión y Protección del Hormigón.- Edit. Urmo, Bilbao, pág.211.
- (4).- GASPAR-TEBAR, D. y SAGRERA-MORENO, J.L. (1982): Resistencia química del hormigón.- XVIII. Acción del agua de mar: influencia de la adición de escoria a un cemento portland resistente al yeso. Estudio por DRI.- Materiales de Construcción, 188, 37-58.
- (5).- GASPAR-TEBAR, D. y SAGRERA-MORENO, J.L. (1986): Resistencia química del hormigón.- XXIV. Influencia de la adición de escoria a un cemento portland resistente al yeso. Estudio de la concentración iónica del sistema cemento 2/escoria - agua de mar artificial.- Materiales de Construcción, 196, 49-66.
- (6).- GASPAR-TEBAR, D. y SAGRERA-MORENO, J.L. (1981): Resistencia química del hormigón.- I. Influencia de la adición de escoria a un cemento portland resistente al yeso. Estudio por DRI del sistema cemento 2/escoria - agua potable filtrada.- Materiales de Construcción, 182, 11-22.

AGRADECIMIENTO.-

Nuestro más sincero agradecimiento a las personas del IETcc "Durabilidad del hormigón" del IETcc: Amalia Rodríguez Pereira, Lucila López Solana, Nª Soledad Cid Fernández, Felipe Cantero Palacios y Manuel Cantero Palacios por su valiosa colaboración en la realización de este trabajo.

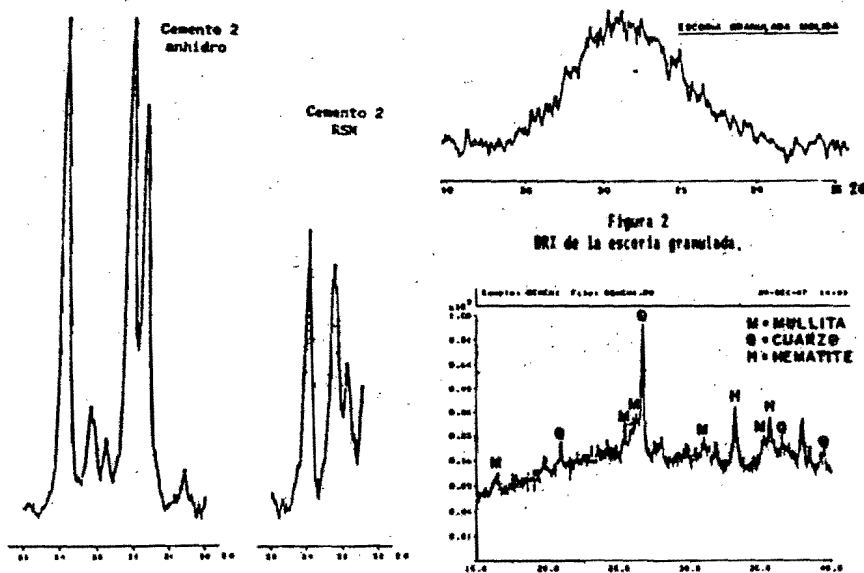


Figura 1
DRI del cemento 2 anhidro y del RSN.

Figura 3
DRI de la ceniza volante EN-1.

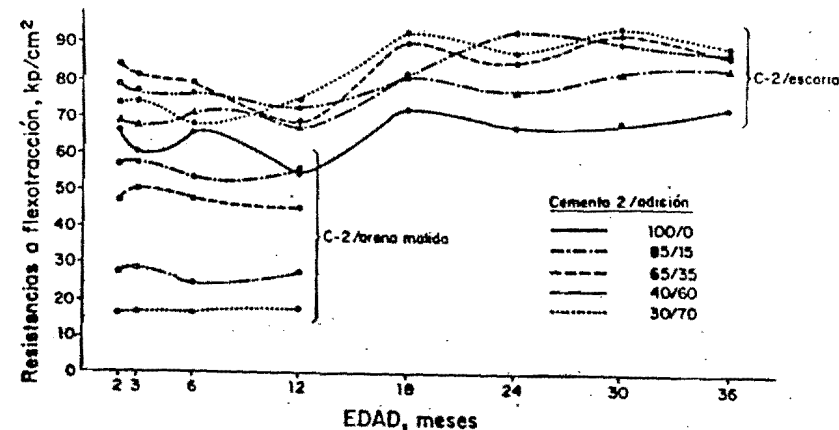


Figura 4
Sistemas: cemento 2/adición - agua potable filtrada.
Evolución de las resistencias mecánicas, a flexotracción.

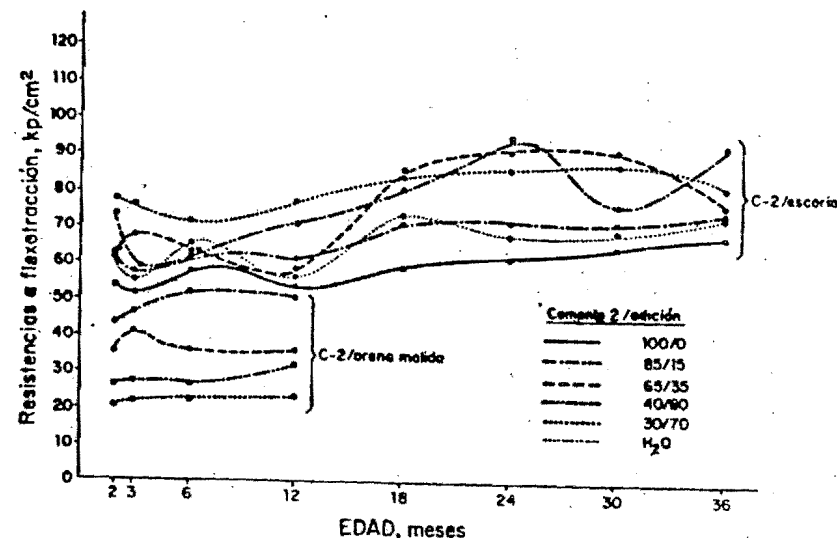
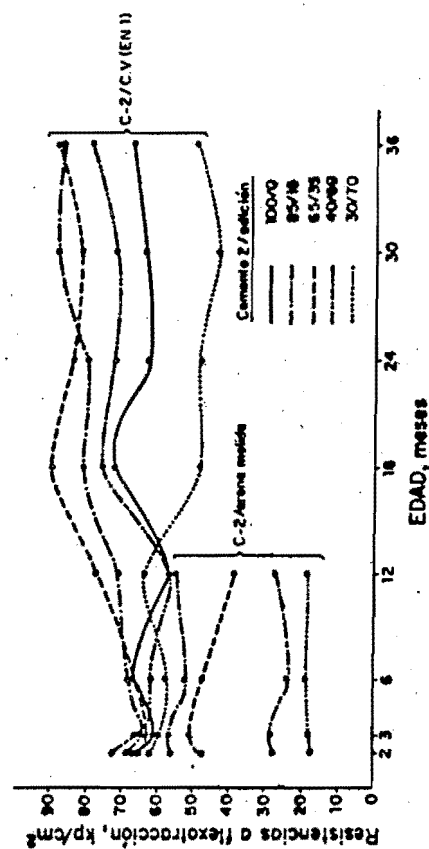
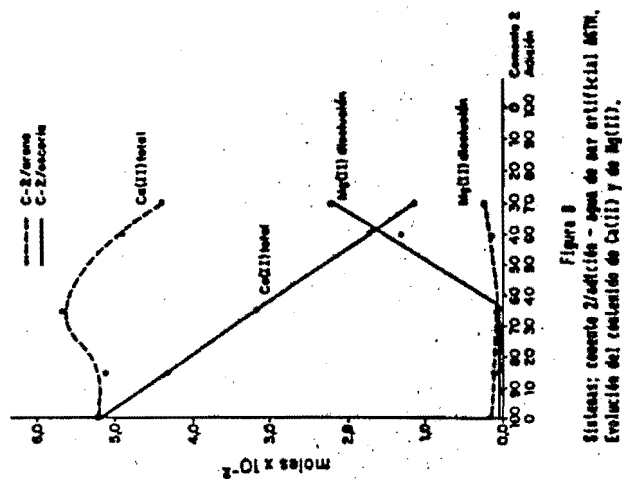
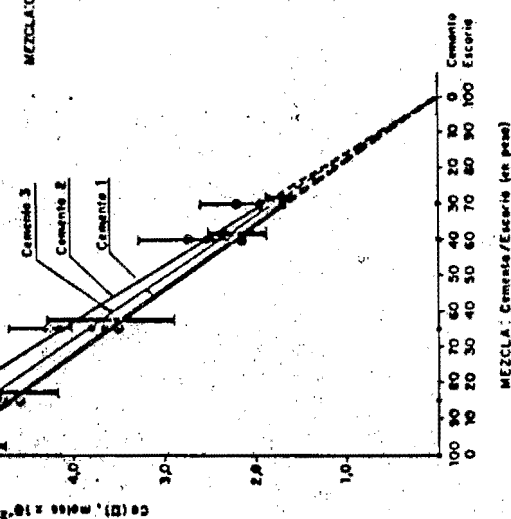
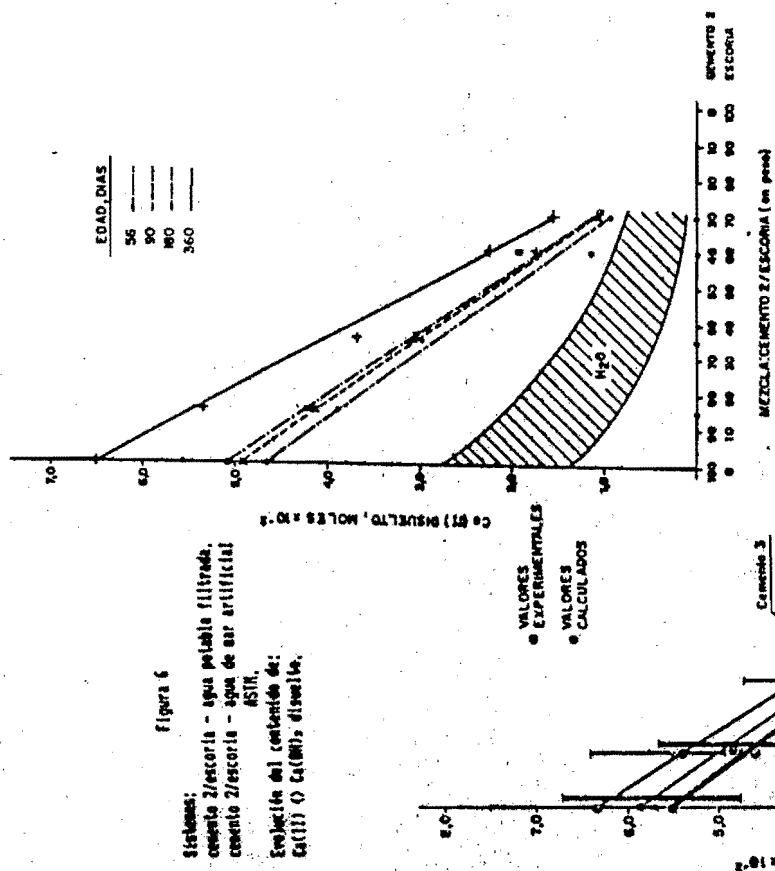


Figura 5
Sistemas: cemento 2/adición - agua de mar artificial ASTM.
Evolución de las resistencias mecánicas, a flexotracción.



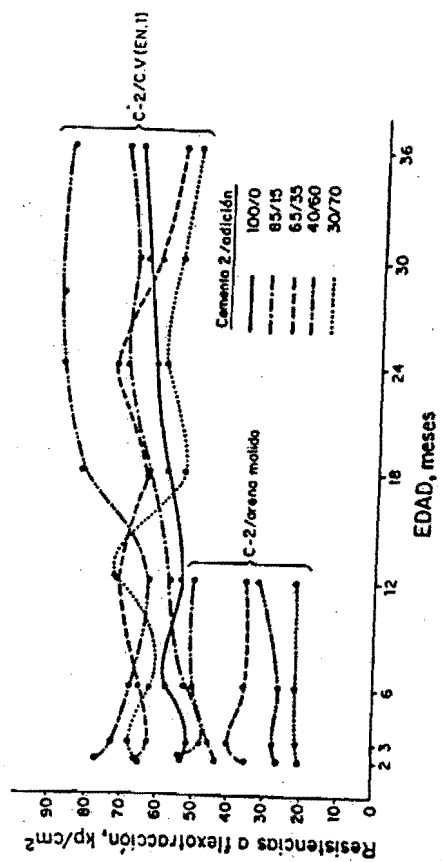


Figura 10
Sistema: cemento 2/radiación - agua de mar artificial ASTM.
Evolución de las resistencias mecánicas, a flexotracción.

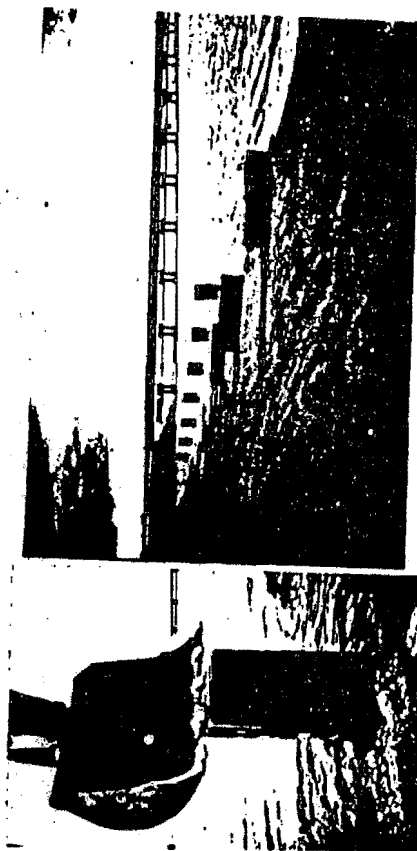


Figura 11
Trabajos en agua de mar. Emplazamiento: Puerto Antón de Nueira.

CUANTIFICACION DEL EFECTO DE LOS CLORUROS EN LA DURABILIDAD DE
ESTRUCTURAS METALICAS Y RECUBRIMIENTOS

S. Feliu

Centro Nacional de Investigaciones Metalúrgicas, Madrid. España.

ABSTRACT

It is important to quantify the effect of chlorides on the degradation of structures, with a view to lifetime predictions. In this respect, the effect of the said contaminant on the atmospheric corrosion of bare metals and on the service life of protective paint coatings is taken into account. Likewise, reference is made to on side determination of corrosion rate of steel reinforcements embedded in salt-contaminated concrete.

INTRODUCCION

Desde el punto de vista de la corrosión y del deterioro de los materiales, los cloruros provenientes del mar pueden ejercer las más temibles acciones en las estructuras metálicas expuestas a ambientes marinos. Respecto a este tema existe abundante información en la bibliografía, la cual es más bien de tipo cualitativo. Sería preciso cuantificar el efecto de los cloruros con el fin de hacer predicciones de durabilidad y para la planificación de las operaciones de mantenimiento de las estructuras. Interesa conocer hasta qué punto determinados niveles de cloruros acortan la vida útil de las instalaciones.

Ejemplos de relaciones cuantitativas de enorme trascendencia técnica y fuerte atractivo científico son:

- a) la relación entre concentración de cloruros en la atmósfera, o en un medio acuoso, y la probabilidad de aparición de picaduras en la superficie del aluminio, acero inoxidable, etc.,
- b) el establecimiento de la concentración mínima de cloruros capaz de generar grietas por corrosión bajo tensión en el acero inoxidable frente a distintos medios,
- c) el efecto de la cantidad de cloruros en la atmósfera en el comportamiento de los recubrimientos protectores, tales como películas anódicas de óxido sobre el aluminio, o películas de pintura sobre el acero,
- d) la relación entre contenido de cloruros en la atmósfera y velocidad de corrosión de metales desnudos, y
- e) el aumento de la velocidad de corrosión de las armaduras embebidas en el hormigón a consecuencia de una despasivación de éstas por la presencia de cloruros, etc.

En esta conferencia mi intención es referirme a algunos de estos casos de búsqueda de relaciones cuantitativas que plasmen el efecto de los cloruros. Los trabajos que pasaré a exponer tienen la particularidad de haber sido abordados por equipos de investigación del CENIM y del Instituto E. Torroja, en un caso, ambos del CSIC de España.

Me complacería que los resultados, algunos todavía provisionales, pues los ensayos continúan, merezcan el interés de los congresistas, a los que quisiera comunicar lo mejor de nuestra experiencia en corrosión marina. Desafortunadamente, me enfrento con la desventaja de que mi vida profesional haya transcurrido en una

ciudad, Madrid, a cientos de kilómetros del mar, sin el apoyo de un laboratorio de corrosión marina e, incluso, con la mente alejada de los problemas que plantea este singular medio corrosivo, que es el mar.

Los temas concretos a que voy a referirme son:

1. Cuantificación del efecto corrosivo de los cloruros en la atmósfera.
2. Cuantificación del efecto de los cloruros en la vida de los recubrimientos de pintura.
3. Cuantificación del efecto de los cloruros en la corrosión de las armaduras.

Efecto corrosivo de los cloruros en la atmósfera

El tema es importante pues son mayoría las estructuras metálicas expuestas al deterioro atmosférico. En el proyecto de una instalación metálica deben aunarse las razones técnicas con las económicas, persiguiendo siempre el máximo rendimiento al más bajo coste. Por este motivo, se hace imprescindible disponer de datos sobre las propiedades a la corrosión de los materiales. Aún cuando los metales se exponen pintados los requisitos de protección son función de la agresividad atmosférica.

Debiera poderse precisar desde un punto de vista cuantitativo el efecto de la atmósfera marina en el fenómeno corrosivo. Sin embargo, los datos varían dentro de amplios límites. Mientras se ha comprobado una extremadamente alta velocidad de corrosión junto a un rompiente, en otros puntos, también a orillas del mar, si bien de aguas más sosegadas, la corrosión no pasa de moderada. La comparación entre velocidades de corrosión y salinidades pone de manifiesto que el efecto depende del contenido salino de la atmósfera (depósito de partículas salinas sobre la superficie metálica), pero también de las variables meteorológicas.

En la bibliografía se encuentran algunas relaciones estadísticas entre salinidad y corrosión. Sin embargo, un problema práctico a la hora de hacer predicciones es el marcado ámbito local de tales funciones empíricas, que no garantiza la extrapolación a condiciones distintas de las de la estación, población o región en la que se ha llevado a cabo la experimentación. Otro problema es la escasez de relaciones, en las que, además, intervengan los parámetros meteorológicos. Es importante este último punto para una mejor definición de las condiciones ambientales que, en su conjunto, determinan las cifras de corrosión. Por otra parte, muchos datos de corrosión de atmósferas marinas han sido obtenidos en lugares en que coexisten con los cloruros niveles apreciables de dióxido de azufre, a veces del mismo orden o superiores que los de aquéllos, por lo que habrá una superposición o interacción de efectos, que enmascarará el propio efecto de los cloruros.

Por tanto, sigue siendo un objetivo de interés científico y técnico, no alcanzado todavía plenamente, el establecimiento de las funciones dosis/respuesta relativas al comportamiento de los metales en las atmósferas marinas con un campo de validez lo más universal posible. Sería deseable, desde un punto de vista práctico, que estas relaciones se establecieran con parámetros de contaminación y meteorológicos fácilmente asequibles.

Por nuestra parte nos hemos propuesto contribuir a este objetivo mediante la recopilación y el tratamiento estadístico de los datos de corrosión marina concernientes a España y otros países, que han sido obtenidos y publicados por muy diferentes equipos de investigación (1). Al considerar globalmente los datos procedentes de condiciones ambientales muy diferentes, tanto respecto a los niveles de contaminación como a la meteorología imperante, se confía en que las relaciones que se obtengan posean un amplio campo de aplicabilidad.

En lugar de introducir en las correlaciones el tiempo de humectación medido directamente o estimado por el número de horas al año en que la HR ha superado determinados niveles, se ha utilizado, como indicador de las condiciones de humectación, el dato de la HR media anual, muchas más asequible. Por parecido motivo, en lugar de utilizar como parámetro el número de días de lluvia al año, se ha recurrido a los milímetros de precipitación anual. Aunque el tiempo de humectación y el número de días de lluvia son mejores indicadores del tiempo real durante el cual progresa la corrosión atmosférica que la HR media o cantidad de lluvia caída, la más fácil disponibilidad de estos últimos datos justifica su consideración preferente. Está claro que si con ellos fuera posible obtener correlaciones aceptables se simplificarían enormemente las predicciones de agresividad atmosférica.

Seguindo estas directrices y después de probar distintos tipos de funciones, se ha llegado a establecer las siguientes ecuaciones:

$$\ln C = 0,5506 \ln Cl + 5,775 \ln H - 0,0325 \ln L + 0,2804 \ln T - 21,323$$

Ec. 1

para la corrosión del acero de bajo contenido en carbono en atmósferas marinas con niveles de SO_2 no superiores a $0,4 \text{ mg } SO_2/dm^2/día$, y

$$\ln C = 0,2847 \ln Cl + 2,642 \ln H + 0,9073 \ln L + 0,0677 \ln T - 16,243$$

Ec. 2

para la corrosión del cinc en las mismas condiciones. (1,2).

Los relativamente elevados coeficientes de correlación que se han obtenido para las ecuaciones 1 y 2 confirman la posibilidad, antes comentada, de utilizar parámetros meteorológicos sencillos (HR media y volumen de lluvia) como indicadores del tiempo de humectación.

Aplicando antilogaritmos a las ecuaciones 1 y 2, se convierten éstas en producto de cuatro factores, vinculados

respectivamente a la contaminación por cloruros, HR, lluvia y temperatura. De esta manera tenemos la posibilidad de analizar el efecto individual de estos parámetros en la corrosión. Por ejemplo, circunscribiéndonos al efecto de los cloruros, las gráficas de la Fig. 1 muestran como, al variar el contenido en cloruros de la atmósfera desde $0,2$ a $10 \text{ mg NaCl}/dm^2/día$, supuestos los demás factores constantes, la corrosión anual del acero se incrementa unas ocho veces, y la del cinc algo más de tres veces. Cabe hacer notar que la corrosión de ambos metales aumenta en menor proporción que el contenido en cloruros de la atmósfera para niveles elevados de este contaminante. El cinc parece menos sensible que el acero dulce a las altas concentraciones de cloruros en la atmósfera.

Efecto de los cloruros en la vida de los recubrimientos de pintura

Al igual que en la corrosión atmosférica de los metales desnudos, el comportamiento de los recubrimientos de pintura expuestos a la atmósfera depende también de los factores climáticos y, por tanto, de contaminación por cloruros.

Son muy limitados los datos experimentales sobre el efecto de las variables climáticas en la vida de los recubrimientos de pintura aplicada al acero que conduzcan al establecimiento de relaciones cuantitativas del tipo dosis/respuesta. La Tabla 1 reproduce los resultados de una encuesta realizada por Means (3) a los departamentos de obras públicas de los diferentes estados norteamericanos. Se observa que la durabilidad del recubrimiento de pintura decrece marcadamente conforme aumenta la agresividad atmosférica, siendo máxima la reducción de vida en las atmósferas de tipo marino.

La Tabla 2 presenta los resultados provisionales de un estudio que el CENIM realiza en la actualidad (4, 5), en el que se trata de relacionar la contaminación atmosférica con la duración

del sistema de pintura. Se confirma una vez más el efecto especial de las atmósferas marinas en el deterioro del recubrimiento de pintura, aunque faltan por plantear correlaciones definitivas entre el grado de deterioro y el nivel de contaminación. Este es un objetivo científico-técnico que alguien debiera plantearse, y que exigiría el ensayo sistemático del efecto combinado de las variables propias del sistema protector, variables meteorológicas, y, claro está, de la cantidad de cloruros en la atmósfera. Las dificultades experimentales para abordar con la amplitud conveniente un estudio de esta naturaleza están retrasando la disponibilidad de una información cuantitativa del mayor valor para el diseño anticorrosivo de estructuras metálicas.

Hay otro aspecto al que quisiera dedicar unos comentarios, y que guarda, asimismo, relación con el efecto de los cloruros en la durabilidad de los recubrimientos de pintura. Me refiero a una contaminación de la intercara pintura/acero por cloruros. Con frecuencia la pintura se aplica después de que la estructura de acero haya sido erigida y expuesta, probablemente, a la acción corrosiva durante cierto tiempo. Tanto el dióxido de azufre de la combustión de combustibles como los cloruros provenientes del mar pueden ejercer un importante papel durante este período, dando lugar a sulfatos y cloruros solubles en el agua, que promueven la formación de herrumbre. Estas sustancias estimuladoras de la corrosión causan, también, el deterioro prematuro del recubrimiento de pintura aplicado posteriormente al acero contaminado.

Una de las cuestiones básicas es la de si existen niveles críticos de concentración de contaminante en la superficie del acero que una vez sobrepasados, y sólo si son sobrepasados, producen un importante efecto en el deterioro del recubrimiento. En el supuesto de que la respuesta sea afirmativa, lo cual parece lógico, tendrá el

mayor interés práctico determinar esos niveles para las distintas circunstancias. Por ejemplo, para los diversos sistemas de pintura empleados, espesores de recubrimiento, y lugares de exposición.

En la investigación realizada en el CENIH (6), se simuló la presencia de contaminantes solubles colocando sobre las probetas cantidades variables de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ y de NaCl , en los niveles que muestra la Tabla 3. Posteriormente, estas probetas fueron pintadas mediante la aplicación de diferentes sistemas de pinturas (Tabla 4). Por último, se sometieron a ensayos de exposición natural en atmósferas de distinta agresividad (rural, urbana e industrial). Tanto el tipo de sistema de pintura aplicado, como el tipo de atmósfera y espesor del recubrimiento, ejercieron en los primeros años un papel importante en la aparición de ampollas en el recubrimiento. Sin embargo, es interesante señalar que al cabo de cuatro años de exposición, el deterioro se puso de manifiesto en todas las atmósferas, y con prácticamente todos los sistemas y espesores de recubrimiento tomados en consideración, siempre que el nivel de NaCl en la intercara hubiera alcanzado los 500 mg/m^2 . Una excepción fueron los sistemas basados en una imprimación de silicato de cinc, que no mostraron ningún ampollamiento en este período de tiempo, lo que hace pensar en una especial tolerancia de los recubrimientos ricos en cinc hacia la contaminación salina depositada en la intercara pintura/acero. Por otra parte, con niveles de NaCl de solo 100 mg/m^2 , el deterioro del recubrimiento se detectó únicamente en determinadas situaciones, por ejemplo, en la atmósfera rural con el sistema de poliuretano y en las atmósferas marina e industrial con el sistema clorocaucho.

Como conclusión, es posible que un nivel de contaminación de $100\text{--}500 \text{ mg}$ de NaCl en la intercara metal/pintura introduzca ya un riesgo potencial importante para la vida de muchos sistemas de

pintura anticorrosiva que se utilizan comúnmente en la protección de estructuras en la atmósfera. Hay que hacer resaltar el especial efecto de la contaminación superficial por cloruros si se compara con el de la contaminación por sulfatos, que necesita de concentraciones superficiales unas diez veces mayores para ejercer efectos similares, según los resultados de la investigación comentada.

Despasivación de las armaduras de acero embebidas en el hormigón a causa de los cloruros

El hormigón armado es un material de construcción ampliamente utilizado en muchos ambientes con excelentes resultados. Mientras el pH del líquido intersticial en los poros del hormigón sea igual o superior a 12,5 las armaduras del acero deben encontrarse pasivas. Sin embargo, este comportamiento satisfactorio puede cambiar si el hormigón se impregna de iones cloruro, cuya presencia destruye la naturaleza protectora de la película pasiva sobre el acero. Es probable que los iones cloruro, capaces de modificar el entorno de las armaduras, provengan de medios marinos, de las sales de deshielo, o de los aceleradores de fraguado en la elaboración del hormigón.

Las condiciones ambientales y las características del propio hormigón determinan la cinética de penetración de los agentes agresivos responsables del acortamiento de la vida en servicio de la estructura. El tiempo de incubación del proceso corrosivo será función de la compactidad, impermeabilidad y composición del hormigón, del tipo de cemento, agresividad del medio exterior, así como de la cinética de transporte de las especies agresivas hacia el interior del hormigón. El gran número de parámetros hace prácticamente imposible predecir el comportamiento de las armaduras. Sin embargo, si de algún modo fuera posible conocer la velocidad instantánea de

corrosión de las armaduras a pie de obra, se contaría con un dato de inestimable valor para calificar el estado de conservación de las estructuras de hormigón armado, para evaluar el proceso de deterioro, las demandas de reparación y la esperanza de vida de las estructuras existentes, como puentes y edificios. Su impacto sería grande en la práctica del mantenimiento de puentes, ya que permitiría anticiparse a fallos potenciales, fijar prioridades en las estructuras a reparar, y facilitaría el seguimiento de la eficacia de estas reparaciones.

Por este motivo, se comprende que hoy en día atraiga gran interés el tema de la realización de medidas no destructivas de velocidad de corrosión en las grandes estructuras de hormigón armado. A menudo, estas medidas persiguen, simplemente, detectar a tiempo una eventual despasivación del acero de las armaduras por los cloruros.

Es corriente utilizar la respuesta a señales eléctricas para obtener información sobre la estabilidad de los metales frente a los medios más diversos. La velocidad instantánea de corrosión se determina en el laboratorio a partir de la resistencia de polarización, R_p , por medio de la bien conocida ecuación de Stern-Geary, $I_{corr} = B/R_p$, siendo I_{corr} la intensidad de corrosión y B una constante. Su aplicación exige conocer primero el valor de R_p . Con este fin, el sistema debe desplazarse de su punto de equilibrio para que las velocidades de las reacciones anódica y catódica no sean las mismas y pueda medirse una corriente neta. Puede aplicarse un escalón de potencial al metal y medirse la corriente resultante, que fluye entre el metal y un contraelectrodo, o puede aplicarse una corriente entre el metal y el contraelectrodo, y medirse la polarización resultante. Esta es la base de todas las técnicas electroquímicas de medida.

Tratándose de pequeñas probetas metálicas, lo normal es

polarizar a toda la probeta y dividir la corriente de corrosión por el área de metal. Bajo condiciones controladas de laboratorio, la determinación de este área no ofrece problemas impropios. Las probetas son pequeñas y la geometría de los electrodos es la adecuada para que toda la superficie se polarice con una corriente uniforme. Sin embargo, al tratar de extender las medidas de polarización a las grandes estructuras de la ingeniería civil, nos encontramos con una serie de limitaciones inherentes a su tamaño. No podemos polarizar a la estructura entera, sino sólo a pequeñas áreas, las cuales deben quedar bien caracterizadas, o delimitadas, con el fin de poder calcular la velocidad de corrosión. Satisfacer este requisito en las grandes estructuras encierra las mayores dificultades.

Un equipo investigador formado por personal del CENIM y del Instituto E. Torroja ha demostrado la posibilidad de aplicar la técnica de la resistencia de polarización a la medida de la velocidad de corrosión de las armaduras metálicas en grandes vigas y tableros de hormigón armado recurriendo a un modelo en "línea de transmisión" (7, 8). Basándose en este modelo (Fig. 2), ha podido determinar el verdadero valor de la resistencia de polarización de las armaduras (que permite el cálculo de la intensidad de corrosión a través de la ecuación de Stern-Geary) en función del valor aparente de la resistencia de polarización que se obtiene experimentalmente cuando se aplica una señal eléctrica a la estructura metálica, de la resistividad del hormigón y la geometría de la estructura. Es importante destacar que de esta manera ha sido posible diferenciar claramente entre el comportamiento a la corrosión de las armaduras en hormigón sin cloruros y el de las armaduras en un hormigón impregnado de cloruros. Mientras que en el primer caso se obtienen valores de R_p del orden de $10^5 - 10^6 \text{ ohm.cm}^2$, en el segundo caso los valores de R_p son del orden de $10^3 - 10^4 \text{ ohm.cm}^2$. Estos valores traducidos en

cifras de corrosión son equivalentes a $0.1 \text{ } \mu\text{m/año}$ para el acero pasivo (hormigón sin cloruros) y $5 - 50 \text{ } \mu\text{m/año}$ para el acero parcialmente activo. Con estas determinaciones es posible seguir el comportamiento a la corrosión de las armaduras metálicas, conocer si los cloruros han conseguido despasivarlas y cuantificar el proceso de deterioro.

Espero que estos pocos ejemplos sirvan para demostrar la importancia de llegar a un conocimiento cuantitativo del efecto de los cloruros en la durabilidad de los materiales que integran las grandes obras metálicas. Por desgracia, a pesar de las contribuciones mencionadas y muchas otras de la literatura científica, nos hallamos lejos todavía de haber alcanzado plenamente este objetivo. Por tanto, pienso que los distintos laboratorios y equipos de investigación vamos a seguir invitados, y seguramente por mucho tiempo, a prestar nuestro apoyo a la tarea de profundizar en el tema planteado hasta su total esclarecimiento.

Referencias

1. S. Feliu Jr., M. Morcillo, J.M. Bastidas y S. Feliu: "Ecuaciones dosis/respuesta para la corrosión del acero en atmósferas marinas", 7º Congreso Internacional de Corrosión Marina e Incrustaciones, Valencia, España, noviembre, 1988.
2. S. Feliu y otros: para publicar.
3. J.D. Keane: "Protective coatings for highway structural steel", NCHRP Report No. 74, Steel Structures Painting Council, Pittsburg, 1969.
4. M. Morcillo y S. Feliu: Corrosió i Medi Ambient, Universidad de Barcelona, 1983, págs. 312-319.
5. M. Morcillo: para publicar

6. M. Morcillo, S. Feliu, J.C. Galván y J.M. Bastidas: JOCCA, No. 1, 72(1988), 16.
7. S. Feliu, J.A. González, C. Andrade y V. Feliu: "On site determination of the polarization resistance in a reinforced concrete beam", NACE, CORROSION '87, S. Francisco, EE.UU., 1987.
8. S. Feliu, J.A. González, M.C. Andrade y V. Feliu: Corrosion Science (en prensa).

TABLA 1. Resultados de una encuesta realizada a los departamentos norteamericanos de obras públicas sobre la durabilidad de los sistemas de pintura en las diferentes atmósferas (3).

Tipo de atmósfera	Durabilidad del sistema de pintura Número de respuestas				Sin contestación
	10 años	7-9 años	4-6 años	1-3 años	
Rural	21	12	3	-	4
Sea	12	3	1	-	24
Mineral	3	4	8	3	22
Urbana e Industrial	6	8	4	1	21
Marina e Química	-	4	9	9	24

TABLA 2. Variación con el tiempo del grado de oxidación del sistema elorocaucha en distintas atmósferas. Preparación de superficie, B St 2. Espesor de película, 60 µm.

Tipo de atmósfera	Grado de oxidación de la superficie pintada (porcentaje de superficie oxidada)		
	1º año	2º año	3º año
Rural (El Pardo)	0	0	16
Urbana (Madrid)	0	0	10
Industrial (Hospital)	0	0,3	10
Marina (Vigo)	1	16	50

TABLA 3. Niveles ensayados de contaminación salina en mg/m².

NaCl	FeSO ₄
20	150
100	250
500	500

TABLA 4. Sistemas de pintura y espesores de recubrimiento aplicados sobre una superficie de acero contaminado con 500 mg/m^2 de NaCl . Resultados al cabo de 4 años de exposición en diferentes estaciones.

Sistema de pintura	Espesor (μm)	Tamaño y frecuencia de las ampollas		
		Rural	Urbana	Industrial
Graso/alquídico	65	Minúsculas y pocas	Pequeñas y abundantes	Pequeñas y bastantes
	130	Minúsculas y numerosas	Medianas y abundantes	Pequeñas y abundantes
Alquídico	65	Pequeñas y numerosas	Pequeñas y abundantes	Pequeñas y abundantes
	95	Pequeñas y numerosas	Minúsculas y bastantes	Pequeñas y abundantes
Clorocaucho	75	Minúsculas y numerosas	Pequeñas y numerosas	Pequeñas y numerosas
	130	Minúsculas y numerosas	Minúsculas y abundantes	Pequeñas y numerosas
Vinílico	90	Delaminación	Pequeñas y numerosas	Pequeñas y numerosas
	150	Grandes y abundantes	Medianas y numerosas	Medianas y numerosas
Poliuretano	120	Minúsculas y numerosas	Medianas y numerosas	Medianas y numerosas
Epoxi/poliuretano	100	Minúsculas y numerosas	Pequeñas y numerosas	Medianas y numerosas
	150	Minúsculas y numerosas	Medianas y numerosas	Pequeñas y numerosas
Silicato de cinc	60-95	Sin ampollas	Sin ampollas	Sin ampollas
Silicato de cinc/clorocaucho	80-140	" "	" "	" "
Silicato de cinc/vinílico	100-150	" "	" "	" "

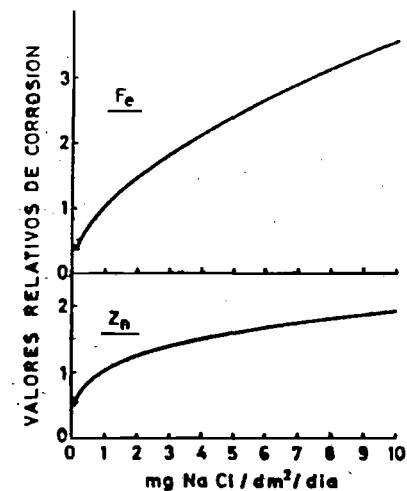


Fig. 1.- Efecto de la contaminación atmosférica por cloruros en los valores relativos de corrosión del acero dulce y del cinc.

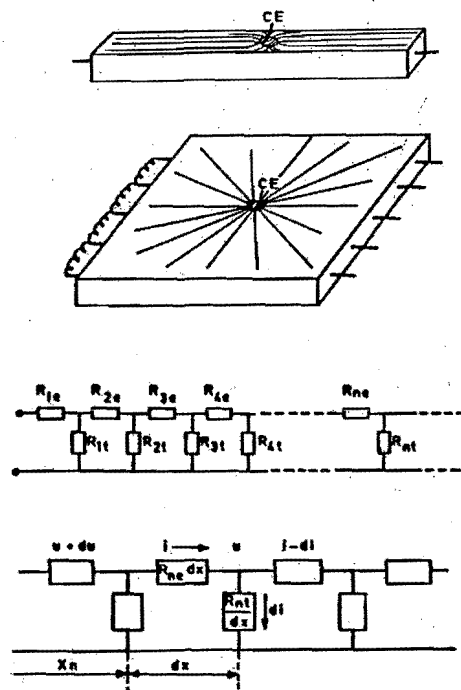


Fig. 2.- Líneas de corriente desde un pequeño contraelectrodo circular situado sobre una viga o tablero de hormigón armado. Abajo, circuito equivalente para interpretar la respuesta a una señal eléctrica de pequeña amplitud.

EXAMEN ELECTROQUIMICO Y METALOGRAFICO DE UNIONES SOLDADAS ENTRE METALES SUMERGIDOS EN AGUA DE MAR.

X.R. Nóvoa*, P. Merino**, S. Villagrass* y L. Espada*

* Departamento de Ingeniería Química.

** Departamento de Ingeniería Mecánica y Ciencia de Materiales.

E.T.S. de Ingenieros Industriales (Universidad de Santiago de Compostela), Apartado 62, 36200 - VIGO
ESPAÑA.

ABSTRACT

In this paper we study the behavior of four different welds joints in artificial seawater. Four combinations of SS-steels and C-steels were butt welded in order to correlate the galvanic and electrochemical behavior with the metallographic structures for the different parts of the welds. In all cases there is a good agreement between electrochemical properties and metallographic observations. In only one case the weld was found to be cathodic to the parent metal: it was the couple SS-steel/filler material /carbon steel, in which the C-steel was the anodic area. The pitting potentials of SS-steels and filling materials were also investigated.

INTRODUCCION

Una revisión de la literatura de corrosión permite confirmar la abundante información que existe sobre corrosión intergranular, SCC, pitting, etc. Sin embargo, son relativamente pocos los artículos que se refieren a estudios sobre soldaduras, y de ellos, muy escasos los que intentan una aproximación electroquímica al problema de la corrosión en estos sistemas (1). Si se pretende buscar referencias de estudios de corrosión de soldaduras en que se traten los aspectos tanto electroquímicos como metalográficos, la tarea puede ser de extrema dificultad.

Este trabajo intenta contribuir a llenar este espacio vacío en la literatura sobre la corrosión. Es un estudio preliminar que abarca un amplio rango de composiciones e fin de delimitar zonas de interés. Se ensayan desde aceros al carbono soldados, que raramente se utilizan sin protección (pintura y/o protección catódica) en estructuras sumergidas, a aceros inoxidables austeno-martensíticos, utilizados modernamente en la construcción de hélices para barcos.

En líneas generales, en una soldadura se pueden distinguir tres zonas típicas: una correspondiente al metal de soldadura o metal de aporte (MA); una zona del metal base que ha sido térmicamente afectada por el calor (ZAC), con lo que ello conlleva de modificación de la estructura metalúrgica y, por último, el metal base sin afectar térmicamente (MB).

PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

Las características de los materiales ensayados se detallan en la tabla I. Cada combinación de chapas, una vez soldadas, se cortó en diez probetas individuales, nueve destinadas a la realización de estudios electroquímicos y una a examen metalográfico. Dentro de las primeras se delimitaron, por duplicado, mediante enmascaramiento con resina epoxi, las diferentes zonas de interés (MB, MA, ZAC), siempre que tuviesen una dimensión manipulable macroscópicamente. Un conjunto de probetas se utilizó para obtener las características electroquímicas individuales de las diferentes zonas, mientras que el otro se destinó a la determinación de los efectos galvánicos según el esquema de la figura I.

En todos los casos el medio de ensayo fue un agua de mar artificial, preparada según la norma ASTM D1141, a una temperatura de $25 \pm 0.5^\circ\text{C}$. Se hizo pasar aire a través de la disolución para conseguir una saturación de oxígeno, cuya concentración resultante fue de 6.3 p.p.m.

Todas las probetas se pulieron con papel de Si/C, de hasta grado 1000, y previamente al ensayo, se lavaron con tricloroetileno, acetona y agua desionizada, en este orden.

Se realizaron medidas de corriente continua a fin de obtener los valores de resistencia de polarización (R_p) y densidad de corriente de corrosión (i_{corr}), a una velocidad de barrido de 0.167 mV/s (ASTM 65-78). Para los inoxidables en que se determinaron los potenciales de picadura (E_{np}) y repasivación (E_{rp}) (2) se utilizó una velocidad de barrido de 1 mV/s . Previamente a los ensayos de corriente continua, se realizaron determinaciones de impedancia, también en el potencial de corrosión, con una amplitud de onda de $\pm 5 \text{ mV r.m.s.}$

Todos los ensayos individuales se comenzaron a efectuar después de una hora de inmersión, cuando se había alcanzado una estabilidad en el potencial de corrosión. En el caso de las determinaciones de efectos galvánicos, los ensayos se realizaron a las 24h. de efectuado el acoplamiento galvánico, pues antes no se observó una estabilización de las corrientes galvánicas.

PROBETA NUMERO 1

1.1 : Examen microscópico

a) De la estructura metalográfica:

Se observa en el MB una estructura de ferrita más perlita en bandas procedentes de la laminación en caliente. El MA constituye una zona con crecimiento columnar muy marcado en las partes más exteriores de la soldadura. Por su parte, la

ZAC presenta una estructura formada por ferrita de morfología variada (constituyente AC: ferrita alineada con segunda fase) bainita superior e inferior.

b) Del tipo de ataque después de los ensayos electroquímicos

La morfología del ataque es del tipo corrosión generalizada, con una penetración media de 15 micrometros, si bien las penetraciones máximas son de 19, 25 y 30 micrometros respectivamente para MB, MA y ZAC.

1.2 : Estudio electroquímico

La tabla 2 resume los distintos parámetros que se pueden obtener, tanto de las determinaciones de C.C. como de C.A. Aun que las tres zonas presentan un potencial de corrosión similar, el MB es el que lo tiene más noble, y al él corresponde la menor velocidad de corrosión, siendo la mayor la determinación para el MA. Tanto los valores de resistencia de polarización (R_p) como de transferencia de carga (R_t) permiten confirmar este punto, pues a mayor R_p o R_t debe corresponder una menor densidad de corriente de corrosión (i_{corr}). El hecho de que R_t sea inferior a R_p puede interpretarse (fig. 2) si se considera que el control de la reacción de corrosión es por difusión, según se desprende de la observación de la figura 3.

En la figura 4 se puede observar el efecto que el acoplamiento produce sobre la zona de MA: mientras en las demás zonas el espectro presenta una elevación a bajas frecuencias indicando la existencia de una impedancia de difusión, en el MA se reduce este efecto, lo cual implica una disminución de la intensidad de reducción del oxígeno sobre esta superficie. Esta interpretación es coherente con la corriente galvánica medida (tabla 2): el MA es la zona más anódica, con lo que en él la reacción de reducción del O_2 se ve muy inhibida.

1.3 : Conclusiones

Las observaciones microscópicas revelan un mayor grado de ataque a las zonas ZAC y MA, resultado que coincide con las determinaciones electroquímicas, que permiten verificar que estas dos zonas son anódicas respecto a MB. Sin embargo, resulta ser más anódico el MA. Esta discrepancia con los datos obtenidos de la observación metalográfica, puede deberse a que en ésta, para obtener la penetración media, se utilizó la referencia de la superficie sin atacar, la cual puede estar en distinto nivel (micrometros) entre la ZAC y la de MB.

Un examen de los valores relativos de resistencia del electrolito, obtenidos en los diagramas de impedancia para la respuesta global e individuales, permite establecer la corrosión generalizada como tipo de ataque que está sufriendo la probeta (3).

La comparación de los resultados anteriormente comentados con las estructuras metalográficas de las diferentes zonas de la probeta, permite concluir que la destrucción de la estruc-

tura en las bandas de ferrita y perlita del MB, que daba como resultado la exposición de una sola fase al medio agresivo, tal como se hizo la experimentación, condiciona que la ZAC sea un área de ataque preferente, al darse una mayor facilidad de formación de pilas locales de corrosión. Lo mismo ocurre con el MA donde la estructura columnar, perpendicular al medio agresivo, condiciona la formación de una superficie activa entre columnas.

PROBETA NUMERO 2

2.1 : Examen Microscópico

a) De la estructura metalográfica:

El MB está constituido por martensita y austenita residual, enmarcadas por una red continua de cristales de austenita. Por su parte el MA consta de finos cristales de ferrita delta en una matriz austenítica. La ZAC está constituida por unas islas de ferrita delta en una matriz de martensita revenida.

b) Del tipo de ataque después de los ensayos electroquímicos:

La polarización anódica genera un ataque por picaduras en las tres zonas, con las siguientes particularidades: En el MB se observan picaduras uniformemente distribuidas en toda el área expuesta, picaduras que tienen un diámetro medio de 0.5 mm, una profundidad media de 15 micrometros y una profundidad máxima (media de las 5 más profundas) de 23 micrometros. En el MA las picaduras son aisladas, de menor diámetro (0.2 mm) y unas profundidades media y máxima de 34 y 58 micrometros respectivamente. En el caso de la ZAC, las picaduras son grandes (diámetros de 0.8 mm) con una profundidad de 70 micrometros y máxima de 85.

2.2 : Estudio Electroquímico

La tabla 3 resume los parámetros electroquímicos para las distintas zonas de la probeta 2. Los valores de densidad de corriente de corrosión (i_{corr}) obtenidos son extraordinariamente bajos: del orden de los monosuperios por centímetro cuadrado. Este hecho, junto con lo relativamente próximos que están los potenciales de corrosión individuales, permitiría predecir un efecto galvánico muy pequeño. Sin embargo, al cortocircuitar las distintas zonas de la probeta, se observó una inestabilidad permanente del potencial de corrosión, así como unas elevadas densidades de corrientes galvánicas (del orden de mil veces superiores a las i_{corr}). Este hecho indujo a pensar en la existencia de un ataque localizado en las zonas anódicas (ZAC y MA).

Se realizaron curvas de polarización anódica a fin de determinar los potenciales de picadura y repasivación. Como puede comprobarse en la tabla 2, la ZAC presenta un potencial de repasivación inferior al potencial de corrosión de la macrocélula (-100 $\rightarrow$ -200 mV ESC), lo cual implica (2) que peque-

Los daños en la capa pasiva progresarán en forma de picaduras. En el caso del MA y MB este efecto es similar aunque menor, puesto que sólo en algunas ocasiones su p.r. es inferior al potencial de corrosión, sin embargo el MB tiene una mayor facilidad para la repasivación (menor ΔP) (2).

Estos resultados coinciden con las corrientes galvánicas medidas, así como con las morfologías de ataque observadas después de la polarización anódica.

En la figura 5 se muestra la curva de polarización anódica para el MA, mostrando su p.p., p.r. y ΔP .

2.3 : Conclusiones

1º) De acuerdo con las observaciones metalográficas, la disminución de la resistencia de la corrosión por picadura parece estar relacionada con:

a) Presencia de la fase martensita o martensita revenida. Cuando la matriz es austenítica, el potencial de picadura es mayor.

b) La existencia de lugares favorables, tales como intercaras entre fases. Las islas de ferrita, por su geometría, parecen tener un mayor efecto que la red continua de cristales de austenita, aunque no se debe descartar que la intercara presente abundante segregación o precipitados, por lo que los lugares de iniciación de picaduras podrían ser los de alta concentración de impurezas. El efecto nocivo, por ejemplo, de los sulfuros de manganeso en la resistencia a la corrosión por picaduras está bien documentado y estudiado en los aceros inoxidables (5-7).

2º) La solidificación dendrítica del metal de aporte no parece ejercer un efecto negativo respecto a la resistencia a la corrosión por picaduras. El efecto estudiado por otros investigadores (8) de que el ataque puede iniciarse en aquella parte de la región interdendrítica donde ocurre la última etapa de la solidificación, no parece tener en este caso una influencia significativa.

3º) Aunque la presencia de cualquier tipo de ferrita dentro de una matriz de austenita es motivo usual de susceptibilidad a las picaduras en la intercara entre fases, no lo es en este caso, quizás debido a la gran finura de los cristales de ferrita.

4º) El alto contenido en Mn y muy bajo contenido en S del metal de aportación evita en gran medida la formación de sulfuros ricos en Cromo, del tipo (Fe Mn) Cr_2S_4 , por lo que es poco probable que los granos de austenita se queden empobrecidos en cromo, lo que también contribuye a la mayor nobleza ante las picaduras que presenta el metal de aportación.

PROBETA NUMERO 3

3.1 : Examen Microscópico

a) De la estructura metalográfica:

Se diferencian en esta probeta 5 zonas con las siguientes estructuras:

MB 321 - Metal base, acero inoxidable tipo 321, cuya estructura consta de granos finos de austenita y bandas de carburos de Titanio sobre una matriz de austenita producidas durante el laminado.

MB304L - Metal base, acero inoxidable tipo 304L con una estructura austenítica con distribución uniforme de precipitados de SiMn.

MA - Metal de aportación con unos granos columnares de ferrita delta de forma vermicular y localizada en los bordes de las dendritas originales de ferrita primaria sobre una matriz austenita.

ZAC304L - Zona afectada por el calor del 304L, una zona muy estrecha sin cambios apreciables de la estructura de austenita.

ZAC321 - Zona afectada por el calor del 321, presenta un gran crecimiento del grano de austenita, en la que los carburos de titanio se han redissuelto en la matriz austenítica.

b) Del tipo de ataque después de los ensayos electroquímicos:

MB 312 - Presenta picaduras uniformemente distribuidas de:
diámetro medio = 0.35 mm.
Profundidad media = 100 micrometros.
Profundidad máxima = 130 micrometros.

MB304L - Presenta también picaduras uniformemente distribuidas, pero en menor densidad que el 321.
Diámetro medio = 0.1 mm.
Profundidad media = 42 micrometros.
Profundidad máxima = 74 micrometros.

MA - Picaduras distribuidas preferentemente en los límites de la zona expuesta
Diámetro medio = 0.40 mm.
Profundidad media = 61 micrometros
Profundidad máxima = 85 micrometros.

ZAC321 - Picaduras distribuidas por todo el área con tendencia a concentrarse en los bordes
Diámetro medio = 0.35 mm.
Profundidad media = 52.5 micrometros
Profundidad máxima = 74 micrometros.

ZAC304L - Picaduras con tendencia preferente a situarse en los bordes del área expuesta.
 Diámetro medio = 0.15 mm.
 Profundidad media = 48 micrómetros.
 Profundidad máxima = 70 micrómetros.

3.2 : Estudio Electroquímico

Los ensayos de impedancia electroquímica muestran una única constante de tiempo en el rango de frecuencias estudiado (1 KHz - 100 MHz), con un comportamiento capacitivo muy superior en el MB304L que en las demás zonas, siendo el orden de capacidades de mayor a menor MB304L > MB321 > ZAC321 > MA > ZAC304L.

La tabla 4 resume los diferentes parámetros electroquímicos obtenidos para esta probeta, el MA presenta la menor densidad de corriente de corrosión, sin embargo, el hecho de que su p.r. se sitúa en el límite de potencial de corrosión del conjunto, la convierte en una zona muy sensible al ataque por picadura; más sensible aún a este ataque lo es la zona ZAC321, cuyo p.r. cae por debajo del potencial de corrosión global.

La mejor resistencia al ataque por picadura la presenta la zona MB304L seguida de la MB321, que tiene un p.r. ligeramente inferior, así como un menor ΔP .

En el acoplamiento galvánico las zonas de difusión resultan ser anódicas frente a los metales base. En las relaciones de área ensayadas, el MA no modifica su potencial libre por el acoplamiento.

3.3 : Conclusiones

Los ataques observados concuerdan perfectamente con los resultados electroquímicos en el sentido de que el acero 304L es el de mejor comportamiento respecto del ataque por picadura. Le sigue 321 en el que las picaduras tienen ya una dimensión considerable. En ambos las picaduras están uniformemente repartidas en toda la superficie, lo que revela una buena capacidad de repasivación (menores valores de ΔP), mientras que en las demás zonas, las picaduras tienden a agruparse en los bordes del área expuesta, precisamente aquellas zonas donde se han podido producir daños mecánicos al delimitar la superficie de exposición: estos daños el metal no es capaz de autorrepararlos y la picadura prospera en esas zonas.

La estructura en bandas de carburo de titanio en el acero 321 es claramente perjudicial para el comportamiento del metal respecto a la corrosión, pues el 304L, con la misma matriz austenítica, pero sin estas bandas presenta un comportamiento mucho mejor. El cambio de estructura lleva asociado un cambio también en la estructura de la doble capa electroquímica, más capacitiva en el caso del 304L (fig. 6). Esta mayor capacidad puede atribuirse a una mayor uniformidad de la intercara metal-disolución en el 304L: al tratarse en ambos casos de la misma

matriz, la capacidad de la doble capa por unidad de superficie expuesta, será superior en aquel metal en el que haya una mayor proporción de matriz austenítica en contacto (asociación el paralelo de capacidades diferenciales), y esto ocurre en mayor medida en el 304L, que tiene una estructura más homogénea.

PROBETA NUMERO 4

4.1 : Examen Microscópico

a) De la estructura metalográfica:

MBAC - El metal base acero al carbono presenta una estructura de ferrita más perlita, con ligera tendencia a formar bandas debido a la laminación.

MBAI - El metal base acero inoxidable tiene una estructura de austenita.

MA - El metal de aportación presenta un crecimiento columnar de los granos de austenita con ferrita delta residual abundante.

ZACAC - La zona afectada por el calor correspondiente al acero al carbono presenta una estructura de perlita más ferrita Widmanstätten. La relación cementita a ferrita en la perlita es mucho menor que la de la perlita en el equilibrio eutectoide.

ZACAI - Zona afectada por el calor del acero inoxidable, aparentemente con muy escasas modificaciones sobre la estructura base.

Para los ensayos electroquímicos se delimitaron las zonas MBAC, MBAI, MA y ZACAI.

b) Del tipo de ataque después de los ensayos electroquímicos:

En el acero al carbono se detecta una corrosión generalizada de profundidad máxima = 25 micrómetros y profundidad media = 15 micrómetros. En el resto de las zonas no se observa picadura ni corrosión generalizada.

4.2 : Estudio electroquímico

Se realizaron exclusivamente ensayos en el entorno del potencial de corrosión, no determinándose por tanto los parámetros p.p. y p.r. para el acero inoxidable.

En la tabla 5 se recogen los principales parámetros obtenidos por medidas de corriente continua y alterna. En las respuestas individuales observadas, tanto en MA como en MBAC, están resueltos dos arcos capacitivos, uno a alta frecuencia ($\omega_{\text{máx}} \approx 20$ Hz para MBAC y ~ 100 Hz para MA) y otro a baja frecuencia ($\omega_{\text{máx}} \approx 10$ Hz para MBAC y ~ 1 Hz para MA), asignables respectivamente a las interfases óxido/disolución y metal/disolución. En las otras dos zonas la situación es similar, -

ZAC304L - Picaduras con tendencia preferente a situarse en los bordes del área expuesta.
 Diámetro medio = 0.15 mm.
 Profundidad media = 48 micrometros.
 Profundidad máxima = 70 micrometros.

3.2 : Estudio Electroquímico

Los ensayos de impedancia electroquímica muestran una única constante de tiempo en el rango de frecuencias estudiado (1 KHz - 100 MHz), con un comportamiento capacitivo muy superior en el MB304L que en las demás zonas, siendo el orden de capacidades de mayor a menor MB304L > MB321 > ZAC321 > MA > ZAC304L.

La tabla 4 resume los diferentes parámetros electroquímicos obtenidos para esta probeta, el MA presenta la menor densidad de corriente de corrosión, sin embargo, el hecho de que su p.r. se sitúa en el límite de potencial de corrosión del conjunto, la convierte en una zona muy sensible al ataque por picadura; más sensible aún a este ataque lo es la zona ZAC321, cuyo p.r. cae por debajo del potencial de corrosión global.

La mejor resistencia al ataque por picadura la presenta la zona MB304L seguida de la MB321, que tiene un p.r. ligeramente inferior, así como un menor ΔP .

En el acoplamiento galvánico las zonas de difusión resultan ser anódicas frente a los metales base. En las relaciones de áreas ensayadas, el MA no modifica su potencial libre por el acoplamiento.

3.3 : Conclusiones

Los ataques observados concuerdan perfectamente con los resultados electroquímicos en el sentido de que el acero 304L es el de mejor comportamiento respecto del ataque por picadura. Le sigue 321 en el que las picaduras tienen ya una dimensión considerable. En ambas las picaduras están uniformemente repartidas en toda la superficie, lo que revela una buena capacidad de repasivación (menores valores de ΔP), mientras que en los demás casos, las picaduras tienden a agruparse en los bordes del área expuesta, precisamente aquellas zonas donde se han podido producir daños mecánicos al delimitar la superficie de exposición: estos daños el metal no es capaz de autorrepararlos y la picadura prospera en esas zonas.

La estructura en bandas de carburo de titanio en el acero 321 es claramente perjudicial para el comportamiento del metal respecto a la corrosión, pues el 304L, con la misma matriz austenítica, pero sin estas bandas presenta un comportamiento mucho mejor. El cambio de estructura lleva asociado un cambio también en la estructura de la doble capa electroquímica, más capacitiva en el caso del 304L (fig. 6). Esta mayor capacidad puede atribuirse a una mayor uniformidad de la intercara metal-disolución en el 304L: al tratarse en ambos casos de la misma

matriz, la capacidad de la doble capa por unidad de superficie expuesta, será superior en aquel metal en el que haya una mayor proporción de matriz austenítica en contacto (asociación el paralelo de capacidades diferenciales), y esto ocurre en mayor medida en el 304L, que tiene una estructura más homogénea.

PROBETA NUMERO 4

4.1 : Examen Microscópico

a) De la estructura metalográfica:

- MBAC - El metal base acero al carbono presenta una estructura de ferrita más perlita, con ligera tendencia a formar bandas debido a la laminación.
- MBAI - El metal base acero inoxidable tiene una estructura de austenita.
- MA - El metal de aportación presenta un crecimiento columnar de los granos de austenita con ferrita delta residual abundante.
- ZACAC - La zona afectada por el calor correspondiente al acero al carbono presenta una estructura de perlita más ferrita Widmannstätten. La relación cementita a ferrita en la perlita es mucho menor que la de la perlita en el equilibrio eutectoide.
- ZACAI - Zona afectada por el calor del acero inoxidable, aparentemente con muy escasas modificaciones sobre la estructura base.

Para los ensayos electroquímicos se delimitaron las zonas MBAC, MBAI, MA y ZACAI.

b) Del tipo de ataque después de los ensayos electroquímicos:

En el acero al carbono se detecta una corrosión generalizada de profundidad máxima = 25 micrometros y profundidad media = 15 micrometros. En el resto de las zonas no se observa picadura ni corrosión generalizada.

4.2 : Estudio electroquímico

Se realizaron exclusivamente ensayos en el entorno del potencial de corrosión, no determinándose por tanto los parámetros p.p. y p.r. para el acero inoxidable.

En la tabla 5 se recogen los principales parámetros obtenidos por medidas de corriente continua y alterna. En las respuestas individuales observadas, tanto en MA como en MBAC, están resueltos dos arcos capacitivos, uno a alta frecuencia ($\omega_{\text{máx}} \approx 20$ Hz para MBAC y ~ 100 Hz para MA) y otro a baja frecuencia ($\omega_{\text{máx}} \approx 10$ Hz para MBAC y ~ 1 Hz para MA), asignables respectivamente a las interfases óxido/disolución y metal/disolución. En las otras dos zonas la situación es similar, -

aunque menos resuelta, pues el arco capacitivo a baja frecuencia enmascara, debido a su elevada resistencia asociada, al de alta frecuencia.

Al producirse el acoplamiento galvánico, los comportamientos individuales cambian por completo: todas las zonas se vuelven catódicas respecto al MBAC. El resultado es que los arcos capacitivos a baja frecuencia desaparecen para dar lugar a la aparición de espectros típicos de control por difusión. Puede verse en la figura 7 como se modifican los diagramas de bode en fase para las zonas MBAL y MA: Se mantiene a alta frecuencia la respuesta de las capas de óxido depositadas, pero a baja se tiende a un desfase constante del orden de los 45°, correspondiente a una impedancia de Warburg.

El potencial de corrosión del acero al carbono es lo suficientemente bajo como para generar una protección catódica completa a las demás partes de la estructura (fig. 8)

4.3 : Conclusiones

La mayor actividad del acero al carbono condiciona dentro de la probeta 4 que el MBAC actúe como ánodo de sacrificio respecto al resto de la estructura, a la que confiere una protección catódica completa. Los cambios en la interfase metal-disolución son perfectamente detectados mediante la técnica de impedancia electroquímica en combinación con el dispositivo que se muestra en la figura 1.

El hecho de que el MA presente individualmente una densidad de corriente de corrosión superior al MBAC (comportamientos individuales) puede ser interpretado en base a la distinta intensidad límite de reducción del O_2 en ambas zonas (véase figura 8), pues la reacción de corrosión es de control catódico en ambos casos.

La observación microscópica de que es el MBAC la única parte de la probeta atacada se justifica en base a los valores de i_{corr} que se ofrecen en la tabla 5: la única zona anódica es el MBAC, que protege por completo al resto de la probeta.

BIBLIOGRAFIA

- 1) Compton, K.G. y Turley, J.A.: "Electrochemical Examination of Fused Joints Between Metals", en "Galvanic and Pitting Corrosion-Field and Laboratory Studies", ASTM STP 576, 1976, p.p. 56-68.
- 2) Szklaraka-Smialowska, Z.: "Pitting Corrosion of Metals", NACE, - Houston, 1986, p.p. 43-45.
- 3) Nóvoa, X.R.; Izquierdo, M. y Espada, L.: "Interpretación de los diagramas de Impedancia relativos a macrocélulas de corrosión constituidas por electrodos acoplados galvánicamente", Rev. Iberoam. de Corr. y Prot. XVIII, 2-6, 1987, p.p. 257.

- 4) Mansfeld, F. y Kenkel, J.V.: "Laboratory Studies of Galvanic Corrosion of Aluminum Alloys", en "Galvanic and Pitting Corrosion-Field and Laboratory Studies", ASTM STP 576, 1976, p.p. 20-47.
- 5) Wilde, B.E., Armijo, J.S.: "Influence of Sulfur on the Corrosion - Resistance of Austenitic Stainless Steel". Corrosion, 23,7. 1967, p.p. 208.
- 6) Goran, S.E.: "Initiation of Pitting at Sulfide Inclusions in Stainless Steel". J. Electrochem. Soc., 121, 4, 1974, p.p. 467.
- 7) Smialowski, M., Szklaraka-Smialowska, Z.; Rychcik, M. y Szummer, A. "Effect of Sulphide Inclusions in a Commercial Stainless Steel in the Nucleation of Corrosion Pits". Corros. Sci. 9. 1969, p.p. 123.
- 8) Cieslak, W.R., Duguet, D.J. y Savage, W.I.: "Pitting Corrosion - of Stainless Steel Weldments". Conference Proceedings ASTM. New Orleans, Louisiana, 16-18 Nov. 1981, p.p. 361-379.

Probeta	Combinación de M.B.	M.A.
1	Acero al carbono H II s/DIN 17155 con el mismo	E-7018 s/A.W.S.
2	Acero inoxidable austeno-martensítico con el mismo	Acero inoxidable austeno-ferrítico
3	Acero inoxidable austenítico A. 240 TP 321 s/ASTM con Acero inoxidable austenítico A 240 TP304 L s/ASTM	E - 347 s/A.W.S.
4	Acero inoxidable austenítico A 240 TP 304 L s/ASTM con Acero al carbono A 285 grado C s/ASTM	E-309L + E-308L s/A.W.S.

Tabla 1: Probetas de soldadura ensayadas indicando la combinación de metal base (M.B.) y de aportación (M.A.).

	MB	MA	ZAC
S (cm ²)	18.00	0.705	0.69
<u>COMPORTAMIENTO INDIVIDUAL</u>			
E.corr (mV ESC)	-670	-690	-696
Rp ($\Omega \times \text{cm}^2$)	2015	810	872
Rt ($\Omega \times \text{cm}^2$)	675	500	550
i.corr ($\mu \text{A/cm}^2$)	4.5	18	11
<u>COMPORTAMIENTO EN CORTOCIRCUITO</u>			
E.corr (mV ESC)		-726	
Rt ($\Omega \times \text{cm}^2$)	530	187	390
i.galv. ($\mu \text{A/cm}^2$)	-0.89*	+15.6*	+7.2*
i'corr ($\mu \text{A/cm}^2$)	3.6	33.6	18.2

Tabla 2: Parámetros electroquímicos obtenidos para la probeta 1 con las zonas constituyentes de la soldadura individualmente y formando una macrocélula de corrosión.

* La corriente galvánica es una función directa de la relación de áreas catódica/anódica (4).

S (cm ²)	2	1	0.08
<u>COMPORTAMIENTO INDIVIDUAL</u>			
E.corr (mV ESC)	-180	-110	-174
p.p. (mV ESC)	116	233	178
p.r. (mV ESC)	-150	-96	-380
$\Delta \text{Pot. (mV)}$	266	329	558
Rp ($K\Omega \times \text{cm}^2$)	376	1953	206
i.corr ($\mu \text{A/cm}^2$)	30	4.4	38
<u>COMPORTAMIENTO EN CORTOCIRCUITO</u>			
E.corr (mV ESC)		-100	-200
i.galv. ($\mu \text{A/cm}^2$)	-0.1	+0.06	+25
i'corr ($\mu \text{A/cm}^2$)		+0.06*	+25*
(i'corr = i.corr + i.galv.)			

Tabla 3: Parámetros electroquímicos para las distintas zonas de la probeta 2. Con las tres zonas cortocircuitadas el potencial de corrosión oscila entre -100 y -200 mV ESC (p.p. = potencial de picadura; p.r. = potencial de repasivación).

* Véase comentario en tabla 2.

	MB 321	ZAC 321	MA	ZAC304L	MB304L
S (cm ²)	2	0.3	0.3	0.3	2
<u>COMPORTAMIENTO INDIVIDUAL</u>					
E.corr (mV ESC)	-202	-201	-178	-195	-178
p.p. (mV ESC)	281	308	287	315	281
p.r. (mV ESC)	-41	-230	-178	-150	-34
ΔP (mV)	322	538	465	465	315
Rp (KΩ x cm ²)	76	18.2	150	—	55.4
i.corr (μA/cm ²)	0.85	2.45	0.08	0.15	0.50*
<u>COMPORTAMIENTO EN CORTOCIRCUITO</u>					
E.Corr (mV ESC)	—	—	-178	—	—
i.galv. (μA/cm ²)	-0.04	+0.5	0	+0.23	-0.08
i'.corr (=i.galv.) (μA/cm ²)	0.81	2.95	0.08	0.38	0.42

Tabla 4: Parámetros electroquímicos para las distintas zonas de la probeta 3.

* Es la única para la que las curvas de Tafel muestran un control anódico del proceso de corrosión. En las demás es de tipo mixto.

** Véase comentario tabla 2.

	MB AI	ZAC AI	MA	MB AC
S (cm ²)	2.0	0.3	0.3	2.0
<u>COMPORTAMIENTO INDIVIDUAL</u>				
E.corr (mV ESC)	-55	-216	-557	-727
Rp (KΩ x cm ²)	4110	286	6.6	4.14
Rt (KΩ x cm ²)	~600	~140	4.5(a)	1.2 (m)
Raf (KΩ x cm ²)	—	—	1.5(b)	0.7(b)
Caf (b) (μF/cm ²)	—	—	24	162
Cbf(a) (μF/cm ²)	—	—	295	414
i.corr (μA/cm ²)	0.005	0.07	4.2	3.2
<u>COMPORTAMIENTO EN CORTOCIRCUITO</u>				
E.corr (mV ESC)	—	-730	—	—
i.galv. (μA/cm ²)	-14	-33	-15	+23
i'.corr (μA/cm ²)	—	—	—	+26.2

(a) : Valores obtenidos del arco capacitivo a baja frecuencia.

(b) : " " " " " alta "

Tabla 5: Parámetros electroquímicos para las distintas zonas de la probeta 4. Véase texto.

* : Véase comentario en la tabla 2.

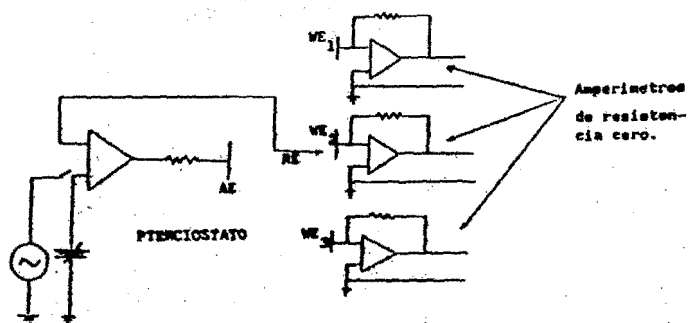


Figura 1: Esquema del circuito electrónico utilizado en los ensayos electroquímicos. AE = electrodo auxiliar; RE = electrodo de referencia; - WE_i (i = 1 - 3) = probetas de ensayo.

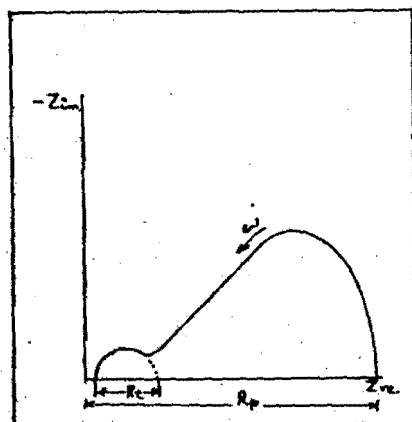


Fig. 2: Diagrama de Niquist ilustrando la diferencia entre R_t y R_p en el caso de la probeta 1.

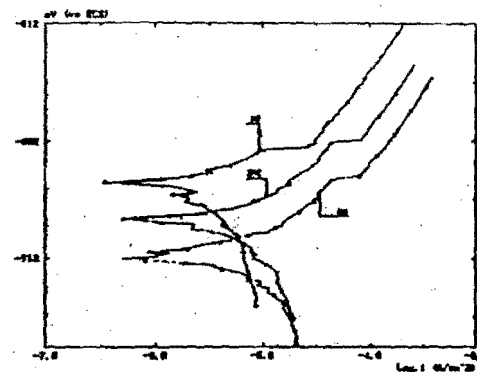


Fig. 3: Curvas de polarización para las tres zonas de la probeta 1.

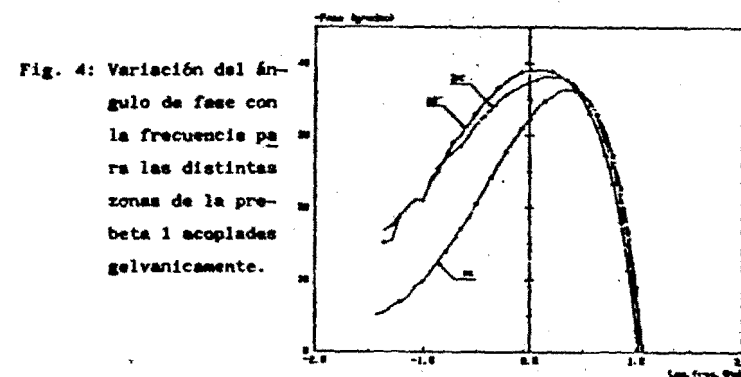


Fig. 4: Variación del ángulo de fase con la frecuencia para las distintas zonas de la probeta 1 acopladas galvanicamente.

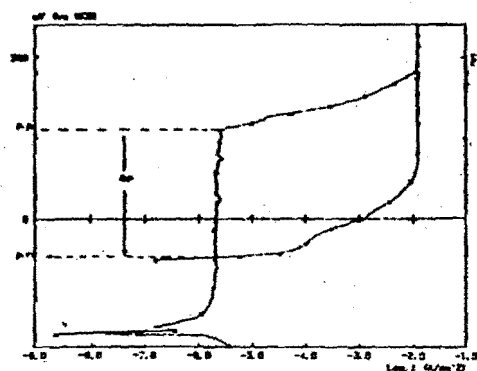


Fig. 5: Curva de polarización anódica para el MA de la probeta 2 mostrando las potenciales de pascadura (p.p.) y de repasivación (p.r.).

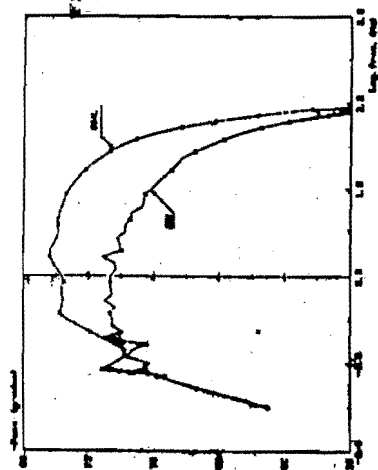


Fig. 6: Variación del ángulo de fase con la frecuencia para los aceros 304L y 321 de la probeta 2.

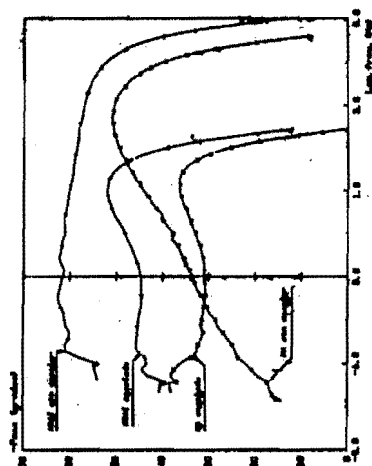


Fig. 7: Variación del ángulo de fase con la frecuencia para los aceros 304L y 321 de la probeta 4 con y sin acoplamiento hidráulico.

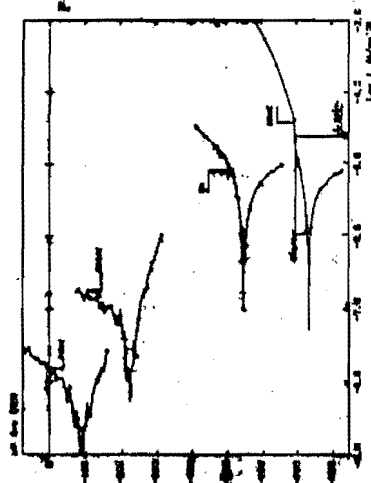


Fig. 8: Curvas de rigidez con frecuencia para las probetas 304L y 321 de la probeta 4. Se ve la influencia del acoplamiento hidráulico (E'corr).

**ENSAYOS QUÍMICOS ACCELERADOS PARA MEDIR LA TENDENCIA A LA CORROSIÓN
POR PICADURAS DE LOS ACEROS INOXIDABLES EN PRESENCIA DE CLORUROS.**

L. Soria, F. J. Robledo y E. J. Herrera,
Dept. de Ingeniería Mecánica y de los Materiales,
E. I. S. I. I., Universidad de Sevilla.

Four different types of accelerated chemical tests to measure the susceptibility to pitting corrosion in chloride solutions have been performed on 304 and 316 stainless steels. The tests are the ferric chloride test (ASTM G 48), the indicator test ("Turnbull blue" test) and variations on these two tests in terms of testing time, chemical solutions and experimental procedure. In all cases, 316 steel shows a better resistance to pitting than 304 steel.

1. INTRODUCCIÓN.-

El comportamiento satisfactorio de los aceros inoxidable en medios que contienen cloruros, incluido el agua de mar, depende en gran medida de su capacidad para resistir la corrosión localizada, en particular, la corrosión por picaduras. La susceptibilidad a este tipo de ataque se evalúa, normalmente, mediante ensayos acelerados, bien sea químicos o electroquímicos.

Los ensayos químicos de medida de la resistencia de los aceros inoxidable a la corrosión por picaduras se basan en la utilización de disoluciones de cloruros de una determinada concentración, a las que se añade un agente oxidante, de tal manera que el potencial redox de la disolución sea superior al potencial de nucleación de picaduras del acero ensayado. Estos procedimientos son sencillos, no precisan de equipos electrónicos, ni de personal de alta cualifica-

ción, y suministran información de tipo comparativo sobre el comportamiento de los materiales.

El ensayo químico más usado es el del cloruro férrico, normalizado por ASTM G 48⁽¹⁾. Consiste en la inmersión de las muestras de acero en una disolución de Cl_2Fe durante 72 horas, a una temperatura de 22 ó de 50°C, tras lo cual se mide la pérdida de peso de las muestras.

Otro ensayo menos conocido, aunque muy interesante, es el llamado del indicador^(2,3). Se trata también de un ensayo de inmersión, basado en el empleo de disoluciones de cloruro sódico a las que se adiciona una mezcla equimolecular de ferri-/ferrocianuro potásico. La corrosión se manifiesta mediante la aparición de manchas azules en los lugares de ataque. Este ensayo permite una gran flexibilidad en la composición de las disoluciones utilizadas y suministra una indicación del tiempo de incubación de las picaduras.

Uno de los inconvenientes de los ensayos antes mencionados es el empleo de disoluciones relativamente fuertes, por lo que, a veces, es difícil la diferencia de comportamiento entre aceros de composición similar^(4,5). Para hacer frente a este problema se ha emprendido, en años recientes, una intensa labor investigadora, llevada a cabo cooperativamente en diversos países del Este, con el fin de conseguir procedimientos de ensayo más precisos y, si es posible, más rápidos.

En el presente trabajo se han realizado pruebas siguiendo las directrices generales de la norma ASTM G 48 y las recomendaciones del C.N.E.A. En el caso del ensayo del cloruro férrico, se ha reducido su duración a 5 horas, controlando la concentración de la disolución mediante la medida de su densidad. En cuanto al ensayo del indicador, se han empleado disoluciones con diferentes contenidos de cloruros, con adición de inhibidores, y se ha modificado el procedimiento experimental

2. MATERIALES.-

Se han ensayado dos aceros inoxidables austeníticos, los tipos AISI 304 y AISI 316. En la Tabla I se indica la composición química básica de éstos. El primero de los aceros es el denominado 18/8 ó 18/10, uno de los inoxidables austeníticos más conocido y utilizado; el segundo acero - el 316 -, también muy empleado, se diferencia del anterior, principalmente, por su contenido de molibdeno (2'0-3'0%), lo que le hace más resistente frente al ataque por picaduras.

La obtención de las probetas ensayadas se ha realizado a partir de chapas de 3 mm de espesor y 1 metro de anchura, con acabado 2B; la figura 1 señala su orientación con respecto a la dirección de laminación. El acabado superficial 2B, ampliamente utilizado, conlleva una laminación final pelicular, realizada en frío (skin-pass), sobre chapa previamente laminada en frío.

3. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL.-

Se han realizado cuatro ensayos químicos diferentes, todos ellos en un laboratorio climatizado a $20 \pm 1^\circ\text{C}$. El primero de ellos ha sido el indicado en la norma ASTM G 48 para la corrosión por picaduras (Método A); el segundo, una variante del anterior, en el que se ha acortado sustancialmente la duración de la prueba y se ha ajustado la concentración de la disolución mediante la medida de su densidad; el tercero, el ensayo del indicador, en el que se han empleado tres disoluciones con distintos contenidos de cloruros; y el cuarto, una modificación de éste, en el que se han variado tanto las disoluciones de ensayo, como el procedimiento experimental.

3.1. Ensayo ASTM G 48.-

El método de medida de la resistencia a la corrosión por picaduras indicado en la norma ASTM G 48⁽¹⁾ consiste en la inmersión

de las muestras a ensayar, durante un periodo de 72 horas, en una disolución de cloruro férrico al 6% en peso, preparada disolviendo 100 g de $\text{Cl}_3\text{Fe} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ en 900 ml de agua destilada. La evaluación de la resistencia de los aceros a la corrosión por picaduras se realiza por comparación de la pérdida de peso de las muestras.

En cada prueba se han empleado cinco probetas del mismo acero, de aproximadamente 20 x 30 mm, y de 3 mm de espesor, cuyas dimensiones se han medido con precisión. A éstas se les ha practicado un orificio de 3 mm de diámetro, con su centro situado a 5 mm de uno de sus lados menores, y en el medio del otro lado, para suspenderlas en la disolución.

La preparación superficial de las muestras se ha realizado desbastando todas sus caras, en húmedo, con papeles de SIC de tamaños de grano 220, 320 y 500, sucesivamente, redondeando todos sus cantos. Posteriormente se han limpiado las superficies mediante un ligero pulido con alúmina gamma de $0.5 \mu\text{m}$, se han lavado con agua destilada, con alcohol etílico y, de nuevo, agua destilada, y se han secado con papel de filtro y aire caliente. La rugosidad media de las superficies, así obtenidas, es de $0.336 \mu\text{m}$.

Los ensayos se han realizado en un vaso de precipitado de 1.000 ml, cubierto con un vidrio de reloj, a una temperatura de $20 \pm 1^\circ\text{C}$, empleando 900 ml. de disolución. Las probetas se han introducido en ésta suspendidas mediante un hilo de teflón, y colocadas de forma que la distancia entre ellas fuese mayor de 5 mm, y su parte superior estuviese sumergida más de 20 mm.

Una vez finalizado los ensayos, las muestras se han secado de la disolución, enjuagándose con agua. Seguidamente se han limpiado en un baño de ultrasonidos con alcohol etílico, se han enjuagado de nuevo con agua destilada y se han secado con papel de filtro y aire caliente.

Las velocidades de corrosión por picaduras de los aceros ensayados (el valor medio de las cinco muestras) se han calculado, en miligramos por decímetro cuadrado y por día (mdd), aplicando la siguiente fórmula:

$$V_m = 24 \cdot 10^7 \frac{1}{t} \frac{\Delta m}{S}$$

donde:

V_m = velocidad de corrosión por picaduras, mdd.

Δm = pérdida de peso total de las muestras ensayadas, g.

t = tiempo que dura el ensayo, h.

S = superficie total de las muestras ensayadas, mm².

3.2. Ensayo ASTIN G 48 modificado.-

El segundo ensayo realizado ha sido una variante del anterior, en cuanto a que se ha reducido la duración de la prueba a 5 horas, y se ha ajustado la concentración de la disolución de cloruro férrico mediante la medida de su densidad^(4,5).

El procedimiento experimental seguido ha sido el indicado para el ensayo ASTIN G 48, empleándose también cinco muestras del mismo acero en cada prueba, y calculándose la velocidad de corrosión por picaduras mediante la fórmula indicada anteriormente. La concentración de la disolución de ensayo se ha ajustado al 6%, añadiéndole disolución concentrada de Cl_2Fe , o agua destilada, hasta obtener una densidad de $1.049 \pm 0.002 \text{ g/cm}^3$.

3.3. Ensayo del indicador.-

El ensayo del indicador, o procedimiento del azul de Turnbull^(6,7) es una prueba de inmersión, de 24 horas de duración, en disoluciones de cloruro sódico conteniendo ferricianuro y ferrocianuro potásico. La evaluación de la resistencia de los aceros a la

corrosión por picaduras se realiza observando la aparición en su superficie de manchas azules, y su posterior evolución con el tiempo.

Las tres disoluciones empleadas en este ensayo se han preparado disolviendo 34, 68 y 102 gramos, respectivamente, de ClNa en 920 ml de agua destilada (ClNa al 3.56%, 6.88% y 9.98%), y añadiéndoles 0.5% de ferricianuro potásico y 0.5% de ferrocianuro potásico.

Las dimensiones de las probetas ensayadas han sido 20 x 30 mm, aproximadamente. Después de varias tentativas sobre la forma de introducir las en la disolución, y ante la aparición de un fuerte ataque, bien en el orificio practicado en ellas, si se suspendían en la disolución mediante un hilo de teflón, bien en su base, si se colocaban descansando en el recipiente, se ha decidido prepararlas soldando un hilo de cobre, enfundado en plástico, en una de sus caras, y empastillándolas en resina epoxi de curado en caliente Araldit GY 250 de CIBA-GEIGY, exponiendo a la disolución la otra cara.

La superficie expuesta a la disolución se ha preparado de la misma forma que en las muestras empleadas en los ensayos anteriores. Las pruebas se han realizado también en un vaso de precipitado de 1.000 ml, empleando 900 ml de disolución, introduciendo las muestras en ella, suspendidas mediante el hilo de cobre soldado.

Una vez finalizados los ensayos, se han sacado las muestras de la disolución, enjuagándolas con agua destilada y alcohol etílico, y se han secado con aire caliente.

3.4. Ensayo del indicador modificado.-

Se trata de un ensayo de corrosión por picaduras en el que se aplican a la superficie de la probeta tres papeles de filtro impregnados en una disolución conteniendo iones cloruros, agentes inhibidores y ferro-/ferricianuro potásico^(8,9). La susceptibilidad

de los aceros inoxidables a este tipo de ataque se evalúa según el número de puntos azules que aparece después del ensayo.

La composición de las disoluciones empleadas, denominadas A y B, aparece en la tabla II. Estas disoluciones de ensayo están elegidas de forma que la primera de ellas tenga un potencial redox inferior al potencial de picaduras de los aceros del tipo 18/10, y, por consiguiente, del 18/10 con molibdeno, mientras que la segunda posee un potencial redox superior al de picaduras de los aceros 18/10, e inferior al de los aceros 18/10 con molibdeno.

Mediante este procedimiento se ha investigado el comportamiento de los aceros inoxidables austeníticos 304 y 316, con el mismo grado de acabado dado a las probetas en las pruebas anteriores (desde hasta papel de SiC de grano 500). En primer lugar, se ha ensayado el acero 304 con la disolución B; en segundo lugar, los aceros 304 y 316 con la disolución A, de mayor agresividad.

Las dimensiones de las probetas han sido 50×50 mm, aproximadamente. Estas se han limpiado con agua destilada, alcohol etílico y, de nuevo, agua destilada, y, finalmente, se han secado con papel de filtro y aire caliente.

Antes de realizar cada ensayo se han curado seis papeles de filtro, de 70 a 90 g/m², en trozos de 60 x 60 mm, marcados 5 o 1, según se coloquen por encima de la probeta o por debajo, y 1, 2 ó 3, según se posición con respecto a la superficie de la muestra. Se han preparado también dos alambadillas de polietileno expandido, de 7 mm de espesor, y de las mismas dimensiones que el papel de filtro, con una de sus caras recubierta con una delgada lámina de plástica, así como una chapa de acero de 650 gramos de peso, del mismo tamaño que las alambadillas. Las pruebas se han realizado siguiendo los siguientes pasos:

1°. Introducción de los papeles de filtro en la disolución durante 60 segundos y extracción pasado este tiempo.

2°. Colocación de los papeles, ordenadamente, en grupos de tres, uno encima de otro, y secado entre un papel de filtro durante 10 segundos, para eliminar el exceso de disolución.

3°. Ubicación de los papeles marcados 11, 12 e 13 por debajo de la muestra, y los S1, S2 y S3 por encima de ella.

4°. Colocación de las alambadillas por encima y por debajo del conjunto.

5°. Aplicación del peso de 650 gramos (presión entre 2 y 3 kPa), dejándolo actuar durante 15 minutos.

6°. Retirada de la carga, lavado de los papeles de filtro con agua destilada y secado al aire. Los papeles primero y tercero de cada cara se reservan para su evaluación.

4. RESULTADOS Y CONCLUSIONES.

En los apartados que siguen a continuación se exponen los resultados obtenidos en los cuatro ensayos realizados, los dos clásicos (el ensayo ASTM G 48 y el del indicador) y los dos nuevos (el método ASTM G 48 modificado y el del indicador modificado).

4.1. Ensayo ASTM G 48.

Las velocidades de corrosión por picaduras obtenidas en el ensayo ASTM G 48 de los aceros 304 y 316, calculadas aplicando la fórmula indicada en el apartado 3.1., han sido 900 y 255 mdd, respectivamente. Estos resultados indican con claridad que el acero 304 presenta una mayor velocidad de corrosión por picaduras que el acero 316, y, en consecuencia, una menor resistencia a este tipo de ataque, en concordancia con lo indicado en la literatura técnica^{1,2,3,4,5,6,7,8,9,10,11,12,13,14,15,16,17,18,19,20,21,22,23,24,25,26,27,28,29,30,31,32,33,34,35,36,37,38,39,40,41,42,43,44,45,46,47,48,49,50,51,52,53,54,55,56,57,58,59,60,61,62,63,64,65,66,67,68,69,70,71,72,73,74,75,76,77,78,79,80,81,82,83,84,85,86,87,88,89,90,91,92,93,94,95,96,97,98,99,100}.

En realidad, aún no se conocen con exactitud las causas del mejor comportamiento frente a la corrosión por picaduras del acero 316 con respecto al 304. Parece ser que la presencia de molibdeno en la aleación favorece la estabilidad y el carácter protector de la película pasiva¹⁰, intensificando la repasivación^{11,12}.

En la figura 2 puede verse el aspecto que presentan las muestras después de realizados los ensayos. Puede apreciarse que el ataque ha sido mayor en el acero 304 que en el 316, y que éste ha tenido lugar, principalmente, en los lados que se corresponden con las secciones transversales a la dirección de laminación, fundamentalmente en los lados superiores. El ataque preferente en dichas secciones transversales cabe atribuirlo a la existencia en ellas de inclusiones y microsegregaciones alargadas en la dirección de laminación (Fig. 3). La presencia de estas inclusiones e inhomogeneidades favorece la nucleación y el crecimiento de las picaduras. Por otra parte, el mayor grado de ataque en el lado superior de las probetas está relacionado con el hecho, bien conocido, de que las picaduras crecen, generalmente, en la dirección de la gravedad. Este efecto es el resultado directo de la naturaleza autocatalítica del proceso, ya que, al ser necesaria, dentro de las picaduras, la existencia de una disolución concentrada y densa, para que puedan continuar su actividad, éstas son más estables cuando crecen en la dirección gravitatoria.

La observación microscópica de las caras de las probetas longitudinales y paralelas a la superficie de laminación pone de manifiesto la existencia en ellas de picaduras de tamaños inferiores a 25 μ m. Sin duda, la nucleación y crecimiento de las picaduras en estas caras es más difícil que en las secciones transversales.

Se ha producido también corrosión en hendiduras debajo del hilo de tejido empleado para suspender las probetas en la disolución de ensayo. La aparición simultánea de este tipo de ataques, junto a la corrosión por picaduras, es un fenómeno frecuente en los ensayos de corrosión por picaduras de los aceros inoxidables.

4.2. Ensayo ASTM G 48 modificado.

Las velocidades de corrosión por picaduras obtenidas en el ensayo de los aceros 304 y 316 mediante el método ASTM G 48 modificado

no han sido 236 y 92 mdd, respectivamente (2'6 veces superior la del primer acero con respecto a la del segundo). De estos resultados se deduce que mediante este procedimiento se obtiene también una clara diferencia en cuanto al comportamiento frente a la corrosión por picaduras de los dos aceros inoxidables, presentando el acero 316 una mayor resistencia frente a este tipo de ataque.

En todos los ensayos ensayados mediante el método ASTM G 48 modificado la corrosión por picaduras tuvo lugar, principalmente, en los lados que se corresponden con las secciones transversales a la dirección de laminación, al igual que ocurrió en el ensayo de 72 horas de duración. También apareció corrosión en hendiduras debajo del hilo de tejido que servía de soporte de las muestras.

En resumen, no se observa una gran diferencia en los resultados obtenidos mediante los métodos ASTM G 48 y la modificación aquí estudiada. En ambos ensayos el ataque por picaduras se localiza en las secciones transversales a la dirección de laminación, presentando el segundo la ventaja de su menor duración (5 horas frente a 72 horas).

4.3. Ensayo del indicador.

Mediante este procedimiento de determinación de la resistencia de los aceros inoxidables a la corrosión por picaduras se han realizado tres ensayos, variando la concentración de cloruro sódico de la disolución.

El primer y segundo ensayo se han realizado empleando disoluciones al 3'30% y 6'60%, respectivamente, que son proporción de cada uno de los dos aceros. En ninguno de los dos ensayos aparecen manifestaciones debidas a corrosión por picaduras.

El tercer ensayo se ha realizado empleando la disolución de ClM al 9'90%, a partir del primer minuto desde la iniciación de

las probetas en la disolución, aparecen puntos azules en el acero 304, que mantienen pequeño su tamaño hasta el final del ensayo, excepto uno de ellos, que, iniciado en el borde superior de la muestra, continúa creciendo, en el sentido de la gravedad, dando lugar a una gran picadura. En el acero 316 no se observan manchas azules.

Mediante el empastillado de las probetas en resina epoxi de curado en caliente se ha evitado el ataque preferente de las secciones transversales a la dirección de laminación, y la corrosión en hendiduras, tanto en la zona de contacto del hilo de suspensión con el orificio de las muestras, como en la región de apoyo de la base de las probetas sobre el recipiente de vidrio. Sin embargo, no se ha podido evitar la aparición preferente de picaduras en el filo o borde de las muestras. No obstante, puede concluirse que los resultados obtenidos concuerdan con los de los ensayos ASTM G 48 y ASTM G 48 modificado, siendo el acero 316 el que presenta una mayor resistencia a la corrosión por picaduras. Esta diferencia de comportamiento cabe atribuirle a las mismas razones que se han expuesto previamente.

4.4. Ensayo del indicador modificado.-

El ensayo del indicador modificado consiste en la aplicación a la superficie de las muestras, durante 15 minutos, de tres papeles de filtro impregnados en una disolución que contiene iones cloruro, agentes inhibidores y agentes indicadores. Los papeles marcados S1 e I1 son los que están en contacto directo con las caras superior e inferior, respectivamente, de las probetas; los marcados S3 e I3, son los situados más alejados de las superficies de las muestras, en la parte superior e inferior del conjunto, respectivamente.

El primer ensayo se ha realizado con el acero 304 y la disolución A (Tabla II). Una vez finalizado éste no aparece ninguna mancha azul en los papeles de filtro, lo que indica que la agresividad de esta disolución es insuficiente para provocar picaduras en el acero 304, en las condiciones en que se ha realizado el ensayo.

En el segundo ensayo se han probado los aceros 304 y 316 en la disolución B. Una vez finalizado éste, los papeles de filtro correspondientes al acero 316 no presentan ninguna señal de ataque, mientras que en el papel S1, correspondiente al acero 304, aparece un punto azul debido a una picadura.

Los resultados obtenidos en el ensayo del indicador modificado concuerdan con los de los ensayos anteriores, presentando el acero AISI 316, en todos ellos, una mayor resistencia a la corrosión por picaduras que el acero AISI 304.

En resumen, el método del indicador modificado, con respecto al ensayo del indicador por inmersión, presenta las siguientes ventajas:

- a) Evita el ataque preferente de las secciones transversales a la dirección de laminación.
- b) Elimina la corrosión en hendiduras, tanto en la zona de contacto del hilo de suspensión con el orificio de la muestra, como en la región de apoyo de la probeta sobre el recipiente de vidrio.
- c) Permite obtener un registro gráfico de las picaduras.
- d) Se realiza en un menor espacio de tiempo, 15 minutos, frente a una duración frecuente del ensayo de inmersión de 24 horas.

Los ensayos del tipo del indicador, con respecto a los del cloruro férrico, presentan la ventaja de que emplean disoluciones de distinta agresividad, lo que permite hacer una más clara distinción en cuanto al comportamiento frente a la corrosión por picaduras de las aleaciones.

BIBLIOGRAFIA.

- 1.- ASTM G 48, "Standard Test Methods for Pitting and Crevice Corrosion Resistance of Stainless Steels and Related Alloys by the Use of Ferric Chloride Solution".

Tabla I

Composición química básica de los aceros inoxidables ensayados.

TIPO AISI	C(%)	Mn(%)	Si(%)	Cr(%)	Ni(%)	Mo(%)
304	0'005	1'48	0'38	18'21	8'20	0'47
316	0'042	1'21	0'37	17'06	10'71	2'09

Tabla II

Disoluciones empleadas en el ensayo del indicador modificado.

Disolución → Componente ↓	A	B
Concentración en g/l		
ClNa	12	40
CaClO ₂ Na · 3 H ₂ O	2	2
CaClO ₂ Na	1	1
K ₂ Fe(CN) ₆	5	9
K ₂ [Fe(CN) ₆] · 6 H ₂ O	5	5

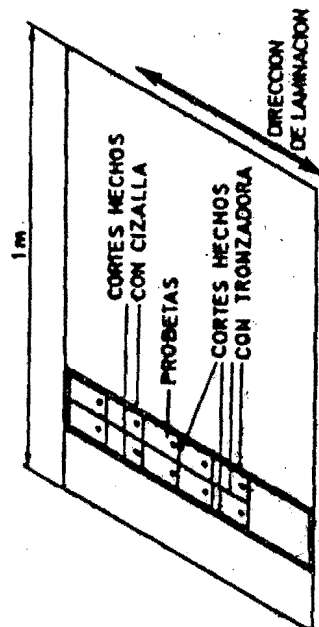


Figura 1. Disposición de las probetas con respecto a la dirección de laminación de la chapa.

- 2.- H. Stoffels und V. Schwank, Werkst. und Korros., 12 (1961), 493.
- 3.- V. Schwank, Corrosion, 20 (1964), 129t.
- 4.- V. M. Prazak, J. Tousek und V. Spanily, Zvesti Metallov, 20 (5) (1964), 896
- 5.- V. I. Gars, Korrosion (Dresden) 16 (1965), 3.
- 6.- V. K. Prazak, K. Lukmanova und S. H. Mandzgaladze, Korrosion (Dresden), 13, (1962), 272.
- 7.- H. D. Tousek, G. F. Chersova and G. H. Markova, Corrosion, 20 (1964), 164t.
- 8.- I. Yoshii, K. Nishikawa and S. Kawamura, Trans. Iron Steel Inst. Japan, 16 (1976), 481.
- 9.- H. A. Lislave, Corrosion, 22 (1966), 297.
- 10.- K. A. Streicher, J. Electrochem. Soc., 103 (1956), 375.
- 11.- Yu. K. Kolotyrlin, Corrosion, 19 (1963), 261t.
- 12.- J. K. Galweil, J. B. Lumsden and R. V. Staehle, J. Electrochem. Soc., 125 (1978), 1294.
- 13.- E. A. Lislave and A. P. Bond, J. Electrochem. Soc., 116 (1969), 574.
- 14.- E. Pousill and J. I. Burmison, Corrosion, 30 (1974), 361.
- 15.- J. K. Mefremov, Corrosion, Trinitoments, Protection, Platinium, 10 (1979), 309.
- 16.- E. Eguirto and I. Sando, Corros. Sci., 17 (1977), 425.
- 17.- E. Nishimura, K. Aoki and K. Yamamoto, Corros. Sci., 19 (1979), 3.
- 18.- H. de Gans Biele et al., J. Electrochem. Soc., 124 (1977), 1317.
- 19.- L. Becker et al., Rev. Metallurg., 63 (1965), 623.
- 20.- G. Herbolich und V. Schwank, Stahl und Eisen, 87 (1967), 700.
- 21.- K. Mufalewski et al., Corros. Sci., 9 (1969), 123.
- 22.- E. G. Postman and E. D. Greene, "Corrosion Engineering", McGraw-Hill, New York (1967).

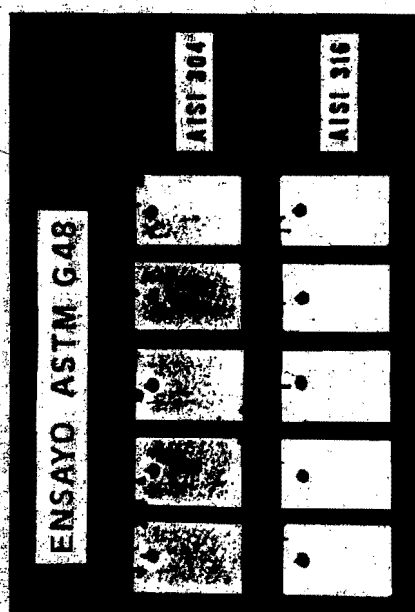


Figura 2. Macrografía de las probetas después de realizados los ensayos ASTM G 48 (x 2/3).

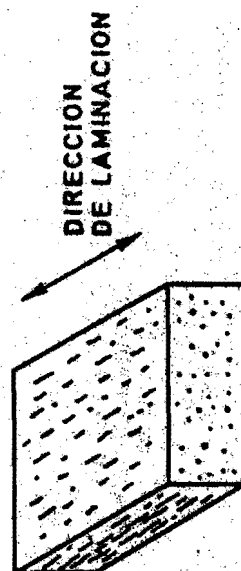


Figura 3. Representación esquemática de la forma y distribución de las inclusiones en un metal o aleación laminado.

**INFLUENCE DE LA PROTECTION CATHODIQUE SUR LA CROISSANCE
DES BACTERIES SULFATO-REDUCTRICES ET SUR LA CORROSION
D'ACIERS DOUX DANS LES SEDIMENTS MARINS.**

**J. GUEZENNEC (1) . N. THERERE (1), N. DOULING (2)
and D.C. WHITE (2)**

**(1) IFREMER Centre Ouest BP 70 29263 PLOUZANE FRANCE
(2) I.A.N. University of Tennessee Bldg. Suite 300
10515 Research Drive 37932 KNOXVILLE TN U.S.A**

La durée de vie des structures métalliques immergées en milieu marin est souvent liée à la mise en place d'une protection cathodique réalisée par anodes sacrificielles ou encore par courant imposé. Cependant, ce type de protection induit la formation de quantités non négligeables d'hydrogène susceptible d'être utilisé par un certain nombre de microorganismes tels les bactéries méthanogènes ou sulfato-réductrices comme source potentielle d'énergie.

Une expérience a été réalisée dans le but d'étudier les relations possibles entre différents potentiels de protection, la croissance de bactéries sulfato-réductrices et la corrosion d'aciers doux placés dans des sédiments marins à deux températures; la température ambiante (10°C) et une température supérieure (35°C). Des analyses chimiques, biochimiques, microbiologiques ainsi que des études électrochimiques incluant des tracés de courbes de polarisation et diagrammes d'impédance ont été réalisées sur des périodes d'exposition de 1 à 3 mois et pour des potentiels imposés de -800, -900, -1000 et -1100 mV/Ag. AgCl.

Les résultats obtenus indiquent une évolution de la structure de la communauté bactérienne à la surface des échantillons ou dans les premiers millimètres de sédiments au dessus des plaques. Cette évolution bactérienne est principalement celle de bactéries sulfato-réductrices utilisant l'hydrogène cathodique comme source donneur d'électrons, est de nature à remettre en cause certains critères de protection cathodique habituellement préconisés en milieu marin et un potentiel de -900 mV/Ag. AgCl apparaît ainsi insuffisant pour protéger efficacement et durablement des structures métalliques placées dans un tel environnement.

I INTRODUCTION

La protection cathodique des structures métalliques placées en milieu marin peut être réalisée par l'intermédiaire d'anodes sacrificielles, soit encore par courant imposé. Un potentiel de -850mV/Cu.CuSO₄ est généralement considéré comme suffisant pour assurer une bonne protection des ouvrages (Booth et Tiller, 1986). Dans le cas de sédiments marins, ce potentiel doit cependant être abaissé du fait de la présence de l'activité de certains microorganismes comme les bactéries sulfato-réductrices ou méthanogènes.

Cependant la production d'hydrogène cathodique sur les surfaces protégées est susceptible de promouvoir le développement de ces microorganismes capables d'utiliser cet élément comme donneur d'électrons pour leur métabolisme. (Widdel et Pfennig, 1984).

L'objet de cette recherche a donc porté sur l'influence de la protection cathodique sur la croissance de bactéries sulfato-réductrices et sur la corrosion d'aciers doux dans des sédiments marins, à deux températures, une température ambiante voisine de 10°C et une température de 35°C.

Le développement des microorganismes en différentes zones de prélèvement a été suivi, à l'aide de méthodes microbiologiques et biochimiques, la corrosion des alliages étant quant à elle étudiée à l'aide de méthodes électrochimiques (courbes de polarisation, impédances...) et chimiques (perte de poids, spectroscopie Mössbauer).

Cet article est une synthèse de l'ensemble des résultats obtenus. Les informations concernant des méthodologies particulières ou des domaines d'analyses spécifiques font l'objet de communications plus détaillées.

II MATERIELS ET METHODES

Des échantillons d'acier doux de dimension 70x70x4 mm ont été placés dans des bacs en polypropylène et recouverts par 5 cm de sédiments marins prélevés à la station marine de Ste Anne du Portzic (figure 1).

Ces échantillons ont été polarisés respectivement à -800, -900, -1000 et -1100 mV/Ag. AgCl sur des périodes de 1, 2 et 3 mois. De manière identique, des échantillons ont été placés sans protection pour les mêmes périodes d'exposition.

Les évolutions du potentiel libre ou des densités de courant en fonction du temps ont été suivies journalièrement par l'intermédiaire d'une centrale d'acquisitions de données.

Les analyses et observations biochimiques et microbiologiques ont été réalisées pour chaque période d'exposition en 3 zones (figures 2): une zone 1 correspondant à la surface de la plaque, une zone 2 correspondant

aux premiers millimètres de sédiments au dessus des échantillons et une zone 3 correspondant à l'ensemble du sédiment exception faite des premiers millimètres de surface.

Les analyses biochimiques sont basées sur l'étude des lipides bactériens et plus particulièrement sur l'étude des glycéro-phospholipides de la membrane cytoplasmique bactérienne. La présence d'acides gras liés à ces molécules de glycéro-phospholipides permet une étude plus approfondie de la structure de la communauté bactérienne présente dans les divers échantillons et par ailleurs certains de ces composés peuvent être considérés comme d'excellents biomarqueurs d'un groupe d'une espèce bactérienne. (White et al, 1981, Guezennec, 1986, Dowling et al, 1987).

Après arrêt de la polarisation cathodique, les plaques et les sédiments correspondant aux zones 2 et 3 ont été prélevés et les lipides immédiatement extraits pour analyses de la structure de la population bactérienne.

Ces lipides sont ensuite séparés en 3 grandes classes, et la fraction la plus polaire, comprenant notamment les phospholipides, est alors estérifiée.

Les esters méthyliques d'acides gras dérivés des diacylphospholipides sont ensuite purifiés puis analysés par chromatographie en phase gazeuse et couplage chromatographie - spectrométrie de masse. La position de la double liaison ainsi que les isoméris de configuration dans les acides monoinsaturés ont été déterminées par la méthode de dérivatisation au D.M.D.S. (Guezennec 1986)

III LES RESULTATS

Les analyses biochimiques et microbiologiques réalisées avant le début des expérimentations sur le sédiment marin, sont représentées dans les tableaux 1 et 2. La population de bactéries sulfato-réductrices y apparaît favorable, avant la mise sous protection cathodique, à la microflore aérobie. Les analyses biochimiques confirment cette faible contribution de bactéries sulfato-réductrices à la microflore bactérienne totale avec une présence réduite en i C17:1w7c, C17:1w8, 10Me C16:0 et C17:0 et C19:0).

Le potentiel libre des échantillons non protégés cathodiquement évolue selon trois phases distinctes : une première phase où les potentiels se stabilisent aux alentours de -800mV/Ag.AgCl, une phase correspondant à une augmentation de ces valeurs jusque - 650mV/Ag.AgCl et une troisième phase correspondant à une stabilisation autour de ce potentiel d'équilibre. (figure 3).

Les densités de courant varient en fonction du temps selon les potentiels imposés. A -900mV/Ag.AgCl, on observe une augmentation de la densité de courant cathodique après 20 jours de polarisation. Aux potentiels plus cathodiques, la densité de courant diminue progressivement en fonction du temps. (figure 4).

Les diagrammes d'impédance ont été réalisés 24 heures et 15 jours après arrêt de la polarisation cathodique. Selon le temps d'exposition et le potentiel de protection imposé, les allures de diagrammes varient. Ainsi, à potentiel libre et à -800mV/Ag.AgCl, il est observé une seule demi boucle aux hautes fréquences. A -900mV/Ag.AgCl, après deux mois d'exposition, il n'est plus possible de déterminer une seconde boucle capacitive aux basses fréquences. Aux potentiels les plus cathodiques, les valeurs de résistance de transfert calculées à partir de cette seconde boucle varient selon le potentiel imposé et le temps d'exposition. (figure 6).

IV DISCUSSIONS

L'évolution du potentiel d'abandon des échantillons non protégés cathodiquement traduit la corrosion de ces alliages dans le milieu considéré. L'augmentation de potentiel observé après 20 jours d'exposition correspond à une activité des bactéries sulfato-réductrices se traduisant par la formation d'un film de sulfures de fer à la surface des échantillons. Ce film passif limite la corrosion de l'alliage en protégeant le métal des conséquences d'une nouvelle activité bactérienne. Cependant, le suivi du potentiel montre des fluctuations d'équilibre sur des périodes d'exposition plus longues illustrant des ruptures localisées du film passif, et/ou une modification de stoechiométrie ou de structure de ce film passif.

A potentiel imposé, la densité de courant cathodique augmente après 20 jours à -900mV/Ag.AgCl traduisant ainsi une activité bactérienne sur les surfaces protégées. Les fluctuations de densité de courant observées tout au long des expérimentations peuvent être attribuées à la formation et à la stabilité des produits de corrosion sur les surfaces. Cette activité bactérienne est vérifiée par les analyses de lipides à la surface des échantillons et dans la zone 2 de prélèvement. Les diagrammes d'impédance réalisés 24 heures et 15 jours après arrêt de polarisation indiquent une allure de courbe identique à celle observée à -800mV/Ag.AgCl et à potentiel libre. Le retrait des échantillons des sédiments confirme la corrosion de l'alliage et la présence sur sa surface de quantités importantes de produits de corrosion.

La diminution progressive du courant cathodique enregistrée pour les potentiels les plus électro-négatifs de -1000mV/Ag.AgCl et -1100mV/Ag.AgCl correspond à la formation d'un dépôt calco-magnésien à la surface des échantillons, conséquence de l'alcalinisation du milieu par réduction de l'O₂ ou des protons, et par voie de conséquence de la diminution de la surface active des échantillons.

Ce qui apparaît cependant remarquable à ces potentiels cathodiques reste l'évolution de la structure de la population bactérienne au niveau des plaques et de la zone 2. D'importantes quantités d'acides gras caractéristiques de bactéries sulfato-réductrices tels les acides 10Me C16:0 et cy C17:0 (Dowling et al 1987) présents chez *Desulfobacter* sp et i C17:1w7C chez *Desulfovibrio* sp sont analysés, principalement dans la zone 2.

Dès arrêt de la protection cathodique, les observations réalisées sur les échantillons retirés du milieu sédimentaire confirment l'absence de produits de corrosion sur les surfaces considérées à l'exception du potentiel de -1000mV/Ag.AgCl où il est observé, mais sur des faibles surfaces, la présence de sulfure de fer. La présence de dépôt calco-magnésien sur ces échantillons protégés cathodiquement confirme le bon fonctionnement de la polarisation cathodique.

L'évolution des potentiels d'équilibre observée durant 15 jours après arrêt de polarisation (fig.5) ainsi que les diagrammes d'impédance montrent l'impact de cette population sulfato-réductrice sur le comportement des matériaux.

Ainsi à -1100mV/Ag.AgCl le potentiel d'équilibre après arrêt de polarisation évolue rapidement pour se stabiliser à des valeurs proches de -650mV/Ag.AgCl , soit des valeurs identiques à celles observées à potentiel libre après 3 mois d'exposition. Par ailleurs, l'allure des diagrammes d'impédance, 24 heures après arrêt de la polarisation, est représentative d'un métal sur lequel s'initient des phénomènes de corrosion. Après 15 jours sans protection cathodique, à la formation d'une couche passivante correspond une augmentation de la résistance de transfert.

Ce phénomène reste également valable pour le potentiel de -1000mV/Ag.AgCl où l'on notera cependant après 2 mois d'expérimentation une diminution de la résistance de transfert 15 jours après arrêt de la protection cathodique. Cette différence peut être attribuée à la nature des produits de corrosion formés sur les échantillons et à une instabilité de certains composés selon le potentiel considéré. Les analyses réalisées par spectroscopie Mössbauer ont montré la présence dans les produits de corrosion de sulfures de fer mais aussi d'un composé en proportion importante identifié comme étant de la rouille verte II (GR II : $\text{Fe SO}_4 \cdot \text{Fe}(\text{OH})_3$). Les proportions de rouille verte II/ FeS varient selon le temps d'exposition et le potentiel. (Genin et al, 1988).

V CONCLUSIONS

Aux vues de l'ensemble de cette étude associant des méthodes biochimiques, microbiologiques, chimiques et électrochimiques, il ressort plusieurs remarques importantes quant à l'utilisation de la protection cathodique sur des aciers doux placés dans des sédiments marins.

Un potentiel de -900mV/Ag.AgCl apparaît comme insuffisant pour assurer une protection durable dans le temps d'aciers doux placés dans un environnement favorable à la croissance de bactéries sulfato-réductrices. Les potentiels plus cathodiques de -1000 et surtout -1100mV/Ag.AgCl assurent une bonne protection des alliages considérés mais, favorise la croissance à la surface des échantillons d'une microflore sulfato-réductrice capable d'utiliser cet hydrogène comme source d'énergie pour son métabolisme et, par voie de conséquence, celle d'autres microorganismes vivant en parfaite synergie avec les précédentes.

Cette croissance de bactéries sulfato-réductrices a pour conséquence une corrosion accélérée des surfaces dès l'arrêt de polarisation, mettant ainsi en évidence le danger que peut présenter dans certaines circonstances une polarisation incomplète ou même stoppée de structures métalliques placées dans des sédiments marins. La recherche et l'utilisation de biomarqueurs bactériens caractéristiques de certains métabolismes comme la réduction des sulfates en sulfures a permis de suivre l'évolution de la structure de la population bactérienne au voisinage des échantillons en fonction du temps et du potentiel de polarisation.

Il convient cependant d'ajouter que bien d'autres métabolismes bactériens sont susceptibles d'initier des phénomènes de corrosion et que, dans le cadre de ces expérimentations, si l'impact des bactéries sulfato-réductrices sur le comportement des matériaux est mis en évidence, le rôle joué par d'autres microorganismes, non recherchés dans cette étude, ne doit pas être négligé.

Cette expérimentation réalisée également à une température plus élevée (35°C) a permis de soulever certains points actuellement en cours d'études, comme la mise en évidence d'un nouveau composé dans les produits de corrosion identifié comme étant de la rouille verte II et dont le rôle dans les mécanismes ou cinétiques de corrosion reste encore mal déterminé.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- (1) G.H BOOTH and A.K TILLER. Corr Science Vol 8 p 583 (1968)
- (2) N.J.E. DOWLING, J. GUEZENNEC, D.C WHITE: Facilitation of corrosion of stainless steel exposed to aerobic seawater by microbial. Biofilms containing both facultative and absolute anaerobies. Microbial Problems in the offshore oil industry Aberdeen, April 1986. pp 27-38.
- (3) J.M GENIN, J. GUEZENNEC, OLOWE:(1986) Mössbauer effect evidence of the existence of green rust 2 transient compound from bacterial corrosion. (To be published in Corrosion).
- (4) J. GUEZENNEC : La colonisation bactérienne des surfaces métalliques exposées en milieu marin. Utilisation des lipides bactériens. Thèse de Doctorat Université Paris VI. (1986).
- (5) F. WIDDEL, N. PFENNING. Dissimilatory sulphate or sulphur reducing bacteria. In : Bergey's manual of systematic Bacteriology. Vol 1. 1984.
- (6) D.C WHITE, W.M DAVIS, J.S NICKELS, J.D KING and R.J. BOBBIE. Determination of the sédimentary biomass by extractable lipid phosphate Oecologia 40, 51-62 1979.

Microflore aérobie	1.4 10 ⁶ bact/g poids sec
anaérobie	4.3 10 ⁵ bact/g poids sec
Bactéries sulfato-réductrices	2 10 ³ bact/g poids sec

Tableau 1 : Analyses microbiologiques de sédiments au temps to.

iC14:0	0.87	iC17:0	1.26
C14:0	4.11	aC17:0	0.79
iC15:1w7	0.33	C17:1w8	1.22
aC15:1w7	0.09	C17:1w6	1.07
iC15:0	6.52	C17:0	1.73
aC15:0	6.52	C18:2	0.97
C15:1w8	0.24	iC18:0	0.28
C15:1w6	0.19	C18:1w9c	4.02
C15:0	2.95	C18:1w7c	9.84
iC16:1w7c	0.13	C18:1w7t	0.66
iC16:0	1.61	C18:1w5c	0.30
C16:1w9c	0.61	C18:0	4.49
C16:1w7c	11.90	cyC19:0	0.15
C16:1w7t	0.59	C20:4	0.77
C16:1w5c	1.35	C20:5	0.08
C16:0	32.37	C20:1w9	0.33
iC17:1w7c	0.35	C20:1	0.15
10MeC18:0	0.77	C20:0	0.38

Tableau 2 : Distribution d'acides gras dans le sédiment au temps to.

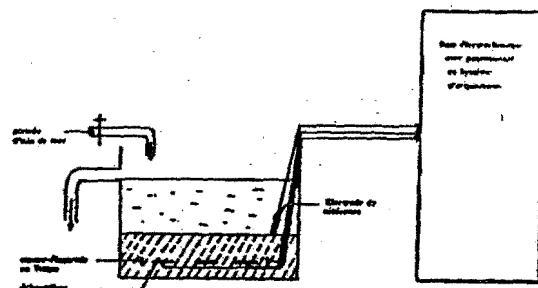


Figure 1: Montage expérimental

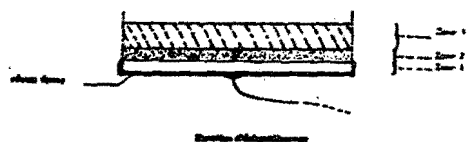


Figure 2: Répartition des zones d'échantillonnage

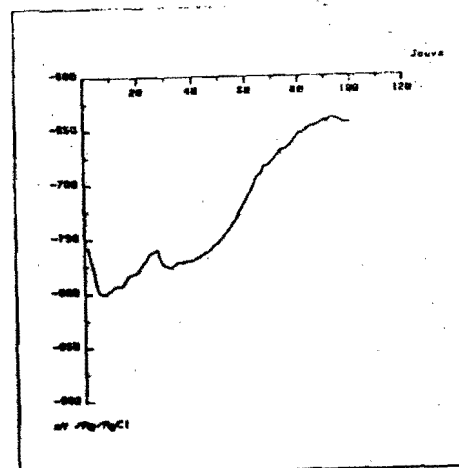


Figure 3: Evolution du potentiel libre des échantillons non protégés cathodiquement

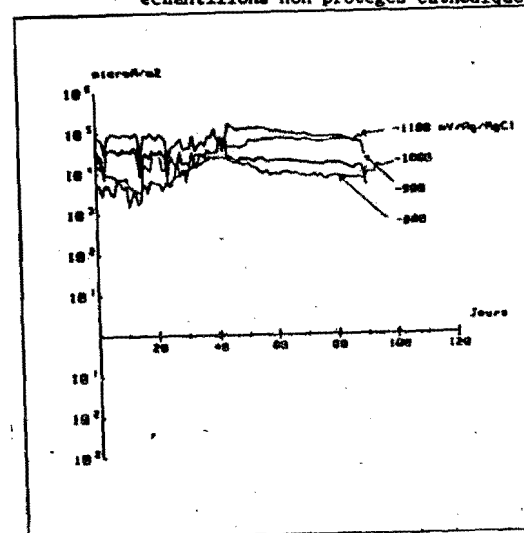


Figure 4: Evolution de la densité de courant cathodique

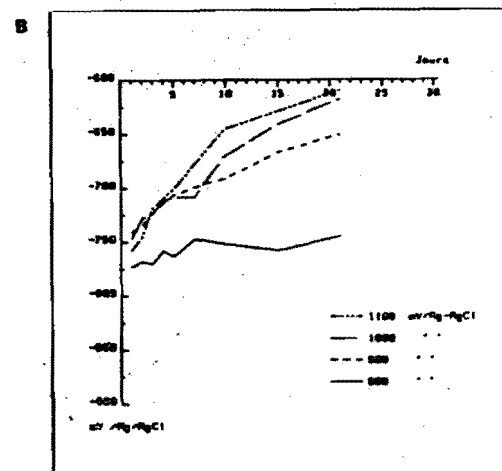
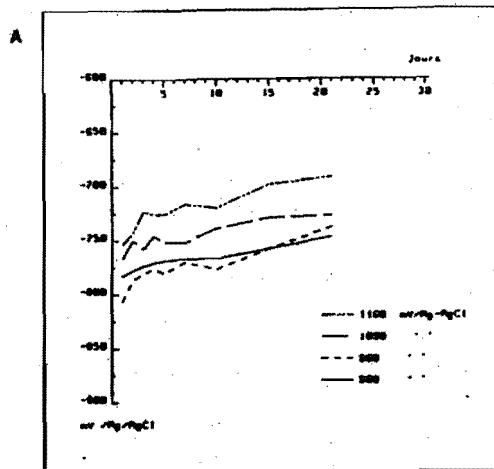


Figure 5: Evolution du potentiel libre après arrêt de la polarisation. A: 1 mois de protection, B: 3 mois de protection

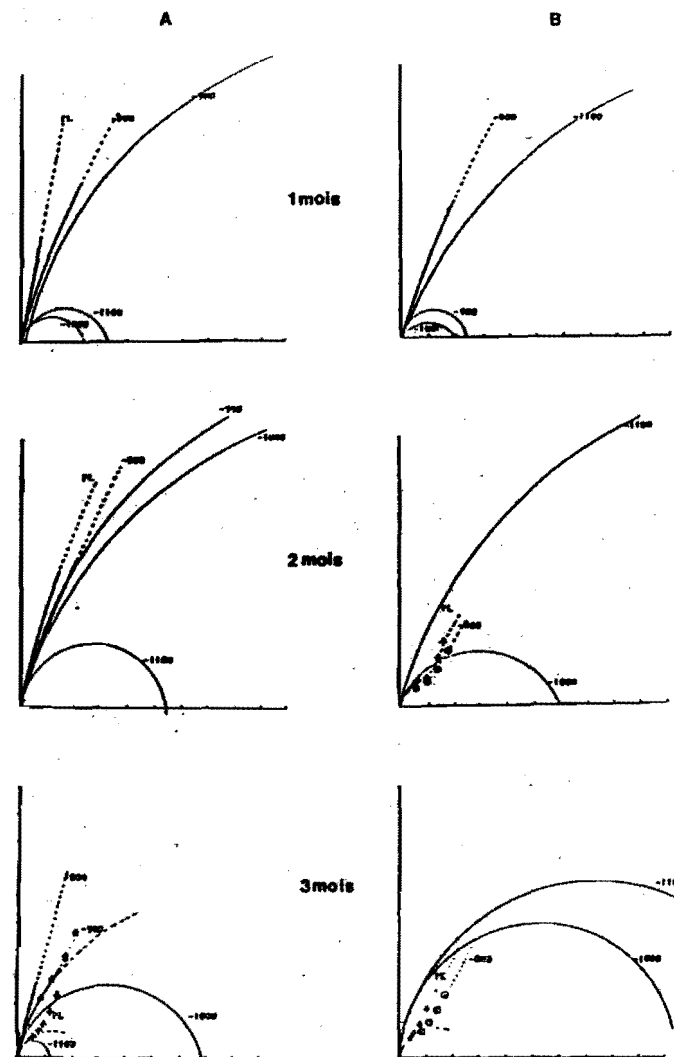


Figure 6: Diagrammes d'impédance réalisés A: 24 heures après arrêt de la protection cathodique, B: 15 jours après arrêt de la protection cathodique

COMPARAISON DE LA CORROSION ELECTROCHIMIQUE D'UN ACIER DE CONSTRUCTION NAVALE EN SOLUTION 0,55M NaCl ET/EN EAU DE MER

TRAN THI TUYET MAI, J.J. RAMEAU

Centre de Recherche en Electrochimie Minérale et en Génie des Procédés
(U.A. au C.N.R.S. n° 1212)
Domaine Universitaire, B.P. 75
38402 SAINT-MARTIN D'HERES (FRANCE)

ABSTRACT

Mild steel corrosion in artificial sea water (I) and sodium chloride 0,55 M solution (II) was studied by cathodic polarization curves obtained with a rotating disc electrode. The limiting current density due to oxygen reduction was lower in (I) than in (II) : this result was confirmed by chemical analysis of iron dissolved in the solution. The inhibition of mild steel corrosion in sea water results from calcium carbonate and magnesium hydroxide precipitation with iron corrosion products.

INTRODUCTION

L'utilisation des aciers de construction navale est très répandue. Néanmoins, si la corrosion du fer et des aciers dans les milieux aqueux a fait l'objet de nombreux travaux, un nombre beaucoup plus restreint d'études concerne les milieux neutres à cause de la complexité du processus de réduction de l'oxygène sur les aciers et de la formation de films plus ou moins adhérents et poreux [1] de produits de corrosion. De plus, la présence de nombreux ions dans l'eau de mer rend plus complexe l'étude de tels systèmes.

Le but du présent travail est de comparer le comportement d'un acier de construction navale vis-à-vis de la corrosion dans l'eau de mer artificielle et dans une solution de chlorure de sodium de la même chlorinité. La nature différente des couches de produits de corrosion, responsable de comportements différents de l'acier dans ces deux milieux, est discutée.

MATÉRIAU ÉTUDIÉ ET CONDITIONS DES ESSAIS

Le matériau étudié est la nuance XC18 (norme française) dont le tableau I rappelle la composition en éléments autres que le fer.

Eléments	% poids
C	0,18
Mn	1,52
Si	0,35
P	0,023
S	0,018
Ni	0,03
Cr	0,18
Mo	0,03
Al	0,06
Cu	0,01
V	0,01
N	0,005

Tableau I : Composition de l'acier XC18 en éléments autres que le fer

L'électrode de travail est une électrode tournante (Tacussel, type EDI). Le diamètre du disque en acier est de 0,4 cm. Avant les essais, la surface de l'électrode de travail est polie aux papiers abrasifs au carbure de silicium de grade 180, 320 et 600, puis rincée à l'eau déionisée, nettoyée et dégraissée dans l'acétone avec action des ultra-sons et finalement séchée à l'air pulsé. Dans les essais de perte de masse, la couche de produits de corrosion formée sur la surface de l'acier est éliminée par une solution d'acide chlorhydrique 0,28 N contenant de la déhydroabietylamine (Hercules, U.S.A.) en quantité $12,3 \text{ ml.l}^{-1}$ [2].

L'électrode de référence est une électrode au calomel à solution saturée en KCl (ECS) ; la contre-électrode est constituée d'un cylindre de platine de 3 cm de diamètre et 5 cm de hauteur.

Le tracé des courbes de polarisation est effectué au moyen d'un ensemble composé d'un potentiostat (Tacussel, type PRT 20-2X), d'un pilote (Tacussel, type SERVVOIT) et d'une table traçante (SEFRAM, type TGM 101).

Le milieu corrosif est constitué par de l'eau de mer artificielle selon la norme BS 3900, dont la composition chimique est donnée dans le tableau 2 et par une solution de chlorure de sodium ayant la même chlorinité que l'eau de mer (0,55M).

NaHCO ₃	MgSO ₄	NaCl	KCl	MgCl ₂	CaCl ₂	NaBr
0,2	3,3	26,5	0,73	2,4	1,1	0,28
Chlorinité :		1,94 %				
Salinité :		3,505 %				
pH ajusté :		8,2				

Tableau 2 : Composition chimique de l'eau de mer artificielle en g.l⁻¹, (norme BS 3900) [3].

Les solutions sont préparées à partir des réactifs de "qualité pur pour analyse" (PROLABO) et de l'eau déionisée. Le pH de l'eau de mer est ajusté par addition de NaOH 1M. La concentration en oxygène dissous est déterminée colorimétriquement en utilisant des ampoules de réactif à base d'indigo-carmin (Chemetrics, K 7510) [4].

Le dosage du fer, passé dans le milieu corrosif ou récupéré dans la solution ayant servi à dissoudre les produits de corrosion, est effectué par spectroscopie d'absorption atomique à l'aide d'un spectrophotomètre (Varian, AA-1275) étalonné à la longueur d'onde 248,3 nm.

RÉSULTATS ET DISCUSSION

Les courbes courant-tension sont tracées dans le sens des potentiels de plus en plus cathodiques à partir du potentiel libre de corrosion, $E_{i=0}$, auquel les échantillons sont préalablement laissés pendant 30 minutes. Ce temps de maintien est indispensable pour obtenir une stabilisation suffisante du potentiel.

Le courant stationnaire étant lent à s'établir, le tracé des courbes

La figure 1 représente les courbes obtenues dans la solution NaCl 0,55M et l'eau de mer aérées (courbes 1 et 2). L'analyse de ces courbes met en évidence deux domaines de potentiel : le premier est caractérisé par un courant limite de diffusion ; le second, correspond aux potentiels plus négatifs (< -1000 mV/ECS) où le courant augmente rapidement.

Si les deux milieux sont soumis à un balayage d'azote pendant une heure avant le début de l'essai et pendant toute la durée de l'essai, nous constatons (fig. 1, courbes 3 et 4) que seul existe le second domaine de potentiel. Ceci confirme que, dans le premier domaine (-1000 mV/ECS $< E < E_{i=0}$), se produit la réduction de l'oxygène selon la réaction globale :



Dans le second domaine ($E < -1000$ mV/ECS) se développe la réduction de l'eau selon :



Dans la suite nous n'utiliserons que des milieux aérés ; pour fixer les conditions hydrodynamiques de la réaction (1), nous utilisons une électrode tournante.

Les courbes cathodiques ont été tracées dans l'eau de mer artificielle et dans la solution NaCl 0,55M pour des vitesses de rotation comprises entre 0 et 4000 tr.mn⁻¹ (fig.2 : solution NaCl 0,55M ; fig.3 eau de mer artificielle). Les valeurs du courant limite i_L , lues à -1000 mV/ECS sont consignées dans le tableau 3. Sur ce même tableau, nous avons reporté les valeurs théoriques (i_L) calculé obtenues par application de l'équation de Levich, caractéristique de l'utilisation de l'électrode tournante [5] :

$$i_L = 0,62 n F C_{O_2} D_{O_2}^{2/3} \nu^{-1/6} \omega^{1/2} \quad -3-$$

dans laquelle C_{O_2} représente la concentration de l'oxygène dissous dans la solution (la mesure donne $C_{O_2} = 2,19.10^{-7}$ mol.cm⁻³, valeur correspondant à la saturation de la solution à la température ambiante [6] ; D_{O_2} le coefficient de diffusion de l'oxygène ($D_{O_2} = 2,8.10^{-5}$ cm².s⁻¹) [7] ; ν la viscosité cinématique du milieu ($\nu = 1.10^{-2}$ cm².s⁻¹) [7] ; ω la vitesse de rotation de l'électrode en rad.s⁻¹ ; n le nombre d'électrons mis en jeu dans la réaction ($n = 4$ pour la réduction de l'oxygène) et F le Faraday ($F = 96500$ C).

Les valeurs i_L expérimentales, obtenues lors du tracé potentiodynamique, sont beaucoup plus faibles que celles (i_L) calculé prévues par la théorie, surtout dans le cas de l'eau de mer. Cette différence peut résulter de la formation sur

l'électrode d'un film de produits de corrosion entre le début de l'essai et le moment où le potentiel atteint - 1000 mV/ECS (environ 3 heures).

Nous avons mesuré la valeur stable (i_L)-1000 mV du courant limite obtenu avec une électrode polie et immédiatement portée au potentiel - 1000 mV/ECS (tableau 3). Les valeurs sont les mêmes quel que soit le milieu et sont en bon accord avec celles obtenues par application de l'équation (3).

ω (tr.mn ⁻¹)	i_L ($\mu\text{A.cm}^{-2}$)		$(i_L \text{ calculé})$ ($\mu\text{A.cm}^{-2}$)	$(i_L)-1000 \text{ mV}$ ($\mu\text{A.cm}^{-2}$)	
	NaCl 0,55M	eau de mer		NaCl 0,55M	eau de mer
0	63,6	59,7	0	63,6	87,5
100	238,7	222,7	269,2	286,4	318,2
300	—	—	466,3	477,3	509,1
500	437,5	254,6	602,0	604,6	636,4
1000	541	278,4	851,4	843,3	859,2
1500	620,5	318,2	1042,7	1024,7	1040,6
2000	684,2	342,1	1204,0	1177,4	1193,3
2500	716	620,5	1346,2	1304,7	1336,5
3000	—	—	1474,6	1425,6	1451,1
4000	1050,1	922,8	1702,8	1654,7	1654,7

Tableau 3 : Vérification du critère de Levich

Dans les coordonnées $i_L(\omega^{1/2})$ (fig. 4), les valeurs i_L sont bien alignées jusqu'à 2500 tr.mn⁻¹ pour la solution NaCl 0,55M et jusqu'à 2000 tr.mn⁻¹ dans le cas de l'eau de mer ; il en est de même pour les valeurs $(i_L)-1000 \text{ mV}$ obtenues sur la surface nue dans les deux solutions jusqu'à 4000 tr.mn⁻¹. Le critère de Levich est donc convenablement vérifié, aussi bien sur la surface nue que sur la surface recouverte d'un film de produits de corrosion. L'écart positif à la linéarité, observé aux vitesses de rotation les plus élevées (> 2000 tr.mn⁻¹ pour l'eau de mer et > 2500 tr.mn⁻¹ pour la solution NaCl 0,55M), peut s'expliquer par la rupture des couches de produits de corrosion, qui met à nu une partie de la surface et entraîne donc une augmentation du courant limite vers les valeurs $(i_L)_{\text{calculé}}$. Le fait que

La différence entre les valeurs $(i_L)-1000 \text{ mV} = (i_L)_{\text{calculé}}$ et les valeurs de i_L est liée à la présence, sur la surface métallique, de couche de produits de corrosion de nature différente selon le milieu considéré.

L'examen des figures 2 et 3 et du tableau 3 montre que la densité de courant limite de diffusion, à toutes les vitesses de rotation étudiées, est plus faible dans le cas de l'eau de mer. Dans les milieux neutres ou voisins de la neutralité, le courant limite de diffusion est égal au courant de corrosion si la vitesse de rotation de l'électrode n'est pas trop élevée [8,9,10]. Nous avons dosé le fer passé en solution après 15 mn, 30 mn, 60 mn et 120 mn d'immersion, lorsque la vitesse de rotation de l'électrode est égale à 1000 tr.mn⁻¹ (fig. 5). La vitesse moyenne de corrosion de l'acier, calculée par la pente de la droite $\Delta m = f(t)$, dans la solution NaCl 0,55M ($i_{\text{corr}} = 250 \mu\text{A.cm}^{-2}$) est environ 2 fois plus grande que celle mesurée dans l'eau de mer ($i_{\text{corr}} = 138 \mu\text{A.cm}^{-2}$). Ceci confirme les résultats obtenus à partir des courants limites de diffusion. Ce phénomène a déjà été remarqué par certains auteurs [11, 12] et est attribué à la présence des ions Mg^{2+} , Ca^{2+} , HCO_3^- dans l'eau de mer.

Afin de mettre en évidence le rôle des ions Mg^{2+} , Ca^{2+} , HCO_3^- dans la corrosion de l'acier en milieu marin, nous avons tracé des courbes de polarisation cathodique en utilisant des solutions de chlorure de sodium ayant la même chlorinité (1,94 %) avec différentes additions de ces ions. Les valeurs du courant limite, lues à -1000 mV/ECS, sont reportées dans le tableau 4. L'addition des ions Ca^{2+} ou HCO_3^- seuls ne conduit à aucun changement dans le comportement de l'acier vis-à-vis de la corrosion. La présence simultanée de ces ions, en quantité égale à celle de l'eau de mer, entraîne une diminution de la densité du courant limite de diffusion. Nous supposons donc que l'inhibition de la corrosion est liée à la formation d'un dépôt de carbonate de calcium à la surface de l'acier selon le mécanisme suivant :



L'augmentation du pH local au voisinage des sites cathodiques de la corrosion par suite de la réaction (1) entraîne une augmentation de la concentration des ions CO_3^{2-} et facilite la formation du carbonate de calcium.

La vitesse de corrosion de l'acier dans la solution de chlorure de sodium contenant $5,26 \cdot 10^{-2} \text{ mol.l}^{-1}$ d'ions Mg^{2+} est comparable à celle observée dans l'eau de mer (tableau 4). L'addition complémentaire d'ions HCO_3^- , dans une quantité égale à celle présente dans l'eau de mer ($2,32 \cdot 10^{-3} \text{ M}$), n'augmente pas nettement

l'effet inhibiteur qui est donc dû à la formation d'hydroxyde de magnésium sur la surface corrodée.

Solution	Concentration en mol.l ⁻¹ de			i _L (μA.cm ⁻²)
	Ca ²⁺	Mg ²⁺	HCO ₃ ⁻	
NaCl 0,55M	—	—	—	437,5
NaCl 0,55M	10 ⁻²	—	2,38.10 ⁻³	413,7
NaCl 0,55M	—	5,26.10 ⁻²	—	294,3
eau de mer	10 ⁻²	5,26.10 ⁻²	2,38.10 ⁻³	254,6

Tableau 4 : Densité du courant limite de diffusion dans la solution de chlorure de sodium avec l'addition de Ca²⁺, Mg²⁺ et HCO₃⁻ (vitesse de rotation : 500 tr.mn⁻¹)

CONCLUSION

L'étude des courbes intensité-potential cathodiques sur une électrode tournante en acier XC18 obtenues en balayage potentiodynamique dans l'eau de mer artificielle BS 3900 et dans la solution de NaCl de même chlorinité (0,55M) met en évidence un comportement différent de l'acier vis-à-vis de la corrosion. La densité de courant limite de diffusion dans l'eau de mer est inférieure à celle dans la solution de chlorure de sodium, ce qui est en bon accord avec les résultats de la détermination directe de la vitesse de corrosion (dosage du fer passé en solution). La formation d'une couche de produits de corrosion de nature différente est responsable de ces comportements différents. Dans l'eau de mer, en dehors des composés du fer, la couche renferme du carbonate de calcium et de l'hydroxyde de magnésium.

REFERENCES

- [1] J. PAGETTI and J. TALBOT, Corros. Sci. 11 (1971) 65.
- [2] ASTM D2688 (1983).
- [3] Br. Stand. BS 3900, Part F4, 1968 (British Standards Institution, London).
- [4] ASTM Part 31 on Water, p. 530, method A (1981).
- [5] V.G. Levich "Physicochem. Hydrodynamics" Prentice Hall, New Jersey (1962).
- [6] A. BOGORAD, B. ISCRA, V.A. KLIMORA and L. CUZMINE, "Corrosion et protection de bateaux", Leningrad (1973).
- [7] Chemical Engineers Handbook, 4th Edition by McGraw-Hill (1963), Part 14-26.
- [8] Z. ZEMBURA, Corros. Sci. 8 (1968) 703.
- [9] Z. ZEMBURA, J. Electroanal. Chem. 46 (1973) 243.
- [10] M. DUPRAT, N. BUI and F. DABOSI, J. Appl. Electrochem. 8 (1978) 455.
- [11] R.A. MASKOVICH and L.A. SUPRUN, Zashch. Met. 6, n°5 (1970) 557.
- [12] B.B. CHERNOV and T.B. PUSTOVSKIKH, Zashch. Met. 22, n° 2 (1986) 249.

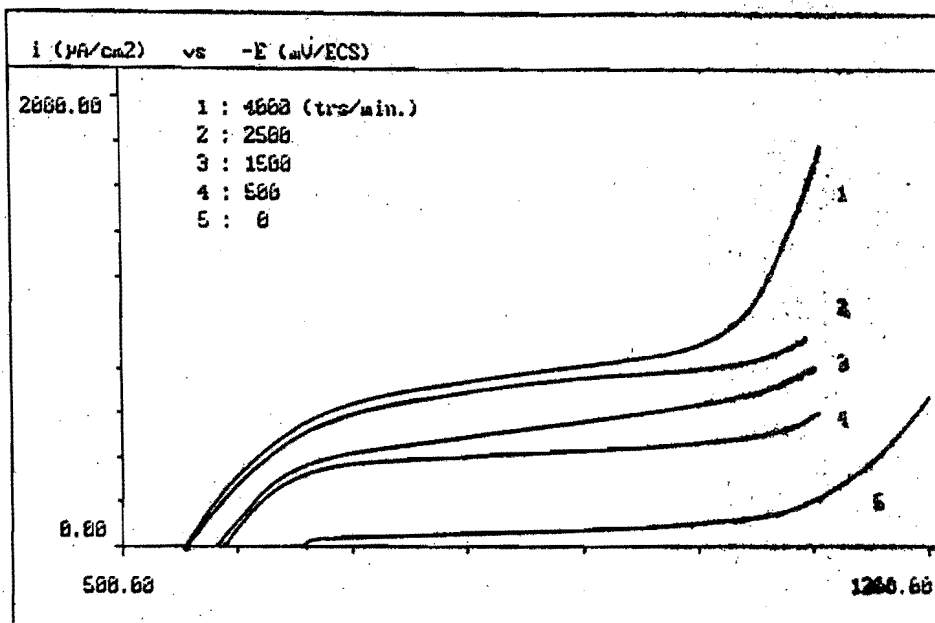


Fig. 2 : Courbes cathodiques de l'acier XC18 dans NaCl 0.55 N

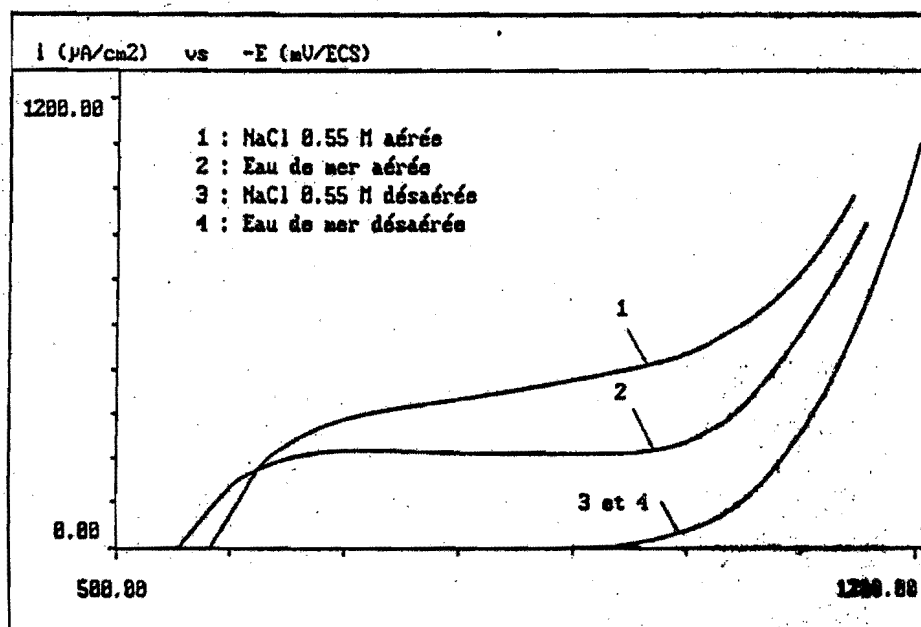


Fig.1: Courbes cathodiques de l'acier XC18 dans différents milieux

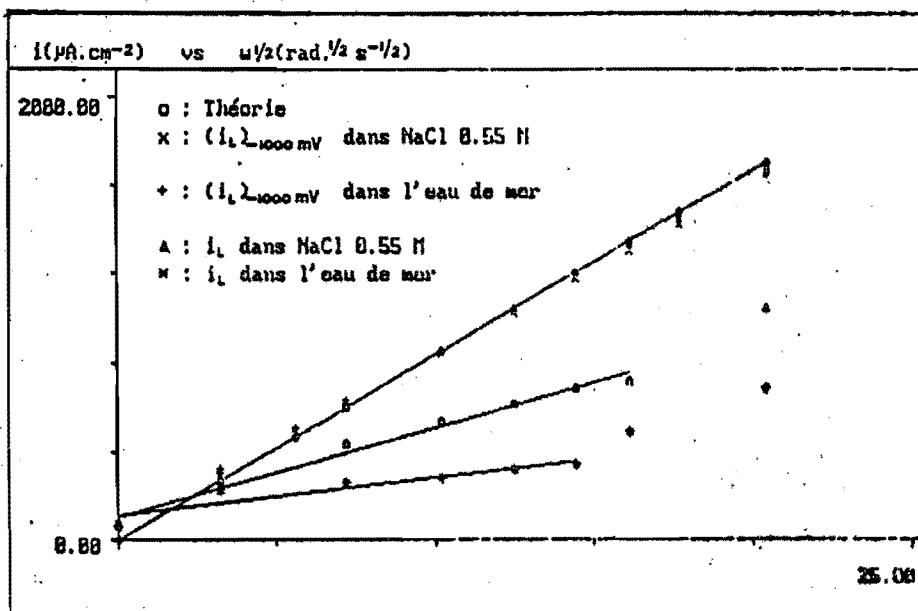


Fig. 4 : Vérification du critère de LEVICH

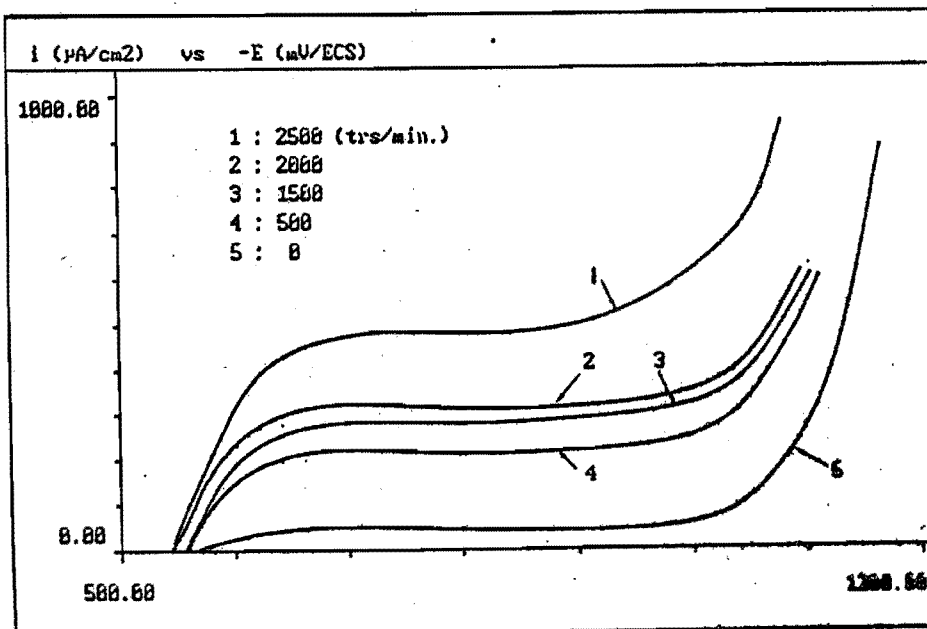


Fig. 3 : Courbes cathodiques de l'acier XC18 dans l'eau de mer

Fig. 6: Perte de masse en fonction du temps d'immersion

