

CAPÍTULO VII

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Primero se caracterizó el acero a través de un análisis químico utilizando los analizadores LECO(DAP-LQ-G07-02) y espectrometría de emisión óptica (DAP-LQ-G06-03). Normas utilizadas: ASTM E-30 y su equivalente en Normas NMX B-1. Los resultados son como se muestran en la siguiente tabla 7.1

Tabla 7.1. Muestra la composición química del acero utilizado en el estudio.

%C	%Mn	%P	%S	%Cu	%Ni	%Si	%Cr
0.068	0.332	0.007	0.005	0.008	0.002	0.014	0
%Nb	%Mo	%Al	%Als	%Ti	%V	%B	
0.031	0.0008	0.030	0.022	0.0018	0.0016	0	

Con este análisis químico que caracteriza al material vemos que se trata de un acero tipo AISI/SAE 1006 sin alea, este es del tipo de acero que propone la norma ASTM G92¹⁵⁶.

También se realizó una metalografía para caracterizar la microestructura del acero 1006, donde se visualizan las fases de ferrita y perlita dispersa, como se muestra en la figura 7.1 (400 aumentos).

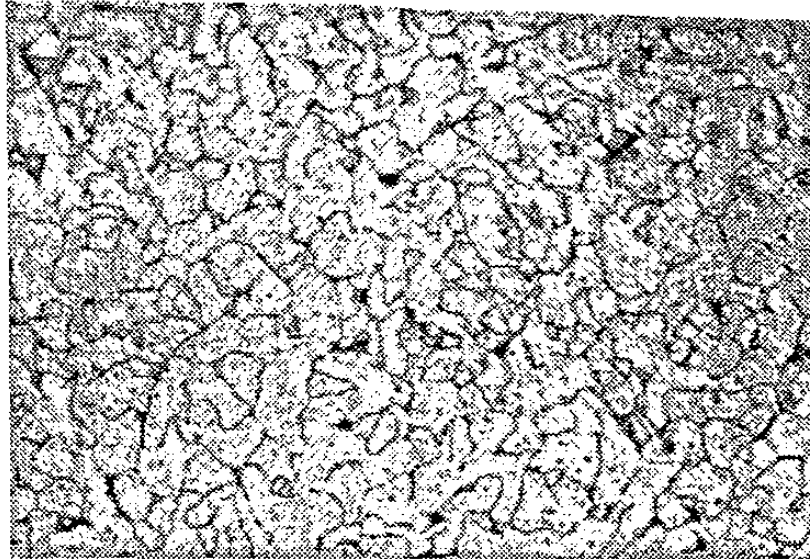


Figura 7.1. Metalografía del acero 1006 atacada con nital donde nos muestra las fases de ferrita con perlita dispersa, aumento 400 X.

Se utilizó el microscopio electrónico de barrido para caracterizar el metal de estudio antes de la exposición al medio ambiente, el objetivo de esto, es buscar imperfecciones en la superficie del material que puedan acelerar la corrosión. La figura 7.2 es a 1000 aumentos y se observa las inclusiones no metálicas del material base. Se realizaron análisis químicos cualitativos puntuales para conocer de que están constituidos dichas inclusiones no metálicas. Según los DRX de la figura 7.3, lo cual se detectó que estaban constituidas de Mg, Fe, Al, Ca, C. Los elementos Fe y C pertenecen al metal base. Estos elementos detectados se deben a que son empleados en la desoxidación del acero. Las inclusiones no metálicas pueden incidir un proceso corrosivo (sitios activos) y en consecuencia en mascar el desarrollo de la corrosión por medio ambiente (atmósfera). Los sitios activos son lugares donde hay más probabilidad que se inicie la corrosión debido a la diferencia de potencial que se tiene con respecto al metal base.

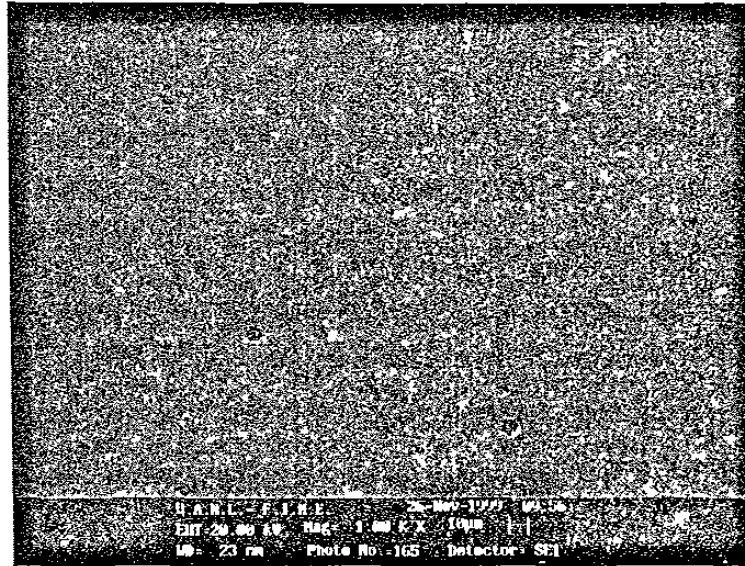


Figura 7.2. Imagen de las inclusiones no metálicas de la probeta utilizada en el estudio a 1000 aumentos tomada a través del Microscopio electrónico de barrido.

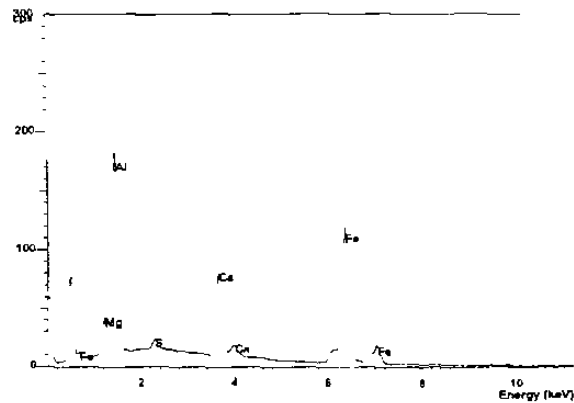


Figura 7.3. Análisis químico cualitativo de las inclusiones no metálicas de la probeta de acero 1006, donde se aprecia elementos que la constituyen como el Aluminio, Calcio y Magnesio.

CARACTERIZACIÓN ATMOSFÉRICA DE LOS LUGARES DE ESTUDIO

Como ya se ha mencionado, una de las maneras de clasificar la atmósfera de un lugar, es midiendo las variables tanto climáticas como de los contaminantes (solamente en la estación de Tabasco se pudo medir los contaminantes tanto de sulfatos como de cloruros con las técnicas recomendadas en ISO 9223 y en Nuevo León fueron dados por medio de las estaciones atmosféricas ya existentes con equipos modernos). En las tablas 7.2 a la 7.6 se presentan los promedios de dichas medidas, en el anexo B se anexa los promedios, medida máxima, medida mínima, varianza, desviación estándar de cada uno de los factores, el análisis estadístico se realizó con el paquete comercial Excel 2000.

Tabla 7.2 Tiempos de humectación en la estación ubicada en Huapinol, Parrilla, Tabasco

MES	TIEMPO DE HUMECTACIÓN (Horas)	TIEMPO DE HUMECTACIÓN ACUMULADO (Horas)
NOVIEMBRE 2000	430	430
DICIEMBRE 2000	438	868
ENERO 2001	431	1299
FEBRERO 2001	370	1669
MARZO 2001	340	2009
ABRIL 2001	206	2215
MAYO 2001	370	2585
JUNIO 2001	287	2872
JULIO 2001	329	3201
AGOSTO 2001	432	3633
SEPTIEMBRE 2001	461	4094
OCTUBRE 2001	502	4596

Tabla 7.3. Tiempos de humectación de las estaciones ubicada en Nuevo Leon

MES	TIEMPO DE HUMECTACIÓN (Horas)	TIEMPO DE HUMECTACIÓN ACUMULADO (Horas)
JUNIO 1999	259	259
JULIO 1999	300	559
AGOSTO 1999	121	680
SEPTIEMBRE 1999	260	940
OCTUBRE 1999	296	1236
NOVIEMBRE 1999	256	1492

La fracción de tiempo de humectación en la estación de Tabasco es de 0.5246, lo cual implica que más de medio año las probetas se encontraron cubiertas con una capa acuosa. Y la fracción de tiempo de humectación en las estaciones de Nuevo León. Es de 0.3606. cabe recordar que fueron seis meses de exposición. nos indica que el 34% del tiempo de exposición las probetas estuvieron cubiertas por una capa acuosa. El tiempo de humectación es mayor como era de esperarse ya que en Tabasco la humedad relativa anual promedio es mayor que en Nuevo León, es importante este dato por que para que haya corrosión electroquímica se necesita de la formación de esta capa acuosa, si los ambientes estuvieran en las mismas condiciones de contaminación la corrosión en Tabasco sería mayor que en Nuevo León. Cómo ya se ha mencionado, es más perjudicial los días de rocío y de lluvia menudita que las lluvias fuertes. En el Estado de Tabasco se reportaron más ese tipo de días que en el Estado de Nuevo León. Los datos históricos nos muestran que en el estado de Tabasco la humedad relativa promedio anual es mayor que en el Estado de Nuevo León, lo cual nos indica junto con los días de llovizna que Tabasco hay mayor tiempo de humectación

Tabla 7.4. Datos climáticos de la estación de Huapinol, Parrilla, Tabasco.

MES	HUMEDAD RELATIVA (%)	TEMPERATURA (°C)	INSOLACIÓN (HRS, MIN)	PRECIPITACIÓN (mm)	VELOCIDAD DE LOS VIENTOS (Km/hr)
NOVIEMBRE 2000	80.46	26.29	164.46	164.6	1.43
DICIEMBRE 2000	81.58	23.09	156.54	82.9	1.55
ENERO 2001	81.06	22.57	178.12	44.7	1.45
FEBRERO 2001	88.16	25.1	166.17	15.8	1.9
MARZO 2001	69	27.4	250.43	36.4	2.0
ABRIL 2001	68	28.4	263.33	23.3	1.9
MAYO 2001	76	28.0	206.41	105.6	1.1
JUNIO 2001	72	29.1	239.25	90.5	1.8
JULIO 2001	74	28.5	259.3	186.1	1.5
AGOSTO 2001	77	28.3	259.3	229	1.5
SEPTIEMBRE 2001	82	27.3	158	450.8	0.8
OCTUBRE 2001	81	26.3	158.28	382.9	0.7
PROMEDIO O TOTAL ANUAL	71.105	26.69	2461.59	1812.6	1.47

Tabla 7.5. Datos climaticos de la estación de San Nicolás de los Garza, Nuevo León

MES	HUMEDAD RELATIVA (%)	TEMPERATURA (°C)	INSOLACIÓN (HRS)	PRECIPITACIÓN (mm)	VELOCIDAD DE LOS VIENTOS (Km/hr)
JUNIO 1999	68.33	28.12	190.8	103.6	10.51
JULIO 1999	70.35	27.34	233.88	105.4	9.98
AGOSTO 1999	57.67	29.62	232.93	54.9	7.35
SEPTIEMBRE 1999	69.86	26.35	226.95	96.3	6.96
OCTUBRE 1999	74.09	22.41	243.86	9	3.84
NOVIEMBRE 1999	71.16	20.75	219.48	1	2.15
PROMEDIO O TOTAL DURANTE EL TIEMPO DE EXPOSICION	68.57	25.76	1347.9	370.2	6.8

A pesar de que en las Estaciones expuestas en Nuevo León no se llevaron a cabo durante un año, al comparar resultados con la de Tabasco observamos que hay una mayor humedad relativa y temperatura promedio en la última, así como mayores precipitaciones, como ya se ha mencionado esto provoca que se encuentre en mayor tiempo una capa acuosa en Tabasco como lo demuestra la fracción de tiempo de humectación.

El número de días que llovió se muestra los datos en la tabla 7.6:

Tabla 7.6. Número de días que llovió en Huapinol, Parrilla, Tabasco, se considera como día lluvioso mas de 1 mm de agua en el día.

MES	NUMERO DE DIAS QUE LLOVIO	TOTAL DE DIAS
NOVIEMBRE 2000	12	12
DICIEMBRE 2000	11	23
ENERO 2001	7	30
FEBRERO 2001	9	39
MARZO 2001	8	47
ABRIL 2001	5	52
MAYO 2001	9	61
JUNIO 2001	10	71
JULIO 2001	15	86
AGOSTO 2001	19	105
SEPTIEMBRE	26	131
OCTUBRE	19	150
FRACCIÓN DEL AÑO		0.4109

Si se ofrece dificultad conocer el número de horas donde la $HR \geq 80\%$, también es posible usar alguna de las diferentes relaciones empíricas (ecuaciones o gráficas) entre TDH y HR media o días de lluvia que figuran en la bibliografía^{12,69}. Por ejemplo, Benarie y Lipfert⁶⁹, en un análisis estadístico a escala mundial, han demostrado que el TDH que se registra directamente con los sensores electroquímicos (del tipo de pares galvánicos o de medida de

conductividad) se relaciona significativamente con el número de días de lluvia, a través de la relación:

$$TDH = 1.686 * 10^{-3} + 3.66 * 10^{-3} D \quad (7.1)$$

donde D = número de días al año con precipitación y temperatura media mayor a 0°C.

En nuestro caso todos los valores si se pudieron medir y vamos a ver si hay una buena relación entre los datos reales y la ecuación empírica, en la estación de Huapinol, Parrilla, Tabasco debido que se llevó a cabo el estudio durante un año.

$$TDH = 1.686 * 10^{-3} + 3.66 * 10^{-3} (150)$$

$$TDH = 0.5506$$

El dato obtenido por la ecuación, nos muestra que es de 0.5506 y el real es de 0.5246 lo cual muestra una muy buena aproximación, con lo cual nos da una posibilidad de calcular el tiempo de humectación a través de esta relación matemática, ya que en los Estados de la República no todas las estaciones meteorológicas cuentan con medidores de HR, y es importante conocer el tiempo de humectación ya que es un factor importante en la velocidad de corrosión y sirve para la clasificación del lugar de estudio se necesita para clasificarla según las normas ISO 9223-9225.

De acuerdo con la clasificación de Koppen⁽³⁹⁾, Tabasco se considera una condición climática de Cálido húmedo (Aw y Am) y en Nuevo León Semiárido(Bs) y Templado (Cw).

Con base a lo anterior, se puede retomar lo mencionado en el capítulo 3 sobre el efecto del clima en los materiales en donde se pronostica una velocidad de corrosión en el caso de Tabasco de 15.2-15.7 $\mu\text{m}/\text{año}$, y en Nuevo León de 12.3-15.0 $\mu\text{m}/\text{año}$, estos datos proporcionados no consideran el efecto de los

contaminantes (ambientes puros) que son un factor importante en la velocidad de corrosión como lo notaremos más adelante con los datos reales de los lugares de estudio.

Como también ya se ha mencionado el índice de deterioro de Brooks⁽⁶¹⁾ se calcula con la siguiente ecuación para la estación en Huapinol, Parrilla, Tabasco.

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

$$I = \frac{(71.105 - 65)(19.94)}{100}$$

$$I = 1.217$$

Según el índice de Brooks⁽⁶¹⁾, nos indica que el nivel de corrosividad que se presentará en Tabasco debe ser muy poco corrosiva, este índice es para ambientes puros (sin contaminantes), si se considera el efecto de la contaminación en el ambiente hay que utilizar un factor de corrección como lo realizan países como se menciona en el capítulo IV. Para hallar dicho factor de corrección, se necesita llevar a cabo el trabajo de investigación durante años y utilizar las técnicas matemáticas como de correlación.

Es importante hacer notar la importancia de los contaminantes en la velocidad de corrosión, como se puede notar a pesar de que en Tabasco hay mayor tiempo de humectación debido a las concentraciones de contaminantes en Nuevo León se registro mayor velocidad de corrosión en el último. Aunque en Tabasco mencionaremos existen pozos petroleros donde los índices de contaminantes son muy elevados, nuestro lugar de estudio está muy retirado de ellos así como del mar. En Nuevo León la estación localizada en Ciudad Universitaria, UANL se ve fuertemente afectada por las industrias que se encuentran a su alrededor.

Tabla 7.7. Medidas de los contaminantes en la estación de Huapinol, Parrilla, Tabasco.

MES	SO ₂ mg/(m ² *día)	Cl ⁻ mg/(m ² *día)
NOVIEMBRE 2000	20	Insignificante*
DICIEMBRE 2000	22	Insignificante
ENERO 2001	18	Insignificante
FEBRERO 2001	16	Insignificante
MARZO 2001	15	Insignificante
ABRIL 2001	16	Insignificante
MAYO 2001	12	Insignificante
JUNIO 2001	13	Insignificante
JULIO 2001	11	Insignificante
AGOSTO 2001	14	Insignificante
SEPTIEMBRE 2001	16	Insignificante
OCTUBRE 2001	18	Insignificante
PROMEDIO	Promedio 15.91 Desviación estándar 3.23 Valor máximo 22 Valor mínimo 11	Insignificante

* La medida insignificante en cloruros se refiere a menos de 3 mg/(m²*día)

Tabla 7.8. Medida de los contaminantes en la estación de San Nicolás de los Garza, Nuevo León.

MES	SO ₂ ppb	NO ppb	NO ₂ ppb	NO _x ppb	CO ppm
JUNIO 1999	15.51	2.07	7.94	9.46	0.63
JULIO 1999	12.88	Insignificante	5.91	4.93	0.65
AGOSTO 1999	16.29	Insignificante	5.66	0.98	0.67
SEPTIEMBRE 1999	15.90	Insignificante	3.69	Insignificante	0.81
OCTUBRE 1999	13.81	9.85	20.16	30.08	1.53
NOVIEMBRE 1999	17.12	10.2	22.15	35.12	2.51
PROMEDIO	15.25	3.68	10.91	13.42	1.13

Tabla 7.9. Medida de los contaminantes en la estación de Monterrey, Nuevo León.

MES	SO ₂ ppb	NO ppb	NO ₂ ppb	NO _x ppb	CO ppm
JUNIO 1999	4.49	3.54	9.43	11.56	0.70
JULIO 1999	4.73	3.31	7.88	10.39	0.75
AGOSTO 1999	8.46	3.22	8.09	10.50	0.84
SEPTIEMBRE 1999	6.85	4.42	13.04	17.11	0.84
OCTUBRE 1999	4.76	15.51	25.99	41.68	1.18
NOVIEMBRE 1999	6.52	17.21	27.65	45.62	2.15
PROMEDIO	5.97	7.87	15.35	22.81	1.07

Con base a lo anterior, se puede clasificar la atmósfera de Tabasco debido a que se llevo el estudio a un año y a cabo de seis meses las estaciones ubicadas en Nuevo León, se puede dar una clasificación tentativa ya que las normas ISO recomiendan un año de exposición y de medición ambiental.

Tabla 7.10. Clasificación de las atmósferas según el tiempo de humectación.

ESTACION	CLASIFICACIÓN SEGÚN EL TIEMPO DE HUMECTACIÓN
Huapinol, Parrilla, Tabasco	τ_4
Monterrey, Nuevo León	τ_3
San Nicolás de los Garza, Nuevo león	τ_3

Con base a los contaminantes se puede clasificar también las atmósferas de estudio.

Tabla 7.11. Clasificación de las atmósferas según el contaminante Cl.

ESTACION	CLASIFICACIÓN SEGÚN LOS CLORUROS
Huapinol, Parrilla, Tabasco	P_0

Tabla 7.12. Clasificación de las atmósferas según el contaminante SO_2 .

ESTACION	CLASIFICACIÓN SEGÚN SULFATOS
Huapinol, Parrilla, Tabasco	S_1

Ya teniendo las clasificaciones según las variables tanto atmosféricas como de contaminantes, se puede asignar una categoría de corrosividad al lugar según el ISO 9223-9225:

Tabla 7.13. Clasificación de la atmósfera de Huapinol, Parrilla, Tabasco según los factores climáticos.

ESTACION	CLASIFICACIÓN SEGÚN LAS VARIABLES ATMOSFÉRICAS Y DE CONTAMINANTES
Huapinol, Parrilla, Tabasco	C3

También en comparación de las dos estaciones en Nuevo León (San Nicolás de los Garza y Monterrey), la de San Nicolás de los Garza tiene mayor grado de contaminantes en cuestión de SO_2 y CO , y la de Monterrey en NO , NO_x , NO_2 , lo anterior ayudará para saber cuál de esos contaminantes es más fundamental en la velocidad de corrosión del acero. Aunque no se pudo obtener una medida de la velocidad de depositación de cloruros en dichas estaciones, es importante recordar que este contaminante es fundamental para acelerar la velocidad de corrosión.

Cuanto más suaves son las condiciones ambientales en la formación inicial de la capa de productos de corrosión, más protectora parece ser ésta. Según Beranek y Barton (1973)¹⁶⁹, cuando la concentración de SO_2 en la atmósfera no sobrepasa el valor crítico de actuación de este contaminante (lo cual a veces sucede en los meses de verano) se producen capas de óxido relativamente compactas, cuya consistencia puede mantenerse e incrementarse con el tiempo a pesar de que se eleve posteriormente el nivel de contaminación. Por el contrario, la capa de óxido formada en invierno, en atmósferas muy contaminadas desde el principio, desarrollan más lentamente su capacidad protectora. La lluvia parece repercutir de un modo positivo en la capacidad de protección de la capa de óxido,

probablemente por la acción de lavado del sulfato de hierro. En la estación de Tabasco se notó un producto de corrosión más adherente y compacto que los observados en las estaciones de Nuevo León, esto se explica por lo antes mencionado. Ya que en Tabasco el ambiente no está tan contaminado como en las estaciones de Nuevo León.

CARACTERIZACION DE LAS ATMÓSFERAS POR MEDIO DE LA VELOCIDAD DE CORROSION DE LAS PROBETAS DEL ACERO 1006

Se presentan las probetas antes de la exposición y después de seis meses de exposición en la estación de Huapinol, Parrilla (figura 7.4) y en San Nicolás de los Garza, Nuevo León (figura 7.5):

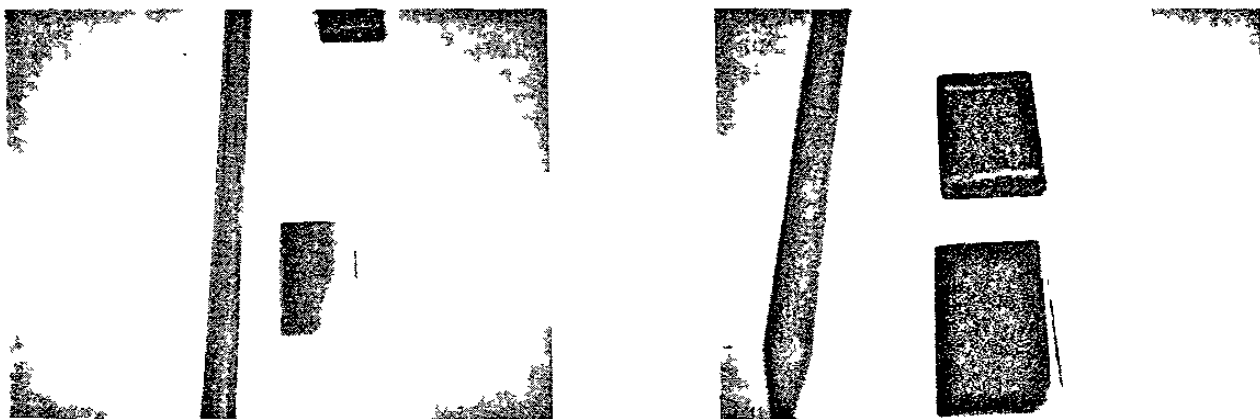


Figura 7.4 Probeta después de seis meses de exposición utilizada en la estación de Huapinol, Parrilla, Tabasco.

Como ya se ha mencionado en el Capítulo IV, otra manera de clasificar las atmósferas es midiendo directamente la velocidad de corrosión de las probetas, esta manera es la correcta para la clasificación de las mismas, ya que son datos reales, aunque la clasificación con los datos tanto climáticos y de contaminación nos ahorran el tiempo de exposición y los costos de las probetas, es por lo anterior

la importancia de observar la relación entre dichas clasificaciones, es muy importante la propuesta por los grupos científicos al formular los ISO 9223-9225

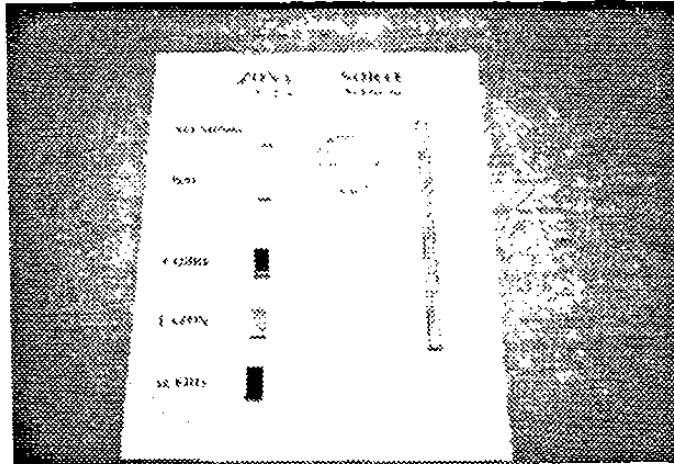


Figura 7.5 Probetas corroídas después de seis meses de exposición de la estación de San Nicolás de los Garza, Nuevo León.

Se observó que estaba más corroído la cara inferior de la probeta que la superior, esto se debió a que en la inferior no le da de frente el sol y los vientos lo que conduce en una diferencia de tiempo de secado. También en la estación de Tabasco se observó que la probeta contenía un producto de corrosión más adherente que la de las estaciones de Nuevo, León donde se observó que dicho producto era más fácil de desprender

Debido a que en la primera limpieza de los productos de corrosión, estos aún pueden quedar en las probetas, se ha elaborado una técnica que garantice el registro de dichos productos y que no se contabilice el material base que pudiera irse con dicha limpieza, de ahí que, se utilizó la técnica de inmersiones sucesivas el tiempo en cada inmersión fue de 4 minutos en HCl con Hexametilentetramina, los resultados se presentan en las tablas 7.14-7.16:

Tabla 7.14 Resultados de la probetas de acero durante el proceso de limpieza para conocer la pérdida de masa en la estación de Huapinol, Parrilla, Tabasco.

NUMERO DE PROBETA	TIEMPO DE EXPOSICIÓN (MESES)	MASA INICIAL (GRAMOS)	MASA FINAL (GRAMOS)	PERDIDA DE MASA (GRAMOS)	VELOCIDAD DE CORROSIÓN ($\mu\text{m/año}$)
1	1	25.9654	25.9536	0.0118	22.86
2	1	26.2512	26.2388	0.0124	24.12
3	2	25.8253	25.7938	0.0315	30.51
4	2	25.2271	25.1949	0.0322	31.19
5	3	25.8235	25.729	0.0945	61.02
6	3	26.0514	25.9599	0.0915	59.08
7	7	25.7825	25.5787	0.2038	56.40
8	7	26.1245	25.923	0.2015	55.76
9	12	26.0019	25.6704	0.3315	52.78
10	12	26.0815	25.7531	0.3284	52.29
11	12	25.8946	25.5757	0.3189	50.78
Promedio de la velocidad de corrosión					51.95

Tabla 7.15 Resultados de la probetas de acero durante el proceso de limpieza para conocer la pérdida de masa en la estación de San Nicolás de los Garza, Nuevo León.

NUMERO DE PROBETA	TIEMPO DE EXPOSICIÓN (MESES)	MASA INICIAL (GRAMOS)	MASA FINAL (GRAMOS)	PERDIDA DE MASA (GRAMOS)	VELOCIDAD DE CORROSIÓN ($\mu\text{m/año}$)
4	6	25.8653	25.5600	0.3053	97.22
5	6	25.7087	25.3823	0.3264	103.94
6	6	25.8228	25.5253	0.2975	94.74
Promedio de la velocidad de corrosión					98.64

Tabla 7.16 Resultados de la probetas de acero durante el proceso de limpieza para conocer la pérdida de masa en la estación de Monterrey, Nuevo León.

NUMERO DE PROBETA	TIEMPO DE EXPOSICIÓN (MESES)	MASA INICIAL (GRAMOS)	MASA FINAL (GRAMOS)	PERDIDA DE MASA (GRAMOS)	VELOCIDAD DE CORROSIÓN
3	6	25.8261	25.6322	0.1839	58.56
4	6	26.0586	25.8396	0.2190	69.74
5	6	26.0594	25.8654	0.1940	61.78
Promedio de la velocidad de corrosión					63.36

Con base a los resultados anteriores se puede clasificar las atmósferas con respecto a la velocidad de corrosión.

Tabla 7.17. Clasificación de las atmósferas según la velocidad de corrosión.

ESTACIÓN	CATEGORÍA SEGUN LOS PARÁMETROS AMBIENTALES	CATEGORIA SEGUN LA VELOCIDAD DE CORROSIÓN
Huapinol, Parrilla, Tabasco	C3	C4
San Nicolás de los Garza, Nuevo León	No se pudo determinar	C5
Monterrey, Nuevo León	No se pudo determinar	C5

Es importante comentar que diversos estudios muestran de manera concluyente que las condiciones iniciales de exposición determinan en cierta medida, y durante algún tiempo, la velocidad media de corrosión del acero. Por ejemplo, Sanyal y col(1956)¹⁶⁴, al exponer en Kanpur (India) probetas de acero durante periodos completos de doce meses distintos, comprueban que las que empezaron en marzo y abril, meses que apenas había corrosión, daban al final del ciclo anual corrosiones bastante inferiores a las de las probetas que empezaron en los restantes meses. Otros investigadores como Rajagopalan y col. (1971)¹⁶⁵ detectaron que la corrosión (del acero y zinc) es diferente cuando comienza dentro del periodo de septiembre-diciembre, pero cabe aclarar que también depende mucho de las condiciones ambientales. Por lo anterior, es importante llevar a cabo este estudio durante tres años y hacer la evaluaciones anuales y con esto caracterizar las atmósferas de los lugares de estudio como lo propone la ISO 9223-9225.

Según Bohnemkamp y col. (1970)¹⁶⁶ para estudios de período de exposición inferiores a un año el proceso corrosivo pasa por tres fases. Al comienzo su velocidad está impuesta por una reacción de superficie. Después, una vez constituida la capa protectora de herrumbre, es la velocidad de transporte de los reaccionantes a su ^{vez} ~~traves~~ la que controla el proceso. siendo de esperar en este momento, con arreglo a la teoría clásica, una ley $C = Kt^n$. Si la herrumbre es

poco adherente y pierde continuidad, n toma valores inferiores a 0.5, si por el contrario la capa de productos de corrosión se hace cada vez más compacta, la constante de difusión disminuye con el tiempo y n se desvía a valores superiores a 0.5. En la estación de Tabasco se probó la ecuación propuesta con los datos reales obteniendo una gráfica bilogarítmica de la forma $\ln C = \ln K + n \ln t$ como se muestra en el anexo C, obteniéndose la siguiente ecuación con un coeficiente de correlación al cuadrado de 0.9682 que nos garantiza que es muy aceptable el resultado obtenido.

$$C = 0.0143t^{1.3165} \quad 7.2$$

Los valores encontrados en la ecuación 7.2 concuerda con lo reportado en la literatura científica, que el producto de corrosión de la estación de Tabasco es adherente.

Así como también se confirmó lo dicho por Sanyal y col. (1969)¹⁶⁷ que encuentran que la velocidad del acero dulce expuestas en ambientes semi-industriales empiezan a disminuir a partir del sexto mes. A una conclusión semejante llegan Kucera y Mattson (1974)¹⁶⁸ utilizando una "pila galvánica" para medir la corrosión atmosférica. Aun cuando las probetas inicialmente pulidas que constituían la pila se cubrieron rápidamente de herrumbre, no se comprobó a lo largo de los seis primeros meses ninguna reducción en la corriente de la pila durante los periodos de humectación y sí, en cambio, pasado aquel semestre. Como se nota en la tabla 7.14 donde se presenta los resultados de la estación de Tabasco la velocidad de corrosión aumenta durante los primeros meses pero en el séptimo mes disminuye, lo cual nos indica que se trata de una atmósfera semi-industrial.

ANÁLISIS DEL PRODUCTO DE CORROSIÓN

Se identificaron los productos de corrosión mediante la técnica de DRX, las cuales se muestran en la figura 7.6. donde se observa que los únicos productos detectados mediante esta técnica son Goetita y Lepidocrocita.

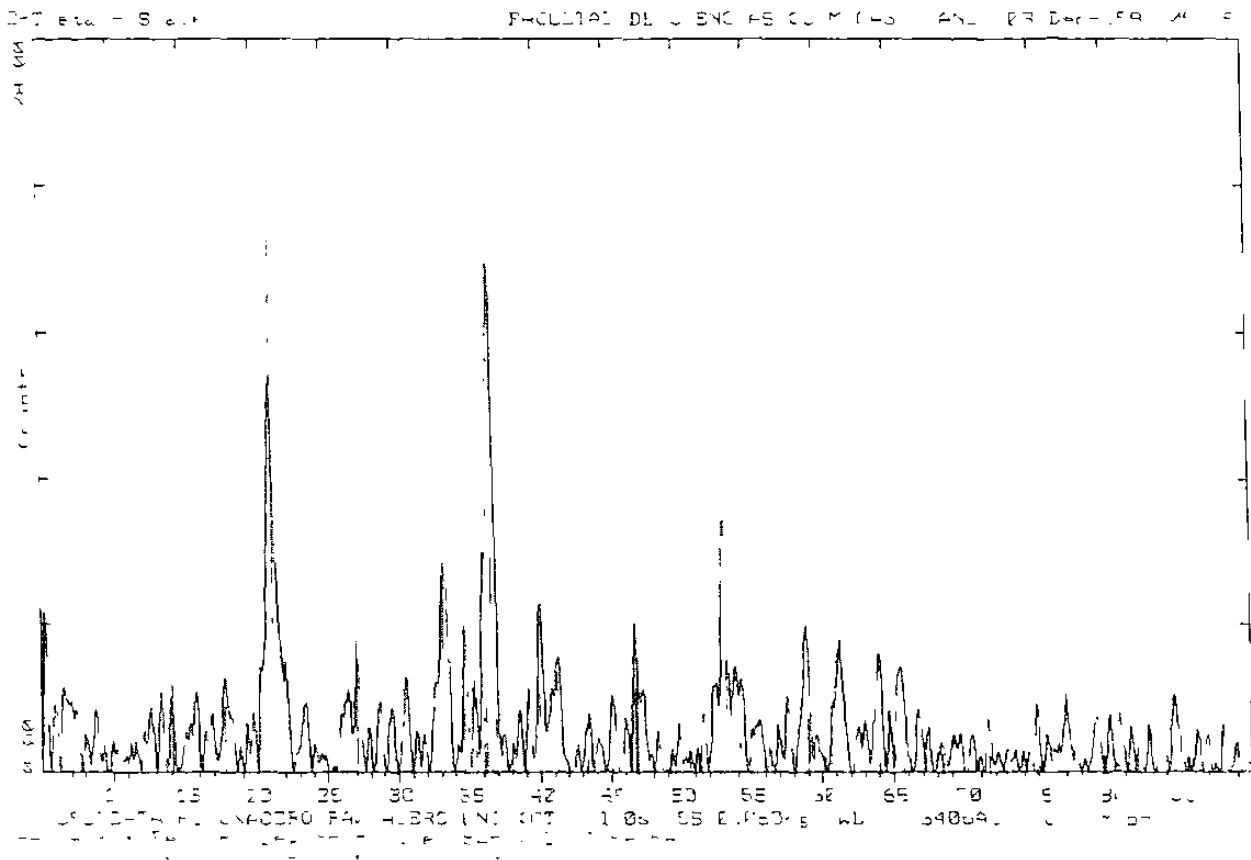


Figura 7.6. Identificación de los productos de corrosión de las probetas de acero expuestas seis meses en las estaciones de Nuevo León, por medio de la técnica de DRX.

En la tablas 5.1 y 5.2 se presentan los tipos de producto de corrosión del acero que pueden presentarse al ser expuesto al ambiente según la literatura consultada, obviamente. los compuestos que se detectan con mayor facilidad con esta técnica, son aquellos, los más insolubles y que se encuentren en

concentraciones elevadas para ser detectados por la técnica DRX y que además sean cristalinas. En cambio los cloruros y sulfatos de hierro, al ser solubles, se lixivian fácilmente de la capa de productos de corrosión por la acción del agua de lluvia, y su baja concentración residual de la capa de productos de corrosión dificulta su detección. Una de las formas de detección de la existencia de contaminantes como lo son los cloruros es por medio de la técnica de microscopía electrónica de barrido que más adelante se presentarán los resultados.

MORFOLOGÍA DEL PRODUCTO DE CORROSIÓN

La microscopía electrónica de barrido (MEB) confirma la existencia de la goetita y lepidocrocita que fueron detectados por medio de la técnica de DRX, este análisis se realizó a las probetas utilizadas en Nuevo León después de los seis meses de exposición. En las figuras 7.7-7.8 se pueden observar las formaciones típicas de Goetita, en forma de bolas de algodón, y de lepidocrocita, en forma de hojas¹⁶¹.

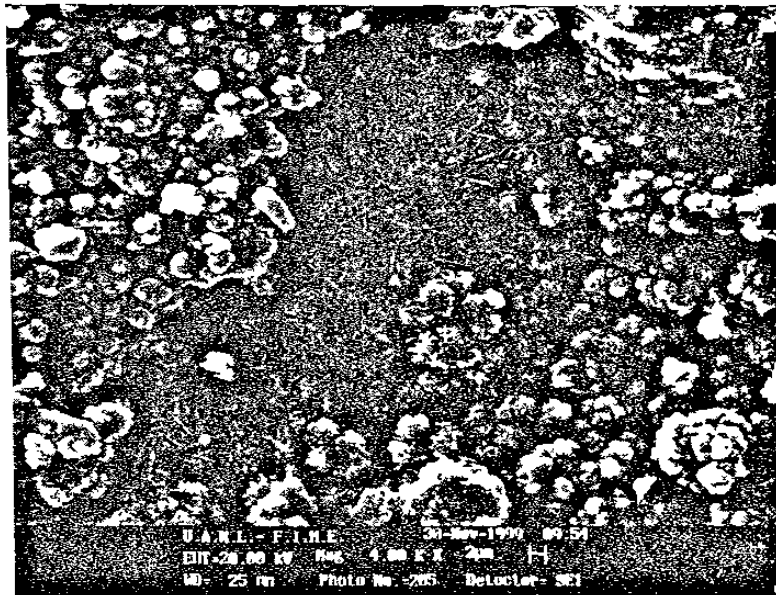


Figura 7.7. Formaciones típicas de Goetita entre los productos de corrosión del acero¹⁶¹(4000 aumentos).

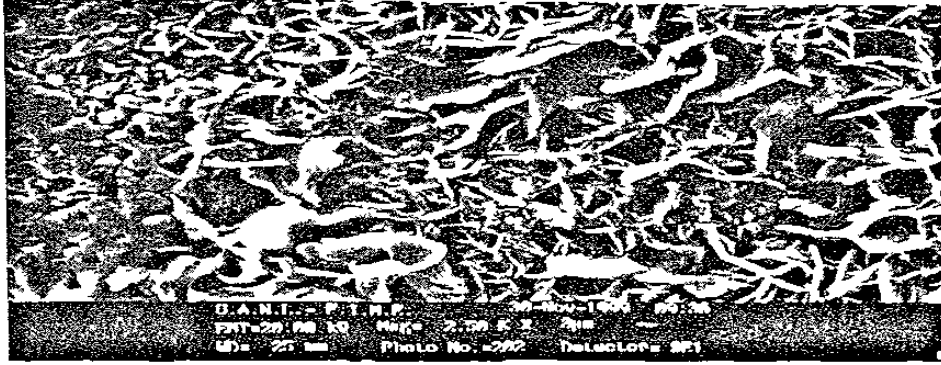


Figura 7.8. Formaciones típicas de Lepidocrocita entre los productos de corrosión atmosférica del acero¹⁶¹. Imagen a 2500 aumentos.

Se han llevado a cabo numerosos estudios para conocer los mecanismos de la corrosión atmosférica del acero. A pesar de ello, quedan todavía por dilucidar importantes cuestiones relativas a los detalles de esos mecanismos. Las dificultades en el conocimiento científico encontradas con este material tienen que ver con la presencia de dos estados de oxidación, Fe^{2+} y Fe^{3+} , lo que no sucede con otros materiales como en el Zn o el Al.

Se han propuesto una serie de esquemas de reacción para explicar los mecanismos de corrosión atmosférica del hierro. Según Kucera y Mattson en los estadios iniciales de corrosión, incluso en ausencia de humedad y contaminación, se forma una película delgada (20-50 Å) de óxido, consistente en una capa más externa de Fe_2O_3 policristalino y una capa interna de Fe_3O_4 . La corrosión por lo general se inicia en una irregularidad de la superficie, como puede ser una inclusión (figura 7.9) o debajo de una partícula depositada bajo la superficie. En la figura 7.10 se muestra el análisis químico de la inclusión (figura 7.9) donde se observa la presencia de los elementos S, O, Fe, Ca. El Fe pertenece al metal base, el Ca pertenece a la inclusión y el S, O es debido a la herrumbre (productos de corrosión del acero). Como ya se ha mencionado antes estas inclusiones no

metálicas son sitios activos que propician que se inicie ahí la corrosión, se observo demasiada evidencia en nuestras probetas de estudio que se inician en estos sitios activos y después se propaga en todo el material, más adelante con ayuda de las metalografías realizadas se refuerza esta observación.

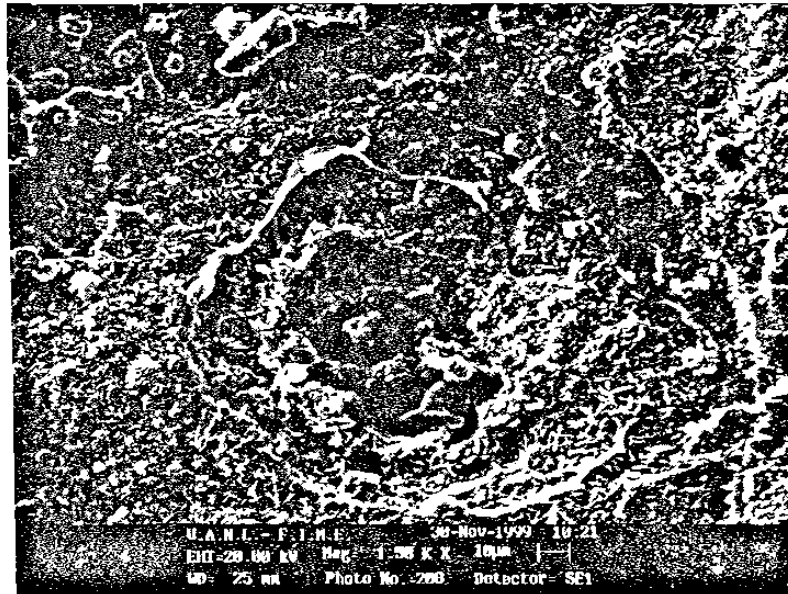


Figura 7.9. Inicio de la corrosión en una inclusión en una de las probetas de acero expuesta en San Nicolás de los Garza, Nuevo León a 1500 aumentos.

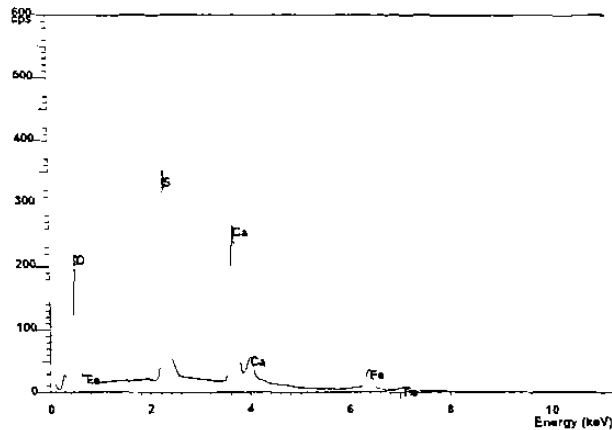


Figura 7.10. Análisis químico cualitativo de la figura 10, donde observamos la presencia de S, O, Ca, Fe.

Otro mecanismo que ha recibido una atención considerable ha sido el basado en los “nidos de sulfato”, desarrollado por Schwartz.⁹¹

Según Schwartz el SO_2 motiva la formación y propagación de los “nidos” de sulfato, que empiezan en puntos aislados de la superficie, pero cuyo número aumenta hasta que toda la superficie se cubre de una película de herrumbre. La hidrólisis del sulfato ferroso formado en estos nidos controla su propagación. La presión osmótica puede llegar a reventarlos, aumentando así la velocidad de corrosión. Los mencionados nidos están recubiertos de una membrana que contiene FeOOH . Cuanto mayor es el contenido en FeOOH amorfo tanto mayor es la estabilidad de esta membrana y más difícil que se agriete por efecto de la presión osmótica y de las repetidas humectaciones y secados de la capa de herrumbre. En las figuras 7.11, 7.13, 7.15 se muestran nidos de sulfatación a 1 mes y 6 meses de exposición al medio ambiente de San Nicolás de los Garza, Nuevo León y en las figuras 7.12, 7.14, 7.16 son sus DRX respectivamente. En

ellos se observa la presencia de Lepidocrocita y Goetita como lo menciona la propuesta de mecanismo de Schwartz.

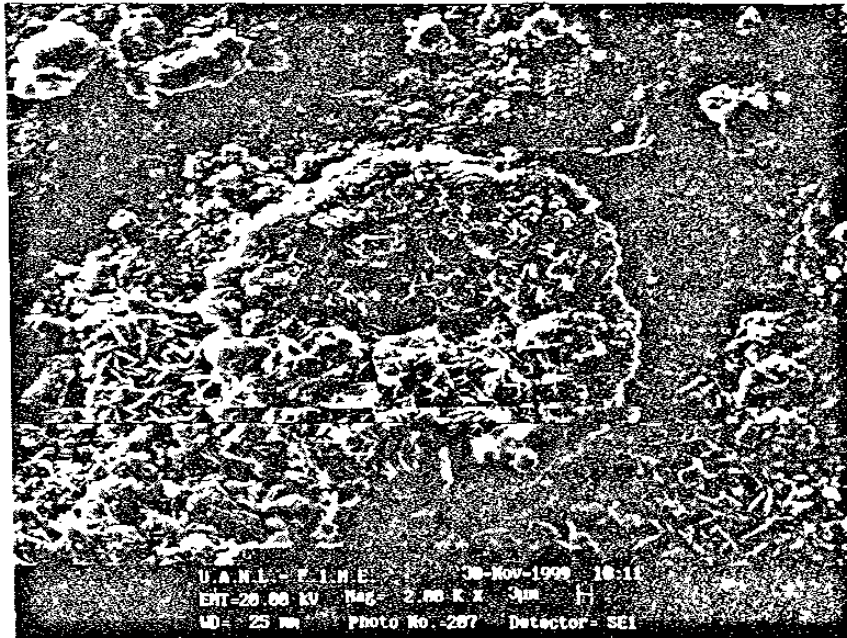


Figura 7.11. Nido de sulfatación en probetas expuestas en San Nicolás de los Garza Nuevo León, a 2000 aumentos, después de seis meses de exposición al ambiente.

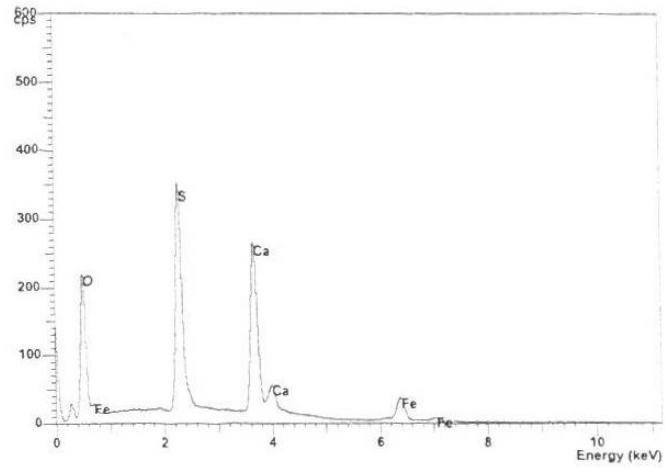


Figura 7.12. Análisis químico del nido de sulfatación (figura 7.11), donde se observa los elementos Fe, S, O, Ca

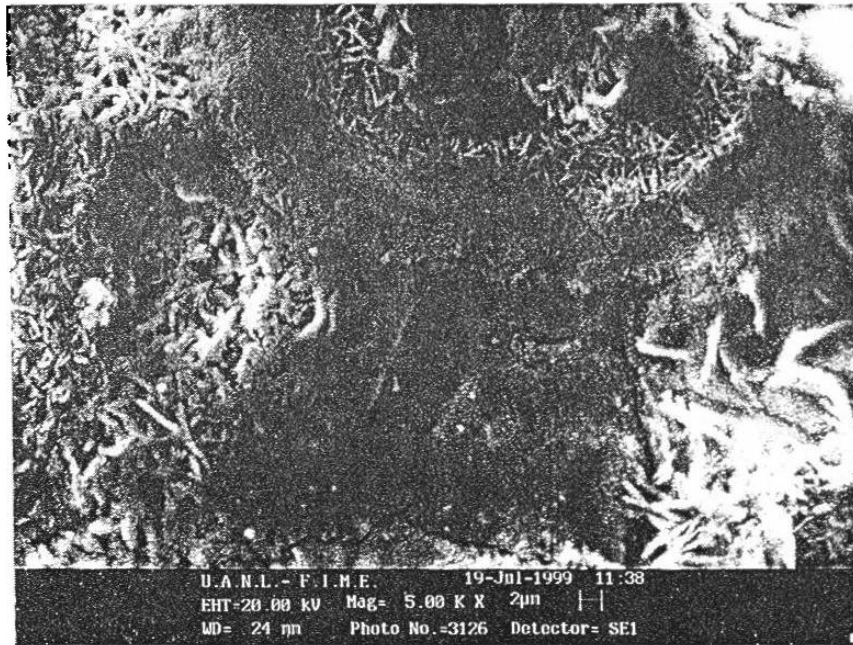


Figura 7.13 Nido de sulfatación en proetas expuestas en San Nicolás de los Garza, Nuevo Leon, a 2000 aumentos, después de un mes de exposición al ambiente.

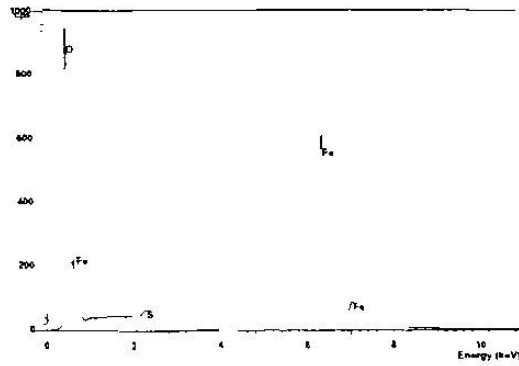


Figura 7.14. Análisis químico del nido de sulfatación de la figura 7.13, donde se observa los elementos Fe, S, O.

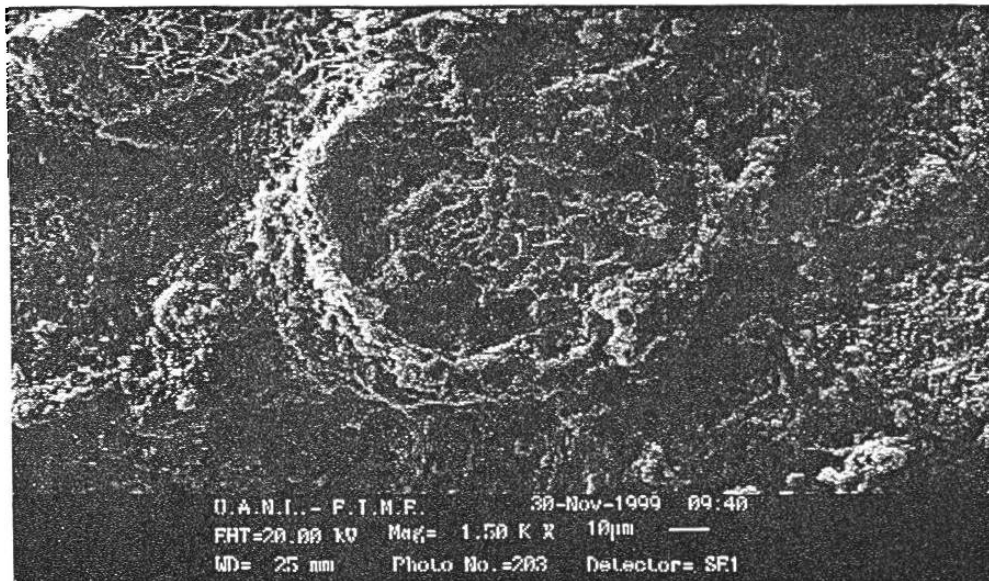


Figura 7.15. Nido de sulfatación reventado, de la probeta de acero expuesto seis meses al medio ambiente de San Nicolas de los Garza, Nuevo León.

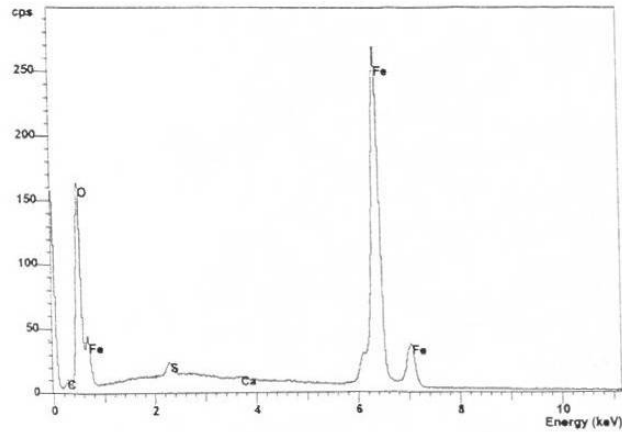


Figura 7.16. Análisis químico del nido de sulfatación de la figura 7.15, donde se observa los elementos Fe, S, O, Ca.

También se observó a la superficie recubierta por pequeñas esferitas (figuras 7.17 y 7.18), también se notan las ampollas rotas y se aprecia en su interior estructuras con el mismo aspecto, aunque con menor densidad, más pequeñas y menor desarrollo de subestructura (figura 7.7) que las formadas fuera de las ampollas. El tamaño de las ampollas, tanto sanas como rotas, aumenta con el paso del tiempo y de los contaminantes ambientales o, lo que es equivalente, con la tasa de corrosión. También se llevó a cabo cortes transversales (figura 7.23) que revelan películas muy rotas, de escaso poder protector debido a la falta de cohesión, concordantes con grandes pérdidas de masa. También durante el paso de la exposición, ciclos de humidificación y secado que provocan disoluciones y recristalizaciones, dando lugar a productos cuya formación está condicionada por las características ambientales. La temperatura y vientos son factores que inciden fuertemente en la velocidad de secado determinando, al igual que el nivel de contaminantes, en el tamaño de las estructuras cristalizadas.

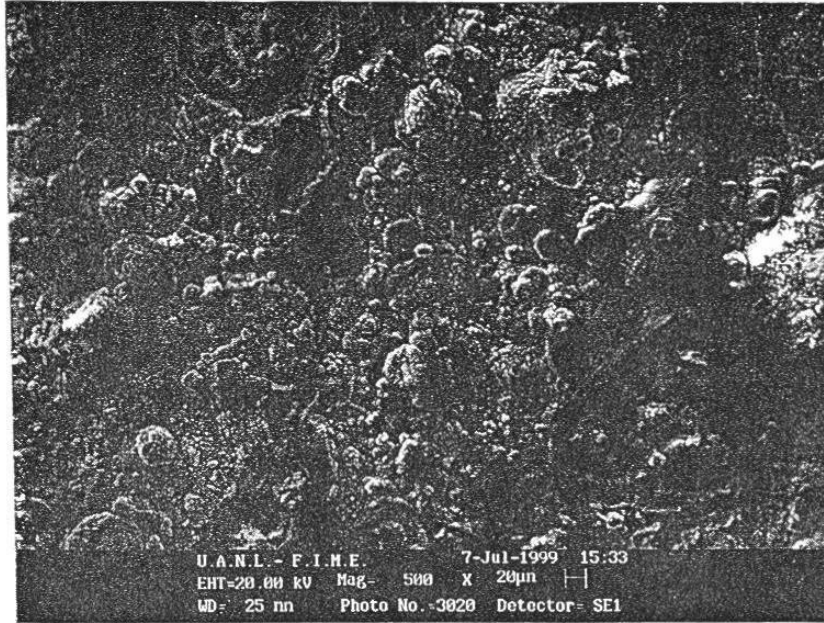


Figura 7.17. Superficie de acero recubierta de pequeñas esferitas. Tomada con el microscopio electrónico de barrido a 500 aumentos.

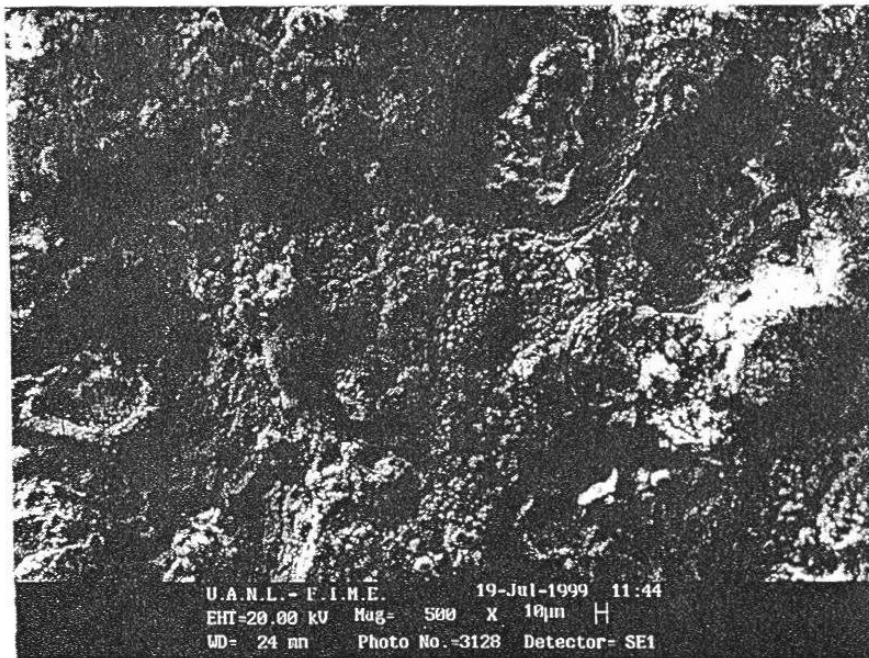


Figura 7.18. Superficie de acero recubierta de pequeñas y se observa a su alrededor ampollas nuevas que van creciendo. Tomada con el Microscopio Electrónico de Barrido a 500 aumentos.

En ambientes contaminados con cloruros, éstos presentan el producto de corrosión conocido como magnetita, tiene una estructura de espinel defectuosa (figura 7.19) que se forma en atmósferas contaminadas de cloruros¹⁶². También es fundamental mencionar que según los investigadores del proyecto MICAT¹⁶¹, la Lepidocrocita es el producto de corrosión más abundante del acero en todos los ambientes, cuya estructura sólo puede apreciarse en ambientes rurales en micrografías con aumentos hasta 10000, se hacen visibles en atmósferas contaminadas a partir de los 500 aumentos como se logra notar en las figuras 7.17 y 7.18, lo cual indica que San Nicolás de los Garza es un ambiente muy contaminado de cloruros.

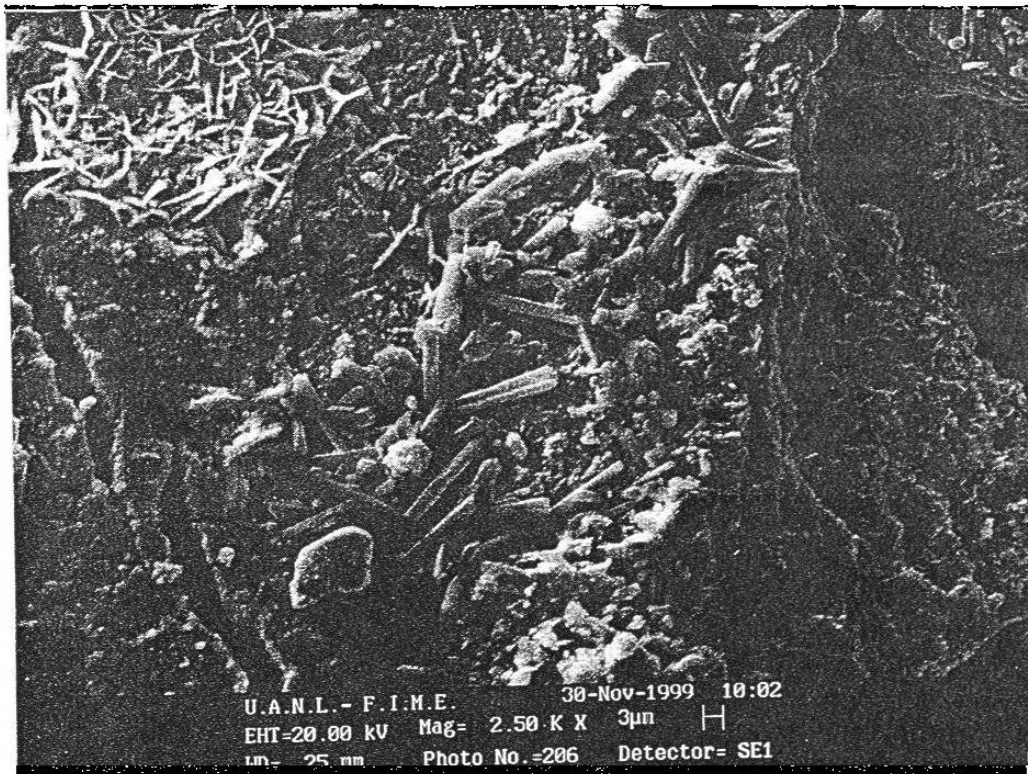


Figura 7.19. Presencia del producto de corrosión magnetita la cual presenta una estructura de espinel defectuoso¹⁶², en las probetas de acero después de seis meses de exposición en la estación de San Nicolás de los Garza, Nuevo León. Tomada con el Microscopio Electronico de Barrido a 2500 aumentos.

En ambientes contaminados tanto de cloruros como de sulfatos la capas del producto de corrosión son abiertas y fisuradas (figuras 7.20 y 7.21).

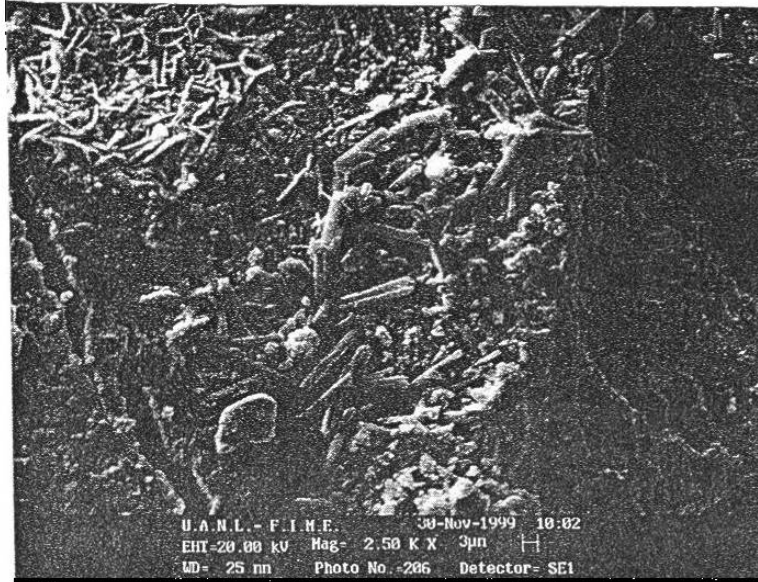


Figura 7.20 Producto de corrosión del acero fracturado y apunto de exfoliarse, después de seis meses de exposición en la estación de San Nicolás de los Garza, Nuevo Leon. Tomada con el microscopio electrónico de barrido a 2500 aumentos.

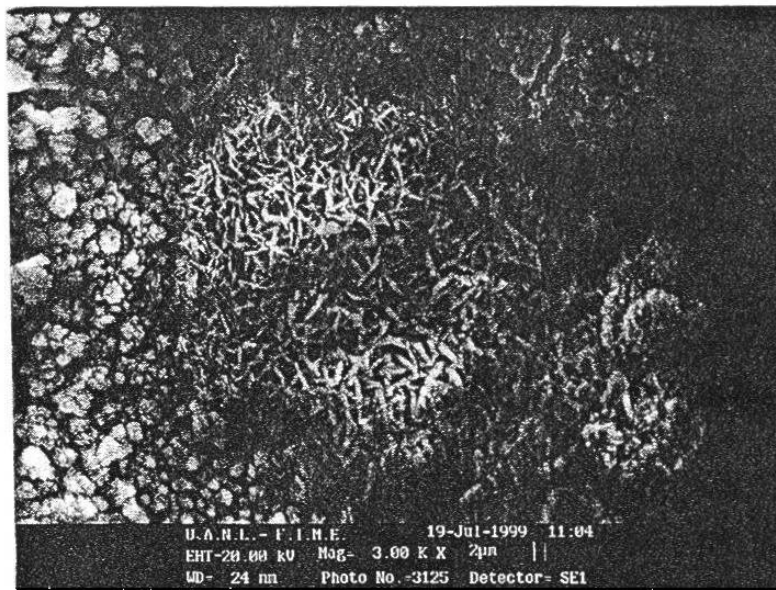


Figura 7.21. Goetita y Lepidocrocita fracturada y apunto de exfoliarse de la probeta de acero localizada en la estación de San Nicolás de los Garza, Nuevo León después de seis meses de exposición. Tomada con el microscopio electrónico de barrido a 3000 aumentos.

Lo antes ya mencionado de las capas de productos de corrosión fracturados y exfoliados confirma la presencia significativa de contaminantes cloruros para que sean dichos productos poco agregados. En la figura 7.22 se muestra la presencia de akaganetita, β -FeOOH¹⁶¹.

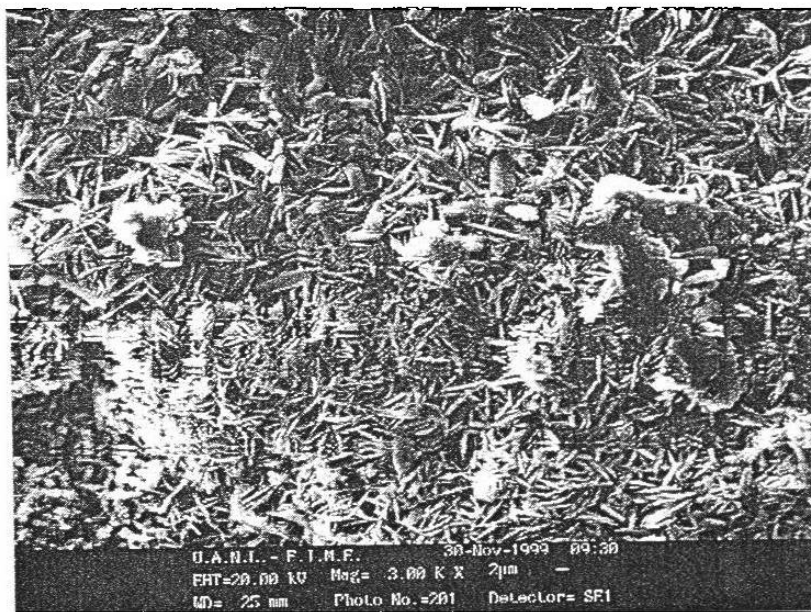


Figura 7.22. Se muestra en este producto de corrosión del acero de la probeta después de seis meses de exposición en San Nicolás de los Garza, Nuevo León la existencia de Lepidocrocita, Goetita y Akaganetita. Tomada con el microscopio electrónico de barrido a 3000 aumentos.

METALOGRAFIAS

Los aceros no aleados forman una capa de herrumbre al ser atacados por la atmósfera. Esta capa posee generalmente dos regiones¹⁶³ : una interior, próxima a la intercara acero-herrumbre, formada esencialmente por FeOOH, denso y amorfo, y pequeñas cantidades de Fe₃O₄ (magnetita), cristalino; y otra exterior, consistente en γ -FeOOH (Lepidocrocita) y α -FeOOH (goetita), no compactos y cristalinos. La composición de las dos regiones puede, naturalmente, ser distinta en función de las condiciones y el tiempo de exposición. En la figura 7.23 se muestra la fragilidad de la capa exterior del producto de corrosión del

acero y la capa interna es mucho más compacta, como lo menciona la literatura. Dicha diferencia de composición en gran parte se debe al contacto con el oxígeno en diferentes cantidades de concentración que provoca que dichos compuestos se oxiden, como ya se ha mencionado en el capítulo I.

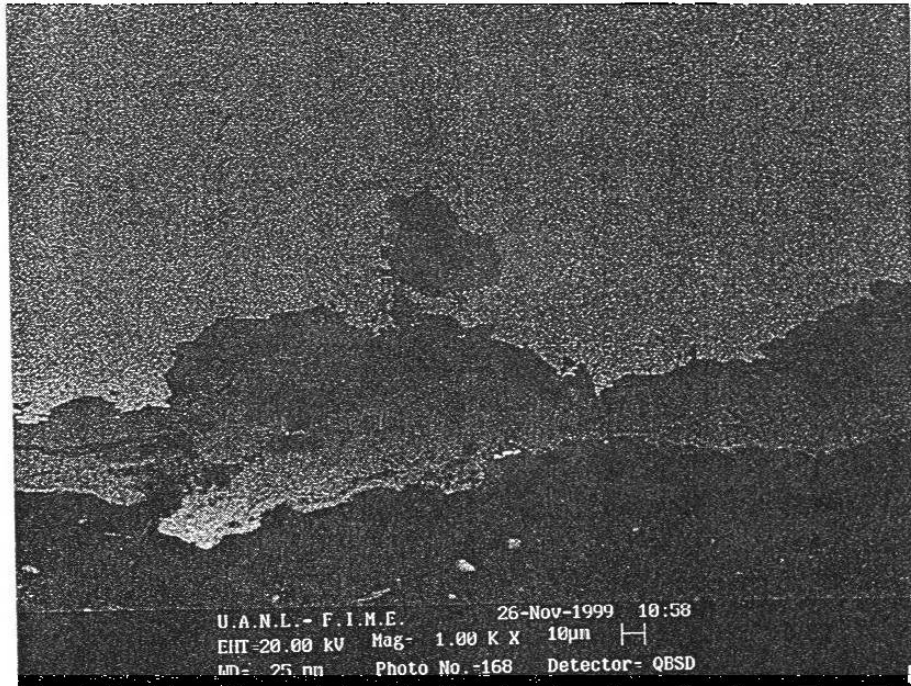


Figura 7.23. Se muestra las dos capas de corrosión del acero, la interior más compacta y adherida, y la externa frágil y poco adherida. Tomada con el Microscopio Electrónico de Barrido a 1000 aumentos.

También se observó que la corrosión no fue del tipo generalizada en los primeros meses, sino preferencial, iniciándose donde se localiza una inclusión, y de ahí se extendía a las demás zonas del acero por medio de la frontera de grano (intergranular), y al terminar la frontera atacaba a la fase ferrita hasta provocar una picadura y luego las picaduras aisladas se unían, para formar una picadura de mayor tamaño, tal como se muestra en las figuras 7.24-7.26.

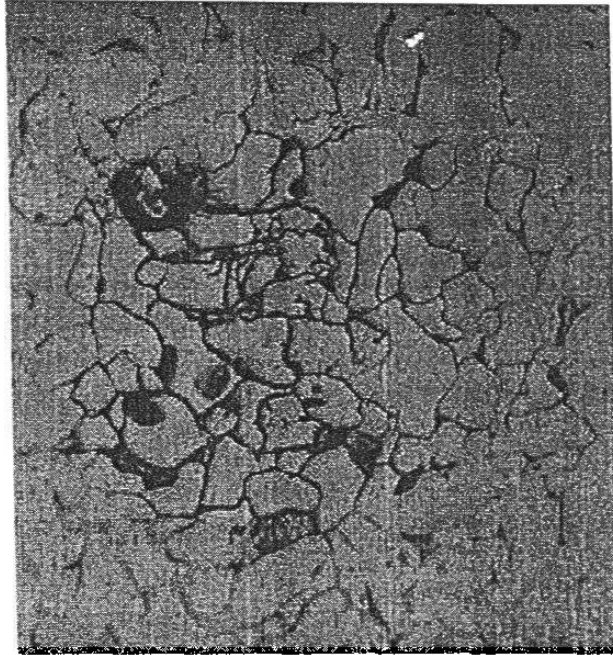


Figura 7.24 En esta metalografía a 200 aumentos tratada con nital al 5%, nos muestra como se comunican las picaduras formadas después de seis meses de exposición a través de las fronteras de grano, dando con esto un ataque intergranular, seguido de un ataque a la fase ferrita provocando picaduras profundas y de gran tamaño.

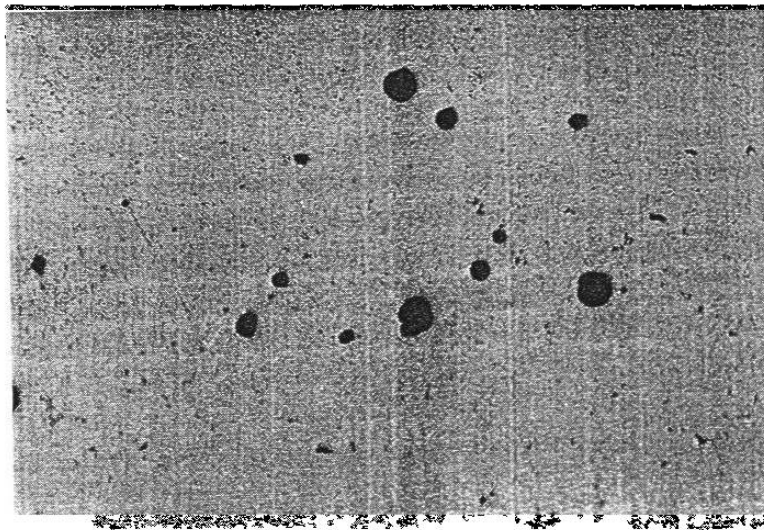


Figura 7.25 Picaduras formadas en el acero 1006 después de seis meses de exposición, se pulió hasta acabado espejo. Las cuales nos muestran un ataque preferencial.

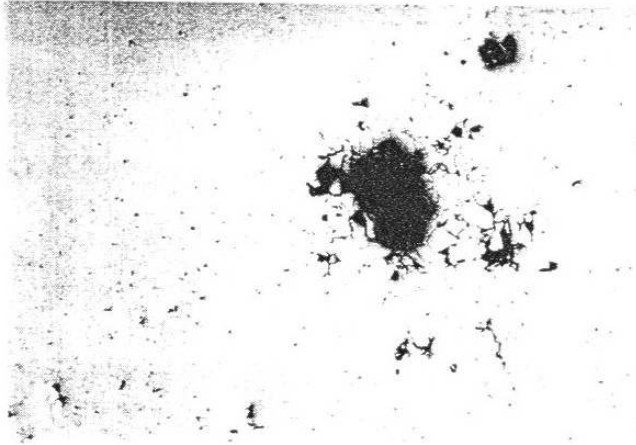


Figura 7.26 Muestra de la profundidad y tamaño de una de las picaduras formadas en el acero después de seis meses de exposición. Tamaño a 400 aumentos.

A través de los meses las picaduras se van uniendo provocando que a períodos largos de tiempo la corrosión sea de tipo generalizada, es importante remarcar que se deba tanto medir la velocidad de corrosión generalizada como por picadura. En la figura 7.27 después de seis meses empieza a tener una corrosión generalizada.

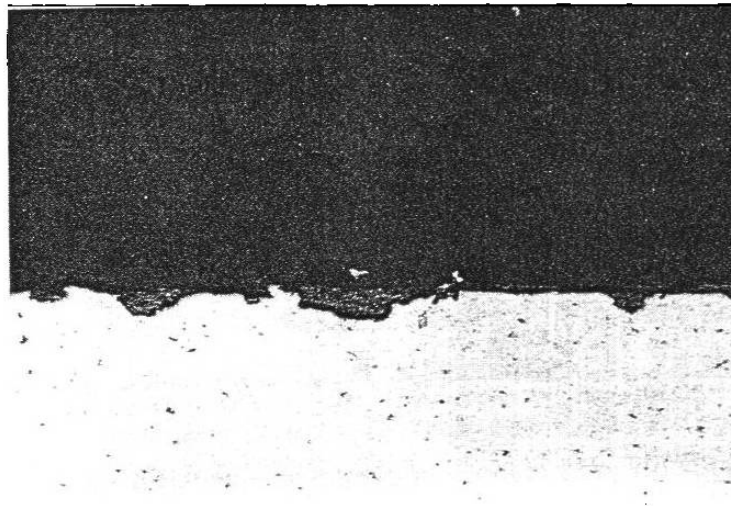


Figura 7.27 Corte transversal del acero después de seis meses de exposición, en la cual nos muestra que a largos periodos de tiempo se nota un ataque generalizado. Tomada a 100 aumentos.