

CAPÍTULO I

CORROSIÓN

1.0 DEFINICIÓN

Se entiende por corrosión como la destrucción o deterioro de un material a causa de la reacción con su medio ambiente. ⁽¹⁾

A causa de éste fenómeno los metales pierden su estado elemental y retornan al estado combinado(formando los minerales, como los óxidos, sulfuros, carbonatos, hidróxidos, etc.) de origen. Los componentes químicos de los productos de corrosión constituyen la misma composición química de los minerales.

En la actualidad el término corrosión se aplica solamente al ataque electroquímico de los metales, aunque algunos autores opinan que no es muy estricto y se puede considerar también a los no metales como cerámica, plásticos, goma, etc. ⁽¹⁾

Es necesario tener claro que la corrosión involucra un cambio químico y que el deterioro de los materiales por causas físicas no debe ser llamado corrosión. En algunos casos, el ataque químico se acompaña de deterioro físico (por ejemplo erosión), por lo que éste fenómeno se describe como "Corrosión-Erosión". ⁽²⁾

1.1 FENÓMENOS DE CORROSIÓN

Los fenómenos de corrosión pueden clasificarse de acuerdo con muy variados criterios. Por la morfología del ataque: ataque uniforme, ataque localizado, ataque intergranular, etc. Por el medio atacante: corrosión por ácidos, corrosión aerobia, corrosión atmosférica, etc. Por las acciones físicas que junto con las químicas motivan al deterioro del metal: corrosión bajo tensión, corrosión por fatiga, corrosión por cavitación, corrosión por corrientes vagabundas, etc. Por los mecanismos de reacción: oxidación directa y corrosión electroquímica.⁽³⁾

Es bien sabido que metales diferentes poseen tendencias diferentes a corroerse en un medio dado. La corrosión representa el proceso opuesto por el cual el metal es producido a partir del mineral en el cual aquel existe en forma natural como óxido, sulfuro, cloruro, etc. Se puede decir que entre más difícil sea el proceso de extracción del metal de su forma natural, mayor será la tendencia a regresar a esa forma por medio de la corrosión, pero la velocidad con que esto ocurra dependerá del medio.

1.2 CORROSIÓN ELECTROQUÍMICA

La corrosión electroquímica, es la forma más común de ataque de los metales, y ocurre cuando los átomos del metal pierden electrones y se convierten en iones. Conforme se consume gradualmente el metal, se forma un subproducto de este proceso. La corrosión electroquímica ocurre con mayor frecuencia en un medio acuoso, donde estén presentes iones en el agua o en el aire húmedo. En este proceso se crea un circuito eléctrico y el sistema se conoce como una celda electroquímica.

Aunque son las responsables de la corrosión, las celdas electroquímicas también pueden ser de utilidad. Al crear deliberadamente un circuito eléctrico, se puede efectuar el electrodeposición de recubrimientos protectores o decorativos, sobre los materiales. Incluso, en algunos casos se desea la corrosión electroquímica. Por ejemplo, al atacar con ácido apropiado una superficie metálica pulida, varias características de la microestructura son atacadas selectivamente a fin de que puedan ser observadas. Por ejemplo, es posible la observación de la perlita en el acero o de los bordes de grano en el cobre.

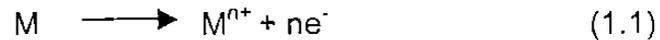
1.2.1 Componentes de una celda electroquímica.

Una celda electroquímica consta de cuatro componentes:

1. El ánodo, que cede los electrones al circuito y se corroe.
2. El cátodo, que recibe los electrones del circuito mediante una reacción química o catódica. Los iones, al combinarse con los electrones producen en el cátodo un subproducto.
3. El ánodo y el cátodo deben estar conectados eléctricamente, por lo general por contacto físico, para permitir el flujo de electrones del ánodo al cátodo y que la reacción continúe.
4. Un electrólito líquido debe estar en contacto tanto con el ánodo como con el cátodo. El electrólito es conductor y por tanto cierra el circuito. Así, éste proporciona el medio para que los iones metálicos salgan de la superficie del ánodo y a la vez asegura que éstos se muevan hacia el cátodo para aceptar electrones.

Esta descripción de una celda electroquímica define la corrosión electroquímica y el electrodeposición.

Reacción anódica. El ánodo, que es un metal, sufre una reacción de oxidación, mediante la cual sus átomos se ionizan. Estos entran en la solución electrolítica, en tanto que los electrones salen del ánodo a través de la conexión eléctrica:



Dado que los iones metálicos salen del ánodo, éste se corroe.

La teoría electroquímica de la corrosión, muestra la corrosión como una red de pilas galvánicas en corto circuito sobre la superficie de un metal. Los iones del metal se disuelven en las áreas anódicas en cantidad equivalente a la reacción de las áreas catódicas. En las áreas anódicas tiene lugar la siguiente reacción para el hierro:

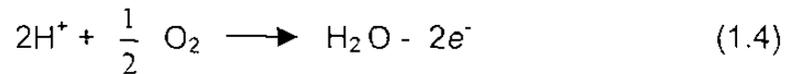


Esta reacción es rápida en casi todos los medios, como se muestra por la pérdida de la polarización pronunciada cuando se hace al hierro ánodo empleando una corriente externa. Cuando el hierro se corroe, la velocidad está controlada usualmente por la reacción catódica, que en general es mucho más lenta (control catódico). En soluciones desaireadas la reacción catódica es la siguiente:



Esta reacción es bastante rápida en ácidos, pero es lenta en los medios alcalinos y en los acuosos neutros. Por ejemplo, la velocidad de corrosión del hierro en agua desaireada, a temperatura ambiente, es menor que 1 miligramo por decímetro cuadrado por día. La velocidad del desprendimiento de hidrógeno a un pH específico depende de la presencia o ausencia en el metal de impurezas de

baja sobretensión de H₂. Con el hierro puro, la propia superficie del metal debe proporcionar las zonas de desprendimiento del H₂, de aquí que el hierro de alta pureza continúe corroyéndose en ácidos, pero a velocidad apreciablemente más baja que la del hierro comercial. La reacción catódica se puede acelerar por el oxígeno disuelto, según la reacción siguiente, la cual se denomina “despolarización”:



El oxígeno disuelto reacciona con los átomos de hidrógeno adsorbidos al azar sobre la superficie del hierro, independientemente de la presencia o ausencia de impurezas. La reacción de oxidación procede con la misma rapidez con la que el oxígeno alcanza la superficie del metal.

Sumando las ecuaciones (1.2) y (1.4), y utilizando la reacción de autoionización del agua:



El óxido ferroso hidratado, FeO · n H₂O, o hidróxido ferroso, Fe(OH)₂, compone la capa de la barrera de difusión próxima a la superficie del hierro a través de la cual tiene que difundirse el O₂. El pH del Fe(OH)₂ saturado es aproximado a 9,5, o sea que la superficie del hierro que se corroe en agua pura aireada es siempre alcalina. El color del Fe(OH)₂, aunque blanco cuando es puro, es normalmente de color verde a negro verdoso debido a la oxidación incipiente que produce el aire. En la cara externa de la película de óxido, el acceso del oxígeno disuelto convierte al óxido ferroso en óxido férrico hidratado o hidróxido férrico, de acuerdo con:



El óxido férrico hidratado es de color anaranjado a rojo oscuro y constituye la mayor parte del orín ordinario. Existe como α Fe_2O_3 (Hematites) no magnético y γ Fe_2O_3 magnético, la forma α tiene mayor energía libre negativa de formación (mayor estabilidad). El Fe(OH)_3 saturado tiene un pH casi neutro. Entre el Fe_2O_3 y FeO hidratado es frecuente que se forme una capa intermedia de color negro, de óxido ferroso – férrico hidratado magnético, de fórmula $\text{Fe}_3\text{O}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Por lo anterior las películas de herrumbre u orín se componen, generalmente, de tres capas de óxidos de hierro en diferentes estados de oxidación.⁽⁴⁾

1.3 TERMODINÁMICA DE LA CORROSIÓN

La energía de un determinado sistema puede medirse en términos de lo que se conoce como energía libre (G). Se pueden presentar tres casos:

- El cambio de la energía libre (ΔG) es positiva. El metal es activo y puede existir corrosión. Es el caso más frecuente entre los metales de uso común.
- Sin embargo puede ocurrir que aún cuando ΔG sea mayor que cero el metal en vez de presentar corrosión, permanece aparentemente sin ser atacado. Se dice que el metal está pasivado.
- Por otro lado, si el cambio de la energía libre (ΔG) es cero o negativa, el metal es indiferente a los agentes agresivos habituales, no siendo posible ninguna reacción de corrosión. Es el caso de los metales nobles.

Si se desea conocer la posibilidad de que una reacción de corrosión ocurra espontáneamente bajo ciertas condiciones reales, se deben conocer los cambios energéticos asociados con la reacción. La energía que poseía el metal antes y después de corroerse.

El cambio de energía libre está dado por:

$$\Delta G = \sum n_i \mu_i(\text{estado final}) - \sum n_i \mu_i(\text{estado inicial}) \quad (1.7)$$

donde $\sum n_i \mu_i$ es la sumatoria de los potenciales químicos del i-ésimo compuesto en sus estados final e inicial. Cuanto mayor sea el cambio de energía, mayor será la tendencia a que el proceso ocurra.⁽⁵⁾

Si el signo del balance es negativo implica que se está pasando de un estado de mayor energía a otro de menor. A este tipo de proceso se le llama espontáneo y ocurre en la naturaleza por si solo liberando energía. Si el cambio de energía libre en una reacción es igual al trabajo reversible total que se puede realizar, entonces:

$$-\Delta G = \Delta W \quad (1.8)$$

donde $-\Delta G$ es el cambio de energía libre de una reacción espontánea, ΔW es cualquier tipo de trabajo (eléctrico, expansión, gravitacional, etc.).

La diferencia de potencial creada entre los electrodos provoca una migración de electrones desde el ánodo al cátodo a lo largo del conductor metálico externo y constituye lo que se conoce como pila galvánica como se muestra en la figura 1.1

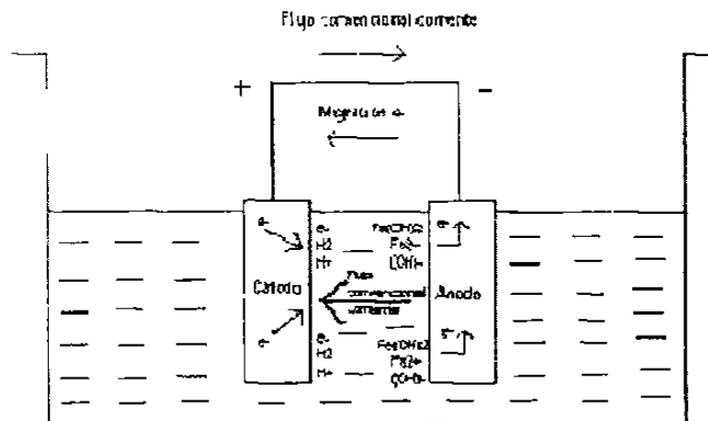


Figura 1.1 Elementos de una pila galvánica.

A esta diferencia de potencial se le llama potencial de la celda (E°). Al haber transporte de cargas, tiene que existir un trabajo para transportarlas. A este trabajo se le llama trabajo eléctrico (W_e), que se define como la carga total transportada multiplicada por la diferencia de potencial existente entre los electrodos y se tiene:

$$\Delta W_e = nFE^{\circ} \quad (1.9)$$

donde n es el número de electrones implicados en la reacción; F es la constante de Faraday (96500 C), cantidad de electricidad necesaria para el depósito o disolución (corrosión) de un equivalente gramo y E° el potencial que tiene lugar el proceso.

Como es el único tipo de trabajo que se obtiene en una reacción electroquímica la cantidad máxima de trabajo útil que se puede obtener de una reacción química, se ha transformado en energía eléctrica al transportar las cargas entre las dos fases. Sustituyendo en la fórmula que relaciona la energía libre y el trabajo:

$$-\Delta G = nFE^{\circ} \quad (1.10)$$

El cambio de energía libre de una reacción electroquímica es directamente proporcional al potencial electroquímico o de la celda generado.

1.4 SERIE GALVÁNICA

Cuando un metal con alta energía de reacción se encuentra en un electrólito y se conecta por medio de un conductor eléctrico a otro metal con una energía de reacción más baja, estando situado éste en el mismo electrólito, existirá un flujo de electrones del nivel de energía más alto al nivel más bajo. El flujo de electrones constituye una corriente eléctrica, que puede ser medida por un amperímetro colocado en serie con la unión eléctrica entre los dos metales. Sin en

lugar de un alambre conductor se colocara un voltímetro de resistencia infinita, éste registraría una diferencia en potencial (E) entre los dos metales.

A través de estas mediciones de laboratorio, es posible construir una tabla de metales y aleaciones de acuerdo con su tendencia a corroerse. Estas mediciones se basan en el principio de la acción galvánica que existe entre dos metales cuando se sumergen en un electrólito común. En este caso, los materiales no se encuentran en equilibrio termodinámico, ya que electrólito no contiene necesariamente a las sales de los metales.

Los metales que poseen un potencial más positivo no sufren tanto por la corrosión y se les conoce como metales nobles y aquellos metales con potenciales más negativos se corroen mas rápidamente y se les conoce como metales base. Existen metales que aparecen dos veces en la tabla 1.1 dependiendo de la condición de su superficie, en estado pasivo o activo.

El término pasivo se refiere a un metal que posee alguna película natural protectora sobre su superficie, mientras que el término activo se refiere a un metal sin película. Es importante establecer el tipo de la concentración del electrólito y también la temperatura, ya que la tendencia relativa de los metales a corroerse puede cambiar si las condiciones ambientales varían, es decir, se tendrá un nuevo arreglo de los metales en la tabla 1.1 ya mencionada.

Tabla 1.1 Serie galvánica para agua de mar⁷.

Extremo Noble	Oro
	Acero Inoxidable (pasivo)
	Níquel (pasivo)
	Cobre
	Bronce al aluminio
	Níquel (activo)
	Latón naval
	Estaño
	Acero inoxidable (activo)
	Hierro forjado
	Aluminio
	Cinc
Extremo base	Magnesio

1.5 DIAGRAMA DE POURBAIX⁽⁶⁾

La serie de fuerza electromotriz posee limitaciones como:

- No considera el efecto que tiene una película de óxido presente en la superficie de un metal, en el potencial de equilibrio. La serie sólo considera sus estados activos, es decir, no pasivos.
- Otras reacciones que la serie no considera son las reacciones entre el metal y un medio acuoso.

Muchas de estas reacciones dependen no solamente del potencial sino también del pH, es decir, de la concentración de iones H^+ (la acidez del medio). Estas reacciones son importantes para saber el estado del metal, si tiene tendencia a formar óxidos o hidróxidos, si tenderá a disolverse o si bajo esas condiciones el metal permanecerá inmune.

Fue necesario contar con los equilibrios de todas las reacciones posibles entre el metal y el agua obtenidos por el investigador Belga Marcel Pourbaix, quien representó gráficamente los equilibrios posibles como función del potencial y del pH. Los diagramas de Pourbaix (figura 1.2) contienen una división del campo gráfico en tres regiones, de acuerdo con el comportamiento de un metal frente a la corrosión en: pasividad, corrosión e inmunidad. Estas son:

- La zona de pasividad, se aplica cuando el metal posee películas de óxidos o hidróxidos sobre su superficie que inhiben la corrosión.
- En la zona de corrosión, el metal se disuelve activamente, siendo los productos de corrosión solubles.
- En la zona de inmunidad, el metal se encuentra perfectamente preservado y estable bajo ciertas condiciones de potencial y pH.

Los principales usos de los diagramas son:

- Predecir la dirección espontánea de las reacciones.
- Estimar la composición de los productos de corrosión.
- Predecir los cambios ambientales para reducir el ataque corrosivo.

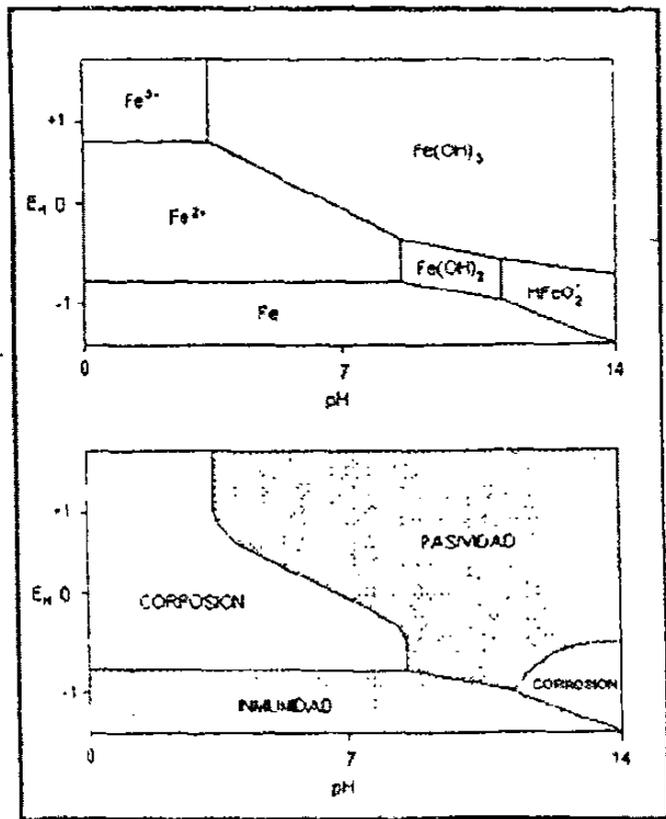


Figura 1.2 Diagrama de Pourbaix del Hierro⁶.

CAPÍTULO II

CORROSIÓN ATMOSFÉRICA

2.0 DEFINICIÓN

La corrosión atmosférica es definida como la corrosión o degradación de un material expuesto al aire y sus contaminantes en vez de estar sumergido en un líquido. Ésta ha sido identificada y reportada como una de las formas más antiguas de corrosión, para contar con más fallas en términos de costos y tonelaje que algún otro ambiente particular.⁽⁷⁾

2.1 CORROSIÓN ATMOSFÉRICA METÁLICA

DEFINICIÓN

Se puede considerar a la corrosión atmosférica metálica como una forma o tipo de corrosión que resulta de la interacción entre una atmósfera natural y un material metálico expuesto en la misma. Por atmósfera natural debe entenderse tanto la propia del exterior como del interior de lugares bajo abrigo. Las características físicas más importantes de una atmósfera natural son la temperatura, por lo general comprendida en el intervalo de -20°C a 60°C , y el grado de humedad relativa (HR), normalmente entre 20 y 100 % .⁽⁷⁾

2.2 TIPOS DE CORROSIÓN ATMOSFÉRICA

Muchos autores clasifican a la corrosión atmosférica bajo la categoría de seco, húmedo y mojado, esto enfatiza los diferentes mecanismos de ataque bajo el incremento de humedad o rocío.

CORROSIÓN SECA.- En ausencia de humedad, muchos metales se corroen muy lentamente a temperatura ambiente. Corrosión acelerada bajo condiciones secas se logran a temperaturas altas. Corrosión seca a temperatura ambiente ocurre sobre metales que tienen una energía libre negativa de formación de óxidos y entonces forman rápidamente una película estable termodinámicamente en presencia de oxígeno. Típicamente, esas partículas son deseables porque son libres de defectos, no porosas y actúan como una barrera protectora para aislar el metal base de los ataques corrosivos. Tales metales como aceros inoxidable, titanio y cromo desarrollan este tipo de películas protectoras. Películas porosas y no adherentes que se forman espontáneamente en metales no pasivos, por ejemplo acero sin aleación, son normalmente no deseables.

CORROSION HUMEDA.- Requiere de humedad en la atmósfera y se incrementa su agresividad con el contenido de humedad. Cuando la humedad excede un valor crítico, el cual está alrededor del 70% de humedad relativa, una película delgada invisible de humedad se formará sobre la superficie del metal, proveyendo un electrolito para transferir corriente. El valor crítico depende de las condiciones de la superficie tal como limpieza, productos de corrosión formados o la presencia de sales u otros contaminantes que son hidroscópicos y pueden absorber agua en humedades relativas muy bajas.

CORROSION MOJADA.- Ocurre cuando gotas de agua o películas de agua visibles son formadas sobre la superficie del metal debido a la brisa del mar, lluvia o caídas de rocío. Cuando la superficie es plana y ésta aparenta estar seca,

grietas o trampas de condensación provocan encharcamiento de agua, lo cuál conduce a que de la corrosión atmosférica mojada.

Durante la corrosión mojada, la solubilidad de los productos de corrosión pueden afectar la velocidad de corrosión. Típicamente, cuando el producto de corrosión es soluble, la velocidad de corrosión incrementará. Esto ocurre porque los iones disueltos normalmente incrementa la conductividad del electrolito y entonces decrece la resistencia interna para el flujo de corriente, el cual dará un incremento en la velocidad de corrosión. Bajo condiciones alternas de mojado y seco, la formación de productos de corrosión insolubles sobre la superficie puede incrementar la velocidad de corrosión durante el ciclo de secado por absorción de humedad y continuamente mojada la superficie del metal.

2.3 IMPORTANCIA ECONÓMICA

Los aspectos socioeconómicos de la corrosión han sido revisados por varios autores, entre ellos, Feliú⁽⁸⁾, Tomashov⁽⁹⁾ y desde 1968 con la publicación del informe Hoar⁽¹⁰⁾ se tiene un conocimiento más preciso de las pérdidas, directas e indirectas, que la corrosión significa para los países desarrollados. Está aceptado que el 50% de estas pérdidas es debida a la corrosión atmosférica, ya que el 80% de las estructuras metálicas, construcciones, metales y aleaciones están expuestos a este medio. Se estima que aproximadamente un 2% del PNB de países como EUA o Inglaterra, que ciertamente tienen un buen nivel de mantenimiento de su planta productiva. También cabe mencionar que en un informe del Ministerio de Tecnología del Reino Unido (DTI, 1971)⁽¹¹⁾, se llegó a la conclusión que podría ahorrarse cerca de un 25% de los costos de corrosión con un mejor conocimiento de los fenómenos corrosivos y la apropiada aplicación de las técnicas de protección actualmente asequibles.

2.4 FACTORES QUE PROPICIAN A LA CORROSIÓN ATMOSFÉRICA

A través de los numerosos estudios realizados tanto en laboratorio como en campo, se ha podido identificar y clasificar los factores que propician la corrosión, estos factores son de contaminación y los meteorológicos, los cuales determinan la intensidad y la naturaleza de los procesos corrosivos, y cuando actúan simultáneamente aumentan sus efectos. Aunque también es importante mencionar otros factores como: condiciones de exposición, composición del metal y propiedades del óxido formado. Que combinados entre sí influyen en los procesos de corrosión^(12,13).

2.5 FACTORES CLIMÁTICOS

La característica atmosférica más importante que se relaciona directamente con el proceso de corrosión es la humedad, ya que es el origen del electrólito necesario en el proceso electroquímico. El tiempo en el que se presenta el electrólito se llama tiempo de humectación.

2.5.1 TIEMPO DE HUMECTACIÓN/HUMEDAD RELATIVA

El tiempo de humectación es una variable crítica hasta cierto punto con la experiencia de los estudios de la corrosión. El Tiempo de Humectación determina la duración del proceso electroquímico. El espesor y la composición química de la película de agua son importantes.

2.5.2 HUMEDAD RELATIVA

En los periodos de precipitación de humedad (rocío, lluvia, niebla, etc) la superficie metálica se recubre de un depósito visible de agua. Esta película acuosa puede ser continua o discontinua, cuando el aire se enfría a una temperatura ligeramente por debajo del punto de rocío y el vapor empieza a condensarse en forma de pequeñas gotas sobre el metal.

La cantidad de agua depositada en la superficie durante el enfriamiento periódico del aire es mucho mayor que la humedad acumulada por condensación capilar o simple adsorción física.

La difusión de oxígeno a través de la capa acuosa suele ser el factor controlante de la velocidad de corrosión. Esta velocidad se incrementa al adelgazar la capa acuosa sobre el metal hasta alcanzar un valor máximo a espesores intermedios (Rozenfeld,1972)⁽¹⁴⁾. Se comprende que la unión de las gotitas individuales para dar lugar a capas relativamente gruesas de electrolito reduzca algo la velocidad de ataque, por dificultar la llegada de oxígeno. Por otro lado, una excesiva disminución del espesor de la capa de humedad frena el proceso de corrosión debido a la alta resistencia óhmica de las películas sumamente delgadas y a estar obstaculizadas en su seno las reacciones de ionización y disolución del metal (Rozenfeld, 1972⁽¹⁴⁾ y Feliu, 1971⁽¹⁵⁾). Estos aspectos se reflejan en la figura 2.1 tomada de un trabajo de Tomashov (1966)⁽¹⁶⁾, que demuestra que la velocidad de corrosión (representada por la corriente que circula por una pila bimetálica) pasa por un máximo hacia el final del período de secado.

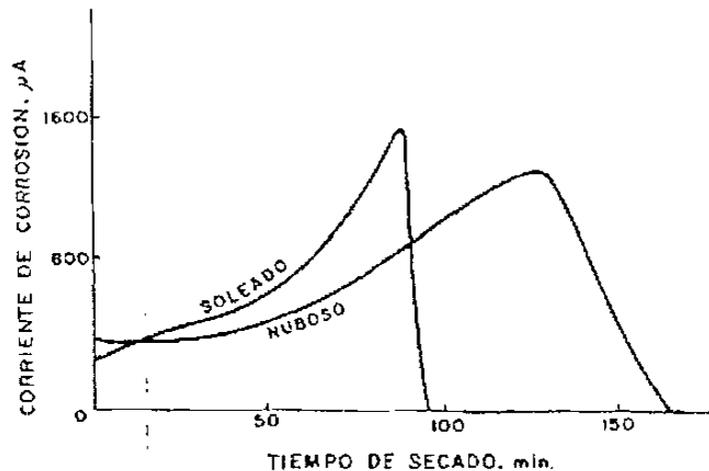


Figura 2.1 Representaciones típicas de la variación de la corriente de corrosión (pila bimetálica) durante el ciclo de secado posterior a una precipitación de lluvia⁹.

Para un tiempo igual de actuación, el rocío puede ser más perjudicial que la lluvia, ya que las pequeñas gotas de rocío no escurren de la superficie metálica, a diferencia de la lluvia que ejerce una acción de lavado y arrastre de los contaminantes sólidos y gaseosos. Excepciones podrían estar en áreas que están sujeto a lluvia ácida. La exposición en invierno es usualmente la más severa porque incrementa los productos de combustión en el aire. La presencia de SO_2 y otros contaminantes sulfurosos, conduce a un ambiente agresivo y a la formación de productos de corrosión menos protectores en metales pasivos.

Los resultados de Dearden (1948)⁽¹⁷⁾ y Schikorr (1963)⁽¹⁸⁾ revelan que la corrosión atmosférica es mucho más grave cuando la superficie está visiblemente mojada que cuando se expone a una atmósfera húmeda sin precipitación, aún cuando la HR alcance valores tan altos como el 80 ó 90%.

Barton y otros (1974)⁽¹⁹⁾, en un interesante trabajo de laboratorio, examinan sistemáticamente la repercusión de una serie de variables experimentales, entre las que se encuentra el espesor de la capa de humedad depositada sobre el metal, en la velocidad de corrosión de éste.

Según Rozenfeld (1972)⁽¹⁴⁾, la corrosión causada por una capa acuosa expuesta a una atmósfera relativamente seca (42 al 68% HR) es pequeña, ya que el agua depositada sobre la superficie metálica se evapora con rapidez, de modo que el período de corrosión durante el secado resulta realmente corto. En una atmósfera más húmeda, con el 78% de HR, la velocidad de secado disminuye sensiblemente y la vida de la película de humedad se alarga, pudiendo producirse corrosiones apreciables. A una humedad del 100% no hay evaporación y el agua permanece retenida sobre la superficie del metal por lo que el espesor de esta capa resulta ser mayor que los espesores medios eficaces en los medios anteriores. De esta suerte, es perfectamente posible que la corrosión total a lo largo de un determinado intervalo de tiempo en el cual se alternan periodos de secado y de humectación supere la experimentada por un metal permanentemente mojado en una atmósfera saturada de humedad, pues es mayor en el primer caso la velocidad de difusión de oxígeno para la reacción catódica.

Rozenfeld (1972)⁽¹⁴⁾ encuentra que en películas de 50 μm de espesor, la corrosión se incrementa con la HR de la atmósfera, ya que la capa acuosa permanece más tiempo sobre la superficie. También se incrementa la corrosión en capas de 130 μm , aunque sólo hasta el 80% de HR, conservándose luego prácticamente constante hasta el 100% de HR. Para espesores de 230 μm , la corrosión va en aumento un 70-80% de HR, luego decae drásticamente a niveles más altos de HR, por repercutir sobre el proceso catódico el perdurable espesor de la capa acuosa. Del trabajo de Rozenfeld se ha extraído los datos de la tabla 2.1:

Tabla 2.1 Relación entre el espesor de la capa de humedad y la velocidad de corrosión¹⁴

Espesor de la capa de humedad	Corrosión en g/dm ² /día	
	100% HR	80% HR
50 μm	0.06	0.02
130 μm	0.04	0.04
230 μm	0.04	0.08

Con los datos anteriores se deduce que la capa de humedad que recubre la superficie metálica debe rebasar un determinado espesor crítico para que la corrosión se acelere al descender la humedad de la atmósfera.

2.5.3 NATURALEZA DISCONTINUA DEL PROCESO CORROSIVO Y FORMACIÓN GLOBAL

Si C es la corrosión del metal, τ la duración del período individual de humectación superficial y V_i la velocidad media de corrosión durante dicho período, se tiene (Barton y Bartonova, 1969)⁽²⁰⁾:

$$C = \sum_{i=1}^n \tau_i V_i \quad (2.1)$$

Los valores de τ_i incluyen tanto los períodos de alta HR como de precipitación directa de lluvia, rocío, niebla, etc. V_i puede cambiar mucho según las circunstancias, a causa de los diferentes grados posibles de humectación y de contaminación del aire.

Una simplificación periódica es imaginar la corrosión del metal como resultado del producto de los dos factores:

$$C = \tau_{(global)} V_{(media)} \quad (2.2)$$

esto es, de un tiempo de humectación suma de todos los tiempos parciales y de una velocidad media de ataque, definida por la fórmula anterior.

Para una determinación precisa de τ , se puede recurrir a un registro minucioso de los fenómenos meteorológicos, teniendo en cuenta que la sola duración de los periodos de lluvia, rocío o niebla no da una idea completa del tiempo de humectación, puesto que el proceso de corrosión no ocurre exclusivamente durante la actuación directa de las precipitaciones sino también mientras se seca la superficie mojada, después de cambiar las condiciones atmosféricas. Otra posibilidad es la utilización de los "detectores de humectación", que dan una idea directa del tiempo en que la superficie metálica se halla mojada, o bien basarse en los datos de HR atmosférica para una estimación indirecta del mencionado tiempo. Parece natural que los fenómenos de precipitación estén vinculados de alguna manera con la presencia de altos niveles de humedad en la atmósfera (variable ésta de la cual depende también la duración de secado), por lo que no debe sorprender que se haya buscado y puesto de manifiesto algunas relaciones empíricas entre el tiempo de humectación y HR.

A veces la duración del tiempo global de humectación a lo largo de un año se ha identificado, en primera aproximación, con el número de horas anuales en que la HR sobrepasa el 80% (Barton y otros, 1970, 1971)⁽²¹⁾. Esto significa que cada vez que la HR del aire toma valores superiores al 80% la superficie del metal tenga que estar necesariamente recubierta de alguna película de electrolito. La base estadística de estas relaciones hace que sean aplicables sólo a extensos periodos de tiempo.

Cuestión aparte es la de fijar la velocidad media de corrosión, la cual multiplicada por el tiempo global de humectación debe determinar la cuantía de la corrosión anual. Como es lógico, el valor de $V_{(media)}$ depende del metal expuesto, tipo y grado de contaminación atmosférica y hasta de la temperatura y condiciones de exposición del metal (orientación, inclinación, etc.).

2.5.4 TEMPERATURA

Un cambio de temperatura afecta directa e indirectamente a la corrosión de un metal en la atmósfera. Al subir la temperatura aumenta la velocidad de las reacciones electroquímicas pero, al mismo tiempo se acelera la evaporación de la humedad depositada sobre el metal, descendiende la concentración de oxígeno y de otros gases corrosivos disueltos en ella e incluso pueden producirse cambios en las propiedades protectoras de las capas de productos de corrosión.

Normalmente el ataque de un metal en contacto con un volumen grande de líquido aumenta con la temperatura debido a que el coeficiente de difusión de muchas sustancias en solución acuosa se incrementa cerca de un 2.5% por grado y a que la capa de difusión adelgaza notoriamente según Glasstone (1960)⁽²²⁾. Por ello, a pesar de que decrezca la solubilidad de oxígeno con la temperatura la velocidad de corrosión de procesos controlados por la reducción catódica de este gas se multiplica varias veces antes de pasar, finalmente, por un máximo.

Por debajo de 0°C, cuando la película de electrolito está helada, la corrosión se detiene prácticamente, pero conviene tener en cuenta que en atmósferas muy contaminadas pueda ver corrosión aún a -5°C, debido a la elevada concentración salina en la capa de electrolito retenida sobre el metal, que demora la congelación (Barton y otros, 1974)⁽¹⁹⁾. Como producto del trabajo de los Investigadores Feliú y Morcillo⁽²³⁾, se conoce que la velocidad de corrosión se mantiene prácticamente constante entre 5 y 15 °C, cuando la humedad y contaminación de la superficie metálica es apreciable. En general, el efecto de la

temperatura es considerablemente menor que el de la contaminación ambiental y del tiempo de humectación^(23,24).

2.5.5 VIENTOS

La dirección y velocidad del viento influyen en la velocidad de la corrosión atmosférica. El viento, arrastrando los contaminantes sobre los metales influye directamente en las cifras de corrosión medidas. Se ha encontrado que las mayores corrosiones se localizan sobre las superficies expuestas verticalmente de cara al viento, en tanto que superficies expuestas a 45° con respecto a la horizontal no revelan ninguna diferencia significativa entre la corrosión de la cara que mira hacia arriba (cara superior) y la que mira hacia tierra (cara inferior).⁽²⁴⁾

2.6 FACTORES CONTAMINANTES

El papel de los contaminantes atmosféricos en la corrosión, en particular del SO₂, ha sido examinado, entre otros, por Vernon (1927 y siguientes)⁽²⁵⁾, Preston y Sanyal (1956)⁽²⁶⁾, Sanyal y col. (1962)⁽²⁷⁾, 1969⁽²⁸⁾, Patterson y Wilkinson (1938)⁽²⁹⁾, Sereda (1960)⁽³⁰⁾, Guttman (1968)⁽³¹⁾, Schikorr (1943)⁽³²⁾, Rozenfeld (1972)⁽¹⁴⁾, Hudson y Stanners (1953)⁽³³⁾, Barton y col. (1959)⁽³⁴⁾, Feliu y col. (1972, 1973)⁽³⁵⁾.

Es muy frecuente la presencia de SO₂ en la atmósfera en concentraciones que varían dentro de amplios límites, de acuerdo con el carácter de las industrias, fuentes de energía de la región, época del año, etc. El ataque del acero se acelera considerablemente cuando la concentración de SO₂ supera los 0.1 mg/m³, de igual modo que se intensifica el deterioro de los recubrimientos protectores, sistemas de pinturas, acero galvanizado, etc. Este nivel es fácilmente alcanzable en muchas poblaciones, sobre todo en invierno.

Con los datos de un vasto trabajo de campo, Hudson y Stanners (1953)⁽³⁴⁾ han demostrado que existe una buena correlación entre concentración de SO₂ y la velocidad de corrosión de acero y del zinc. Algunas veces no ha sido posible detectar ningún efecto especial de la concentración por SO₂, probablemente por el bajo nivel de contaminantes y las amplias fluctuaciones de humedad enmascaran sus efectos, por ejemplo en Junshedpur y Digha, en la India (Rao Addanki, 1969)⁽³⁶⁾.

El agua de lluvia puede absorber SO₂ de la atmósfera durante su recorrido, dando lugar a la denominada precipitación ácida. Por dicho motivo, el pH del agua recogida en regiones fuertemente industrializadas, presenta, valores de pH ácidos, los cuales aceleran la corrosión en los metales.

2.6.1 CLORUROS

El depósito de partículas salinas sobre la superficie metálica acelera su corrosión, sobre todo si, como en el caso de los cloruros pueden dar lugar a productos de corrosión solubles en lugar de los escasamente solubles que se forman en agua pura (por ejemplo, cloruro de hierro en lugar de hidróxido).

Los iones de cloruro abundan en las atmósferas marinas, en las que la fuente básica de mineralización la constituyen las partículas de agua salada, arrastradas durante el movimiento de grandes masas de aire sobre los mares, océanos y lagos salados (Rozenfeld, 1972)⁽¹⁴⁾.

Ya que la salinidad está compuesta principalmente por cloruros, la determinación analítica de este ion suministra un índice del grado de contaminación salina de una atmósfera (Ambler y Bain, 1955⁽³⁷⁾, Hache, 1963⁽³⁸⁾).

El NaCl se incorpora desde las zonas marinas, siendo sus efectos muy acusados cerca de la orilla, donde el aire transporta grandes cantidades de sal y se produce una continua pulverización de agua (figura 2.2).

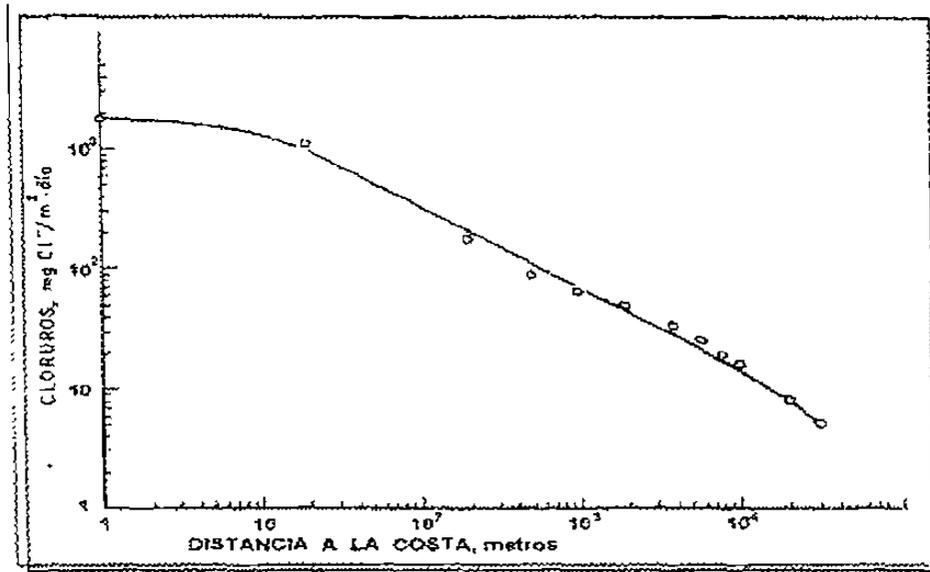


Figura 2.2 Variación de la salinidad con la distancia a la costa. Datos medios de 29 lugares¹⁷⁰.

CAPÍTULO III

LOS CLIMAS DE MÉXICO

3.0 INTRODUCCIÓN

México, ubicado en el continente americano se extiende entre el Océano Pacífico y el Océano Atlántico (Golfo de México y Mar de las Antillas), una parte en América del Norte y otra en América Central, y limita con los Estados Unidos de América, al Norte, y con Guatemala y Belice al Sur.

Su territorio está formado por una larga meseta (la Altiplanicie Mexicana), orientada de NO a SO, y bordeada por sistemas montañosos (Sierra Madre Occidental, Sierra Madre Oriental y Sierra Volcánica Transversal), la llamada Sierra Madre del Sur, el Istmo de Tehuantepec, la región montañosa de los Altos de Chiapas, la llamada Península de Yucatán y en el extremo noroccidental del país, la montañosa árida y alargada Península de Baja California.

Por su ubicación geográfica, México se encuentra atravesado por el trópico de Cáncer a los 23° 27' de latitud Norte.

No obstante, debido a la gran abundancia de factores que intervienen en la modificación de las condiciones climáticas, el clima de la República Mexicana presenta gran diversidad, debido a la complejidad de su relieve y al hecho de extenderse su territorio mitad al Norte y mitad al Sur del Trópico de Cáncer: va desde el desértico y el estepario pasando por el templado, al trópico húmedo.

Dentro de los factores que modifican las condiciones de humedad y temperatura en nuestro país, tenemos los siguientes: relieve, corrientes marítimas, vientos alisios y los centros de alta presión del Golfo y el Pacífico.

El relieve influye al actuar como barrera meteorológica, cuando impide el paso hacia el interior del continente de las masas de aire húmedo y provoca que baje la temperatura de la atmósfera. Por ésta causa encontramos paisajes semidesérticos y nieve en las cumbres más altas. Las corrientes marítimas influyen en la humedad de las costas. Así, tenemos el clima seco de la Península de Baja California, por la proximidad de la corriente fría de California, y los agradables vientos húmedos del Golfo de México, ocasionados por corrientes marítimas cálidas. La presencia de los alisios provoca que en México exista un predominio de vientos que provienen del Noreste con dirección Suroeste.

Los centros de alta presión del Pacífico y Atlántico influyen en la presencia de ciclones tropicales, que afectan ambos litorales y permiten que llegue mayor humedad al altiplano.

3.1 CLASIFICACIÓN Y DISTRIBUCIÓN DE LOS CLIMAS

El término clima se refiere a un régimen de ciertas condiciones meteorológicas que prevalecen en la atmósfera. Siempre se aplica a condiciones atmosféricas para un período dado de tiempo, a lugares y regiones. Los elementos en los que se basa la determinación del tipo de clima son: energía solar, temperatura, humedad, precipitación, y en un menor grado, la intensidad y duración de los vientos. Debido a la gran variedad de datos existentes en torno al clima, se establecen diversas clasificaciones.

El esquema de clasificación de Köppen⁽³⁹⁾ es el más ampliamente utilizado debido a su relativa facilidad y a que ha demostrado ser aceptado extensamente por más de cuatro décadas. La clasificación de Köppen está basada en las

temperaturas y precipitaciones mensuales y anuales de las diferentes regiones y zonas del mundo. Acepta la vegetación nativa como la mejor expresión de la totalidad de un clima, por lo que la mayoría de las fronteras climáticas son seleccionadas de acuerdo con los límites de vegetación existentes.

Köppen reconoce que la efectividad de la precipitación pluvial en el desarrollo y crecimiento de una planta no depende solo de la cantidad de precipitación, sino también de la intensidad de la evaporación y transpiración que originan la pérdida de agua en la vegetación. La parte de lluvia que es evaporada no es de valor directo en el crecimiento de la vegetación. El método de Köppen de indicar la intensidad de la evaporación y la efectividad de la precipitación es combinar ésta con la temperatura en una fórmula. Así, el mismo número de pulgadas de lluvia cayendo en un clima caliente, o concentrado en una estación caliente cuando la evaporación es grande, es menos efectiva para plantas que la misma cantidad cayendo en una estación o clima más frío.

Una característica única del sistema de Köppen es su ingeniosa nomenclatura simbólica para los tipos de clima. Cada tipo principal de clima es descrito por una fórmula que consiste de un par de letras con significados precisos.

La clasificación de Köppen reconoce cinco grandes grupos de climas, y éstos, en conjunto con los once tipos principales de clima dentro de los cuales los grupos están divididos, proporcionan un modelo o patrón del clima de la tierra.

Los cinco grupos principales de clima mundial corresponden a cinco grupos de vegetación y son designados con una letra mayúscula:

A: clima tropical lluvioso con temperatura media mensual superior a 18° C, lluvias anuales superiores a 750mm.

B: clima seco.

C: clima templado húmedo donde la temperatura media del mes más cálido es superior a 18° C y la temperatura del mes más frío es superior a 0° C.

D: clima frío o boreal donde la temperatura media del mes más cálido es superior a 10° C y la temperatura media del mes más frío es inferior a 0° C.

E: clima polar donde la temperatura media del mes más cálido es inferior a 10° C y la temperatura media del mes más frío es inferior a 0° C.

Cada uno de ellos se subdivide en tipos climáticos basados en la distribución de lluvia, frío o grado de sequedad durante las diferentes estaciones a lo largo del año. Las letras minúsculas indican el grado de precipitación:

f: estación húmeda (lluvias en todo el año).

m: estación con lluvias monzónica (con ciclones tropicales en verano).

s: estación seca en verano y con lluvias en invierno.

w: estación seca en invierno y con lluvias en verano.

x: lluvia escasa todo el año.

Las letras mayúsculas son empleadas para designar los tipos de vegetación^(39,40):

B: alta montaña.

F: hielos perpetuos.

S: estepa.

T: tundra.

W: desierto.

Por todo esto es que la climatología del lugar donde se encuentran expuestos los materiales es un factor fundamental en la corrosión atmosférica de los metales.

En la tabla 3.1 presenta el efecto del clima en la corrosión atmosférica de los cuatro materiales tecnológicamente mas útiles acero, cinc, cobre y aluminio.

Se puede observar el efecto de la humedad relativa en la corrosión especialmente del acero y del cinc.

Tabla 3.1 Efecto del clima en la corrosión atmosférica.

Promedio anual		CLIMA	Indice Köppen	Corrosión, $\mu\text{m}/\text{año}$			
T, °C	%HR			Fe	Zn	Cu	Al
16	37	Semiárido	Bs	15.0	0.19	0.19	Desp
16	55	Verano seco	Cs	12.6	0.27	0.97	0.06
16	59	Invierno seco	Cw	12.3	0.14	0.28	0.02
14	69	Sin estación seca	Cf	14.1	0.28	0.89	0.07
21	56	Sabana Tropical	Aw	15.2	1.16	0.23	Desp.
25	84	Selva Tropical	Af	15.7	0.98	0.56	0.01

Valor despreciable = desp.

De acuerdo con la clasificación de Köppen⁽³⁹⁾, en México se pueden distinguir los siguientes climas, ver tabla 3.2:

Tabla 3.2. Clasificación climática de México según Koppen³⁹.

TIPO DE CLIMA	OBSERVACIONES
<p>SECO O ARIDO (Bs y Bw) temperatura media en invierno: 10-16 °C</p>	<p>Climas secos y extremos. Alta temperatura al amanecer y altas temperaturas 30-40°C, o más, en verano. Norte de la antiplanicie y Noroeste de México. Heladas frecuentes en invierno.</p>
<p>TEMPLADO SUBHUMEDO Y HUMEDO (Cw y Cf) temperatura mensual media en invierno entre 8 y 16°C</p>	<p>Lluvias y temperaturas moderadas. Tierras altas de la meseta central y Sierra Madre. Heladas y bajas temperaturas en invierno.</p>
<p>TROPICAL LLUVIOSO (ESTACIONAL) (A) temperatura mensual todo el año entre 19-30°C o más.</p>	<p>Lluvias abundantes estacionales y temperaturas altas. Planicies costeras y tierras bajas al sur del trópico de Cáncer en ambos litorales. No ocurren heladas.</p>

3.2 TABASCO

Localizado en el sureste de la república mexicana, el estado de Tabasco se encuentra entre los 17° 15' y 18° 40' de latitud Norte y los 91° y 94° de longitud Oeste. Limita al norte con el Golfo de México y el estado de Campeche, al Este con la República de Guatemala, al Sur con Chiapas y al Suroeste y Oeste con Veracruz. Tabasco significa en voz Náhuatl "en tierra anegada" aunque otros le dan el significado de "lugar que tiene dueño".

Por estar situado cerca del trópico, Tabasco tiene durante casi todo el año un clima cálido y húmedo, con temperaturas media anual de 26° C y una precipitación pluvial de 2000 mm en las zonas planas (centro y cerca del mar) y de 5000 mm en las altas (hacia el sur). En los meses de julio a diciembre se presentan ocasionales ciclones tropicales, producidos por los vientos alisios de las Antillas, y los nortes que ocasionan los vientos de ese cuadrante, en pleno invierno tropical.

3.2.1 CLIMA DEL MUNICIPIO DE CENTRO, TABASCO (VILLAHERMOSA)

Clima cálido-húmedo con abundantes lluvias en verano, régimen normal de calor con cambios térmicos en los meses de diciembre y enero; se aprecia una temperatura media anual de 33.6°C, siendo la máxima media mensual en mayo con 29.8°C, y la mínima media mensual en diciembre y enero con 22.8°C.

El régimen de precipitaciones se caracteriza por un total de caída de agua de 2,237 mm. anuales con un promedio máximo mensual de 300 mm. en el mes de septiembre y una mínima mensual de 50 mm. en el mes de abril.

Las mayores velocidades del viento se concentran en los meses de octubre y noviembre con velocidades que alcanzan los 30 km/h presentándose en el mes de noviembre y diciembre, las menores con velocidades de 18 km/h en los meses de junio.

3.3 NUEVO LEON

Se localiza en la región noreste de México, entre los paralelos 23° 10' y 27°47'30" de latitud norte y los 98°24'38" y 101°12'09" de longitud oeste. Su forma es la de un rombo irregular, que mide en su eje norte sur 504 Km., y en la parte más ancha 310 Km. La superficie territorial de Nuevo León es de 64,555 Km.

cuadrados, y se divide en 51 municipios donde se encuentran más de 700 localidades entre ciudades, pueblos, rancherías, haciendas y colonias. El Estado de Nuevo León limita al norte con el Estado de Texas(E.U.A.); al noreste y al este con Tamaulipas; al oeste con Coahuila y al suroeste y sur con San Luis Potosí. La ubicación de Nuevo León está en la latitud de los grandes desiertos del mundo, al norte de la línea del Trópico de Cancer, le da sus rasgos principales de aridez, regulada por la presencia de la Sierra Madre Oriental que sirve de barrera para detener vientos húmedos del Golfo, y las lluvias ciclónicas de fines de verano. Estas precipitaciones pluviales dan lugar al sistema hidrográfico formado por 5 grandes cuencas; los ríos Salado, Álamo, San Juan, Conchos y Blanco. La Sierra Madre Oriental, con altitudes que alcanzan los 3,175 m. sobre el nivel del mar en el Pico Potosí. divide al Estado en otras 2 regiones fisiográficas: al norte de la gran llanura esteparia con latitudes entre 700 y 1000 m., y al sur el altiplano con altitudes entre 1,700 y 2,000 m. En Nuevo León predominan los climas semiáridos y extremos con una vegetación de matorral bajo, con excepción de las partes altas de la Sierra Madre, donde se localizan considerables bosques de pino-encino. El nombre del Estado tiene su origen en la capitulación dada por el rey español Felipe II, originario del Reino de León (España), a Luis Carvajal y de la Cueva, el 31 de mayo de 1579, teniendo como eje histórico a Saltillo, Monterrey y Cerralvo.

CAPÍTULO IV

ESTUDIOS DE CORROSIÓN ATMOSFÉRICA

4.0 INTRODUCCIÓN

Desde tiempo atrás, los científicos estudiosos sobre el tema de la corrosión atmosférica y los técnicos responsables para el diseño de protección y de mantenimiento de estructuras metálicas expuestas en la atmósfera han tratado de disponer de mapas de corrosión atmosférica. Los científicos, como medio de representación visual del dato de corrosión atmosférica. Los técnicos, como herramienta para disponer de información sobre el alcance del fenómeno en un determinado punto geográfico y poder así seleccionar el material metálico más adecuado, tanto el punto de vista de resistencia a la corrosión como del económico, y para definir el tipo de protección anticorrosiva y la frecuencia de las operaciones de mantenimiento. La información contenida en los mapas de corrosión atmosférica ha contribuido también para realizar otro tipo de estimaciones, por ejemplo, acerca de la repercusión económica de la contaminación atmosférica en los costos de corrosión⁽⁴¹⁾.

Estos mapas pueden corresponder a una ciudad⁽⁴²⁻⁴⁵⁾ e incluso a una determinada construcción situada en la misma ciudad, por ejemplo un palacio⁽⁴⁶⁾ o bien a una región⁽⁴⁷⁻⁴⁸⁾, un país⁽⁴⁹⁻⁵⁶⁾ e incluso a todo un continente⁽⁵⁷⁾.

4.1 CRITERIOS PARA LA ELABORACIÓN DE MAPAS DE CORROSION ATMOSFERICA⁽⁴¹⁾

La elaboración de mapas de corrosión no es una tarea fácil. El fenómeno de la corrosión atmosférica depende entre otros, de un gran número de factores climáticos, tomando al término clima en su más amplia acepción, meteorología y contaminación. El elevado número de factores a considerar, su variación en el tiempo, la existencia de interrelaciones entre ellos y el desconocimiento que frecuentemente se tiene de su variación geográfica hacen muy complejo el proceso de confección del mapa. Además, los mapas, para constituir una herramienta útil debe ser de fácil interpretación lo que puede complicar aun más su elaboración.

En la práctica, se han empleado distintos enfoques para construir estos mapas:

- a) Medida directa de la corrosividad de la atmósfera a través de su efecto sobre ciertos materiales metálicos típicos (acero, cinc, cobre, aluminio, etc.), que se exponen en múltiples lugares representativos de una región geográfica.
- b) Estimación de la corrosión atmosférica en una determinada región geográfica a partir de datos ambientales disponibles y de su efecto en los materiales mediante experimentación a nivel de laboratorio.
- c) A partir del conocimiento de las funciones reales dosis/respuesta existentes en una determinada región geográfica entre corrosión atmosférica y parámetros ambientales. Estas funciones pueden desempeñar un papel importante en la predicción en la vida de servicio de los materiales en la atmósfera y pueden ser usadas también como herramienta para la confección de mapas de corrosividad atmosférica a diferentes niveles (micro, meso y macro).

Para la aplicación del método A, se necesita disponer de una vasta red de estaciones de corrosión, que cubra lo mejor posible el área en estudio. Si esta área es grande (por ejemplo, un país) pueden hacer falta miles de estaciones de exposición; aun así, puede resultar arriesgado generalizar algunas conclusiones.

Por ejemplo, la Construction Industry Corporation en Estados Unidos⁽⁵⁰⁾ han utilizado este método para trazar los mapas de corrosión de su país. También lo han utilizado King y colaboradores⁽⁴²⁾ para obtener mediante análisis computacional, el mapa de corrosión del área de Melbourne, Australia a base de contornos de isocorrosión.

El método B ha sido seguido por Rychtera⁽⁵⁷⁾ para la elaboración de atlas tecnoclimático de diferentes continentes.

Para la aplicación del método C, hay que disponer primeramente de las funciones dosis/respuesta, y ello presenta grandes dificultades. En primer lugar, las debidas a la propia complejidad del proceso de corrosión de los metales en la atmósfera. Hasta ahora, la mayoría de las funciones dosis/respuesta existentes son funciones lineales en las que intervienen sólo unas pocas variables ambientales ($C = f (HR, TDH, SO_2, Cl^-)$). Los análisis estadísticos, a partir de los cuales se han obtenido ecuaciones de regresión lineal múltiple entre corrosión y parámetros ambientales para un área geográfica determinada, han ayudado notablemente a simplificar el número de combinaciones posibles entre distintos factores, permitiendo hacer generalizaciones de un modo objetivo⁽⁵⁸⁾. Por ejemplo, gracias a este tratamiento se ha elaborado la norma ISO 9223⁽⁵⁹⁾ sobre clasificación de la corrosividad de las atmósferas.

Otra dificultad añadida es la falta de disponibilidad de datos de aquellos parámetros más significativos a lo largo y ancho de un territorio. Afortunadamente, conforme pasa el tiempo, las redes de toma de datos se van ampliando y los datos

presentan cada vez una mayor calidad. En ocasiones, la carencia de datos se ha podido solventar acudiendo a técnicas estadísticas de interpolación basadas en la covarianza espacial existente entre los diversos factores. Así, por ejemplo, el EMEP (Programa Cooperativo Europeo de monitoreo y evaluación de la transmisión a larga distancia de la contaminación atmosférica)⁽⁶⁰⁾ ha confeccionado para Europa los mapas de concentración en la atmósfera de diferentes contaminantes atmosféricos.

Debido a aquellas dificultades, la elaboración de mapas se ha podido abordar realizando una serie de simplificaciones. Una de ellas consiste en admitir que la corrosividad de la atmósfera está gobernada, únicamente, por el tiempo durante el cual la superficie del metal se halla humedecido, y por lo niveles de SO₂ y Cloruros en la atmósfera. En atmósferas puras (prácticamente sin contaminación), el mapa de corrosión será función exclusiva de los parámetros meteorológicos, en especial de los que determinan el tiempo de humectación (TDH) de la superficie metálica. No es corriente que se produzca cambios importantes en los valores medios anuales de estos parámetros para un determinado lugar. Más difícil es atribuir niveles típicos de contaminación a los puntos que configuran el mapa de una región, por la mayor variabilidad de la contaminación, debido a la naturaleza cambiante de las fuentes de contaminación (creación de nuevas industrias, desmantelamiento de otras, adopción de medidas anticorrosivas, etc). Con este enfoque, se han elaborado mapas de corrosión en función exclusiva del TDH asignando una equivalencia entre este tiempo y la corrosión anual. El mapa de corrosión así obtenido se refiere al supuesto a de que la atmósfera este libre de cualquier contaminante. El efecto de la contaminación se introduce posteriormente por medio de coeficientes correctores de las cifras de corrosión leídas en el mapa. Por tanto, en el caso de una atmósfera contaminada, el dato de corrosión leído en el mapa para contaminación cero, deberá multiplicarse por el pertinente coeficiente de corrección que tome en consideración las condiciones de contaminación del lugar. El instituto de Química Física de la

academia de ciencias de la URSS siguió este método para dibujar los mapas de corrosión atmosférica del hierro, cinc, cobre y aluminio⁽⁵¹⁾.

Otra alternativa es partir de las mencionadas ecuaciones de regresión entre corrosión y parámetros ambientales para un área geográfica determinada. Estas ecuaciones incluyen, como variables independientes, los parámetros meteorológicos estadísticamente significativos y los niveles de contaminación con SO_2 y Cl^{-1} . Si se anula los términos correspondientes al efecto de los contaminantes, la ecuación de regresión da información sobre la corrosión sobre atmósferas puras en función de las variables meteorológicas. Con estos mapas pueden hacerse previsiones sobre el comportamiento en atmósferas rurales prácticamente exentas de contaminación, que comprenden, por lo normal, la mayor parte del territorio de un país. Para las atmósferas contaminadas podrán elaborarse, asimismo, mapas de corrosión en función de unos hipotéticos niveles de contaminación SO_2 y Cl^{-1} , que se introducen en la ecuación de regresión. En este caso, el mapa se refiere a unas condiciones que afectarán a porcentajes mucho más pequeños del territorio de un país.

Finalmente, es interesante comentar, con relación a los criterios para la elaboración de estos mapas, las conclusiones a las que se llegó en una reciente reunión de expertos sobre el tema⁽⁵⁸⁾:

- Por muy amplia que haya sido la red de toma de datos, es prácticamente imposible reflejar en los mapas la totalidad de las condiciones atmosféricas presentes en una determinada región geográfica. Siempre existirán zonas de microclimas y situaciones criptoclimáticas que no se hayan tenido en cuenta a la hora de confeccionar la red.
- La información contenida en los mapas debe ser fácilmente comprensible por los técnicos que vayan a hacer uso de esa información; mapas de gran complejidad y difícil interpretación son de escasa utilidad para fines prácticos.

- Teniendo en cuenta la complejidad del proceso de degradación de los materiales en la atmósfera, puede ser aconsejable, a la hora de realizar mapas de una región determinada, considerar cada factor ambiental por separado. Estos mapas suministrarán los datos para los distintos términos de las ecuaciones de regresión.

4.2 MAPAS DE RIESGO POTENCIAL DE CORROSION ATMOSFERICA

Es frecuente la necesidad de conocer el alcance de la corrosividad de un lugar del que no se dispone de dato alguno de corrosión, por no haber estado incluido ese lugar en estudios previos de corrosión atmosférica.

Una primera información acerca de los riesgos potenciales de corrosión atmosférica en esa localidad la puede suministrar los bancos de datos meteorológicos en los que afortunadamente si se suele disponer de abundante información a lo largo y ancho de un país.

Se consideran dos aproximaciones al problema, una basada en el TDH y otra en el índice de deterioro, según Brooks^(61 62). Además, el riesgo de potencial que suman los contaminantes presentes en el medio ambiente, básicamente SO₂ y Cl⁻. El conocimiento sobre el grado de contaminación es importante, por que se puede predecir el grado de corrosividad conociendo la categoría del contaminante y TDH, de acuerdo con la clasificación ISO 9223⁽⁵⁹⁾, dichas tablas 4.1-4.7 se presentan a continuación:

Tabla 4.1 Clasificación del tiempo de humectación de superficies metálicas

CATEGORÍA TDH	TIEMPO DE HUMECTACIÓN	
	HORAS/AÑO	% AÑO
τ_1	$\tau \leq 10$	$\tau \leq 0.1$
τ_2	$10 < \tau \leq 250$	$0.1 < \tau \leq 3$
τ_3	$250 < \tau \leq 2500$	$3 < \tau \leq 30$
τ_4	$2500 < \tau \leq 5000$	$30 < \tau \leq 60$
τ_5	$5000 < \tau$	$60 < \tau$

Tabla 4.2 Clasificación de la contaminación por el nivel de SO₂

CATEGORÍA	VELOCIDAD DE DEPOSITO DE SO ₂	CONCENTRACIÓN SO ₂
	mg/m ² día	mg/m ³
P ₀	$P \leq 10$	$P \leq 0.012$
P ₁	$10 < P \leq 35$	$0.012 < P \leq 0.04$
P ₂	$35 < P \leq 80$	$0.04 < P \leq 0.09$
P ₃	$80 < P \leq 200$	$0.09 < P \leq 0.250$

Tabla 4.3 Clasificación de la contaminación por el nivel de Cl

CATEGORÍA	VELOCIDAD DE DEPOSITO DE Cl
	mg/m ² día
S ₀	$S \leq 3$
S ₁	$3 < S \leq 60$
S ₂	$60 < S \leq 300$
S ₃	$300 < S \leq 1500$

Con base a lo anterior los diferentes metales, acero, cobre, zinc y aluminio pueden clasificarse su categoría de corrosividad como se muestra en las siguientes tablas 4.4-4.7:

Tabla 4.4 Acero al carbono

	τ_1			τ_2			τ_3			τ_4			τ_5		
	S ₀ - S ₁	S ₂	S ₃	S ₀ - S ₁	S ₂	S ₃	S ₀ - S ₁	S ₂	S ₃	S ₀ - S ₁	S ₂	S ₃	S ₀ - S ₁	S ₂	S ₃
P ₀ -P ₁	1	1	1-2	1	2	3-4	2-3	3-4	4	3	4	5	4	5	5
P ₂	1	1	1-2	1-2	1-2	3-4	3-4	3-4	4-5	4	4	5	5	5	5
P ₃	1-2	1-2	2	2	3	4	4	4-5	5	5	5	5	5	5	5

Tabla 4.5 Cinc y Cobre

	τ_1			τ_2			τ_3			τ_4			τ_5		
	S ₀ - S ₁	S ₂	S ₃	S ₀ - S ₁	S ₂	S ₃	S ₀ - S ₁	S ₂	S ₃	S ₀ - S ₁	S ₂	S ₃	S ₀ - S ₁	S ₂	S ₃
P ₀ - P ₁	1	1	1	1	1-2	3	3	3	3-4	3	4	5	4	5	5
P ₂	1	1	1-2	1-2	2	3	3	3-4	4	3-4	4	5	5	5	5
P ₃	1-2	2	2	3	3-4	3	3-4	4	4-5	5	5	5	5	5	5

Tabla 4.6 Aluminio

	τ_1				τ_2				τ_3				τ_4				τ_5			
	S ₀	S ₁	S ₂	S ₃	S ₀	S ₁	S ₂	S ₃	S ₀	S ₁	S ₂	S ₃	S ₀	S ₁	S ₂	S ₃	S ₀	S ₁	S ₂	S ₃
P ₀ - P ₁	1	1	2	2	1	1	2- 3	4	3	3	3- 4	4	3	3- 4	3- 4	5	4	5	5	5
P ₂	1	1	2	2- 3	1- 2	1- 2	3- 4	4	3	3	4	4- 5	3- 4	4	4	5	4	5	5	5
P ₃	1	1	2- 3	3	2	3- 4	4	4	3	4	4- 5	5	4- 5	5	5	5	5	5	5	5

Tabla 4.7 Categorías de la agresividad de la atmósfera en los diferentes metales

CATEGORIA	PERDIDA DE MASA				CORROSIVIDAD
	ACERO	CINC	COBRE	ALUMINIO	
	µm/año			g/m ² año	
C1	≤ 1.3	≤ 0.1	≤ 0.1	Desp.	MUY BAJA
C2	1.3 < - ≤ 25	0.1 < - ≤ 0.7	0.1 < - ≤ 0.6	≤ 0.6	BAJA
C3	25 < - ≤ 50	0.7 < - ≤ 2.1	0.6 < - ≤ 1.3	0.6 < - ≤ 2	MEDIA
C4	50 < - ≤ 80	2.1 < - ≤ 4.2	1.3 < - ≤ 2.8	2 < - ≤ 5	ALTA
C5	80 < - ≤ 200	4.2 < - ≤ 8.4	2.8 < - ≤ 5.6	5 < - ≤ 10	MUY ALTA

4.3 TIEMPO DE HUMECTACION

Se ha manifestado la necesidad de que exista una película de humedad sobre la superficie metálica para que pueda verificarse el proceso de corrosión atmosférica. También se han expuesto los distintos métodos⁽⁶³⁾ a los que se suele acudir para la estimación del TDH. De acuerdo con el TDH se han construido mapas de corrosividad potencial de diversos países o regiones^(47 51,64).

4.4 INDICE DE DETERIORO DE BROOKS

Condiciones de alta humedad conjuntamente con las altas temperaturas suelen favorecer notablemente los procesos de deterioro de los materiales en la atmósfera (ataque por hongos y bacterias, corrosión atmosférica, etc.). El disponer de una primera información acerca de este riesgo potencial puede resultar también interesante.

A Brooks⁽⁶¹⁾ se debe una fórmula que, a partir de datos meteorológicos suministra un valor numérico a modo de índice de deterioro (I).

$$I = \frac{(HR - 65)(P)}{100} \quad (4.1)$$

donde HR es la humedad relativa media anual, en % y P, la presión de saturación del vapor de agua en la atmósfera, en mbar, correspondiente a la temperatura media anual (T).

Aunque los contaminantes atmosféricos afectan directa o indirectamente la corrosión atmosférica al influir sobre el clima, no son tomados en cuenta en esta clasificación.

El índice de deterioro se relaciona con el nivel de corrosividad de la atmósfera, según como se muestra en la Tabla 4.8:

Tabla 4.8 Clasificación del nivel de corrosividad según el índice de Brooks.

I	Corrosividad
0-1	No corrosiva
1-2	Muy poco corrosiva
2-4	Poco corrosiva
4-5	Corrosiva
5-10	Muy corrosiva

4.5 MAPAS DE CORROSIVIDAD ATMOSFÉRICA SEGÚN ISO⁽⁴¹⁾

Desde hace tiempo, el grupo de trabajo 4 del comité 156 de ISC viene trabajando en la elaboración de normas que permitan clasificar las atmósferas

desde el punto de vista de su corrosividad. El fin que se ha perseguido en la elaboración de esos documentos ha sido el de establecer guías simplificadas y de fácil utilización, tanto para los técnicos responsables del diseño de estructuras que van a estar expuestas a la atmósfera, como para los ingenieros de corrosión a la hora de adoptar medidas de protección anticorrosiva.

En 1991 han visto finalmente la luz una serie de normas^(59,65-67) que constituyen el estado actual de conocimiento sobre clasificación de la agresividad atmosférica, y en ellas se sientan las bases para, en posteriores normativas, a cometer la difícil tarea de optimizar las medidas preventivas en corrosión atmosférica (utilización de recubrimientos diversos, protección temporales durante el transporte y almacenamiento, protección de larga duración, etc).

Con relación a la clasificación de la corrosividad atmosférica, ISO9223⁽⁶¹⁾ establece 5 categorías de corrosividad para cada uno de los 4 metales típicos (acero al carbono, cinc, cobre y aluminio). Resulta, pues, obligado acudir a esta normativa e intentar realizar una clasificación de las atmósferas de México sobre estas bases.

4.6 MAPAS DE CORROSIVIDAD ATMOSFERICA A PARTIR DE LAS FUNCIONES DOSIS/RESPUESTA (TRATAMIENTO ESTADÍSTICO)

Otro enfoque se ha basado en estimar la corrosión a través de las ecuaciones de regresión que resultan del tratamiento estadístico del conjunto de datos.

Se ha ensayado ajustar los datos a la forma lineal:

$$C = a_1 + a_2HR + a_3P + a_4T + a_5TDH + a_6S + a_7Cl \quad (4.2)$$

donde los coeficientes a_1 - a_7 son constantes; C, la corrosión anual, en mm; HR, la humedad relativa media anual, %; T, la temperatura media anual, en grados centígrados; TDH, tiempo de humectación, fracción anual de las horas de $HR \geq 80\%$; P, mm totales de precipitación al año, media anual; S, la contaminación por SO_2 , en $mgSO_2/m^2 \cdot d$ y Cl^- , en $mgCl^-/m^2 \cdot d$.

Con el fin de conocer la calidad de ajuste del modelo a los datos experimentales, se ha acudido al estadístico R^2 , esto es, el cuadrado del coeficiente de correlación (R) entre los valores observados de la variable dependiente y los valores previstos por la ecuación de regresión. El estadístico F permite estimar el nivel de significación de la regresión. Una forma de llegar a conocer la importancia relativa de cada variable al operar simultáneamente con las otras variables independientes de la regresión es calculando el incremento que experimenta el valor de R^2 cuando se introduce una nueva variable en la ecuación, que ya contiene determinadas variables independientes. Un gran cambio en R^2 indica que la nueva variable proporciona una información única sobre la variable dependiente, no suministrada por las otras variables independientes. El procedimiento seguido para seleccionar variables significativas consiste en introducir secuencialmente todas las variables independientes, empezando por la de mayor coeficiente de correlación. El valor estadístico F sirve de criterio para determinar si esta primera variable y cada una de las sucesivas se deje en la ecuación de regresión o se elimina de ella. De esta manera, se llega a la conclusión de que sólo son significativas unas pocas variables independientes.

4.7 ESTIMACIÓN DE CORROSIÓN

DATOS AMBIENTALES.

Según el tipo de ecuación de regresión, las estimaciones de corrosión requerirán conocer los niveles de SO_2 y/o cloruros en las atmósferas y alguno de los siguientes parámetros meteorológicos: días de lluvia al año o mm de precipitación anual, HR media anual y temperatura media anual. Los datos

meteorológicos pueden determinarse directamente con la ayuda de pequeñas estaciones meteorológicas, aunque rápido es obtenerlos o estimarlos a partir de los datos proporcionados por la amplísima red de estaciones del Sistema Nacional de Meteorología.

En cuanto a los datos de contaminación, lo aconsejable sería obtenerlos directamente. Sin embargo, igual que sucede con los datos meteorológicos, razones de urgencia obligan, a veces, a recurrir a estimaciones. Un problema especial, que surge con los datos de contaminación, es que el volumen publicado de estos datos es considerablemente más escaso que el de los datos meteorológicos. Las redes de recogida de datos de SO₂ suelen distribuirse en áreas registradas (p. Ej., en áreas altamente industrializadas, áreas urbanas) donde existe un peligro potencial para la salud, por lo que estos datos pueden ser poco representativos de la verdadera distribución de niveles de contaminación en todo un país. Más escasa es todavía la información en el caso de los cloruros que el aire arrastra de la costa. Es probable que a distancias de éstas no muy superiores a los 10 Km existan todavía niveles de cloruros capaces de ejercer efectos en la corrosión. En este sentido, la figura 2.2 permite formarse una idea de los niveles de cloruros previsibles en función de la distancia de la costa.

Estimaciones de la corrosión atmosférica a largo plazo.

El conocimiento del dato de corrosión atmosférica a largo plazo (10, 20 o más años) constituye una información de enorme interés para los ingenieros de diseño y expertos en corrosión a la hora de realizar distintos cálculos de ingeniería de la estructura metálica y dictaminar las medidas más adecuadas de protección anticorrosiva.

En este apartado se presenta dos formas de realizar las estimaciones de corrosión atmosférica para largos períodos de tiempo, una basada en la norma ISO 9224⁽⁶⁵⁾ y otra en la aplicación de la función potencial (ley bilogarítmica).

ISO, en su norma 9224⁽⁶⁵⁾, ha establecido unos valores guía de corrosión sobre la base de la experiencia que se tiene de estudios de corrosión atmosférica de larga duración realizados en distintos países. En la tabla 4.9 se presentan esos valores guía para cada material en las diferentes categorías ISO de corrosividad atmosférica. En la tabla se diferencia entre la corrosión media correspondiente a los primeros diez años de exposición atmosférica y la velocidad de corrosión atmosférica en estado estacionario, una vez el proceso de corrosión se ha estabilizado y progresa a una velocidad prácticamente constante.

El proceso de corrosión de los metales en la atmósfera obedece, razonablemente bien, a una función del tipo:

$$C = A \cdot t^n \quad (4.3)$$

donde C es la corrosión (en μm) al cabo de t años de exposición y n, un exponente, generalmente inferior a la unidad, función, a su vez, del tipo de atmósfera y composición del metal⁽⁶⁸⁾. Parece general la utilidad de esta ley potencial para predecir el progreso de la corrosión, aun después de largo tiempo, con diferentes materiales metálicos.⁽⁶⁸⁻⁷⁰⁾ De acuerdo con la ecuación $C = A \cdot t^n$, los datos referentes a la corrosión anual (A) sirven también para hacer extrapolaciones del comportamiento para periodos de tiempo mucho más largos. Esta extrapolación es muy simple en el caso del cinc, que se corroe a velocidades prácticamente constantes⁽⁶⁸⁾. Si C es la corrosión al cabo de t años y A es la corrosión en el primer año,

$$C = A \cdot t \quad (4.4)$$

Que indica que el deterioro del cinc por la corrosión es función lineal del tiempo (n=1).

Con el acero al carbono, cobre y aluminio las extrapolaciones lineales conducirían a valores más elevados que los reales. Se obtiene una mejor

aproximación utilizando la ecuación $C = A \cdot t^n$ con valores del exponente n distintos de la unidad. La tabla 4.10 muestra los valores posibles de n para diferentes atmósferas según una recopilación de datos de todo el mundo⁽⁶⁸⁾. Muchas veces se observa una tendencia a que los valores de n esten próximos a 0.5, en cuyo caso se cumplirá aproximadamente la relación

$$C = A \cdot \sqrt{t} \quad (4.5)$$

Sin embargo, otras veces, como con el aluminio y con el acero en atmósferas marinas, hay que tomar en consideración valores de n más elevados, en ocasiones próximos a la unidad.

Tabla 4.9 Valores guía para la estimación de la corrosión atmosférica a lo largo plazo,⁽⁴¹⁾ según ISO 9224⁽⁶⁵⁾.

Material	Categoría de corrosividad atmosférica				
	C1	C2	C3	C4	C5
Valores medios de corrosión ($\mu\text{m}/\text{año}$) en los primeros 10 años de exposición atmosférica					
Acero al carbono	<0.5	0.5-2	2-10	10-35	>35
Cinc	<0.1	0.1-0.5	0.5-2	2-4	>4
Cobre	<0.01	0.01-0.1	0.1-2	2-3	>3
Aluminio	≈ 0.01	<0.025	0.025-0.2	0.2-1	>1
Velocidad de corrosión ($\mu\text{m}/\text{año}$) en estado estacionario					
Acero al carbono	≈ 0.1	0.1-1.5	1.5-6	6-20	>20
Cinc	<0.01	0.01-0.5	0.5-2	2-3.5	3.5-8
Cobre	<0.01	0.01-0.1	0.1-1.5	1.5-3	>3
Aluminio	0.0	0.01-0.02	0.02-0.2	0.2-1	>1

Tabla 4.10 Posibles valores del exponente n para diferentes materiales y tipos de atmósferas ^(41 68).

MATERIAL	ATMÓSFERA RURAL	ATMÓSFERA URBANO-INDUSTRIAL	ATMÓSFERA MARINA
ACERO	0.50	0.60	0.70
CINC	0.65	0.90	0.90
COBRE	0.60	0.70	0.70
ALUMINIO	0.70	0.90	0.75

CAPÍTULO V

CORROSIÓN ATMOSFÉRICA DEL ACERO

5.0 MECANISMO DE CORROSION PARA EL FIERRO Y ACERO, EXPUESTOS A LA ATMÓSFERA

La compleja interacción química entre la superficie con su ambiente en ninguna otra parte son mejor ilustradas que en el caso del fierro y sus aleaciones. La corrosión de esos metales ha sido estudiada en los últimos dos siglos, sin embargo, los procesos químicos por los cuales el fierro es degradado en uso, son completamente entendidos solamente en simulaciones simplificadas de laboratorios y en el más simple y limpio de los ambientes reales. Esto es particularmente cierto para productos de acero que son colocados dentro del campo de uso, en los últimos 50 años a la fecha, de esta manera ha sido objeto a tener ambientes con una amplia variedad y mayores concentraciones de reactivos constituyentes que en las primeras ocasiones.

Aunque el fierro, los aceros al carbono (hierro con $\leq 1\%$ de carbón y pequeñas cantidades de manganeso, azufre, fósforo, silicio) y otro tipo de aceros sus interacciones con atmósferas corrosivas demuestran más semejanzas que diferencias. En particular, la velocidad de corrosión y la morfología de la superficie varía, pero muchos de los productos de corrosión son los mismos.

5.1 VELOCIDAD DE FORMACION PARA LAS CAPAS DE HERRUMBRES

La formación de herrumbre sobre fierro y acero es un proceso químico complejo^(25,71). Para propósitos de clasificación, es posible identificar tres estados en el desarrollo común de las capas de corrosión. Primero es la formación de una delgada película óxido/hidróxido (1-4nm), la cuál es estable y pasiva en ausencia de impurezas atmosféricas y/o humedad relativa altas o agua líquida⁽⁷²⁾. Después de la exposición en ambientes acuosos cerca de un pH = 7 o neutro, la película óxido/hidróxido cambia a uno de los dos tipos de precipitado verde: herrumbre verde-1 y herrumbre verde-2. Las herrumbres verdes son seguidamente transformadas al tercer estado, una capa frágil café de óxido de hierro e hidróxido.

Esos estados consideran solamente la incorporación de oxígeno y agua dentro de la capa de herrumbre. Sin embargo, otros constituyentes, particularmente sulfatos y cloruros, son importantes, y los períodos que requiere el acero y el hierro para pasar a través de los estados de herrumbre muestra amplias variaciones en diferentes ambientes. En general, el primer estado ocurre en un tiempo de milisegundos a segundos^(73,74) y el segundo estado ocurre en 2-3 horas⁽⁷⁵⁾. Leidheiser y Music⁽⁷⁶⁾ observaron el mineral lepidocrocita (α -FeOOH), un indicador del comienzo del tercer estado después de dos semanas en el ambiente atmosférico. El tercer estado es frecuentemente seguido en unos pocos días por la formación del mineral magnetita (Fe_3O_4)⁽⁷⁷⁾. El paso que limita la velocidad en lo mínimo dentro de los casos en el cual aniones reactivos en solución son involucrados, es la difusión de las especies oxidantes en el electrolito⁽⁷⁸⁻⁷⁹⁾. Durante el estado tres, la velocidad de corrosión se convierte en casi lineal⁽⁸⁰⁾, eventualmente abarcando los intervalos resumidos por Mattsson⁽⁸¹⁾: rural: 4-65 $\mu\text{m/año}$; urbano: 23-71 $\mu\text{m/año}$; industrial: 26-175 $\mu\text{m/año}$; marina: 26-104 $\mu\text{m/año}$. Benarie y Lipfert⁽⁸²⁾, usando datos de corrosión de varias partes del mundo, tratan de establecer la validez de la relación $M = A \times t^n$, en la cual M es la pérdida del metal en g/m^2 , t es el tiempo en años durante el cual la superficie es

mojada, A y n son constantes. Hayhie y Upham⁽⁸³⁾ han mostrado que la mayoría de los aceros herrumbrados estan de acuerdo a tal relación. Sin embargo la correlación de los datos para acero al carbón con precipitación de acidez, prevee ser estadísticamente despreciable, indicando la relación entre la corrosión atmosférica y la degradación del metal es también entendido en el presente para permitir predecir su evaluación.

5.2 LA MORFOLOGÍA DE LAS CAPAS DE HERRUMBRE NATURAL

Las capas de herrumbre sobre el fierro y acero al carbón son porosas^(84,85) y muy poco adherentes⁽⁸⁶⁾. Las fracturas en las capas son comunes y están concentradas en porciones sobre la superficie de la herrumbre⁽⁸⁵⁾. Los poros de la herrumbre tienen diámetros típicos de unos pocos nanómetros; tamaño de poros tan grandes como 15 nm de diámetro han sido encontrados, con un volumen típico de poro que constituye 5-10% del volumen de la herrumbre⁽⁸⁷⁾. Tal estructura prevee un pequeño barrido para el ingreso de agua absorbida o precipitada, la cual penetra hasta el metal base y acelera el proceso de corrosión. Las capas de herrumbre en el lado de la cara de la probeta provoca el crecimiento lo que conduce a más pérdida, más poroso y más rugoso que aquellos formados en las caras más afuera de la probeta^(85,86). Uhlig y Revie⁽⁸⁸⁾ notaron que las capas de herrumbre son lentas de formación en aceros aleados, en general, más compacta y adherentes que los productos formados en fierro puro.

Los sulfatos que se encuentran sobre la superficie corroída del acero han sido reportados por varios investigadores como "nidos" ^(89,90,91). Ross y Callaghan⁽⁷³⁾ han presentado evidencia que estos sulfatos, deben de estar inicialmente presentes como bandas en la interfase metal-herrumbre, llegando a ser visible solamente después de la corrosión lejanamente avanzada Mattsson⁽⁸¹⁾ atribuye los nidos de corrosión a un proceso electroquímico en soluciones electrolíticas concentradas.

5.3 MECANISMOS QUIMICOS DE LA CORROSION DEL FIERRO Y ACERO

Un conocimiento de los iones y moléculas presentes en el ambiente y constituyentes del hierro o acero sirven como un prerrequisito para la mineralogía y literatura química para establecer posibles formaciones de productos. Algunos de los 20 minerales diferentes que han sido identificados como componentes naturales forman capa de herrumbre, están dados en la tabla 5.1. También se incluye en la tabla 5.1 los índices de los números (donde las especies que existen son catalogadas como minerales), fórmulas químicas y la valencia del hierro y la estructura cristalina.

Para la formación de la herrumbre del hierro y acero se conoce que es rápidamente acelerada por agua⁽⁹²⁾. Estudios de laboratorios muestran, que el hierro se corroe y este producto se disuelve inmediatamente cuando se encuentra en periodos breves de humedad⁽⁹³⁾, y un sin número de experimentos han demostrado una buena correlación entre la corriente de corrosión y el tiempo de humectación de la superficie durante exposiciones atmosféricas⁽⁹⁴⁾.

La cantidad de agua absorbida sobre el hierro y acero varia marcadamente con la composición y la morfología de las propiedades de la superficie. Una cantidad de varios estudios da "el orden de magnitud" en gráficas de agua absorbida. Un ejemplo es mostrado en la figura 5.1 para $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. A temperatura ambiente y aproximadamente 60% de humedad relativa el equivalente esta cerca de dos monocapas de agua que cubren la superficie⁽⁹⁵⁾, mucha de ésta agua se agrupa en forma de una capa delgada uniforme⁽⁹⁶⁾. Horas después, la capa de agua puede espesarse y si las sales son disueltas, asumen las propiedades de una solución electrolítica. El comportamiento de absorción es similar a la observada para aceros al carbono y aceros patinables.⁽⁹⁷⁾

Una aplicación de los estudios hechos por los laboratorios que utilizan datos de corrosión atmosférica, son los resultados obtenidos para la corrosión atmosférica húmeda, en donde se localiza cantidades considerables de solución, que solo puede presentarse en superficies metálicas expuestas a una atmósfera real. Una de las preguntas fundamentales es ¿cómo son las condiciones químicas típicas de esas capas? el espesor de las capas de agua en cantidades considerables, resulta de la precipitación depositada, son siempre ácidas porque los valores de pH están aproximadamente en un rango de 2 a 6; la solución también contiene iones sulfatos, cloruros y moléculas de peróxido de hidrógeno, generalmente en el intervalo de concentraciones de 10 μ M-1mM, nitrato, carbonato, iones que forman una orden más baja de magnitud⁽⁹⁸⁾.

Mas difícil es la aplicación de datos de laboratorio a superficies corroídas en seco durante la exposición atmosférica.

La corrosión es mayor durante el estado final del proceso de secado^(93,94), cuando incrementa la acidez⁽⁹⁹⁾ y las concentraciones iónicas son altas⁽¹⁰⁰⁾. Tales condiciones son difíciles para simular en el laboratorio y modelar teóricamente.

Numerosas investigaciones han sido realizadas^(101,102) de las principales reacciones que involucra una oxidación anódica y corrosión del fierro y acero. Mientras el valor sustancial, del trabajo ha sido limitado en dos caminos: primero tiene generalmente los posibles involucramiento de fotoproceso, y los radicales libres, iones radicales de oxígeno e hidrógeno. Segundo, el trabajo tiene para la mayor parte, no reportado en detalles de mecanismos con la presencia de iones que contienen otros elementos diferentes de oxígeno (sulfatos, bicarbonatos, cloruros, sodio, etc.). solamente mecanismos limitados de información, que son los ambientes más comunes de corrosión atmosférica.

Partículas de herrumbre coloidales insolubles formadas en la solución se pueden adherir a la superficie o quizá se pierden por derrame, dependiendo de las

fuerzas de interacción de su superficie. Los parámetros de interacción son funciones de la carga eléctrica sobre las partículas, superficie y sobre la solución pH⁽¹⁰³⁾, pero los detalles de las interacciones no han sido completamente entendidas. Óxidos más estables e hidróxidos formados en las capas de herrumbre incorporan hierro en el estado de valencia Fe(III), aunque la disolución inicial que precede a la formación de la capa de corrosión que produce el Fe(II) ^(104,105). Componentes transitorios de sulfatos o carbonatos, generalmente contienen Fe(II), han sido observados, sugieren que la oxidación de Fe(II) a Fe(III) es lenta. Misawa y colaboradores ⁽¹⁰⁶⁾ reconocen que Fe(II) esta presente en los estados de disolución, que la oxidación de Fe(III) es muy poco entendido, y que OH⁻ es una parte integral del mecanismo de reacción, como fue primeramente establecido por Heusler ⁽¹⁰⁷⁾ y por Bockris y colaboradores⁽¹⁰²⁾.

Tabla 5.1. Minerales que contienen hierro y algunas sustancias cristalinas con posible relevancia en la corrosión del hierro.

Sustancia	Valencia	Número índice HEY	Sistema cristalino	Fórmula	Referencia de detección en la herrumbre
Óxidos e hidróxidos					
Hidróxido ferroso	2	D	Hex.	$Fe(OH)_2$	10(A)
Magnetita	2,3	7-20-3	Cub.	Fe_3O_4	10(A)
Herrumbre verde I	2,3	D	Trig., hex., rhom.	$Fe^{II} Fe^{III} O_x(OH)_y$	48(A)
Herrumbre verde II	2,3	D	Hex.	$Fe^{II} Fe^{III} O_x(OH)_y$	48(A)
Magemita	3	7-20-4	Trig.	$\gamma - Fe_2O_3$	3(A), 99(I)

Óxido férrico (h)	3	D	Hex.	$Fe_2O_3 * H_2O$	85(A)
Hidróxido férrico	3	D	Cub.	$Fe(OH)_3$	10(A)
Goetita	3	7-20-7	Orth.	$\alpha - FeOOH$	3(A),99(I)
Lepidocrocita	3	7-20-8	Orth.	$\gamma - FeOOH$	3(A)
Feroxihita	3	D	Hex.	$\delta - FeOOH$	10(A)
Sulfatos					
Szomolnokita	2	25-10-1	Mon.	$FeSO_4 * H_2O$	72(A?), 99(I?)
Rozenita	2	25-10- 2 ^a	Mon.	$FeSO_4 * 4H_2O$	6(A)
Melanterita	2	25-10-5	Mon.	$FeSO_4 * 7H_2O$	6(A)
Cloruros					
Lawrencita	2	8-11-1	Trig.	$FeCl_2$	99(I,?)
Cloruro férrico ferroso(b)	2,3	D	-	$Fe_4Cl_2(OH)_7$	9(S)
Oxicloruro férrico	3	D	Orth.	$FeOCl$	10(A)
Nitratos					
Nitrato férrico (h)	3	D	Mon.	$Fe(NO_3)_3 * 9H_2O$	99(I,?)
Carbonatos					
Siderita(chalibita)	2	11-13-1	Trig.	$FeCO_3$	10(A), 99(I)
Carbonato férrico ferroso	2,3	D	Hex.	$Fe^{II}Fe^{III}(OH)_{12}(CO_3) * 3H_2O$	116(A)
Orgánicos					
Sulfato orgánico de hierro	?	D	-	?	119(A)

a Esta tabla fue compilada por una buena razonable colección bien caracterizadas de las siguientes referencias (147-151).

b Incluye en cada grupo si son ácidos(a), básicos (hidroxy) (b), componentes hidratados (h), tan bien como si es oxisal.

c Referencia 147

d Indica sustancias que no han sido reportadas como un mineral en los números índices Hey que no han sido publicados.

e Los números de referencia a la lista que se menciona. (A) Indica detección en herrumbre resultando de la exposición al medio ambiente; (I) indica detección de herrumbre resultante de una exposición al ambiente bajo protección; (S) Indica detección en herrumbre resultando de la exposición en una atmósfera marina; (?) significa que el componente no ha sido completamente caracterizado.

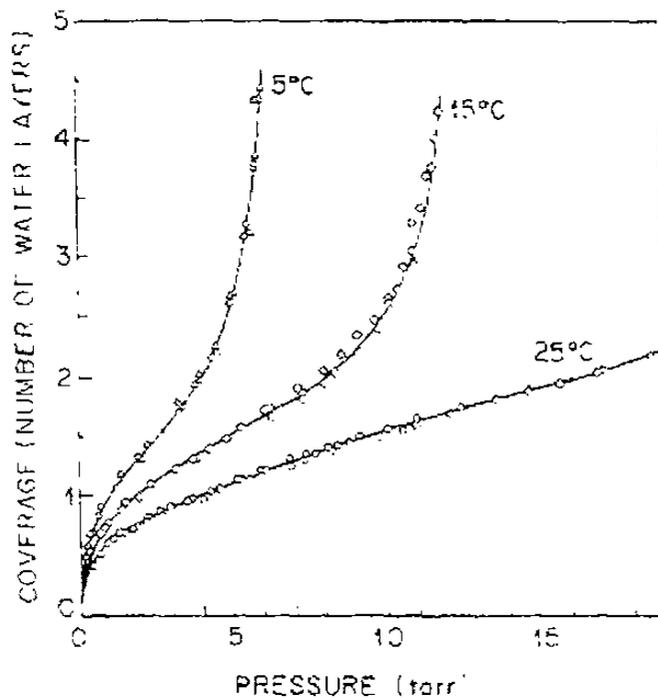


Figura 5.1 Isotermas de adsorción de H_2O en $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ a 5°C, 15°C y 25°C.⁹⁵

Estados Iniciales de corrosión. El balance de carga durante la oxidación de hierro a hierro(II) es mantenida por la reducción de oxígeno disuelto. Las velocidades de esas reacciones están en función de la composición de las

aleaciones y electrolito, pero tiempos típicos para la generación máxima de Fe(II) bajo condiciones atmosféricas reales son del orden de 1 hora ⁽⁷⁶⁾. Una vez Fe(II) está presente en la solución, la formación y precipitación de una variedad de productos se forman.

Óxidos e hidróxidos. La generación de productos de óxidos e hidróxidos estables es precedida por la formación de componentes transitorios de herrumbre verde ^(108,109). Identificados por Misawa y colaboradores ⁽¹⁰⁶⁾ como $[Fe^{II}Fe^{III}O_x(OH)_y]^{(5-2x-y)+}$ y $[Fe^{II}Fe^{III}O_x(OH)_y]^{(5-2x-y)+}$. Estos componentes pueden incluir algunos carbonatos o cloruros en ambientes favorables a la formación de sales mezcladas.

Cerca de una docena de óxidos diferentes e hidróxidos de hierro ocurren en capas de herrumbre natural sobre hierro y acero. FeOOH, en varias formas de cristales, es el estado estable predominante excepto bajo condiciones de alta acidez. La simple termodinámica de la figura 5.2 provee solamente un punto de inicio para el entendimiento del mecanismo de la formación de capas de herrumbre, por que la figura no compagina con toda la complejidad de la química de los sistemas por que aplica solamente al estado de equilibrio, lo cual no puede ser atendido bajo muchas circunstancias. Las capas de herrumbre generalmente incluye una región densa en la parte más interna de la herrumbre, amorfa FeOOH y pequeños cristales de Fe₃O₄ (magnetita), y una pérdida más fuerte se da en la parte externa de la herrumbre, mezcla de cristales de α-FeOOH (goetita), γ-FeOOH (lepidocrocita) y γ-Fe₂O₃ (magnetita) ⁽¹¹⁰⁾. En algunos ambientes, otros constituyentes son favorecidos: por ejemplo, β-FeOOH (akaganetita) aparentemente es producida solamente en la presencia de suficientes concentraciones de cloruro ⁽¹⁰¹⁾.

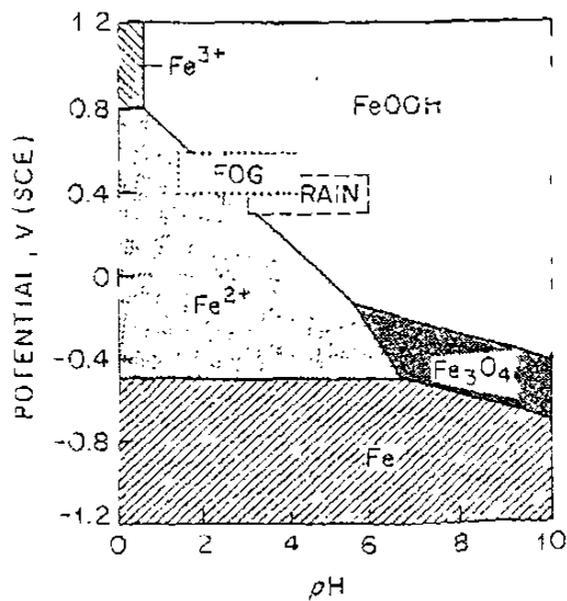
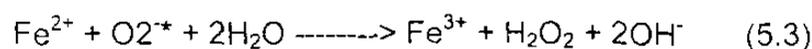
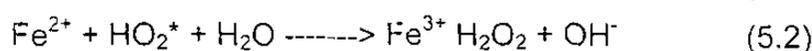
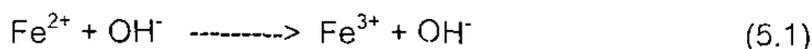


Figura 5.2 Diagrama de potencial-pH para el sistema Fe-H₂O a 25°C, para una concentración de iones de hierro de 0.1 M¹⁴⁴.

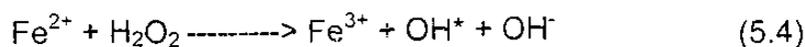
En una propuesta de mecanismo para el entendimiento de corrosión del hierro, es importante hacer notar que el hierro es inicialmente oxidado a fierro(II), que los productos intermedios de corrosión incluyen ambos, Fe(II) y Fe(III) y que el producto final de corrosión incluye solamente al Fe(III). Una cuestión central es la identidad de los primeros oxidantes y los pasos de la reacción en todo el procesc. El oxígeno molecular es el más probable oxidante sobre la superficie seca donde la consideración de la solubilidad no tienen importancia. Esta condición no es usualmente relevante para la corrosión atmosférica al aire libre. Cuando las superficies son cubiertas con una capa de agua suficientemente espesa, la relativa baja solubilidad acuosa de O₂ produce su influencia menos dominante: una concentración típica en la solución es del orden 100-300 mM^(111,112).

Bajo tales condiciones, el O₂ no puede ser el principal oxidante⁽¹¹³⁻¹¹⁶⁾; esto implica que no existe un límite superior para la velocidad de oxidación del O₂ en el fierro, de quizás 10⁻² (ms)⁻¹, por el coeficiente de difusión en solución de 2.6 X 10⁻⁵ cm/s¹¹⁷⁾. Con una superficie húmeda, aspectos de ambas oxidación sobre una superficie seca y en la presencia de agua acumulada quizá involucrada.

Consideramos la oxidación Fe(II) por radicales libres, lo cual ha sido investigado para agua de lluvia⁽¹¹⁸⁾, agua dulce⁽¹¹⁹⁾ y agua de mar⁽¹²⁰⁾ y en elevar peróxido de hidrógeno o especies de radicales tal como el radical hidroxil (OH[•]), radical hidroperoxil (HO₂[•]), o superóxido ion radical O₂^{•-} son involucrados. Esta química ha sido simulado por Graedel y colaboradores⁽¹¹⁸⁾, donde los tres principales radicales libres de reacciones de oxidación son dadas como:



Y una reacción más completa es:



La reacción dominante depende de las condiciones iniciales en la solución. Una vez que los iones Fe(III) son generados, algunas fracciones precipitarán como lepidocrocita⁽¹¹⁹⁾.

En adición a los radicales libres, el peróxido de hidrógeno es el que reacciona con el hierro y aleaciones ferrosas, está provoca películas de corrosión con morfologías muy accidentados⁽¹²¹⁻¹²³⁾. Una vez que tales películas se forman, la velocidad de descomposición de H₂O₂ se vuelve lenta⁽¹²⁴⁾. Mayne y Burkill⁽¹²³⁾ sugieren la interacción con componentes de peróxidos. El Peróxido de hidrógeno es común en la precipitación tanto en el día y como en la noche⁽¹²⁵⁾, lo mismo es activo fotoquímicamente los meses de verano. Esta también presente en la fase gaseosa, como son OH[•] y HO₂[•]⁽¹²⁶⁾, y es un producto intermediario en la reducción de O₂ en solución⁽¹¹⁷⁾. Cuantitativamente, la caída de O₂^{•-} y OH[•] atmosférico en los modelos parece ser los más importantes oxidantes de Fe(II) en las lluvias ácidas durante el día por los mecanismos de la ecuación (5.1) y (5.3). En la noche, la

escasez de fotones solares inhibe la producción de las especies de radicales, y la reacción directa (ecuación 5.4) de H_2O_2 con Fe(II) es más importante.

Sulfitos y sulfatos. Después de óxidos y oxihidróxidos, los sulfatos son los constituyentes que más frecuentemente se reportan en las capas de herrumbre producidas por la exposición atmosférica, aunque su abundancia relativa es mucho más baja. Sulfato de Hierro(II) tetrahidratado (rozenita) es el más abundante; heptahidratado (melanterita) y un anhidro han sido identificados. Las concentraciones de sulfatos son más abundantes en las muestras expuestas durante los meses de invierno⁽¹²⁷⁾.

La corrosión de hierro y sus aleaciones es acelerada por la presencia de dióxido de azufre (SO_2) y sus progenitos, particularmente H_2SO_4 ⁽¹²⁸⁾. Evans y Taylor⁽¹²⁹⁾ afirman que es insignificante la cantidad de herrumbre al no estar presente el dióxido de azufre. Una primera explicación del involucramiento del azufre atmosférico fue proporcionado por Schikorr⁽¹³⁰⁾, quién propone tres procesos: (i) adsorción de SO_2 dentro de la herrumbre húmeda; (ii) formación de FeSO_4 por la oxidación de Fe involucrando SO_2 y O_2 , los pasos químicos de la reacción química no fueron especificados; (iii) oxidación de FeSO_4 a herrumbre, dejando libre SO_4^{2-} , la cual acidifica, entonces se corroe más el hierro, dando de nuevo FeSO_4 , por lo tanto más SO_4^{2-} , y se repite todo. El ciclo continua hasta que el SO_4^{2-} es convertido como hidroxisulfato férrico insoluble.

Nada parecido a los oxihidróxidos, los componentes sulfatados tienen fierro en el estado de Fe(II) . La química del azufre es frecuentemente una consecuencia de la absorción de gases SO_2 dentro de la capa de electrólito de la superficie⁽⁹²⁾ seguida por la hidrólisis a HSO_3^- y H^+ (por eso incrementa la acidez del electrólito) Oxidación de HSO_3^- a HSO_4^- es rápido y puede llevarse a cabo por muchos caminos⁽¹¹⁸⁾.

Las soluciones acuosas son acidificadas por la ionización de la disolución de SO_2 ; de aquí que las soluciones altamente acidificadas promueven la disolución de FeOOH (figura 5.2). Sin embargo, si HSO_3^- y Fe(III) están presentes, S(IV) es oxidado a S(VI) mientras que el Fe(III) es reducido a Fe(II) , (los detalles químicos no han sido determinados)⁽¹³¹⁾.

Iones de Fe(II) y Fe(III) en soluciones acuosas son coordinadas con varias moléculas de aguas, y pueden también formar complejos con algunos aniones presentes. Weschier y colaboradores⁽¹³²⁾ comentan la formación de abundantes compuestos complejos debido a las exposiciones atmosféricas (ver tabla 5.2). La más probable forma de Fe(II) es el complejo hexa-acuoso. Mono y dihidroxi complejos y los sulfitos son los predominantes, mientras los complejos con sulfato son relativamente abundante en pequeños niveles de pH. Las velocidades de formación de complejos son rápidas^(133,134), y los complejos mixtos tales como Fe(OH)SO_4 son formados si concentraciones de sulfatos son relativamente altas⁽¹³⁴⁾.

Tabla 5.2. Solubilidades en agua fría de distintos compuestos de hierro que suelen estar presentes entre los productos de corrosión atmosférica del acero al carbono.^{159,160}

Sustancia	Fórmula	Solubilidad en agua fría ¹⁵⁹ , g/100 cm ³	Observaciones
Óxidos	FeO	i	Inestable
	Fe_3O_4	i	
	$\gamma - \text{Fe}_2\text{O}_3$	i	
	$\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$		
	$\alpha - \text{FeOOH}$	i	
	$\gamma - \text{FeOOH}$	i	
	$\delta - \text{FeOOH}$	i	
Hidróxidos	Fe(OH)_2	0.00015	Inestable en presencia de

			oxígeno
	$Fe(OH)_3$	160	
Cloruros	$FeCl_2$	64.4	
	$FeCl_2 \cdot 4H_2O$	160.1	
	$FeCl_3$	74.4	
	$FeCl_3 \cdot 5/2H_2O$	v s	
	$FeCl_3 \cdot 6H_2O$	91.9	
Sulfatos	$FeSO_4 \cdot H_2O$	sl s	
	$FeSO_4 \cdot 5H_2O$	sl s	
	$FeSO_4 \cdot 7H_2O$	15.65	
	$Fe_2(SO_4)_3$	sl s	
	$Fe_2(SO_4)_3 \cdot 9H_2O$	440	
Sulfuros	FeS_2	0.00049	
	FeS	0.00062	
	Fe_2S_3	sl d	
	$FeCO_3 \cdot H_2O$	sl s	
Carbonatos	$FeCO_3$	0.0067	Inestable en presencia de oxígeno

l= soluble s = soluble v s = muy soluble sl s = ligeramente soluble sl d= se descompone ligeramente

Si Na^+ o K^+ están presentes en la solución, tal es el caso para hierro o acero expuesto a la atmósfera, $NaFe_3(OH)_6(SO_4)_2$ o $KFe_3(OH)_6(SO_4)_2$ (jarosita) precipitará^(135,136).

La química del azufre puede también explicar la estabilidad de los hidróxidos que se forman. Correlación de los constituyentes de las capas de corrosión en muestras expuestas en un campo de ambientes sugiere que las especies sulfurosas en la superficie del electrolito pueden promover la conversión de γ -FeOOH a α -FeOOH ⁽¹³⁷⁾. Esta Transformación puede ser relacionada con la acidez de la superficie de la capa, pero aún no se ha propuesto algún mecanismo.

La corrosión es usualmente localizada^(138,139), la influencia de las especies sulfurosas que se suponen que se encuentran probablemente distribuidas de forma heterogénea . Un dibujo tradicional de esta corrosión heterogénea son los "nidos de sulfatos"(figura 5.3) conteniendo altas concentraciones de productos de corrosión y electrolito. Estos productos pueden estar sin embargo retenidos temporalmente por una membrana semi-permeable de oxihidróxidos precipitados o coloidales. La gran fuerza iónica de la solución induce la difusión de agua dentro de los nidos e hinchar la membrana. Eventualmente el estallido de la membrana, extendiendo su contenido a las áreas adjuntas para promover la corrosión. Los resultados de pruebas de laboratorio parecen ser consistentes con sus escenarios⁽¹⁴⁰⁾, y los sulfuros aparecen en campos no uniformes de muestras modelos⁽⁹⁰⁾ y áreas circunvecinas donde la corrosión ocurre⁽¹³⁸⁾. El escenario es solamente descrito y no hay un mecanismo completo que lo explique, porque: (i) El mecanismo no puede explicar lo encontrado por diversos autores^(80,130,141) en los aceros expuestos inicialmente durante el invierno tiende a corroerse más rápidamente que los aceros expuestos en verano, (ii) No existe evidencias analíticas para comprobar las membranas de "hidróxido". No existe una mejor explicación para el entendimiento que la corrosión es espacialmente heterogénea, que la tendencia de los sulfuros a concentrarse en sitios específicos, y que los detalles de la interacción química entre la herrumbre y los cambios de la morfología física de la capa de herrumbre hasta el momento todavía no han sido especificados.

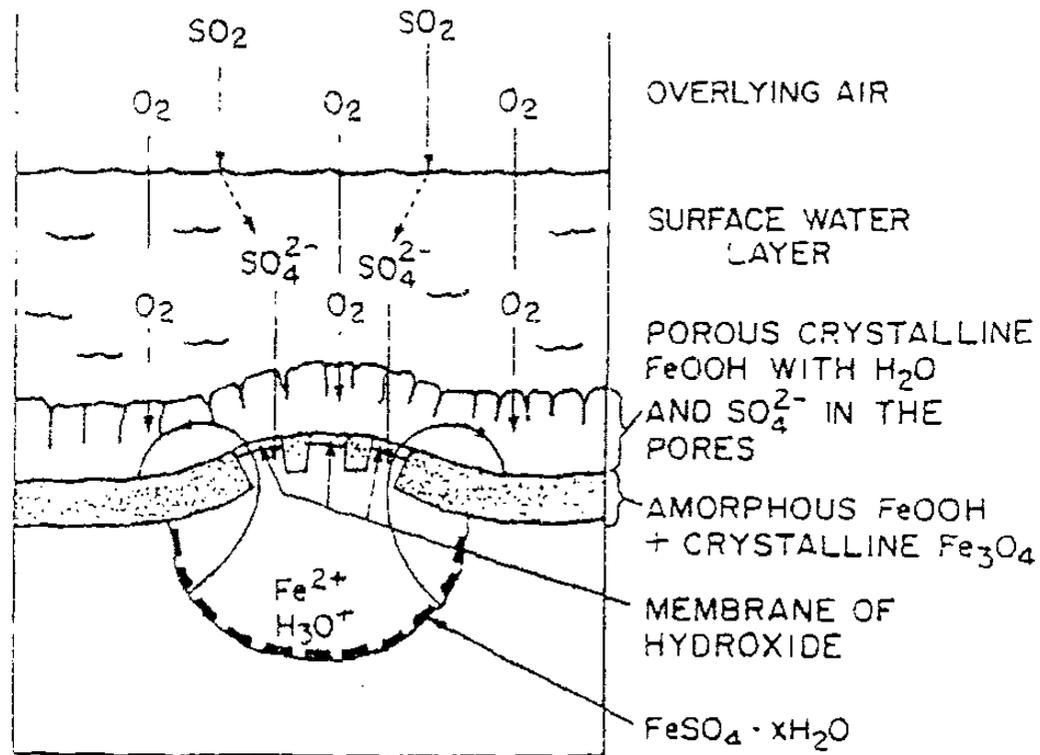


Figura 5.3 Un diagrama esquemático para los "nidos de sulfatos y las celdas de corrosión" a través del proceso de corrosión del hierro y acero⁸¹.

La química del azufre provee una posible explicación para la dependencia estacional y la corrosión del acero al aire libre en las atmósferas que contienen concentraciones de SO_2 que son un factor de cerca tres veces más en invierno que en verano⁽¹⁴²⁾. Esta diferencia de concentración a pesar que las velocidades de cambio debido a las estaciones, a los cambios de temperatura y en combinación con las variaciones en la concentración de H_2O_2 ⁽¹⁴³⁾



El efecto estacional ha sido explicado como sigue⁽¹⁴⁴⁾; si la absorción de H_2O_2 y SO_2 dentro de la superficie de la capa sus concentraciones son tales que $[\text{H}_2\text{O}_2] > [\text{HSO}_3^-]$, H_2O_2 no será completamente consumido por HSO_3^- y algunos estarán disponibles para pasivar la superficie del metal. Esta condición es generalmente establecida durante el verano⁽¹⁴⁵⁾. Si $[\text{H}_2\text{O}_2] < [\text{HSO}_3^-]$ como es

usualmente en invierno, H_2O_2 se reactivará principalmente con bisulfito y no estará disponible para formar capas protectoras. La inversión de la desigualdad probablemente es mejor entendida ahora que en el pasado, cuando los niveles de sulfuros en la atmósfera donde era muchos más altos a principios de este siglo, en Europa^(146,147) y en los Estados Unidos⁽¹⁴⁸⁾. En suma, los bajos niveles de emisión NO_x en el pasado⁽¹⁴⁹⁾ pudo haber producido menos H_2O_2 ⁽¹⁴⁸⁾ que en la actualidad. La explicación es consistente con las conclusiones cualitativas de Walton y colaboradores⁽¹⁵¹⁾ que los mecanismos de corrosión depende sobre la oxidación catalítica de sulfito a sulfato.

Cloruros. Los cloruros aceleran la herrumbre⁽¹⁵²⁾, aunque la influencia de sulfuros ha recibido más atenciones analíticas. La dependencia de la velocidad de corrosión con la distancia al mar establece que los iones cloruros es el factor más importantes bajo estas circunstancias⁽¹⁵³⁾.

CAPÍTULO VI METODOLOGÍA

La Metodología utilizada en esta investigación sigue las directrices generales establecidas por las normas ISO 9223⁽⁵⁹⁾, 9224⁽⁶⁵⁾, 9225⁽⁶⁶⁾, 9226⁽⁶⁷⁾, 8565⁽¹⁵⁷⁾ y de las normas ASTM G1⁽¹⁵⁴⁾, G50⁽¹⁵⁵⁾, G92⁽¹⁵⁶⁾. A continuación se presenta los distintos aspectos que se consideran en cuanto a la definición de la metodología de un proyecto de corrosión atmosférica en general.

ASPECTOS	
GENERALES	PARTICULARES
Materiales a usar	Caracterización de cada material
Lugar de exposición	Estaciones existentes. Estaciones nuevas
Programa de ejecución	Tiempos de exposición Tiempos de ensayo (con o sin reposición)
Probetas a ensayar	Tipo, dimensiones y codificación. Número de probetas. En campo. En laboratorio
Tipo de diseño	Factorial. Secuencial
Instrumentos a usar	La caracterización meteorológica Las medidas de contaminantes Las medidas de velocidades de

	<p>corrosión</p> <p>Las evaluaciones de composición de los productos de corrosión</p>
Tipo de análisis global de resultados	Con normas estandarizadas. Según criterios particulares

CARACTERIZACION DEL MATERIAL

1.- **MATERIAL A USAR:** La norma ASTM G92⁽¹⁵⁶⁾ recomienda utilizar los siguientes metales para realizar estudios de corrosión atmosférica que se emplean para la caracterización de atmósferas:

Zinc (98.5%), cobre (99.5%), aluminio (99.5%) con un mínimo de impurezas. Acero de bajo contenido en carbono (sin alear) y deberá aproximarse lo más posible a la siguiente concentración:

C	Si	S	P	Cr	Ni	Mo
0.056%	0.060%	0.012%	0.013%	0.02%	0.04%	<0.01%

Cu	Nb	Ti	Va	Al	Sn	N
0.03%	<0.01%	<0.01%	<0.01%	0.02%	0.005%	<0.004%

Se utilizó en nuestra investigación el acero al bajo carbono, sin alear tipo AISI/SAE 1006.

PROBETAS DE ENSAYO: En los ensayos de corrosión atmosférica, una cuestión fundamental es el diseño de la probeta. La norma ASTM G50⁽¹⁵⁰⁾ recomienda en

caso de probetas planas un tamaño de 10 X 15 cm y un espesor mínimo de 0.75 mm para que las muestras sean lo suficientemente rígidas. En recientes estudios^(172,41), se ha utilizado probetas de cobre, acero y zinc de menor tamaño y han comprobado lo siguiente:

- Se obtiene la misma categoría de corrosividad de acuerdo con la clasificación ISO 9224⁽⁶⁵⁾.
- Si se cuenta con diferentes tipos de atmósfera, se puede caracterizar la agresividad atmosférica, exponiendo este tipo de probetas. Comparativamente definir el grado de agresividad entre una y otra atmósfera.
- El espacio que ocupan durante su exposición es mínimo.
- Se puede fijar en cualquier lugar, siempre y cuando se cumpla con las condiciones requeridas, como es el ángulo de exposición, mirar al norte o al sur, de acuerdo al hemisferio donde se encuentra el lugar de estudio, hemisferio sur o al hemisferio norte respectivamente.
- Es una práctica de bajo costo, ya que se reduce la superficie del material y el tamaño del pupitre. Además de la cantidad de reactivos para la limpieza de los productos de corrosión.
- Lo único que exige es tener cuidado y una gran precisión de la balanza, si es posible de una sensibilidad de 10 μg a 0.1 mg.
- Finalmente, hacer los cálculos de la velocidad de corrosión con los cuales se podrá estimar el tiempo de vida del material expuesto.

Con base a lo anterior se tomó la decisión de utilizar probetas de tamaño de 20 X 40 mm y un espesor de 4 mm, como se muestra en la figura 6.1.

PREPARACIÓN PREVIA DE LAS PROBETAS DE ENSAYO: Las probetas se ensayaron con las condiciones de superficie que señala la norma ISO 8565.⁽¹⁵⁷⁾

Las placas de acero 1006 debido a su proceso de manufactura, transporte, almacenamiento, etc.), presentaron productos de grasas, aceites y suciedades diversas. Por tanto, se dio una limpieza a las probetas previas a su exposición a la atmósfera, se utilizó los métodos de preparación en función del material a estudiar en este caso acero 1006⁽¹⁵⁷⁾.

- Se pulió con un papel de lija de carburo de silicio del número 220 para eliminar posibles rebabas en las caras y en los bordes de la muestra, ya que pueden ser sitios activos por donde inicie la corrosión.
- Se hizo una limpieza completa con alcohol y acetona, seguido de un secado en aire caliente y se almacenó en un desecador durante un día.

La muestra limpia y seca se pesó en una balanza de marca Scientech con un grado de precisión de 0.0001 g y el máximo peso que acepta es de 120 g. Las dimensiones de las probetas se tomaron hasta la tercera cifra significativa. Dichos datos se presentan en la tabla 6.1-6.3.

Tabla 6.1. Medidas de las probetas expuestas en la estación de San Nicolás de las Garza, N. L. en Ciudad Universitaria, al norte de la Ciudad.

Acero	A (mm)	B (mm)	C (mm)	PESO (g)
1	4.34	20	38.41	25.8066
2	4.37	20	38.4	25.8601
3	4.35	20	38.79	26.2449
4	4.34	20	38.51	25.8653
5	4.32	19.96	38.31	25.7087
6	4.34	20	38.31	25.8228
7	4.33	20	38.32	25.7404
8	4.33	20	38.26	25.7502
9	4.34	20	38.21	25.9204
10	4.35	20	38.58	26.0600
11	4.33	20	38.37	25.7928
12	4.34	20	38.76	26.1447

Tabla 6.2. Medidas de las probetas expuestas en la estación de Monterrey, Nuevo León, al poniente de la Ciudad.

ACERO	A (mm)	B (mm)	C (mm)	PESO (g)
1	4.34	20	38.91	26.1409
2	4.30	20	38.45	25.6681
3	4.35	19.93	38.32	25.8261
4	4.34	19.97	38.79	26.0586
5	4.34	20.05	38.68	26.0594
6	4.31	20	38.79	25.9657
7	4.32	20	38.34	25.7878
8	4.33	19.98	38.59	26.0199
9	4.30	20	38.59	25.8858
10	4.32	20	38.71	25.9978
11	4.28	20	38.27	25.3270
12	4.33	20.01	38.68	26.0263

Tabla 6.3. Medidas de las probetas expuestas en la estación de Huapinol, Parrilla en Villahermosa, Tabasco, norte de la Ciudad.

ACERO	A	B	C	PESO
1	4.32	20	38.69	25.9654
2	4.35	20	38.81	26.2512
3	4.33	20	38.28	25.8253
4	4.28	20	38.23	25.2271
5	4.32	20	38.28	25.8235
6	4.34	20	38.25	26.0514
7	4.34	20	38.39	25.7825
8	4.34	19.97	38.82	26.1245
9	4.33	19.96	38.61	26.0019
10	4.33	20.01	38.71	26.0815
11	4.30	20	38.62	25.8946
12	4.34	20	38.81	26.2233

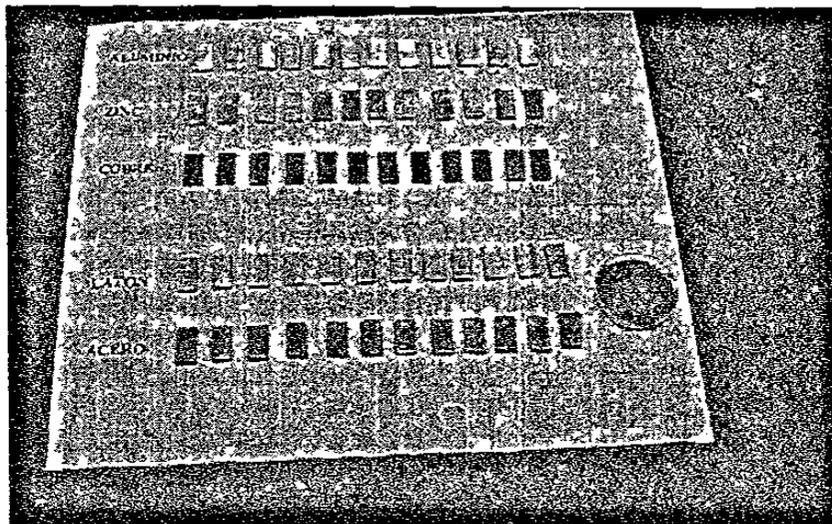


Figura 6.1. Probetas de los materiales utilizados en el estudio (acero 1006 sin alear, zinc, cobre, aluminio 7075, latón) antes de iniciar su exposición a la atmósfera junto con el plato de sulfato utilizado para la medición de SO_2 .

ESTACIÓN DE ENSAYO:

Para el montaje y localización de las estaciones de ensayo se siguió la metodología propuesta en el ISO 8565⁽¹⁵⁷⁾ teniendo en cuenta los siguientes aspectos:

- A) Exposición al aire libre, sin apantallamiento de edificios próximos, otras estructuras.
- B) Ubicación de las estaciones de ensayo próximas a estaciones meteorológicas del Instituto de Meteorología del Estado o Municipio de preferencia.
- C) Los pupitres de exposición deben asegurar una durabilidad durante toda la investigación.
- D) La altura sobre el suelo de las probetas no deberá ser inferior a 0.75 m, para evitar que la vegetación existente sobre el terreno o que las salpicaduras motivadas por precipitaciones atmosféricas intensas afecten a las probetas expuestas.
- E) Se evitará el contacto eléctrico entre probetas mediante aisladores de plástico, para no producir un par galvánico.

Para cumplir con la norma ASTM G50⁽¹⁵⁵⁾, las probetas de ensayo, deben formar un ángulo de 45° con la horizontal. La dirección de exposición de las probetas de ensayo están situadas mirando hacia el Sur ya que estamos en el hemisferio norte, de este modo, se obtiene la máxima exposición al sol.

Tomando en cuenta todo lo anterior, se escogieron los siguientes sitios para nuestro estudio, en Tabasco se ubicó en el poblado Huapinol, Parrilla el cual se localiza a 1500 metros de la estación meteorológica de Villahermosa, se colocó en el techo de una casa particular. En Nuevo León se ubicaron en dos lugares uno en la Universidad Autónoma de Nuevo León aproximadamente a 1200 metros de la estación meteorológica del Municipio de San Nicolás de los Garza, se colocó en

uno de los edificios de la Facultad de Ingeniería Mecánica y Eléctrica, el otro sitio está en Monterrey, Nuevo León, arriba de una casa habitacional. Los pupitres se construyeron de aluminio para asegurar su permanencia en el transcurso del estudio (figuras 6.1 y 6.2), se evitó el contacto del pupitre con las placas de estudio a través de un plástico comercial para no provocar pares galvánicos.

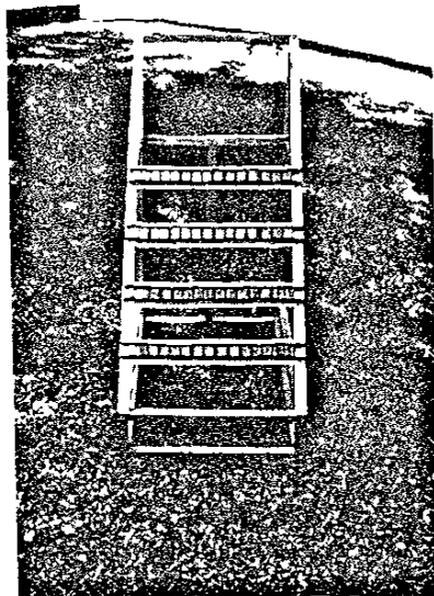


Figura 6.2. Pupitre de aluminio antes de ser llevado al lugar de estudio, en él se muestran ya las probetas de los metales de estudio.

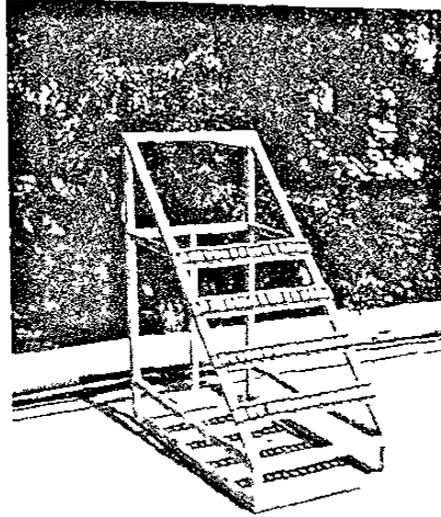


Figura 6.3. El pupitre está orientado hacia el sur debido a que estamos en el hemisferio norte y se obtiene la máxima exposición al sol.

5.- CARACTERIZACION MEDIOAMBIENTAL DE LAS ATMÓSFERAS:

Para la caracterización ambiental de las atmósferas correspondientes a las estaciones de ensayo se recurre a datos meteorológicos y de contaminación atmosférica tanto históricos como los que se producirán durante el estudio. Los datos meteorológicos se refieren a la temperatura, humedad relativa (HR) del aire, precipitación, insolación, velocidad de los vientos, etc. Dichos datos son proporcionados por estaciones ya existentes (Comisión Nacional del Agua en cada Estado) cerca de nuestra estación de ensayo (figura 6.4 y 6.5). A partir de los datos climatológicos, se cuenta el número de horas durante el estudio en que la $HR \geq 80\%$ y simultáneamente la $T > 0^{\circ}\text{C}$, esto para calcular el Tiempo de Humectación o fracción de año como lo indica ISO 9223⁽⁵⁹⁾.

Los datos de los contaminantes se refieren a la contaminación atmosférica por dióxido de azufre (SO_2) y cloruros (Cl^-). La determinación de éstos se realiza

de acuerdo con la norma ISO 9225⁽⁶⁶⁾. Dicha información es proporcionada por estaciones de monitoreo ambiental (SIMA, Sistema Integral de Monitoreo Ambiental) en el caso de las dos estaciones de Nuevo León o grupos de investigación en el caso de la estación localizada en Tabasco con los cuales se trabajo en conjunto. En el anexo A detallamos las técnicas de medición de sulfatos y de cloruros. En la tabla 6.4, se exponen para cada estación de ensayo los elementos de que consta para el registro y toma de datos meteorológicos y de contaminación, teniendo en cuenta los alrededores de la estación.

Tabla 6.4 Componentes básicos de las estaciones de ensayo.

ESTACION DE ENSAYO	ESTACION METEOROLÓGICA	DISPOSITIVO DE CAPTACIÓN DIÓXIDO DE AZUFRE	DISPOSITIVO DE CAPTACIÓN CLORUROS
Monterrey, Nuevo León	SISTEMA METEOROLÓGICO	NO	NO
SAN NICOLAS DE LOS GARZA, N.L.	SISTEMA METEOROLÓGICO	NO	NO
HUAPINOL, PARRILLA, TABASCO	SISTEMA METEOROLÓGICO	SI	SI

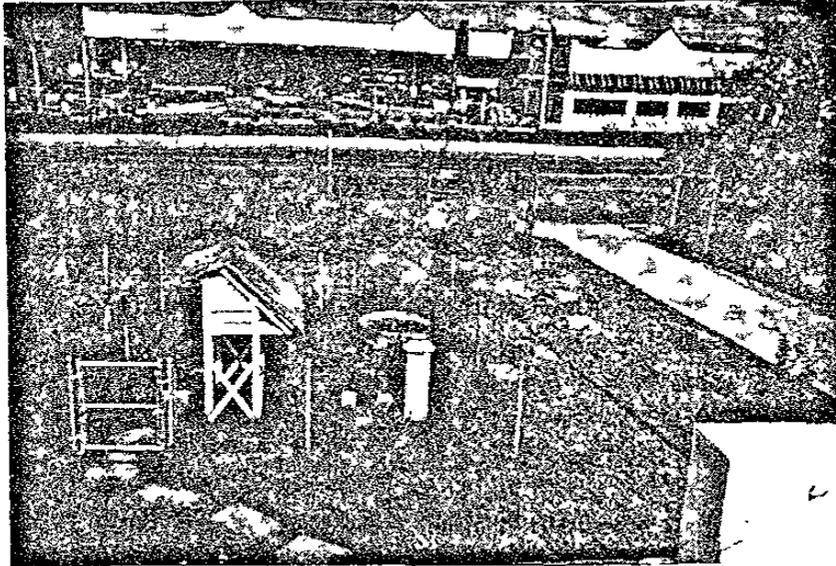


Figura 6.4 Estación meteorológica (Comisión Nacional del Agua) localizada en San Nicolás de los Garza Nuevo León.

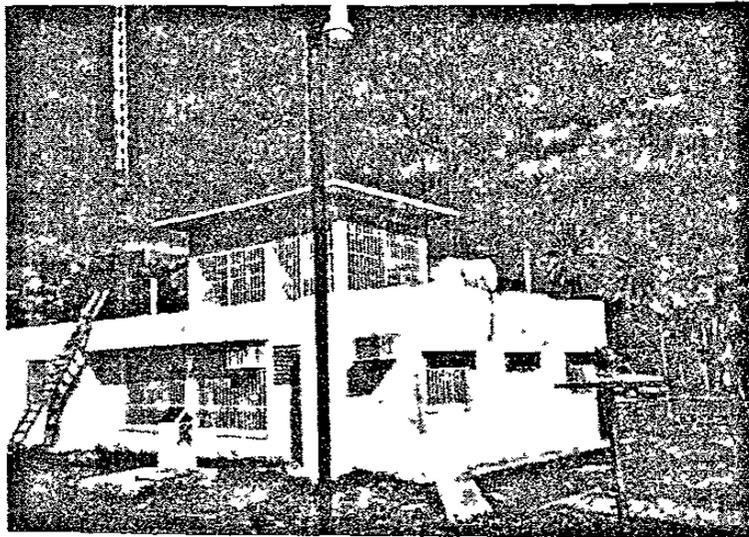


Figura 6.5. Estación meteorológica (Comisión Nacional del Agua) localizada en Villahermosa, Tabasco.

Con estos datos atmosféricos nos permite clasificar que categoría de corrosividad atmosférica presenta el sitio estudiado, según el ISO 9225⁽⁶⁶⁾. Tablas 4.1-4.7.

SECUENCIA DE EXPOSICIÓN DE LAS PROBETAS: La secuencia de los períodos de exposición se llevó a cabo de la siguiente manera :

Nuevo León: En la estación de San Nicolás de los Garza, se inició el jueves 1 de Junio del año 1999 para bajar las probetas de acero en la fecha 1 de Diciembre del mismo año. En la estación localizada en Monterrey, Nuevo León se inició el Viernes 2 de Junio del año 1999 para bajar las probetas de acero la fecha 2 de Diciembre del mismo año.

Tabasco: En la estación localizada en Huapinol, Parrilla de Villahermosa, Tabasco se inició el día primero de Octubre del año 2000 para realizar los siguientes periodos de estudio al mes (primero de Noviembre 2000), los dos meses (primero de Diciembre de 2000), tres meses (primero de Febrero de 2001), seis meses (primero de Abril de 2001), siete meses (primero de mayo) y doce meses(primero de Noviembre de 2001).

La determinación de pérdida de masa se realizó por la técnica de ciclos repetitivos de limpieza hasta obtener una pérdida de masa constante⁽¹⁴⁹⁾. En las estaciones de Nuevo León en cada bajada de material se hizo por triplicado y en Tabasco por duplicado y el último mes fue triplicado para el estudio de pérdida de masa. En las dos estaciones localizadas en Nuevo León se bajó una cuarta probeta para estudios de identificación (DRX), una quinta probeta para el análisis de la morfología del producto de corrosión (SEM) y una sexta probeta para su análisis en el microscopio óptico (tipo de ataque).

7.- MEDICIÓN DE LA VELOCIDAD DE CORROSIÓN ATMOSFÉRICA: A la hora de valorar la magnitud de la corrosión, conviene tener en cuenta el tipo de ataque presente sobre el metal en cuestión. En general, en el acero 1006 el ataque afecta a toda la superficie metálica; en estos casos, el dato de corrosión se obtiene a partir de la pérdida de masa experimentada por el metal después de haber eliminado los productos de corrosión.

Limpieza de los productos de corrosión. Frecuentemente, es necesario separar los productos de corrosión de las muestra después de su exposición a la atmósfera para así evaluar, mediante distintas técnicas el comportamiento de un determinado material frente a la acción atmosférica.

Para la eliminación de los productos de corrosión del acero existen diversos procedimientos, en nuestro caso utilizaremos el método químico como lo indica el ASTM G1⁽¹⁴⁹⁾.

8.- CALCULO DE LA PERDIDA DE MASA⁽¹⁴⁹⁾: La técnica de pérdida de masa es la mas ampliamente utilizada en los estudios de corrosión atmosférica, dado que es relativamente simple y precisa.

Esta técnica de inmersiones sucesivas, aunque lenta, además de garantizar la eliminación total de los productos de corrosión permite diferenciar la pérdida de masa del metal debida a la corrosión atmosférica del ataque por la solución específica empleada.

La técnica de inmersiones sucesivas consiste en repetir el procedimiento de limpieza un número de veces. Se registra el peso después de cada limpieza y se grafica le pérdida de masa contra el número de veces de limpieza. El punto de intersección de las dos líneas es la pérdida de masa causada sólo por el desplazamiento del producto de corrosión.

Una vez determinada la pérdida de masa, la velocidad de corrosión, V_{corr} , se obtiene mediante la ecuación:

$$V_{corr} = \frac{m_i - m_f}{\rho * A * t} \quad (6.1)$$

Sin embargo se puede considerar la ecuación con las siguientes unidades:

SECUENCIA DE EXPOSICIÓN DE LAS PROBETAS: La secuencia de los períodos de exposición se llevó a cabo de la siguiente manera :

Nuevo León: En la estación de San Nicolás de los Garza, se inició el jueves 1 de Junio del año 1999 para bajar las probetas de acero en la fecha 1 de Diciembre del mismo año. En la estación localizada en Monterrey, Nuevo León se inició el Viernes 2 de Junio del año 1999 para bajar las probetas de acero la fecha 2 de Diciembre del mismo año.

Tabasco: En la estación localizada en Huapinol, Parrilla de Villahermosa, Tabasco se inició el día primero de Octubre del año 2000 para realizar los siguientes periodos de estudio al mes (primero de Noviembre 2000), los dos meses (primero de Diciembre de 2000), tres meses (primero de Febrero de 2001), seis meses (primero de Abril de 2001), siete meses (primero de mayo) y doce meses(primero de Noviembre de 2001).

La determinación de pérdida de masa se realizó por la técnica de ciclos repetitivos de limpieza hasta obtener una pérdida de masa constante⁽¹⁴⁹⁾. En las estaciones de Nuevo León en cada bajada de material se hizo por triplicado y en Tabasco por duplicado y el último mes fue triplicado para el estudio de pérdida de masa. En las dos estaciones localizadas en Nuevo León se bajó una cuarta probeta para estudios de identificación (DRX), una quinta probeta para el análisis de la morfología del producto de corrosión (SEM) y una sexta probeta para su análisis en el microscopio óptico (tipo de ataque).

7.- MEDICIÓN DE LA VELOCIDAD DE CORROSIÓN ATMOSFÉRICA: A la hora de valorar la magnitud de la corrosión, conviene tener en cuenta el tipo de ataque presente sobre el metal en cuestión. En general, en el acero 1006 el ataque afecta a toda la superficie metálica; en estos casos, el dato de corrosión se obtiene a partir de la pérdida de masa experimentada por el metal después de haber eliminado los productos de corrosión.

Limpieza de los productos de corrosión. Frecuentemente, es necesario separar los productos de corrosión de las muestra después de su exposición a la atmósfera para así evaluar, mediante distintas técnicas el comportamiento de un determinado material frente a la acción atmosférica.

Para la eliminación de los productos de corrosión del acero existen diversos procedimientos, en nuestro caso utilizaremos el método químico como lo indica el ASTM G1⁽¹⁴⁹⁾.

8.- CALCULO DE LA PERDIDA DE MASA⁽¹⁴⁹⁾: La técnica de pérdida de masa es la mas ampliamente utilizada en los estudios de corrosión atmosférica, dado que es relativamente simple y precisa.

Esta técnica de inmersiones sucesivas, aunque lenta, además de garantizar la eliminación total de los productos de corrosión permite diferenciar la pérdida de masa del metal debida a la corrosión atmosférica del ataque por la solución específica empleada.

La técnica de inmersiones sucesivas consiste en repetir el procedimiento de limpieza un número de veces. Se registra el peso después de cada limpieza y se grafica le pérdida de masa contra el número de veces de limpieza. El punto de intersección de las dos líneas es la pérdida de masa causada sólo por el desplazamiento del producto de corrosión.

Una vez determinada la pérdida de masa, la velocidad de corrosión, V_{corr} , se obtiene mediante la ecuación:

$$V_{corr} = \frac{m_i - m_f}{\rho * A * t} \quad (6.1)$$

Sin embargo se puede considerar la ecuación con las siguientes unidades:

$$V_{corr} = \frac{k * m}{\rho * A * t} \quad (6.2)$$

Donde k es una constante; t es el tiempo de exposición, en hr; A es el área, en cm²; m es la pérdida de masa, en g; y ρ es la densidad, en g/cm³.

$$\rho = 7.85 \frac{g}{cm^3} \text{ acero}$$

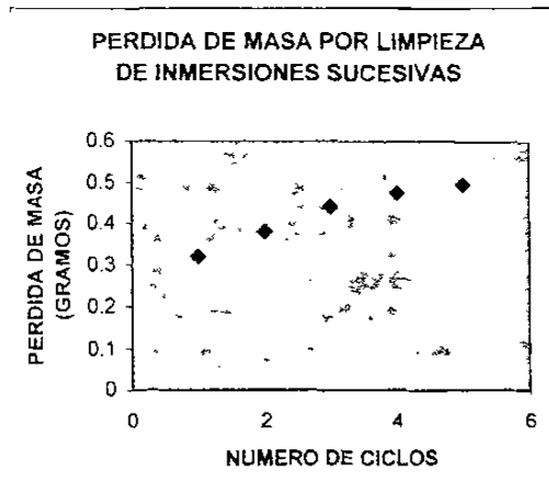
Para expresar la velocidad de corrosión, se utilizan diferentes unidades. Utilizando en la ecuación para t, A, m y ρ las unidades indicadas, la velocidad de corrosión puede expresarse en una variedad de formas en función de distintos valores de k (Tabla 6.5).

Tabla 6.5. Factores de conversión para el cálculo de velocidades de corrosión de acuerdo a la ecuación(6.2).

Unidades de la velocidad de corrosión	Constante (k) en la ecuación
Milímetros por año ($\frac{mm}{año}$)	8.66×10^4
Micrómetros por año ($\frac{\mu m}{año}$)	8.76×10^7
Gramos por metro cuadrado por año ($\frac{g}{m^2 * año}$)	$8.76 \times 10^7 \times \rho$
Miligramos por decímetro cuadrado por año ($\frac{mg}{dm^2 * año}$)	$8.76 \times 10^8 \times \rho$

Ilustraremos la técnica con las probetas utilizadas en la estación de San Nicolás de los Garza, Nuevo León.

Para determinar la pérdida de masa se siguió el procedimiento del ASTM G1. Se graficó la pérdida de masa contra el número de limpiezas como se muestra en la siguiente gráfica 6.1:



Gráfica 6.1 Pérdida de masa por limpieza de inmersiones sucesivas

Se encontró la intersección de las rectas y se leyó en la gráfica la pérdida de masa. Dicho valor se introdujo en la ecuación 6.2 :

$$V_{corr} = \frac{k * m}{\rho * A * t}$$

donde:

$m = 0.3264$ gramos

$k = 8.76 \times 10^7$

$\rho = 7.85 \frac{g}{cm^3}$

$A = 8 \text{ cm}^2$

$t = 4380$ horas

$$V_{corr} = \frac{(8.76 \times 10^7 \frac{\mu m * horas}{cm * año}) * (0.3264 g)}{(7.85 \frac{g}{cm^3})(8 \text{ cm}^2)(4380 \text{ horas})}$$

$$V_{corr} = 103.94 \frac{\mu m}{año}$$

ANÁLISIS DE PRODUCTOS DE CORROSIÓN

El estudio de una reacción química precisa de la descripción de los reactivos y de los productos de reacción. En el caso de la reacción de corrosión atmosférica, se suelen conocer los reactivos: metal, aire, contaminantes, humedad, sin embargo, los productos de corrosión, tanto los finales como los intermedios, son muchas veces difíciles de identificar. La dificultad es aún mayor a la hora de determinar sus concentraciones relativas. Conviene comentar que el análisis de los productos de corrosión atmosférica no se diferencian sustancialmente de cualquier otro tipo de análisis cuyo objetivo sea la determinación de los compuestos y fases presentes en un material inorgánico. En nuestro estudio utilizamos la difracción de rayos X como una técnica de identificación de productos de corrosión.

Difracción de rayos X. La difracción de rayos X de polvo cristalino es un método tradicional muy eficaz para identificar fases cristalinas. Las principales ventajas de este método estriban en su sencillez, rapidez, escaso costo y seguridad en la identificación de compuestos. En cuanto a los inconvenientes conviene tener en mente los siguientes:

1. Se necesita "demasiada" muestra, del orden de mg (es habitual separar el metal los productos de corrosión), no siendo, por lo general, posible estudiar películas delgadas.
2. El análisis cuantitativo es complicado y tedioso, siendo imprescindible el uso de patrones que den cuenta de efectos de matriz, tamaño de partícula, orientaciones preferenciales, etc.
3. Los productos amorfos no dan picos definidos, sino bandas difíciles de asignar, y los cuasimorfos o mal cristalizados dan difracción gramas "intermedios" entre el material amorfo y cristalino. La identificación de especies es prácticamente imposible en el primer caso, y difícil en el segundo.

MORFOLOGÍA DEL PRODUCTO DE CORROSIÓN

En el microscopio electrónico de barrido un fino haz de electrones, emitido por un filamento de wolframio (o hexaboruro de lantano), se acelera mediante un potencial eléctrico que varía entre 1 y 50 kV. Dicho haz se enfoca sobre la muestra mediante un sistema de lentes electromagnéticas. La interacción del haz de electrones con la superficie del sólido origina electrones secundarios, electrones Auger, electrones retrodispersados, rayos X, etc., que pueden ser empleados para obtener información diversa (morfología, composición elemental, etc.) de la muestra examinada. Los rayos X originados son característicos de los elementos presentes en la muestra y proporcionan información sobre la composición elemental.

Las principales ventajas de la microscopía electrónica de barrido son: gran profundidad de campo que confiere apariencia tridimensional a la imagen; resolución alta (entre 10-20 nm); facilidad de preparación de muestras; y posibilidad de procesar la imagen.

El microscopio electrónico de barrido puede resultar una herramienta muy útil en el estudio de fenómenos de corrosión: morfología de los productos de corrosión formados, formación de picaduras, etc.

En nuestro estudio se recubrieron las probetas de estudio con una capa fina de carbono para obtener imágenes con mayor claridad ya que el recubridor hacía buenos conductores a nuestros productos de corrosión, para su posterior análisis mediante MEB. Se utilizó un microscopio LEICA S440 con filamento de tungsteno. Se tomaron imágenes que van desde 100X hasta 20 000 X.

METALOGRAFIA A LOS ESTUDIOS DE CORROSIÓN ATMOSFÉRICA

La corrosión atmosférica general o uniforme se caracteriza por la pérdida homogénea de material en la superficie expuesta, desplazándose la interfase de forma apreciablemente paralela a la superficie original, y dando lugar, cuando aparecen, a capas de óxidos de espesor prácticamente uniforme. A escala microscópica, no hay un ataque preferente sobre una parte determinada del metal; sin embargo, si se examina el proceso con más detenimiento, se puede encontrar que ciertas regiones son más activas que otras, y, además que las regiones anódicas y catódicas se intercambian constantemente, de tal forma que la corrosión se extiende uniformemente sobre toda la superficie del metal.

Las probetas de acero se dividieron entres partes iguales, se montaron en baquelita tanto los cortes transversales como los longitudinales. Se pulieron consecutivamente con las lijas del número 180, 320, 500, 800, 1200 y 2400, para continuar con alúmina para dar un acabado espejo. Para el ataque se utilizó nital, para observar sus fases. Tanto se observaron las probetas con un acabado espejo como ya atacadas en el microscopio electrónico de barrido como en el metalográfico.