

84



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA
DE MEXICO**

**FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES
CUAUTITLAN**

**CORROSION ATMOSFERICA SOBRE
LOS MATERIALES METALICOS EN LAS
INSTALACIONES DE PETROLEOS MEXICANOS**

T E S I S

**QUE PARA OBTENER EL TITULO DE :
INGENIERO MECANICO ELECTRICISTA
P R E S E N T A :
CARLOS ALBERTO RIVERA GUEVARA**

ASESOR: ING. GERARDO SOSA

27/02/15

CUAUTITLAN IZCALLI, EDO. DE MEX. 2000



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

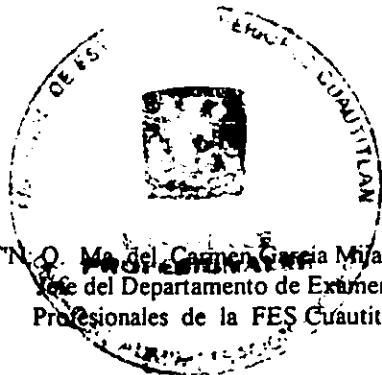


FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES CUAUTITLAN
 UNIDAD DE LA ADMINISTRACION ESCOLAR
 DEPARTAMENTO DE EXAMENES PROFESIONALES

UNIVERSIDAD NACIONAL
 AVANZANDO EN LA ENSEÑANZA

ASUNTO: VOTOS APROBATORIOS

DR. JUAN ANTONIO MONTARAZ CRESPO
 DIRECTOR DE LA FES CUAUTITLAN
 PRESENTE



ATN. O. Ma. del Carmen García Mijares
 Jefe del Departamento de Exámenes
 Profesionales de la FES Cuautitlán

Con base en el art. 28 del Reglamento General de Exámenes, nos permitimos comunicar a usted que revisamos la TESIS:

"Corrosión atmosférica sobre los materiales metálicos
en las instalaciones de Petróleos Mexicanos".

que presenta el pasante: Rivera Guevara Carlos Alberto
 con número de cuenta: 9201496-9 para obtener el TITULO de:
Ingeniero Mecánico Electricista

Considerando que dicha tesis reúne los requisitos necesarios para ser discutida en el EXAMEN PROFESIONAL correspondiente, otorgamos nuestro VOTO APROBATORIO

ATENTAMENTE.
 "POR MI RAZA HABLARÁ EL ESPÍRITU"

Cuautitlán Izcalli, Edo. de Méx., a 10 de Diciembre de 1999.

PRESIDENTE Ing. Soledad Alvarado Martínez

VOCAL Ing. Gerardo Sosa

SECRETARIO Ing. Enrique Cortés González

PRIMER SUPLENTE M.I. Felipe Díaz del Castillo Rodríguez

SEGUNDO SUPLENTE Ing. Jesús García Lira

AGRADECIMIENTOS

GRACIAS...

A DIOS

POR HABER ESTADO SIEMPRE A MI LADO Y POR DARME LA DICHA DE HABER PUESTO A TODAS ESTAS PERSONAS EN MI CAMINO.

A MIS PADRES

FRANCISCO RIVERA TINAJERO
DEMETRIA GUEVARA CARBALLO

POR HABER SACRIFICADO GRAN PARTE DE SU VIDA PARA FORMARME Y EDUCARME; CON EL UNICO PROPOSITO DE CONVERTIRME EN UNA PERSONA DE PROVECHO. GRACIAS POR BRINDARME SU CARIÑO Y AMOR TODO ESTE TIEMPO.

A MIS HERMANOS

CLAUDIA, FRANCISCO Y YESSICA RIVERA GUEVARA

POR COMPARTIR TODA UNA VIDA DE TRIUNFOS, FRACASOS Y ALEGRÍAS. SIN SU CONSEJO Y AYUDA NO HUBIERA LOGRADO LO HASTA AHORA HECHO.

A MI NOVIA

CLAUDIA ALEJANDRA LOPEZ RODRIGUEZ

POR APOYARME EN TODO MOMENTO Y POR TODO TU CARIÑO, AMOR Y COMFIANZA PARA ALCANZAR ESTA META. GRACIAS TAMBIEN A CADA UNO DE LOS MIEMBROS DE TU FAMILIA POR TODO EL APOYO Y CONSEJO QUE DEPOSITARON EN MI. ESPERO QUE ESTE SEA UNO DE LOS TANTOS LOGROS QUE REALICEMOS JUNTOS.

A UNA GRAN PERSONA

ING. GERARDO SOSA

PRIMERO POR QUE FUE UNA SUERTE HABERLO TENIDO COMO PROFESOR CATEDRATICO DURANTE MI FORMACIÓN Y DESPUES POR QUE FUE UN PRIVILEGIO SER SU AMIGO Y MI ASESOR DE TESIS. GRACIAS POR SU CONFIANZA Y POR HABERME GUIADO EN MI CAMINO PROFESIONAL Y PERSONAL, POR ESTO Y MAS LE ESTARE ETERNAMENTE AGRADECIDO.

A MI FAMILIA

ME RESULTA DIFICIL PONER A TODOS Y CADA UNA DE LAS PERSONAS QUE ESTUVIERON CONMIGO EN GRANDES MOMENTOS; ADEMAS ME OFRECIERO SU AYUDA, APOYO Y CONSEJO. SOLO LES DEDICO ESTAS LINEAS A TODA MI FAMILIA PARA DECIRLES QUE GRACIAS Y QUE LOS QUIERO A TODOS.

PERO ESTOY PROFUNDAMENTE AGRADECIDO CON MI PRIMO ING. FERNANDO RIVERA PEREZ POR HABER ESTADO AHI EN LOS MOMENTOS MAS IMPORTANTE DE MI VIDA. GRACIAS POR DEPOSITAR TU CONFIANZA EN MI Y POR HABERME GUIADO, NO TE DEFRAUDARE.

A MIS AMIGOS

EDUARDO, J. LUIS, MARIO H., CLAUDIA T., LUIS M., FELIPE, MARIO M., ROGELIO, ALBERTO M., ERICK L., OCTAVIO, JORGE C., FERNANDO P., MARCO, JESUS JASSO, NOE,

A TODOS ELLOS Y MUCHOS MAS, POR HABER COMPARTIDO CONMIGO ALGO MAS QUE NUESTRAS MATERIAS. LES DEDICO ESTE EJEMPLAR POR TODA LA AMISTAD, COMPAÑÍA Y LEALTAD QUE ME OFRECIERON.

A MIS MAESTROS

POR SU ORIENTACION Y CONSEJO EN MI FORMACION PROFESIONAL. GRACIAS A ELLOS POR MUCHO CONSEJOS ACADEMICOS Y PERSONALES RECIBIDOS.

RESUMEN

En la realización del presente trabajo se pretende conocer el Impacto Ambiental de la corrosión atmosférica de acuerdo a los parámetros de contaminación por sustancias como dióxido de azufre y cloruros. Para ello es necesario conocer primero los procesos involucrados en la corrosión. Así como saber cuales son los principales tipos de corrosión que se presentan en el medio ambiente, para después, enfocar el estudio a como se ven alterados los mismos, tipos de corrosión, por las sustancias mencionadas.

Por lo anterior el presente trabajo se ha estructurado en cinco capítulos.

En el capítulo I se describen los diferentes tipos de corrosión, así como su clasificación, además de una breve explicación de los fenómenos involucrados en el proceso de corrosión, como son: la termodinámica y la cinética del proceso.

Posteriormente, en el capítulo II se da una breve explicación de todos los fenómenos de/en corrosión que se presentan en el medio ambiente. Haciéndose mención, también, de algunos tipos de degradación ambiental como son desgaste y radiación, así como degradación en los polímeros. Todo lo anterior con ejemplos prácticos y aplicados para su mejor visualización del fenómeno. Finalizando con breve bosquejo de métodos de prevención contra la corrosión.

El capítulo III menciona los factores que inciden sobre la corrosión (humedad relativa, composición química, dirección de exposición de las muestras y variables meteorológicas), también se presenta la clasificación de la corrosividad de acuerdo a los factores atmosféricos y se incluye el efecto corrosivo que tiene el dióxido de azufre y los cloruros sobre los materiales metálicos. Finalizando el capítulo con una pequeña síntesis de los métodos de visualización de la corrosión.

Asimismo el capítulo IV se describe el procedimiento experimental que inicia en la preparación de muestras, que son, las probetas de ensayo (probetas metálicas de acero, cobre y galvanizado). Posteriormente también se expone el procedimiento analítico para

calcular la velocidad de corrosión del acero; ya que las muestras de cobre, la evaluación de la velocidad de corrosión, se hizo por método gravimétrico y las probetas de galvanizado por el método visual.

Finalmente, en el capítulo V se presentan los resultados obtenidos del análisis de las muestras y en base a esto su clasificación de corrosividad.

Cabe mencionar que en los anexos se describe el procedimiento experimental, que inicia en la preparación de muestras, para la detección de dióxido de azufre y cloruros, en la atmósfera (platos de sulfatación y la candela húmeda). Tales procedimientos se incluyeron en los anexos por considerar que salen del perfil requerido de la carrera, pero, como son necesarios para conocer la cantidad de sustancias en la atmósfera; y así, poder conocer, el impacto ambiental de las mismas sobre los materiales metálicos.

También en los anexos se incluye el procedimiento analítico para calcular la velocidad de depositación de contaminantes en las muestras.

INDICE

	Página
- INTRODUCCIÓN	1
- CAPITULO I Generalidades	
1.1 Principios de Corrosión	3
1.1.1 Definición	3
1.1.2 Tipos de corrosión	3
1.1.2.1 Morfología del ataque	4
1.1.2.2 Medio atacante	5
1.1.2.3 Por Acciones físicas y químicas	6
1.1.2.4 Por mecanismos de reacción	7
1.2 Fenómenos fisicoquímicos en la corrosión electroquímica	8
1.2.1 Termodinámica	8
1.2.1.1 Serie de fuerza electromotriz	13
1.2.1.2 Serie galvánica	15
1.2.1.3 Diagramas de Pourbaix	16
1.2.2 Cinética	18
1.2.2.1 Velocidades de corrosión	18
1.2.2.2 Velocidad de los procesos	23
- CAPITULO II Corrosión en el ambiente	
2.1 Electrodeposición: proceso inverso a la corrosión	32
2.2 Pares galvánicos (celdas)	34
2.2.1 Potenciales electroquímicos	35
2.2.2 Reacciones en el cátodo	38
2.2.3 Oxido	39
2.3 Degradación ambiental	40

	Página
2.3.1 Oxidación. Ataque atmosférico directo	41
2.3.2 Corrosión acuosa. Ataque electroquímico	46
2.3.3 Corrosión galvánica de dos metales	48
2.3.3.1 Celdas de composición	52
2.3.4 Corrosión por reducción gaseosa	55
2.3.5 Efecto del esfuerzo mecánico sobre la corrosión	57
2.3.6 Degradación química de las cerámicas y polímeros	59
2.3.7 Daño por radiación	59
2.3.8 Desgaste	62
2.4 Métodos para prevenir la corrosión	64
2.4.1 Superficies protectoras	65
2.4.2 Anulación de las celdas galvánicas	68
2.4.3 Protección galvánica	71
- CAPITULO III Consideraciones Teóricas	
3.1 Corrosión atmosférica	73
3.1.1 Mecanismo	73
3.1.2 Factores que inciden sobre la corrosión atmosférica	75
3.1.3 Evaluación de la corrosión atmosférica	81
3.2 Impacto de los contaminantes atmosféricos sobre los materiales metálicos	84
3.2.1 Efecto del dióxido de azufre atmosférico en la corrosión de los metales	85
3.2.1.1 Acción del dióxido de azufre atmosférico en la corrosión	86
3.2.1.2 Acción del dióxido de azufre atmosférico en la corrosión del acero	88
3.2.1.3 Acción del dióxido de azufre atmosférico en la corrosión del cobre	90

	Página
3.2.2 Efecto de los cloruros en la corrosión de los metales	90
3.2.2.1 Influencia de la contaminación por cloruros en la corrosión del cinc	91
3.2.2.2 Influencia de la contaminación por cloruros del acero	92
3.2.2.3 Influencia de la contaminación por cloruros en la corrosión del cobre	92
3.3 Técnicas para la evaluación de la corrosión	93
3.3.1 Técnicas gravimétricas	93
3.3.2 Rayos X	94
3.3.3 Métodos visuales	99
3.3.4 Técnica electroquímica	99
- CAPITULO IV Procedimiento experimental	
4.1 Información recabada en un estudio anterior por Petróleos Mexicanos	102
4.2 Selección de sitios	104
4.3 Estaciones de ensayo	108
4.4 Metodología para la evaluación de velocidades de corrosión	109
4.4.1 Preparación de las probetas de ensayo	109
4.4.2 Medición de la velocidad de corrosión	110
4.4.2.1 Probetas de acero	110
4.4.2.2 Probetas de cobre	113
4.4.2.3 Probetas de galvanizado	114
- CAPITULO V Resultados y discusión	
5.1 Impacto ambiental de la corrosión atmosférica sobre los materiales metálicos de acuerdo a parámetros meteorológicos	115

	Página
5.2 Impacto ambiental de la corrosión atmosférica sobre los materiales metálicos de acuerdo a parámetros de contaminación	117
5.2.1 Resultados obtenidos en las determinaciones de las velocidades de depositación de SO ₂	117
5.2.2 Resultados obtenidos en las determinaciones de las velocidades de depositación de cloruros	126
5.3 Evaluación de la corrosión atmosférica por pruebas gravimétricas	131
5.4 Contrastación de la corrosión atmosférica por parámetros ambientales y por parámetros de corrosión	133
5.4.1 Análisis de las probetas de cobre para una determinación cualitativa de los productos de corrosión	134
5.5 Inspección visual de probetas	140
5.5.1 Inspección visual a las probetas de acero	141
5.5.2 Inspección visual a las probetas de cinc	146
5.6 Impacto ambiental de la corrosión atmosférica sobre los materiales en función de su distancia al foco emisor	147
- CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES	151
- INDICE DE FIGURAS	154
- INDICE DE TABLAS	158
- ANEXOS	
1. Recopilación de datos meteorológicos	160
2. Preparación de las muestras	160
2.1 Medición del dióxido de azufre atmosférico (método de los platos de sulfatación)	160
2.1.1 Preparación de los platos de sulfatación	161

	Página
2.2 Medición de la salinidad (método de la candela húmeda)	163
2.2.1 Preparación de mechas para la captación de cloruros	163
3. Análisis de las muestras	166
3.1 Determinación de SO ₂	166
3.1.1 Preparación de la curva de calibración	166
3.1.2 Análisis de los platos de sulfatación	168
3.1.3 Expresión de resultados	171
3.2 Determinación de cloruros	171
3.2.1 Preparación de la curva de calibración	172
3.2.2 Análisis de las candelas	173
3.2.3 Expresión de resultados	174
 - BIBLIOGRAFÍA	 176

INTRODUCCION

A principios de la década de los setentas y con motivo de los descubrimientos de los yacimientos de hidrocarburos en el sureste mexicano, Petróleos Mexicanos (Pemex), incremento sus actividades de exploración, extracción, transporte y transformación de los productos derivados del petróleo dentro de la región sur del país, es decir, Tabasco, Chiapas y Veracruz. Con el desarrollo de la industria petrolera en el estado de Tabasco, se han presentado una serie de inconformidades por parte de pescadores y campesinos, reclamando afectaciones por una gran variedad de conceptos, entre ellos la contaminación del aire, agua y suelo. Dentro de estas reclamaciones, las que poseen un mayor impacto económico, son las asociadas con la corrosión del alambre de púas en las cercas de ranchos o granjas y, con láminas de acero galvanizado utilizadas para el techado de las casas, argumentando que la corrosión es debida a la emanación de gases provenientes de las instalaciones petroleras.

Ante esta situación se establecieron algunos criterios de concertación en Pemex para reponer y/o pagar el alambre y láminas, esto fue debido a la falta de algún estudio que pudiera determinar con exactitud el impacto real de los gases generados por sus instalaciones. Entre los criterios que se acordaron, se encuentra el pago en especie con base a la distancia de la fuente emisora, con lo que se pagaba el 100% del valor del alambre de púas y de la lamina de galvanizado que se encontrara en un diámetro de 10 km, y el 35% dentro del radio de 10-15 km. La erogación por este rubro durante 1992 atribuido a las instalaciones de Pemex Exploración y Producción (P.E.P.) en la región sur alcanzó casi los \$ 9,400,000.

La corrosión es, sin embargo, un fenómeno asociado a la agresividad de un tipo determinado de atmósfera que puede poseer múltiples orígenes. Entre los factores que originan la degradación de los metales se encuentra la humedad y la salinidad atmosférica, así como la producción de gases industriales que dan origen a la lluvia ácida. Investigaciones anteriores demuestran que la corrosión genera pérdidas equivalentes al 4-6% del Producto Interno Bruto (PIB) en los países industrializados.

Por otra parte, las instalaciones de Pemex son frecuentemente señaladas como generadoras de pérdidas en la producción o en el sector agrícola; sin embargo, de acuerdo a

la opinión de técnicos de la paraestatal encargados de atender este tipo de reclamaciones, las causas más frecuentes son la falta de tecnología en el manejo de cultivos y la presencia de plagas en los mismos.

Por lo anterior, el objetivo del estudio pretende efectuar un estudio sobre la caracterización de la agresividad de la atmósfera del estado de Tabasco bajo normas internacionales con el proyecto titulado "Corrosión atmosférica sobre materiales metálicos debido a los gases que emanan las instalaciones de Petróleos Mexicanos", realizado en el Instituto de Investigaciones Eléctricas de Cuernavaca, Morelos en colaboración con Petróleos Mexicanos y el Gobierno del estado de Tabasco.

Caracterizar la corrosión atmosférica del estado de Tabasco, con base en velocidades de depositación de dióxido de azufre, SO_2 , y de cloruros atmosféricos, así como de velocidades de corrosión en muestras metálicas.

Es decir significa investigar y analizar los riesgos que los procesos Petroquímicos y de Refinación provocan sobre el medio ambiente.

CAPITULO I

GENERALIDADES

1.1 PRINCIPIOS DE CORROSION

En realidad, la corrosión es la causa general de la alteración y destrucción de la mayor parte de los materiales naturales o fabricados por el hombre por ello es necesario, realizar un estudio previo sobre ella.

1.1.1 Definición

La corrosión se puede definir como la destrucción o deterioro de un material debido a una reacción con el medio que le rodea. La corrosión metálica es el resultado destructivo de una reacción química o electroquímica entre un metal o aleación metálica y su medio. La misma cantidad de energía química necesaria para extraer los metales a partir de sus minerales es emitida durante las reacciones que originan la corrosión así, ésta regresa al metal a su estado combinado en compuestos químicos que son similares o idénticos a los minerales a partir de los cuales fueron extraídos.

1.1.2 Tipos de corrosión

Existen diversos tipos de corrosión que dependen de la forma en que ésta se manifiesta clasificarlos puede ser un tanto problemático puesto que existen muy variados puntos de vista para hacerlo. A continuación se presenta un cuadro sinóptico que clasifica las formas de corrosión de acuerdo a diferentes criterios, posteriormente se define brevemente cada uno de ellos.

TIPOS DE CORROSIÓN	Morfología del ataque	{	Ataque uniforme	{	Corrosión por picadura
		{	Ataque localizado		Corrosión por grietas
					Corrosión galvánica
					Corrosión intergranular
		{	Corrosión por ácidos		
		{	Corrosión por sales fundidas		
		{	Corrosión atmosférica		
		{	Corrosión de estructuras enterradas		
		{	Corrosión-erosión	{	Corrosión por cavitación
		{	Corrosión bajo tensión		
		{	Fatiga con corrosión		
		{	Corrosión por corrientes vagabundas		
		{	Oxidación directa (corrosión seca)		
		{	Corrosión electroquímica (corrosión húmeda)		

1.1.2.1 Morfología del Ataque

- **ATAQUE UNIFORME (O CORROSIÓN GENERAL)**

Es la forma más común de corrosión en la que el metal se adelgaza uniformemente, y eventualmente se rompe, debido a que el ambiente corrosivo tiene el mismo acceso a todas las partes de la superficie del metal.

- **ATAQUE LOCALIZADO**

Se presenta frecuentemente y actúa exclusivamente sobre determinadas áreas de la superficie metálica, puede conducir al fallo prematuro de una pieza o estructura sin afectar apenas al resto de la superficie. El ataque localizado tiende a profundizar mucho más rápidamente que la corrosión generalizada. Puede presentarse de diferentes formas:

Corrosión por picaduras. Es una forma de ataque extremadamente localizado que resulta en minúsculas cavidades (picaduras) en la superficie del metal, comúnmente su diámetro es el mismo o menor que su profundidad y se concentran sobre áreas muy reducidas. Estas se originan en las imperfecciones superficiales y en los lugares expuestos a daño mecánico, bajo condiciones en que la película es incapaz de generarse. Ciertos metales y aleaciones (aluminio, acero inoxidable, etc.), que deben su estabilidad a delgadas películas pasivadoras de óxido, son los más propensos a desarrollar picaduras.

Corrosión por grietas. Es un tipo especial de picadura. Para funcionar como un sitio de corrosión, una grieta debe ser lo suficientemente ancha para permitir la entrada de líquido, pero lo suficientemente estrecha para mantener una zona de estancamiento.

Se presenta como consecuencia de una combinación de acciones electroquímicas y mecánica en materiales con discontinuidad geométrica.

Corrosión galvánica. Aparece cuando dos o más metales distintos en contacto eléctrico se exponen a soluciones corrosivas o atmósferas húmedas. El metal más activo o menos resistente a la corrosión se convierte en ánodo y se corroe con mayor rapidez que si se encontrara aislado, mientras que la corrosión del metal más noble o más resistente, cátodo, normalmente disminuye.

Corrosión intergranular. Los metales están compuestos por granos o cristales que los forman cuando ocurre su solidificación. Las regiones de desarreglo entre cristales son llamados bordes de grano, los cuales difieren en composición con respecto al centro del cristal el ataque intergranular sigue estos bordes sin apenas afectar al propio grano. La cantidad de metal corroído suele ser extremadamente pequeña y la susceptibilidad al ataque depende mucho de las aleaciones y del tratamiento térmico a que haya estado sometido. Este ataque se presenta comúnmente, en piezas que han sido calentadas o soldadas durante su fabricación

1.1.2.2 Medio Atacante

- **CORROSION POR ACIDOS**

Se presenta cuando están en contacto un metal y un medio ácido originándose reacciones entre los iones metálicos y los del ácido. La velocidad con que el metal se corroe depende de la concentración del ácido. Como ejemplo se puede mencionar la reacción de iones hidrógeno con los carbones del acero para formar metano, resultando una descarbonización, así como huecos y burbujas en la superficie del metal afectado.

- **CORROSION POR SALES FUNDIDAS**

La corrosión por sales fundidas, empleadas con frecuencia en los tratamientos térmicos de los aceros, está relacionada con la corrosión seca exclusivamente por los niveles de temperatura a que tiene lugar, porque el ataque se ajusta a un mecanismo de tipo electroquímico.

- **CORROSION ATMOSFERICA**

Es la acción de la atmósfera sobre los metales, la cual constituye uno de los mayores problemas planteados por la corrosión. A temperatura ambiente y en una atmósfera perfectamente seca, la corrosión metálica progresa a velocidad infinitesimal, de modo que puede ser ignorada a efectos prácticos; en cambio, adquiere especial relevancia sobre superficies húmedas, donde el mecanismo es electroquímico.

- **CORROSION DE ESTRUCTURAS ENTERRADAS**

Un metal que se halle enterrado, al igual que sucede en uno que se encuentre sumergido, podrá sufrir ataque corrosivo con mayor o menor intensidad. La intensidad de este ataque dependerá, por un lado, de la naturaleza del metal mismo, y por otro, de la agresividad del terreno.

1.1.2.3 Por Acciones Físicas y Químicas

- **CORROSION-EROSION**

La corrosión-erosión es la aceleración o incremento en la velocidad de deterioro de un metal debido al movimiento relativo entre un fluido corrosivo y la superficie metálica. El metal es removido de la superficie como iones disueltos o como productos sólidos de corrosión; así, mientras la erosión es un fenómeno estrictamente mecánico, la corrosión-erosión es una combinación de una acción mecánica y una reacción química o electroquímica. Este tipo de corrosión produce ranuras, hoyos, ondas y valles que usualmente exhiben un modelo direccional sobre la superficie del metal. Todos los tipos de equipo expuestos a fluidos en movimiento están sujetos a la corrosión-erosión, por ejemplo, sistemas de tuberías, bombas, válvulas, intercambiadores de calor, etc.

Corrosión por cavitación. La corrosión por cavitación es una forma especial de corrosión-erosión y es causada por la formación y colapso de burbujas de vapor en un líquido cercano a la superficie del metal. Este tipo de daño ocurre en turbinas hidráulicas, hélices de barcos, impulsores de bombas y otras superficies donde existan cambios de presión y un líquido fluyendo a alta velocidad, además si éste es corrosivo, la severidad del daño por corrosión se incrementa.

- **CORROSION BAJO TENSION**

Se refiere al agrietamiento de un metal causado por la presencia simultánea de tensión y un medio corrosivo específico, por lo que posteriormente puede originarse la rotura del material. Los medios corrosivos típicos que dan lugar a la corrosión bajo tensión, son medios que en ausencia de tensiones mecánicas no producen ataque químico sobre el metal, y si lo hay, es muy ligero y de tipo generalizado.

- **FATIGA CON CORROSION**

Es el resultado de una acción conjunta entre corrosión y tensión cíclica. Incluso puede producirse la rotura del material debido a tensiones pequeñas, por lo que no existe, en tales casos, límite de fatiga, produciéndose la rotura a mayor número de ciclos a medida que decrece el esfuerzo aplicado. Tanto en el agrietamiento por corrosión bajo tensión como en la fatiga con corrosión, la corrosión, expresada en metal disuelto, es escasa, mientras que los daños causados pueden ser bastante notables.

- **CORROSION POR CORRIENTES PARASITAS (O VAGABUNDAS)**

Una corriente vagabunda o parásita es aquella que abandona al conductor eléctrico por donde se tenía prevista su circulación y fluye, total o parcialmente, por otro sendero (terreno, agua de mar, etc.). Una vez originada la fuga de corriente eléctrica, ésta tiende a retomar a la fuente de partida circulando por los senderos que le ofrezcan menor resistencia de paso; así, no es de extrañar, que las corrientes vagabundas sigan con facilidad las canalizaciones metálicas enterradas (tuberías de conducción, envolturas metálicas de cables, etc.) que se encuentren próximas a los focos de emisión de dichas corrientes. Los problemas de corrosión se presentarán en aquellos puntos de la canalización en que la corriente abandona el sendero metálico para retomar a la fuente de partida.

1.1.2.4 Por Mecanismos de Reacción

En los procesos naturales de corrosión tiene lugar junto a la oxidación (corrosión) del material metálico de que se trate, la reducción de la sustancia agresiva. Según el mecanismo del proceso, existen dos casos fundamentalmente distintos:

- **LA OXIDACIÓN DIRECTA O CORROSIÓN SECA**

En donde la reducción de la sustancia agresiva y la oxidación del metal se verifican en diferentes interfaces de una capa que recubre la superficie metálica. El metal se combina

con el medio por reacción directa, los átomos metálicos reaccionan químicamente con la sustancia agresiva. La corrosión seca es un fenómeno normal en los metales expuestos a gases y vapores calientes.

- **LA CORROSIÓN ELECTROQUÍMICA**

Se debe a la actuación de pilas electroquímicas en las que la disolución metálica ocurre en regiones llamadas anódicas, en este caso, el proceso no afecta a toda la superficie por igual, ya que en las regiones catódicas no hay ataque. La corrosión electroquímica se lleva a cabo cuando los metales se hallan en contacto con medios de conductividad electrolítica, en particular con el agua, soluciones salinas o la simple humedad de la atmósfera y de los suelos.

La principal diferencia entre ambos mecanismos estriba en que la corrosión electroquímica requiere la presencia de un electrólito para llevarse a cabo, mientras que la corrosión seca, como su nombre lo indica, es precisamente la que tiene lugar en ausencia de todo electrólito.

La oxidación directa origina productos sólidos en la superficie metálica edificando una barrera entre el metal y el medio atacante (metal en estado pasivo). Por el contrario en la corrosión electroquímica es mucho más difícil que los productos de corrosión ejerzan una acción protectora eficaz, ya que, aún cuando se forme algún compuesto insoluble en el electrólito, la precipitación ocurre a cierta distancia de la superficie metálica y el recubrimiento suele ser discontinuo y poco adherente.

1.2 FENÓMENOS FISICOQUÍMICOS EN LA CORROSIÓN ELECTROQUÍMICA

El estudio de la corrosión electroquímica, fue dividido en termodinámica y cinética debido a la importancia que cada una de estas áreas tiene dentro del proceso.

1.2.1 Termodinámica

Es bien sabido que metales diferentes poseen tendencias diferentes a corroerse en un medio dado, la termodinámica proporciona un medio para predecir si las reacciones

electroquímicas de un sistema metal/solución acuosa se llevarán a cabo produciendo por consiguiente el fenómeno de la corrosión.

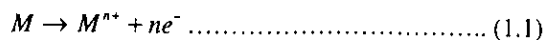
La energía de un determinado sistema puede medirse en los términos de lo que se llama la energía libre. Se pueden presentar tres casos:

- a) la energía libre es positiva; el metal es activo y puede haber corrosión. Es el caso más frecuente entre los metales de uso común.
- b) la energía libre es ligeramente positiva; pero el metal en vez de presentar corrosión, permanece aparentemente sin atacar. Se dice que el material está en estado pasivo.
- c) la energía libre 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 .

Una reacción de corrosión es de tipo electroquímica y puede expresarse parcialmente por la ionización de un metal, es decir el proceso por el cual un átomo metálico pierde electrones y queda cargado con un exceso de cargas positivas (iguales a las cargas negativas de los electrones que se perdieron). Dicha entidad cargada constituye un ión positivo o catión.

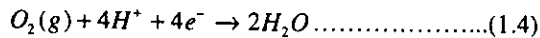
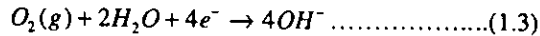
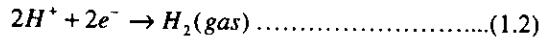
En presencia de un medio acuoso, la corrosión es de naturaleza electroquímica (como se menciono anteriormente). Este proceso denota la existencia de una zona anódica (que sufre la corrosión), una zona catódica, una diferencia de potencial y contacto eléctrico entre ambas zonas y un electrólito (solución conductora de la electricidad debido a la presencia de iones, pudiendo ser cualquier solución, lluvia o incluso la humedad condensada del aire), siendo imprescindible la presencia de estos elementos para que pueda existir este tipo de corrosión.

La zona anódica o ánodo es aquella porción de una superficie metálica en la que tiene lugar la corrosión (disolución) y en la cual se liberan electrones (oxidación) como consecuencia del paso del metal en forma de iones, al electrólito, La reacción que sucede en el ánodo es



siendo M un metal de valencia n , M^{n+} su forma iónica y e el número de electrones cedidos.

La zona catódica o cátodo es la porción de una superficie metálica en la cual los electrones producidos en el ánodo se combinan con determinados iones presentes en el electrólito (reducción). Las reacciones catódicas más comunes en presencia de agua son:



El conocimiento del potencial de electrodo (ánodo o cátodo) es de la mayor importancia para interpretar los mecanismos de corrosión electroquímica. Su medida permite determinar el grado de polarización del electrodo, conocer si un metal está en estado "activo" (si tiene tendencia a la corrosión) o "pasivo" (en donde el metal posee una capa protectora de óxidos que lo protegen contra la corrosión), seguir la formación y ruptura de películas superficiales, estudiar el efecto sobre el metal de eventuales sustancias inhibitoras estimuladoras de los procesos de corrosión, establecer las regiones anódicas (en las que el metal se ataca) y las catódicas en grandes estructuras, o entre metales diferentes que se encuentren en contacto, etc.

La posibilidad de que una reacción de corrosión ocurra espontáneamente bajo ciertas condiciones reales dadas, hace estudiar primero los cambios energéticos asociados con la reacción (esto es, la magnitud de la energía del metal poseída antes de corroerse) y después la energía que poseen finalmente los productos de corrosión.

El cambio de energía libre está dado por:

$$\Delta G = \sum n_i \mu_i(\text{estado final}) - \sum n_i \mu_i(\text{estado inicial}) \dots\dots\dots(1.5)$$

en donde

μ_i = potencial químico

n_i = número de moles del iésimo compuesto

ΔG = cambio de energía libre que suministra una medida de la fuerza impulsora de una reacción química.

Cuanto mayor sea dicho cambio de energía, mayor será la tendencia a que el proceso ocurra. Si el signo del balance es negativo indica que se está pasando de un estado de mayor energía a otro menor. A este tipo de proceso se le llama *espontáneo* y ocurre en la naturaleza por si solo disipando energía

Cuando una reacción química sucede espontáneamente, libera energía. Este tipo de energía puede ser empleada parcialmente para efectuar algún tipo de trabajo, que no es mas que la denominada energía libre ΔG , como se vio anteriormente. Si el cambio de energía libre en una reacción es igual al trabajo reversible total que se puede realizar, entonces:

$$-\Delta G = W \dots\dots\dots(1.6)$$

en donde

ΔG = cambio de energía libre de una reacción espontánea

W = cualquier tipo de trabajo, por ejemplo: eléctrico, de expansión, gravitacional, etc.

Una reacción electroquímica está compuesta de reacciones de oxidación y reducción simultáneas involucrando especies eléctricas en un medio electrolito; y al estar presentes los elementos necesarios, se inicia el proceso de corrosión electroquímica, el cual se describe a continuación: la diferencia de potencial creada entre los electrodos provoca una migración de electrones desde el ánodo a lo largo del conductor metálico externo, como se indica en la figura 1.1.

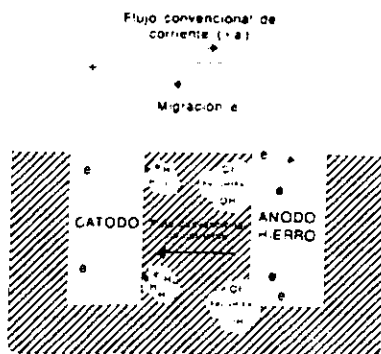


Figura 1.1. Proceso de corrosión electroquímica..

En el ánodo, al perder electrones, quedan iones cargados positivamente, M^{5+} , los cuales pueden combinarse con iones cargados negativamente, OH^- , que se encuentran en las inmediaciones del ánodo, formándose hidróxidos metálicos (productos de corrosión), por ejemplo, en el caso del hierro, el hidróxido férrico, $Fe(OH)_3$, que es la familiar y conocida herrumbre.

En el cátodo, y procedentes del ánodo van llegando electrones a través del conductor metálico externo. Estos, al llegar a la interfase cátodo/solución, se combinan con los iones hidrógeno, cargados positivamente, para formar gas hidrógeno, H_2 . Cuando los iones hidrógeno se convierten en hidrógeno gaseoso, al combinarse con los electrones procedentes del ánodo, se crea un exceso de iones OH^- en las inmediaciones del cátodo, lo cual puede cambiar el potencial de hidrógeno, pH, del electrolito.

Al haber transporte de electrones, es obvio que tuvo que existir un trabajo para transportarlas. A este trabajo se le llama *trabajo eléctrico*, We , y se define como la cantidad total de electrones transportados (dos electrones por molécula de hidrógeno formada) multiplicada por la diferencia de potencial existente entre las fases, ΔE^\ominus , se tiene que:

$$We = nF\Delta E^\ominus \dots\dots\dots(1.7)$$

en donde

n = es el número de electrones transportados

F = $96,516 \pm 2$ coulombs (escala física) y $96,486 \pm 2$ coulombs (escala química),
es la constante electroquímica de Faraday.

We = trabajo eléctrico

Como no se obtiene otro tipo de trabajo en una reacción electroquímica de corrosión, la cantidad máxima de trabajo útil que se puede obtener de una reacción química, se transforma en energía eléctrica al transportar las cargas entre las dos fases. Sustituyendo en la fórmula 1.6 que relaciona la energía libre y el trabajo:

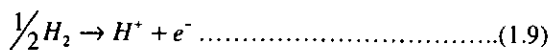
$$-\Delta G = nF\Delta E^\ominus \dots\dots\dots(1.8)$$

el cambio de energía libre de una reacción química es directamente proporcional al potencial electroquímico o de celda generado.

El proceso de disolución de un metal en un ácido es igualmente un proceso electroquímico. La infinidad de burbujas que aparecen sobre la superficie metálica corresponden a la formación de hidrógeno gaseoso, poniendo de manifiesto la existencia de infinitos cátodos, mientras en los ánodos se va disolviendo el metal. Al cambiar continuamente de posición estas zonas anódicas y catódicas, llega un momento en que el metal se disuelve continuamente

1.2.1.1 Serie de Fuerza Electromotriz

Cuando un metal M_1 , en contacto con sus sales en disolución M_1^{n+} es medido en condiciones estándar (valores idénticos de presión, temperatura y concentración de los electrolitos) contra otro metal diferente M_2 haciendo de igual manera contacto con sus sales M_2^{n+} , la lectura de la diferencia de potencial resultante entre los dos sistemas será irrelevante si es que se desconocen los valores absolutos de cada una de las interfases metal/solución. De hecho, es posible conocer el valor absoluto del potencial de cualquier interfase metal/solución, ya que en el intento de efectuar una medición con cualquier instrumento, siempre se tendrá que emplear una segunda terminal para cerrar el circuito de medida, introduciendo así una segunda interfase, cuyo potencial absoluto también se desconoce. Por lo tanto, nunca se podrá conocer el potencial "verdadero" o absoluto de un metal sumergido en una solución de sus propias sales. Ante esta situación, se selecciono arbitrariamente la interfase del hidrógeno como patrón de referencia y así medir relativamente todos los demás potenciales de electrodo. La reacción de equilibrio del hidrógeno:



se lleva a cabo sobre un electrodo de platino y bajo las mismas condiciones estándares. A esta configuración de referencia se le conoce como electrodo estándar de hidrógeno y se le asigna un valor de 0.000V. A partir de esta convención, es posible medir potenciales estándar de electrodo de cualquier metal relativos a la reacción de hidrógeno e indicarlos de esta manera E°_H .

A la lista de metales en equilibrio con sus propios iones junto con sus potenciales estándares obtenidos de tales mediciones, se le llama *Serie de Fuerza Electromotriz*.

La tabla 1.1 muestra los potenciales normales de electrodo con respecto al electrodo estándar de hidrógeno.

Tabla 1.1. *Serie de Fuerza Electromotriz*. En forma descendente disminuye gradualmente la tendencia del metal a la corrosión.

Reacción de Equilibrio	Elemento y/o molécula	(Vs)
ACTIVO (base)		
$K^{1+} + 1e^{-} \leftrightarrow$	K	- 2.92
$Ca^{2+} + 2e^{-} \leftrightarrow$	Ca	- 2.76
$Mg^{2+} + 2e^{-} \leftrightarrow$	Mg	- 2.34
$Al^{3+} + 3e^{-} \leftrightarrow$	Al	- 1.66
$Zn^{2+} + 2e^{-} \leftrightarrow$	Zn	- 0.76
$Cr^{3+} + 3e^{-} \leftrightarrow$	Cr	- 0.70
$Fe^{2+} + 2e^{-} \leftrightarrow$	Fe	- 0.44
$Cd^{2+} + 2e^{-} \leftrightarrow$	Cd	- 0.40
$Co^{2+} + 2e^{-} \leftrightarrow$	Co	- 0.27
$Sn^{2+} + 2e^{-} \leftrightarrow$	Sn	- 0.14
$Ni^{2+} + 2e^{-} \leftrightarrow$	Ni	- 0.13
$Pb^{2+} + 2e^{-} \leftrightarrow$	Pb	- 0.13
$2H^{+} + 2e^{-} \leftrightarrow$	H_2	0.00
$Cu^{2+} + 2e^{-} \leftrightarrow$	Cu	+ 0.34
$Ag^{1+} + 1e^{-} \leftrightarrow$	Ag	+ 0.80
$Hg^{2+} + 2e^{-} \leftrightarrow$	Hg	+ 0.85
$Pt^{2+} + 2e^{-} \leftrightarrow$	Pt	+ 1.20
$1/2 O_2 + 2H^{+} + 2e^{-} \leftrightarrow$	H_2O	+ 1.23
$Cl^{2+} + 2e^{-} \leftrightarrow$	$2 Cl^{-}$	+ 1.35
$Au^{3+} + 3e^{-} \leftrightarrow$	Au	+ 1.50
NOBLE		

La información contenida en esta tabla representa simplemente la tendencia termodinámica (el potencial) de los sistemas listados destinados a corroerse.

Cuanto más negativo sea el valor del potencial E°_H mayor será la tendencia a la corrosión.

1.2.1.2 Serie Galvánica

Es posible construir otra tabla de metales y aleaciones de acuerdo a su tendencia a corroerse. Estas mediciones están basadas en el principio de la acción galvánica que existe entre dos metales cuando se sumergen en un electrólito común. Para realizar esto, es necesario medir la diferencia de potencial entre pares de distintos metales y aleaciones inmersos en una solución conductora común como por ejemplo agua de mar. En este caso los materiales ya no se encuentran en equilibrio termodinámico ya que el electrólito no contiene necesariamente a las sales del (los) metal (es),

Los metales se van ordenando de acuerdo a su mayor o menor tendencia a corroerse.

A dicha tabla se le conoce como *Serie Galvánica para agua de mar* y está representada en la tabla 1.2. Los rangos de potencial de la tabla, fueron presentados por Dexter (1979).

Tabla 1.2. Serie Galvánica de metales y aleaciones en agua de mar.

<i>Extremo</i>	<i>Metal o Aleación</i>	<i>Rango de Potencial en la Escala Calomel Saturada (V)</i>
noble	oro	-----
	plata	-0.09 a -0.14
	cobre	alrededor de -0.14
	17-4 PH acero inoxidable	-0.1 a -0.2
	níquel (pasivo)	-----
	níquel-plata, CDA 752	-0.23 a -0.28
	tungsteno	alrededor de - 0.24
	bronce al aluminio D, CDA 614	-0.30 a -0.40
	níquel (activo)	-----
	latón naval, CDA 464	-0.30 a -0.40
base	estaño	-----
	acero inoxidable (activo)	-----
	hierro forjado	-----
	hierro colado	-0.60 a -0.72
	aleaciones de aluminio	-0.70 a -0.90
	cinc	-0.98 a -1.03
aluminio	-1.25 a -1.50	
magnesio	-1.60 a -1.63	

Es importante establecer que esta información depende de una concentración específica del electrólito de la temperatura; por lo que la tendencia de un metal a corroerse puede cambiar si las condiciones ambientales se alteran.

Si el electrólito cambia o al menos su concentración lo hace, se tendría muy posiblemente un nuevo arreglo de los metales en la tabla ofrecida.

1.2.1.3 Diagramas de Pourbaix

La serie de Fuerza Electromotriz posee severas limitaciones a pesar de toda esa cantidad de información termodinámica interesante. La serie no considera el efecto que tiene una película de óxido presente en la superficie de un metal, en el potencial de equilibrio de ese sistema. Por ejemplo, la serie considera que tanto el aluminio como el cromo son sumamente reactivos y sin embargo, se sabe que el aluminio, tal como es conocido, es muy resistente a la corrosión en condiciones normales y que al cromo incluso se le usa como elemento de aleación en los aceros para imprimirles mayor resistencia a la corrosión, la serie considera solamente sus estados activos, es decir, los no pasivos.

Otras reacciones que la serie no toma en cuenta son aquellas muy comunes entre un metal y un medio acuoso. Estas reacciones y muchas otras son importantes para saber el estado en que se encontrará una estructura, dependiendo del potencial y de la acidez del medio, por ejemplo, si habrá o no formación de herrumbre.

Si se contara con los equilibrios de todas las reacciones posibles entre un metal y el agua, podría tenerse una mejor idea de la tendencia de ese metal ante un conjunto dado de condiciones de potencial y de pH, es decir, si hay en el metal tendencia a formar óxidos o hidróxidos, si tenderá a disolverse completamente, o si permanecerá intacto.

Hace algunas décadas, el investigador Marcel Pourbaix no solo obtuvo esos equilibrios sino que los representó gráficamente como función del potencial y del pH a través de unos diagramas que llevan su nombre. En estos diagramas, los equilibrios existentes entre un metal y el agua a 25°C son representados por líneas que dependen del potencial, del pH o de ambos, delimitando así zonas termodinámicamente estables en donde el metal existe en alguna de sus formas (disuelto, como óxido, o como hidróxido, como metal, etc.). La figura 1.2, nos muestra el diagrama simplificado para el hierro en contacto con agua.

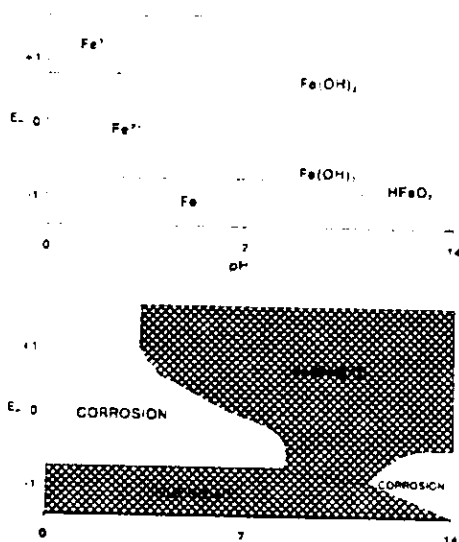


Figura 1.2. Diagrama de Pourbaix para el hierro en contacto con el agua.

Un aspecto importante de los Diagramas de Pourbaix es que contienen una división natural del campo gráfico en tres regiones, que pueden ser clasificadas de acuerdo a su conducta de corrosión en: pasividad, corrosión e inmunidad.

La zona de pasividad, se aplica para cuando el metal posee películas oxidadas o de 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 cambio en la zona de inmunidad, el metal se encuentra perfectamente preservado y estable bajo ciertas condiciones muy especiales de potencial y de pH.

Los principales usos de los diagramas son:

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

Por lo tanto, la termodinámica permite establecer si un metal es susceptible de corroerse pero no da información acerca de la velocidad del proceso: esta información es propia de la cinética.

1.2.2 Cinética

La velocidad con la que ocurre un proceso de corrosión, es estudiada por la cinética, debido a que, para predecir la velocidad a la cual un metal se va a corroer, se necesitan incluir factores cinéticos. La cinética puede indicar que cantidad de un metal por unidad de tiempo se está disolviendo en un medio dado, cuando este sistema esté desplazado de una situación de equilibrio.

1.2.2.1 Velocidades de Corrosión

Quizás, ya nos hayamos formulado varias preguntas respecto a la tabla 1.1 (retomando el principio de párrafo de la sección 1.2.1.3). El aluminio es más anódico que el hierro; ¿por qué se corroe menos que el hierro? ¿Cómo puede el cromo impartir resistencia a la corrosión a los aceros inoxidables cuando su potencial de electrodo es en 0.3 V menos noble que el hierro?. Para contestar a estas preguntas debemos considerar los factores que afectan a las densidades de corriente.

Densidades de corriente. Como se ve en la tabla 1.1 (ver también la tabla 2.1), la diferencia de potencial de electrodo entre el hierro y la referencia estándar del hidrógeno es de 0.44 V. Por supuesto, el voltímetro marca cero cuando los dos electrodos se ponen en contacto directo; entonces, fluye una corriente. En efecto una batería cortocircuitada.

Para simular la corrosión del hierro en un ácido, podemos reemplazar el electrodo de platino por un electrodo de hierro (ver sección 2.2.1 y figura 2.4), pero manteniendo aún la presencia de H_2 . El hierro es el ánodo, y los iones Hidrógeno formarán más H_2 en el cátodo (figura 1.3). Si se coloca un "cortocircuito" transversalmente en esta celda, la *densidad de corriente*, i , resultante que puede ser medida es de -0.0002 a/cm^2 de superficie de electrodo*.

* Esto será independiente del tamaño de los electrodos (pero supone que los dos electrodos son del mismo tamaño y que se usa un electrólito estandarizado). Es obvio que la corriente total, I , será proporcional al área del electrodo.

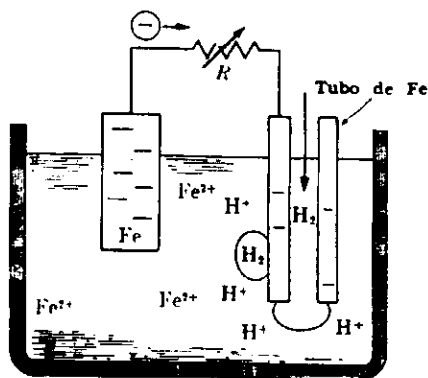


Figura 1.3. Corrientes de corrosión (ánodo de hierro y cátodo de hidrógeno). Al haber contacto ($R = 0$), el experimento muestra que la densidad de corriente es de 0.0002 a/cm^2 , y el potencial de los dos electrodos estándar $\text{H}_2/2\text{H}^+$. A mayor resistencia la densidad de corriente disminuye. Cuando $R = \infty$ la diferencia de potencial es de 0.44 V (tabla 1.1). Bajo condiciones de corrosión normales el ánodo y el cátodo pueden ser dos áreas diferentes de la misma pieza de metal.

Como los dos electrodos están en contacto directo, no habrá diferencia de voltaje entre ellos; sin embargo, el par puede ser comparado con el electrodo de hidrógeno de la tabla 1.1. Al hacerlo así se observará una diferencia de 0.24 V .

A continuación introduciremos una resistencia creciente entre las superficies anódica y catódica (figura 2.2). Por supuesto, la densidad de corriente disminuye de la observada con el contacto directo; y se genera una diferencia de voltaje a medida que los dos potenciales de electrodo vuelven a la condición de circuito abierto de la tabla 1.1. La figura 1.4 grafica la densidad de corriente i contra el potencial ϕ de los dos electrodos (basado en $\phi_{\text{H}_2/2\text{H}^+} = 0.0$). La reacción del ánodo, A, es para $\text{Fe} \rightarrow \text{Fe}^{2+} + 2\text{e}^-$; la curva del cátodo C es para $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2$.

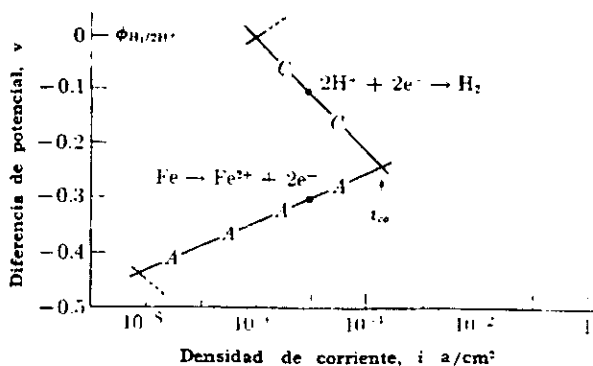


Figura 1.4. Densidad de corriente versus diferencia de potencial (ver figura 1.3). Cuando el ánodo y el cátodo de la figura 1.3 están en contacto directo, hay una corriente de corrosión, i_{co} , de 0.0002 a/cm^2 . La densidad de corriente disminuye cuando se aumenta el potencial que hay entre el ánodo, A, y el cátodo, C. (Cuando la diferencia de potencial es de 0.2 volts ($C = -0.1 \text{ V}$ y $A = -0.3 \text{ V}$) vale únicamente 10^{-5} a/cm^2).

Con contacto directo, la *densidad de la corriente de corrosión*, i_{CO} , es la citada previamente 0.0002 a/cm^2 (en donde las dos curvas se cruzan). Así, usando la ley de Faraday (Ec. 2.2), podemos calcular el desprendimiento de hidrógeno en el cátodo, o la velocidad de corrosión en el ánodo. (Esto supone electrolitos uniformes y estándares, uno molar a 25°C . Las soluciones más concentradas y las temperaturas más altas alteran a densidad de corriente) En general, las curvas del ánodo y del cátodo se cruzan a densidades de corriente más altas cuando sus diferencias de potenciales de electrodo de circuito abierto son mayores. Así vemos una densidad de corriente mayor para un par hierro/cobre que para una celda galvánica hierro/ hidrógeno o hierro/níquel.

Como el ánodo y el cátodo rara vez tienen las mismas áreas, observamos una densidad de corriente más alta, i , en el electrodo que tiene la menor área. (La corriente total, I , debe ser la misma para cada electrodo, ya que no estamos almacenando carga.) Esto acelera marcadamente la corrosión cuando el ánodo es el electrodo más pequeño. Consideremos el tornillo de acero que ha sido usado inadecuadamente en alguna herramienta marina de latón, o la raspadura que atraviesa la "placa de estaño" de la figura (2.16). En cada caso, el número total de electrones para la corriente de corrosión debe obtenerse corroyendo el metal en un área anódica reducida, de modo que la velocidad de corrosión local sea muy alta. Así la corrosión penetra muy rápidamente a través de la lamina de acero de la figura (2.16), y el tornillos de acero es destruido en un tiempo corto cuando se expone al agua de mar.

Polarización catódica. Cuando una corriente de corrosión se predice a partir de la figura 1.4, debe suponerse que los iones se pueden alejar o aproximar a las superficies de los electrodos a una velocidad suficiente para competir con la corriente de corrosión. Esta suposición es razonablemente válida en el ánodo, en donde los iones corroídos entran a un electrolito diluido (como casi siempre es el caso de la corrosión). No obstante, los iones H^+ , el O_2 disuelto u otros reactivos diluidos pueden ser consumidos con facilidad en la región del cátodo y causar retrasos por falta de difusión. Esto ha llegado a conocerse en el curso de los años como *polarización catódica*, y puede describirse por modificación de la curva del cátodo, C, de la figura 1.4, como se ilustra en la figura 1.5.

Cuando no hay agitación, a bajas temperaturas, o con concentraciones diluidas, los reactivos no están disponibles continuamente para consumir electrones, y la densidad de corriente baja más allá de la curva del cátodo esperada. Así, la densidad de corriente resultante en la intersección de las dos curvas es más baja que la que se había anticipado. Como esto es deseable desde el punto de vista de la corrosión*, me gustaría hacer hincapie en ello. En la planta movida por vapor esto se hace desaereando el agua de alimentación. Sin embargo la importancia de la figura 1.5 (a) yace en el hecho de que, bajo condiciones de estancamiento, la corrosión puede ser despreciable; un cambio en el ambiente, tal como una temperatura más alta o el movimiento del electrólito, puede disminuir repentinamente la polarización catódica. La velocidad de corrosión aumenta así en un par de órdenes de magnitud. Esto explica algunas de las velocidades de corrosión erráticas que se encuentran por lo común en servicio.

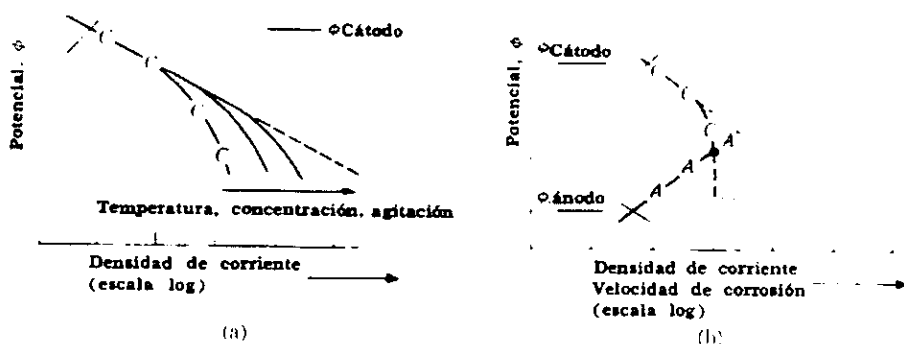


Figura 1.5. Polarización. (a) La densidad de corriente es normal (línea punteada) únicamente cuando la concentración de electrólito en el cátodo y la temperatura son altas, y el electrólito no esté estancado. De otra manera la densidad de corriente baja. (b) Cuando la densidad de corriente baja, la corriente de corrosión, i_{co} , es menor que la predicha. Esta polarización se elimina si el ambiente de servicio se altera para incrementar la accesibilidad de los reactivos.

Pasivación. En el párrafo anterior se dijo que casi siempre el electrólito está diluido con respecto al producto del ánodo. Así la polarización anódica es poco común. No obstante, el ánodo puede ser aislado del electrólito por reacciones no corrosivas. Estas reacciones son de gran importancia en el control de la corrosión porque alteran la velocidad del ataque.

* No es deseable en una celda o batería seca, en donde utilizamos la corrosión para producir una corriente.

Considérese que el hierro de la figura 1.4 es reemplazado por acero inoxidable. En presencia de un exceso de oxígeno, se forma en el ánodo una película superficial de óxido que contiene cromo y que lo aísla del electrolito. A medida que se aumenta el potencial de oxidación, se modifica considerablemente la curva de densidad de corriente del ánodo A (figura 1.6). Llamamos a esto *pasivación*. Su efecto en la velocidad de corrosión es pronunciado porque la densidad de la corriente de corrosión i_{CO} , puede ser reducida en dos o más órdenes de magnitud desde A hasta P.

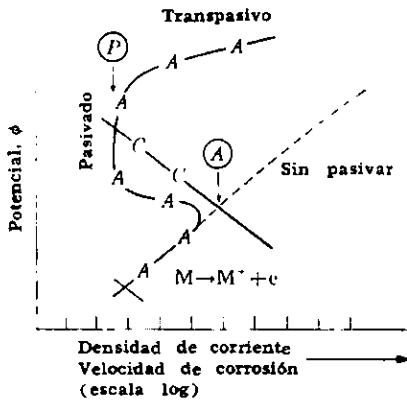


Figura 1.6. Pasivación. Los metales como el aluminio, titanio y acero inoxidable forman una persistente capa protectora en la superficie del ánodo en los medios oxidantes. La densidad de la corriente de corrosión (en donde se cruzan las dos curvas) se reduce de manera significativa. Si se destruye la película de óxido, la velocidad de corrosión pasivada P hasta la velocidad de corrosión activada A.

El cromo del acero inoxidable produce pasivación debido a su fuerte atracción por el oxígeno. En esta forma, bajo las condiciones de oxidación, encontraremos que el acero inoxidable no tiene una velocidad de corrosión significativa (sin embargo, no es cero). Asimismo, se observamos que muchos metales sólo son ligeramente atacados por el HNO_3 o el H_2SO_4 debido a la naturaleza oxidante de estos ácidos. Los mismos metales son atacados rápidamente por HCl , el cual no tiene un suministro de oxígeno.

Igualmente significativo es el hecho de que el aluminio y el titanio forman una película protectora de Al_2O_3 (y TiO_2) en sus superficies. Esta película es tan protectora que la densidad de la corriente de corrosión es casi cero, ¡y es posible construir barcos de aluminio!**. El proceso comercial que produce una cubierta de óxido protector en el aluminio se llama *anodizado*.

** Este es otro ejemplo de por qué el estudiante ocasional puede ser confundido por el mecanismo de corrosión. Sin embargo, en resumen: (1) el oxígeno acelera la corrosión; (2) en una celda de oxidación la corrosión se acelera en donde no existe oxígeno, porque el oxígeno contribuye al lado catódico de la celda y drena a los electrones del ánodo en donde ocurre la corrosión; (3) finalmente, algunos metales (por ejemplo, aluminio y aceros inoxidables) pueden ser pasivados debido a que reaccionan con el oxígeno para formar películas protectoras en la superficie. Un metal aislado eléctricamente no puede sufrir corrosión.

1.2.2.2 Velocidad de los Procesos

La teoría de la velocidad de los procesos postula que cada etapa de un proceso químico se caracteriza por:

- a) Colisiones moleculares.
- b) Formación de acomplejantes intermedios de alta energía y corta vida, en equilibrio con las moléculas reactantes.
- c) La casi inmediata descomposición de estos acomplejantes y subsecuente formación de los productos.

Un proceso global puede consistir de una secuencia de varios pasos o etapas elementales, pero sólo la más lenta de estas es de interés ya que es la que determina la velocidad de reacción.

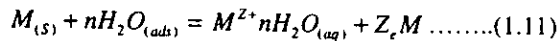
En electroquímica, al flujo de electrones generados en las reacciones de disolución (oxidación), el cual es igual al flujo de electrones consumidos en la reacción de reducción se le llama *densidad de corriente de intercambio* i_0 , siendo una característica de un metal en equilibrio.

Cada interfase tendrá una i_0 característica y su magnitud refleja la facilidad que posee esa interfase metal-solución para ceder y aceptar electrones. A mayor i_0 , mayor facilidad de transferencia de carga y viceversa. La magnitud de la corriente de intercambio depende de consideraciones cinéticas como: arreglos atómicos, enlaces electrónicos, etc. Por lo tanto, como las velocidades de oxidación y de reducción son iguales en magnitud, pero de signo opuesto, no habrá un flujo de electrones neto y, por lo tanto, es imposible medir la i_0 en un instrumento. Si la corriente anódica se representa por i^{\rightarrow} y la catódica por i^{\leftarrow} , en equilibrio:

$$i_0 = i^{\rightarrow} = i^{\leftarrow} \dots\dots\dots(1.10)$$

Cualquier desviación que exista de la condición de equilibrio, desplazará el potencial de electrodo y entonces modificará las magnitudes de las velocidades anódicas y catódicas, produciéndose un flujo neto de electrones.

Cuando los metales activos se exponen al agua y a temperatura ambiente, aparece en ellos una tendencia a disolverse en general en una reacción de oxidación como:



Suponiendo que incluye la reorientación de moléculas de agua absorbidas, muy cerca de la superficie del metal se forma una capa hidratada que debe estar acompañada de un cambio negativo de la energía libre, tal que:

$$\Delta G < 0 \dots\dots\dots(1.12)$$

Sin embargo teóricamente el metal no se disuelve completamente ya que la reacción de oxidación previa ocurriría de manera limitada, estableciéndose un gradiente eléctrico de potencial debido a los iones positivos que entran en solución dejando atrás electrones en el metal.

El arreglo de cargas en la interfase es o que se conoce como la doble capa eléctrica similar a un capacitor. Si se considera el cambio total de energía, incluyendo el trabajo eléctrico realizado al mover las partículas cargadas a través de la doble capa, en el equilibrio:

$$zF\Delta E^\ominus = -\Delta G_{eq}^{red} = \Delta G_{eq}^{ox} \dots\dots\dots(1.13)$$

en donde:

$-\Delta G_{eq}^{red} = \Delta G_{eq}^{ox}$ = cambio de la energía libre en el equilibrio que acompaña a la reacción de reducción de la descarga del ión (el reverso de la ecuación de oxidación).

ΔE^\ominus = el potencial estándar, como caída de potencial a través de la doble capa eléctrica (figura 1.7).

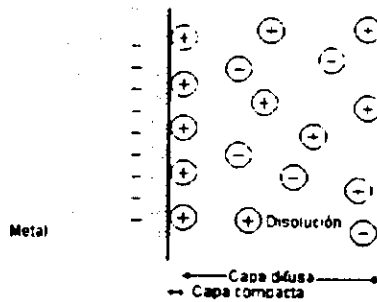


Figura 1.7. Representación de la doble capa eléctrica.

La disolución continúa sólo hasta el punto donde el trabajo eléctrico realizado cuando los iones cruzan la doble capa eléctrica se balancea por la liberación de energía libre química que acompaña a la disolución. Por lo tanto las velocidades de disolución y reducción son iguales y no hay una transferencia neta de carga.

Con el argumento anterior, se esperaría que los metales no se disolvieran, sin embargo, esto no es así, entonces ¿cómo sucede entonces la corrosión?

Si se conecta el cobre a una lámina de platino sumergida en el mismo electrolito a través de una fuente de poder, y se establece una diferencia de potencial entre ambos manipulando la fuente, esto hará fluir electrones entre los metales modificando las condiciones de equilibrio reinantes en las interfases del cobre y del platino. Si se supone que debido a la diferencia de potencial existente, el cobre se disuelve actuando como ánodo y pasando a solución como iones Cu^{2+} , habrá por lo tanto un flujo de electrones generados que viajarán hacia el platino que actuará entonces como cátodo a través de las conexiones eléctricas.

El flujo de electrones ha propiciado que los potenciales de equilibrio de cada una de las fases se desvíen de su valor inicial. Esto es lo que se conoce con el término de *polarización*: es decir, el desplazamiento de un potencial de equilibrio hacia otro valor por medio de un flujo de electrones.

Para explicar esto en el ejemplo del cobre, donde mediante una fuente de poder se eleva el potencial eléctrico del metal a un cierto valor respecto a su potencial de equilibrio tal que:

$$E^M = E_{eq}^M + \eta (\eta > 0) \dots \dots \dots (1.14)$$

esto es que se ha incrementado la diferencia de potencial (polarización) por una cantidad η llamada sobrepotencial. En particular el sobrepotencial anódico η_a será igual a:

$$\eta_a = E_a^M - E_{eq} \dots\dots\dots(1.15)$$

y el sobrepotencial catódico será:

$$\eta_c = E_c^M - E_{eq} \dots\dots\dots(1.16)$$

por tanto la disolución anódica de 1 mol de metal está acompañada por un cambio de energía libre electroquímica de

$$\Delta G^{ox} = -nF\eta \dots\dots\dots(1.17)$$

En la interfase cobre-solución aparece un incremento en la velocidad de oxidación del cobre. Las reacciones de reducción en esa interfase aún existen, aunque ahora comparativamente más pequeñas que las de oxidación. Las viejas condiciones de equilibrio han desaparecido para dar entrada a nuevas situaciones de no equilibrio.

En la lámina de cobre, la magnitud de la corriente indicará el grado en que la velocidad de oxidación excede a la de reducción. Es decir, dará una indicación de la corriente neta del proceso. La corriente de disolución anódica (neta) es igual al valor de corriente en un sentido menos el valor absoluto de corriente que fluye en sentido opuesto tal que:

$$i_{neta} = i - |i^-| \dots\dots\dots(1.18)$$

A principios de siglo, Tafel encontró de manera empírica que a menudo el flujo neto de corriente varía linealmente con la magnitud de la desviación que tiene el potencial de equilibrio (η) a través de la relación:

$$\eta = a + b \log i_{neta} \dots\dots\dots(1.19)$$

que es una ecuación análoga a la de una recta, en donde η es el sobrepotencial, que para propósitos generales se define como

$$\eta = E_{aplicado} - E_{equilibrio} \dots\dots\dots(1.20)$$

siendo η la magnitud de la desviación del potencial electroquímico del sistema en observación (para nuestro ejemplo el cobre) a partir de su valor de equilibrio original i_{neta} es la densidad de corriente neta anódica o catódica, a y b son las constantes de Tafel y es de mucha importancia en el análisis cinético de un proceso de corrosión.

Por otro lado Butler y Volmer, desarrollaron la teoría cinética electroquímica a partir de la teoría de los procesos de cinética química; obteniendo una expresión para la velocidad de reacción de transferencia electrónica bajo la influencia de un campo electrónico, a partir de la velocidad de la reacción química bajo la condición de un campo eléctrico. La relación que se conoce como ecuación de Butler-Volmer, constituye la ecuación fundamental de la cinética electroquímica para transferencia de carga en electrodos:

$$i = i_0 \left(e^{\frac{(1-\beta)\eta F}{RT}} - e^{\frac{(-\beta)\eta F}{RT}} \right) \dots\dots\dots(1.21)$$

en donde

i = corriente neta

i_0 = corriente de intercambio

η = sobrepotencial

β = coeficiente de simetría

F = 96,516 \pm 2 coulombs (escala física) y 96,486 \pm 2 coulombs (escala química), es la constante electroquímica de Faraday (Weast 1974)

R = constante universal de los gases, 82.06 (cm³) (atm) / (°K) (g mol), también 21.9 (plg Hg) (pies³) / (lb mol) (°R).

T = temperatura

El coeficiente de simetría está relacionado con la contribución parcial del trabajo eléctrico a la energía libre estándar de activación para una reacción en la cual el ión vaya desde la solución hasta el electrodo; y es un porcentaje de la diferencia de potencial total. Este porcentaje, β , toma valores entre 0 y 1 para estudios de cinética de corrosión a menudo se le considera con un valor de 0.5.

La expresión exponencial anterior muestra que para cambios pequeños en el campo eléctrico se producen grandes cambios en la corriente. Esta ecuación se puede representar en una gráfica del potencial en función de la corriente [$\eta(i)$] la cual se conoce como *curva de polarización* y permite observar el efecto de los cambios en los diferentes parámetros de la ecuación.

Existen dos aspectos en los mecanismos de reacción de un electrodo que toman parte en el proceso de corrosión, la reacción de transferencia de carga y el transporte de las especies reaccionantes desde y hacia el electrodo. Una reacción estará controlada por transferencia de carga cuando el proceso de transporte de especies (difusión) opere con velocidades relativamente altas respecto a la reacción de transferencia de carga. Cuando al proceso lo controla el transporte de masa de las especies reaccionantes, es este el proceso más lento.

Si el proceso de transferencia de carga no es muy rápido y controla la reacción, se considera entonces que la concentración de especies reaccionantes será la misma en el electrodo que en el seno de la solución, no así para el caso contrario.

Para valores de sobrepotencial elevados comparados con la situación de equilibrio, la ecuación de Butler-Volmer, puede ser simplificada por otra aproximación. Para sobrepotenciales muy positivos (mayores a 0.05 Volts) la contribución de la reacción catódica parcial puede ser despreciada, esto es

$$\frac{e^{(-\beta)\eta F}}{RT} \rightarrow 0 \dots\dots\dots(1.22)$$

siendo lo mismo para sobrepotenciales muy negativos donde la reacción anódica se deprecia. Esta aproximación se aplica cuando $\eta \geq 0.05$ Volts.

La Ecuación de Butler-Volmer para la reacción anódica despejando η queda:

$$\eta_a = -2.303RT \left[\frac{\log i_a}{(1-\beta)F} \right] + 2.303RT \left[\frac{\log i_c}{(1-\beta)F} \right] \dots\dots\dots(1.23)$$

para la reacción catódica:

$$\eta_c = -2.303RT \left[\frac{\log i_a}{\beta F} \right] + 2.303RT \left[\frac{\log i_c}{\beta F} \right] \dots\dots\dots(1.23)$$

en donde:

- i_c = densidad de corriente catódica
- i_a = densidad de corriente anódica

Estas ecuaciones en forma general son:

$$\eta = a \pm b \log(i_{neta}) \dots\dots\dots(1.28)$$

en donde:

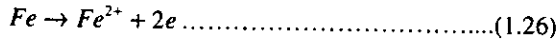
- η = sobrepotencial
- i_{neta} = densidad de corriente anódica o catódica

que es precisamente la ecuación de Tafel presentada anteriormente donde el signo, (+) corresponde a la reacción anódica y el signo (-) a la reacción catódica. A las partes lineales de la gráfica η vs. $\log i$ se le conoce como pendientes de Tafel que son usadas para determinar parámetros cinéticos de la reacción de transferencia de carga.

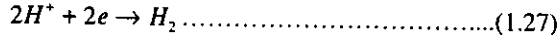
La intersección de las pendientes de Tafel le corresponde un punto en el eje de potencial denominado potencial libre o de corrosión E_{corr} , y otro en el eje de las corrientes i_{corr} que es la denominada corriente de corrosión que dividida por el área del metal da la densidad de corriente de corrosión. Este es el parámetro cinético mas importante.

Cálculo de la velocidad de corrosión

Considérese la reacción de corrosión del hierro en un medio ácido, la reacción anódica será:



y la reacción catódica será



Se puede calcular la corriente de corrosión a partir del potencial libre o de corrosión del material si se conoce la ecuación que expresa la polarización ánodo-cátodo. Se parte de la ecuación de Butler-Volmer y se obtiene la relación entre el potencial y la corriente para una reacción de corrosión:

$$i = \frac{i_{corr} e^{2.303(E-E_{corr})}}{b_a} - \frac{e^{-2.303(E-E_{corr})}}{b_b} \dots\dots\dots(1.28)$$

en donde:

b_a y b_b = pendientes anódica y catódica de Tafel respectivamente

i_{corr} = intensidad de corriente de corrosión.

Stern y Geary, demostraron que las velocidades de corrosión para el hierro calculadas por la ecuación de Tafel y empleando valores empíricos de b e i_o , estaban muy de acuerdo con las velocidades observadas en la práctica.

De ahí se derivó la ecuación de Stern-Geary:

$$i_{corr} = \frac{\left(\frac{i_{apt}}{2.3E}\right)(b_a * b_c)}{b_a + b_c} \dots\dots\dots(1.29)$$

despejando para pequeños potenciales:

$$\frac{\Delta E}{\Delta i} \Big|_{\Delta E \rightarrow 0} = \frac{b_a * b_c}{2.3 i_{corr} (b_a + b_c)} \dots\dots\dots(1.30)$$

y:

$$i_{corr} = B / Rp \dots\dots\dots(1.31)$$

en donde:

B = es una constante relacionada con las pendientes de Tafel

i_{corr} = la densidad de corriente de corrosión en Amp/m² que mediante las leyes de Faraday se pueden convertir en unidades de pérdida de metal como por ejemplo: mm/año, mg/cm², etc.

Por todo lo anterior, se puede concluir, que la corrosión más frecuente es toda de naturaleza electroquímica y resulta de la formación de multitud de zonas anódicas y catódicas sobre la superficie metálica, siendo el electrólito (en el caso de no estar sumergido o enterrado el metal) el agua de condensación de la atmósfera (corrosión atmosférica), para lo cual se necesita que la humedad relativa del aire sea del orden de 80% o superior.

La corrosión atmosférica difiere de la que ocurre en presencia de agua o en el subsuelo, en que siempre existe un suministro pleno de oxígeno pues durante gran parte del tiempo el electrólito es una película de humedad.

CAPITULO II

CORROSIÓN EN EL AMBIENTE

2.1 ELECTRODEPOSICION: PROCESO INVERSO A LA CORROSION

Este proceso común es lo opuesto de la corrosión. Los iones metálicos se desprenden de un *electrolito* cuando se suministra a cada uno de un electrón para producir átomos metálicos, M:



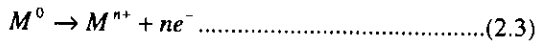
Como cada electrón transporta una carga de 0.16×10^{-18} as, o couloms, podemos calcular fácilmente la corriente que se requiere para depositar un metal a una cierta velocidad. Una mol (0.6022×10^{24}) de iones monovalentes requiere de (0.6022×10^{24} electrones) X (0.1602×10^{-18} c/electrón), o sea 96500 C. Este valor se llama faraday, *f*. Así, para depositar 107.87 g de plata a partir de una solución de Ag^{+} , sería necesario usar 1 A durante 96500 s (o alguna otra combinación de tiempo y corriente que diera 96500 as). Podemos formalizar al cálculo anterior como la ley de Faraday;

$$w = ItM / nf \dots\dots\dots(2.2)$$

donde:

- w* = gramos depositados
- t* = tiempo
- I* = corriente
- M* = peso atómico de un metal
- N* = valencia del metal

Los requisitos para efectuar la electrodeposición incluye dos electrodos, un electrólito y una fuente de electrones. En la práctica comercial los electrones son suministrados por una corriente directa; sin embargo, en realidad vienen de un segundo electrodo (figura 2.1). En esquema el electrodo de la derecha o *cátodo*, *recibe electrones del circuito externo*^{*}. Se lleva a cabo la reacción y la deposición procede. A medida que esta reacción continúa, el electrodo de la izquierda, o *ánodo*, *suministra los electrones al circuito externo*^{*} a través de la "bomba" que es la batería. Los electrones vienen de los átomos metálicos del electrodo izquierdo, que están siendo corroídos a un nivel de valencia más alto.



El *ánodo* sufre corrosión.

Comentarios. La electrodeposición tiene comúnmente un pequeño porcentaje de ineficiencia debido a reacciones laterales. Por ejemplo, algunos electrones se pueden combinar con iones H⁺ en el ánodo para formar gas H₂.

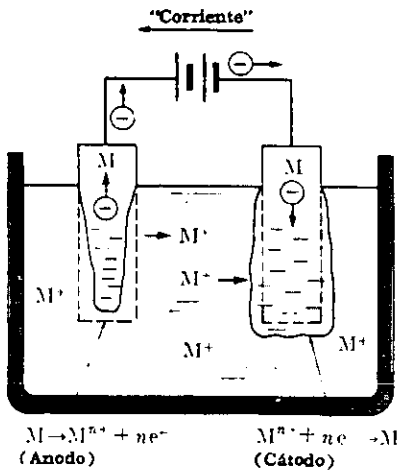


Figura 2.1. Electrodeposición. La batería da electrones al cátodo en donde tiene lugar la deposición. (Ec. 2.1). Sin embargo, la última fuente de electrones es el metal que está en el ánodo el cual sufre corrosión según la Ec. 2.3

^{*} Estas definiciones en letra cursiva se aplica a los ánodos y cátodos en todos los circuitos eléctricos, aun en los tubos de TV que son electrodos químicamente inertes. En las reacciones electroquímicas es siempre el *ánodo* el que sufre la corrosión.

2.2 PARES GALVANICOS (CELDAS)

Aunque el ánodo (electrodo izquierdo) de la figura 2.1 ilustra la corrosión, no es típico debido a que está ayudado por una batería, y a que los dos electrodos son idénticos. La corrosión, como normalmente la encontramos, implica condiciones de electrodo distintas. Encontramos un *par galvánico*. Para explicar esto, consideremos la figura 2.2, en donde tenemos un electrodo de cinc y otro de cobre. Cada metal está sujeto a corrosión:

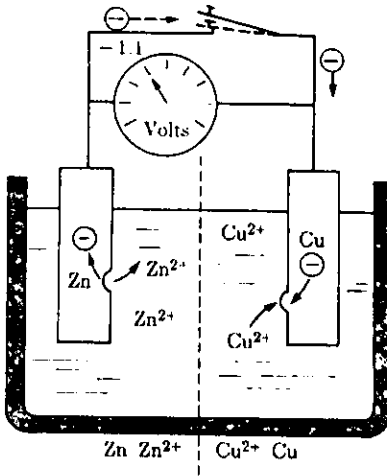
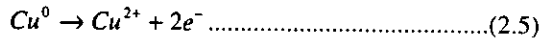


Figura 2.2. Celda galvánica (Zn-Cu). Con el interruptor cerrado, el cinc suministra electrones al cobre a través del circuito externo. Cuando el circuito está abierto se desarrolla una diferencia de potencial de 1.1 V.



y



Como se indica con las longitudes de las flechas, podemos ver que la reacción del cinc produce un mayor empuje hacia la derecha que la reacción del cobre. Así, si conectamos los dos metales únicamente a través de un voltímetro, se registra una diferencia de voltaje. Esta diferencia de voltaje es de -1.1 V cuando usamos un electrólito estandarizado a 25°C.

Esto significa que si la aguja del voltímetro se desvía, los electrones fluirán desde el electrodo del cinc al circuito externo. Con los electrones eliminados del ánodo la reacción de la Ec. (2.4) regresará hacia la derecha y se corroerá más el cinc. El cinc se corroe.

Mientras tanto, se suministran electrones en exceso al cátodo con respecto al número liberado por la Ec. (2.5). Dichos electrones reaccionarán con los iones del cobre que están disponibles en el electrolito, y la Ec. (2.5) se hace *reversible* para dar la Ec. (2.1). La corrosión tiene lugar únicamente en un electrodo del par galvánico.

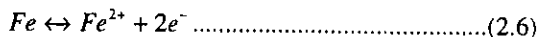
2.2.1 Potenciales Electroquímicos

La producción de iones y de electrones en reacciones tales como la de la Ec. (2.4), originan un potencial llamado *potencial electroquímico*, el cual depende:

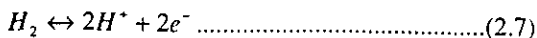
1. de la naturaleza del metal.
2. de la naturaleza de la solución.

No todos los metales se oxidan en iones y electrones con igual facilidad; esta desigualdad está indicada por las primeras dos ecuaciones de esta reacción. Además, los átomos alrededor de la frontera de grano están localizados en forma menos estable que aquellos de la red cristalina, de manera que se ionizan con más rapidez. Es más, la reacción descrita por la Ec. (2.4) llegará al equilibrio con un mayor potencial de electrodos si los iones metálicos entran a una solución en la cual son relativamente estables (o sea, los iones de cinc positivos son más estables en una solución Cl^- uniforme y concentrada que una solución de Cl^- uniforme y diluida).

Para medir el potencial de electrodos de cualquier material (y por ello su tendencia a la corrosión), debemos determinar la diferencia de voltaje entre el metal y un *electrodo de hidrógeno* estándar. De acuerdo con las Ec. (2.1) y (2.3), el hierro tiene la siguiente reacción:



Con el hidrógeno (figura 2.3), el equilibrio se da por esta reacción:



La diferencia de potencial* (medida con un potenciómetro) entre los electrodos de hierro y de hidrógeno, es de 0.44 V (figura 2.4).

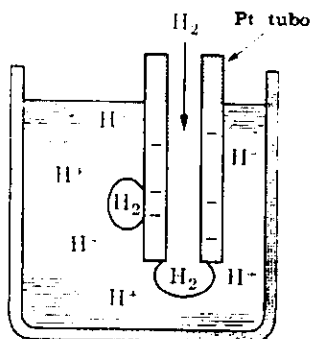


Figura 2.3. Electrodo de hidrógeno. El hidrógeno establece un equilibrio con sus iones y electrones (Ec. 2.7). El potencial que se desarrolla es la referencia para las medidas electroquímicas (tabla 2.1).

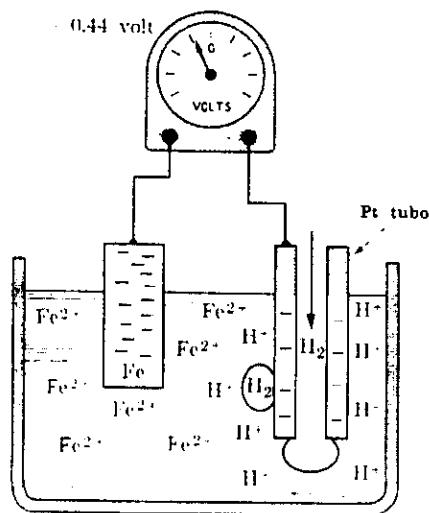


Figura 2.4. Diferencia de potencial, Fe versus H_2 . El hierro produce un potencial de electrones más bajo que el H_2 (ver tabla 2.1, columna del centro (notación electroquímica)). Por ello el hierro es el ánodo y el hidrógeno es el cátodo.

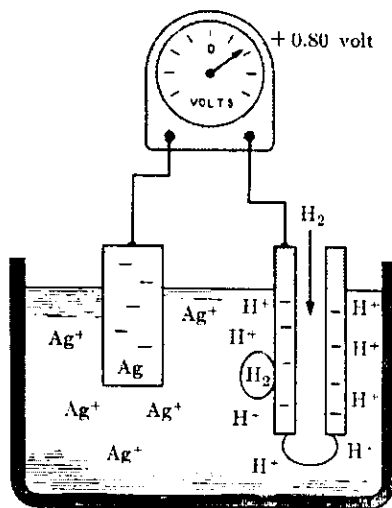


Figura 2.5. Diferencia de potencial, H_2 versus Ag. El H_2 produce un potencial de electrones más bajo que la plata (véase la tabla 2.1, columna del centro (notación electroquímica)), y es por ello el ánodo. La plata es el cátodo.

Las medidas similares para otros metales dan las comparaciones de voltaje anotadas en la Tabla 2.1. los metales alcalinos y alcalinotérreos, que retienen sólo débilmente a los

* Como el único voltaje que realmente puede ser medido es la *diferencia* de potencial. Todas las comparaciones se hacen con electrodo de hidrógeno estandarizado.

electrones de su capa externa, muestran una mayor diferencia de potencial con respecto al hidrógeno que el hierro. Por lo contrario, los metales nobles tales como plata, platino y oro, producen menos electrones que el hidrógeno y por ello están al otro lado de la escala de potencia (figura 2.5 y Tabla 2.1).

Tabla 2.1. Serie de Fuerza Electromotriz. Potenciales de electrodo con respecto al electrodo normal de hidrógeno a 25°C.

Reacción de Equilibrio			(1) Potencial de electrodo (Volts)	Potencial de electrodo (Volts)
Au ³⁺	+ 3e ⁻	↔ Au	+ 1.498	- 1.498
Cl ²⁺	+ 2e ⁻	↔ 2 Cl ⁻	+ 1.350	- 1.350
O ₂ + 4H ⁺	+ 4e ⁻	↔ 2 H ₂ O	+ 1.230	- 1.230
Pt ²⁺	+ 2e ⁻	↔ Pt	+ 1.200	- 1.200
Pd ²⁺	+ 2e ⁻	↔ Pd	+ 0.987	- 0.987
Hg ₂ ²⁺	+ 2e ⁻	↔ Hg	+ 0.798	- 0.798
Ag ¹⁺	+ 1e ⁻	↔ Ag	+ 0.797	- 0.797
Fe ³⁺	+ 1e ⁻	↔ Fe ²⁺	+ 0.770	- 0.770
O ₂ + 2H ₂ O	+ 4e ⁻	↔ 4(OH) ⁻	+ 0.401	- 0.401
Cu ²⁺	+ 2e ⁻	↔ Cu	+ 0.337	- 0.337
2H ⁺	+ 2e ⁻	↔ H ₂	0.000	0.000
Pb ²⁺	+ 2e ⁻	↔ Pb	- 0.126	+ 0.126
Sn ²⁺	+ 2e ⁻	↔ Sn	- 0.136	+ 0.136
Ni ²⁺	+ 2e ⁻	↔ Ni	- 0.250	+ 0.250
Co ²⁺	+ 2e ⁻	↔ Co	- 0.277	+ 0.277
Cd ²⁺	+ 2e ⁻	↔ Cd	- 0.403	+ 0.403
Fe ²⁺	+ 2e ⁻	↔ Fe	- 0.440	+ 0.440
Cr ³⁺	+ 3e ⁻	↔ Cr	- 0.744	+ 0.744
Zn ²⁺	+ 2e ⁻	↔ Zn	- 0.763	+ 0.763
Al ³⁺	+ 3e ⁻	↔ Al	- 1.662	+ 1.662
Mg ²⁺	+ 2e ⁻	↔ Mg	- 2.363	+ 2.363
Na ¹⁺	+ 1e ⁻	↔ Na	- 2.714	+ 2.714
Ca ²⁺	+ 2e ⁻	↔ Ca	- 2.760	+ 2.760
K ¹⁺	+ 1e ⁻	↔ K	- 2.925	+ 2.925
Li ¹⁺	+ 1e ⁻	↔ Li	- 2.960	+ 2.960

Catódico
(noble)

Referencia

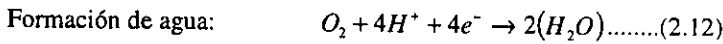
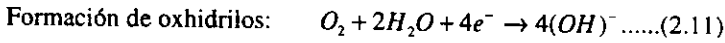
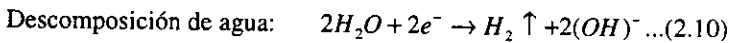
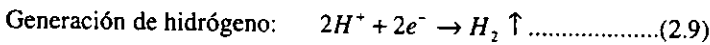
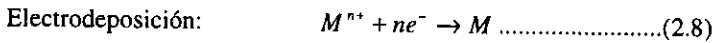
Anódico
(activo)

(1) Potenciales de electrodo usado por los electroquímicos y los ingenieros en corrosión.

(2) Potenciales de electrodo usado por los químicos, físicos y termodinámicos.

2.2.2 Reacciones en el Cátodo

En nuestra consideración de la corrosión, la Ec. (2.3) describe la principal reacción del ánodo. Hay sin embargo, una gran variedad de reacciones de importancia en el cátodo. Debemos poner atención a éstas, ya que una reacción que consuma electrones (catódica) deberá acompañar a cada reacción anódica (productora de electrones) de corrosión. Las reacciones catódicas más importantes son:



La reacción que predomina depende, por supuesto, del medio electrolítico, tal como temperatura y concentración. Obviamente, para que tenga lugar la primera de esas cinco reacciones deberán estar presentes los átomos metálicos. Además, a medida que aumenta la concentración del ion metálico, se incrementa su predominio. Esto será de importancia para nosotros cuando consideremos brevemente a la corrosión acuosa (celdas de concentración). La reacción (2.12) requiere de la presencia del oxígeno y de un bajo pH (o sea, solución ácida). La Ec. (2.11) se vuelve predominante en medios altamente alcalinos o neutros si el oxígeno esta presente (figura 2.6). Esta reacción es de importancia cuando se considere la corrosión por reducción gaseosa (celdas de concentración de tipo oxidación). La reacción (2.10) se encuentra en condiciones anaeróbicas, particularmente si están presentes azufre u otros materiales que consumen hidrógeno.

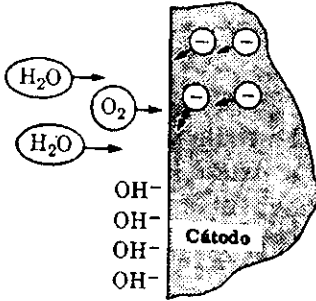
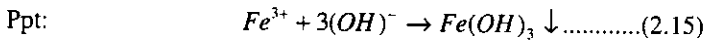
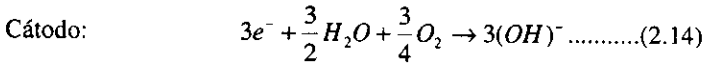
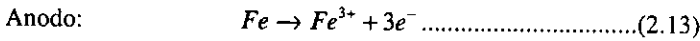


Figura 2.6. Formación de oxhidrilos en el cátodo. La velocidad de reacción (Ec. 2.11) aumenta con un contenido de oxígeno mayor. Ello sucede en el cátodo, en donde se consumen los electrones. Si los electrones son consumidos por el lado positivo de una corriente directa la Ec 2.11 se invierte y se libera O₂.

2.2.3 Oxido

La figura 2.7 presenta esquemáticamente el mecanismo de la oxidación del hierro. El hierro tiene un potencial de electrodo ϕ de -0.440 V en la tabla 2.1 cuando forma Fe²⁺ (y de hecho se oxida posteriormente a Fe³⁺ si pueden consumirse electrones). La Ec. (2.11) es catódica, o sea, consumidora de electrones; por ello, las siguientes reacciones tienen lugar en agua rica en oxígeno.



El producto final, Fe(OH)₃, es insoluble en agua y por ello precipita. Es *oxido*; se formará sobre el hierro expuesto al aire, aun cuando no haya más que una capa de humedad absorbida que esté presente como electrólito.

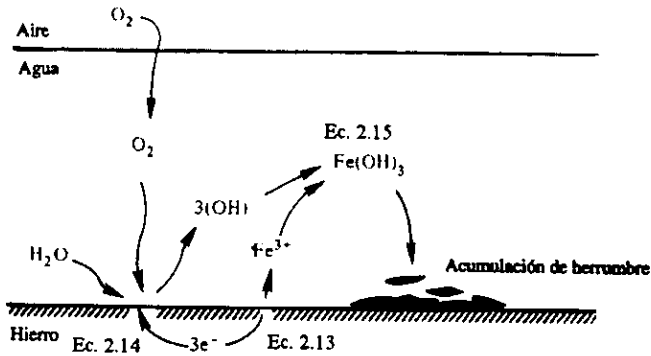


Figura 2.7. Formación de óxido. La oxidación del hierro produce iones de hierro y electrones. Estos se combinan con el oxígeno y el agua en el cátodo (Ec. 2.11) para formar los iones (OH^-). El óxido es la combinación de iones Fe^{3+} y (OH^-).

2.3 DEGRADACION AMBIENTAL

En alguna ocasión, durante el estudio de la carrera, encontramos un amplio reconocimiento de los principios científicos que han dado fundamento a las categorías de los materiales de ingeniería. Para cada categoría, encontramos estructuras de escala atómica y microscópica que son la base de las importantes propiedades del material. En esta sección, se verán las consideraciones generales para la aplicación práctica de estos diversos materiales en el diseño de ingeniería. En esta sección, también, se tratará un concepto esencialmente negativo para los materiales, en algún grado, susceptibles al deterioro por el ambiente. Al final de la misma, podemos retornar a una nota más positiva, al identificar el mejor candidato para una aplicación específica. Una parte importante de este proceso consiste en incorporar a nuestra comprensión el por qué determinados materiales tienden a ser estables (o inestables) en determinados ambientes. La degradación ambiental será clasificada en uno de cuatro mecanismos: químico, electroquímico, inducido o desgaste relacionado.

2.3.1 OXIDACIÓN - Ataque atmosférico directo

En general, los metales y las aleaciones forman compuestos de óxido estables cuando son expuestos al aire a temperaturas elevadas. Algunas excepciones notables como el oro son altamente apreciadas. La estabilidad de los óxidos metálicos se demuestra por los puntos de fusión, relativamente altos, en comparación con los del metal puro. Por ejemplo, el Al se funde a 660°C, mientras que el Al_2O_3 se funde a 2054°C. Aún a temperatura ambiente, pueden formarse capas superficiales delgadas de óxido sobre algunos metales. Para algunos de éstos, la reactividad con el oxígeno atmosférico (*oxidación*) puede ser una limitación principal para la aplicación de ingeniería. Para otros, las películas de óxido superficial pueden proteger al metal contra otros ataques ambientales más serios.

Como se ilustra en la figura 2.8, hay cuatro mecanismos que por lo común se identifican con la oxidación de metales. La oxidación de un determinado metal o aleación puede, en general, caracterizarse por uno de estos cuatro procesos difusionales. Estos incluyen (a) una película de óxido poroso "no protectora" a través del cual el oxígeno molecular (O_2) puede pasar y reaccionar continuamente con la interfase metal óxido, (b) una película no porosa a través de la cual los cationes se difunden a fin de reaccionar con el oxígeno en la interfase externa (aire-oxígeno), (c) una película no porosa a través de la cual los iones O^{2-} se difunden con el fin de reaccionar con el metal en la interfase metal-óxido, y (d) una película no porosa en la cual tanto los cationes como los aniones O^{2-} se difunden aproximadamente a la misma velocidad, lo que causa que la reacción de oxidación se presente dentro de la película de óxido en lugar de en la interfase. En este punto, quizá desee revisar la explicación de la difusión iónica. Debe observar, a su vez, que la neutralidad de carga requiere la migración cooperativa de los electrones con los iones en los mecanismos (b)-(d). Tal vez no sea obvio que la difusión de iones en los mecanismos (b)-(d) son el resultado de dos mecanismos distintos: $M \rightarrow M^{n+} + ne^-$ en la interfase metal-óxido y $\text{O}_2 + 4e^- \rightarrow 2\text{O}^{2-}$ en la interfase aire-óxido.

y = espesor del óxido

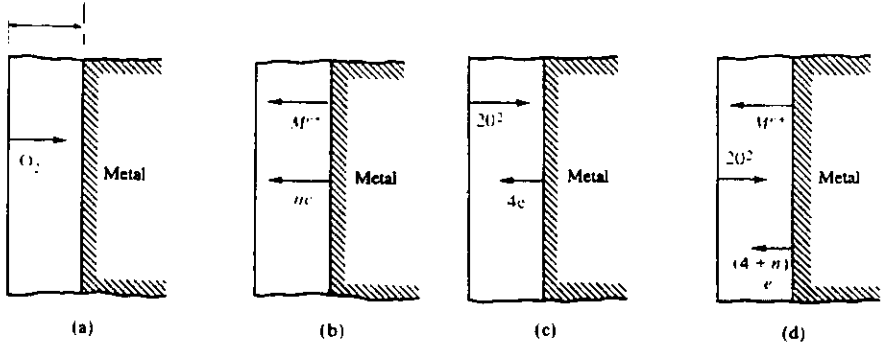


Figura 2.8. Cuatro posibles mecanismos de oxidación del metal. (a) La película "no protectora" es suficientemente porosa para permitir un acceso continuo del O₂ molecular a la superficie del metal. Los mecanismos (b)-(d) representan películas no porosas que son "protectoras" contra la penetración del O₂. En (b) los cationes se difunden a través de la película reaccionando con el oxígeno a la superficie externa. En (c) los iones O²⁻ se difunden en la superficie del metal. En (d), tanto los cationes como los aniones se difunden a una velocidad casi igual, conduciendo a que la reacción de oxidación ocurra dentro de la película de óxido.

La velocidad a la que ocurre la oxidación es, de hecho, de interés primordial para el ingeniero responsable de la selección de determinados materiales. Para un óxido no protector [figura 2.8(a)], está disponible en la superficie del metal (pasando por el revestimiento poroso) a una velocidad, en esencia, constante. Como resultado, la velocidad de crecimiento de la película de óxido está dada por

$$\frac{dy}{dt} = c_1 \dots\dots\dots(2.16)$$

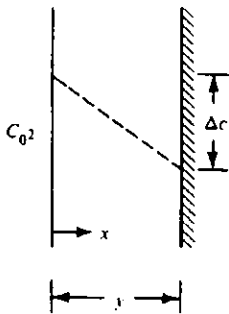
donde y es el espesor de la película de óxido, t es el tiempo, y c₁ una contante. La integración de la Ec. 2.16 da

$$y = c_1 t + c_2 \dots\dots\dots(2.17)$$

donde c₂ es una constante que representa el espesor de la película en t = 0. Esta dependencia del tiempo se denomina, de manera apropiada, la ley de *velocidad de crecimiento lineal*.

Para un crecimiento de película que está limitado por la fusión iónica [figura 2.8(b)-(d)], la velocidad de crecimiento disminuye conforme crece el espesor de la película. Como se ilustra en la figura 2.9, se presenta una caída uniforme en la concentración de O^{2-} en un instante dado durante el proceso de oxidación. A partir de la primera ley de Fick, es evidente que la velocidad de crecimiento de la película es inversamente proporcional al espesor de la película:

$$\frac{dy}{dt} = c_3 \frac{1}{y} \dots\dots\dots(2.18)$$



$$J_{O^{2-}} = -D \frac{\partial c}{\partial x}$$

$$= -D \frac{\Delta c}{y}$$

$$\therefore J_{O^{2-}} \propto \frac{1}{y} \text{ or } \frac{dy}{dt} \propto \frac{1}{y}$$

Figura 2.9. Una caída lineal en la concentración del oxígeno a través del espesor de la película de óxido conduce (mediante la primera ley de Ficks) a la relación de que la velocidad de crecimiento de la película es inversamente proporcional al espesor de la película.

donde c_3 es una constante diferente, en general, a las de las Ec. 2.16 y 2.17. La integración da

$$y^2 = c_4 + c_5 \dots\dots\dots(2.19)$$

donde c_4 y c_5 son dos constantes adicionales. Se puede demostrar directamente que $c_4 = 2c_3$ y que c_5 es el cuadrado del espesor de la película en $t = 0$. A la dependencia del tiempo en la Ec 2.19 se le llama *ley de velocidad de crecimiento parabólico*. Este nombre es consistente con la gráfica de y contra t en la figura 2.10, la cual compara la ley de velocidad de crecimiento parabólico con la lineal (Ec. 2.17). Debido a que el revestimiento de óxido, por lo general, es de densidad uniforme, una gráfica de ganancia de peso durante la oxidación, tiene la misma apariencia general que la de la figura 2.10. La ganancia de peso de algunas veces es más fácil de medir que el pequeño espesor de la película. La figura 2.10 ilustra un contraste agudo en el comportamiento entre un revestimiento totalmente no

protector y uno que disminuye con la oxidación adicional conforme se incrementa el espesor. Par nuestros propósitos, estos ejemplos son suficientes. De paso, podemos hacer notar que ciertos casos especiales dan lugar a leyes de crecimiento ligeramente diferentes. Por ejemplo, la oxidación inicial del circonio sigue una ley cúbica ($y^3 = c_6t + c_7$) debido a los mecanismos adicionales al de la difusión iónica que se muestra en la figura 2.8.

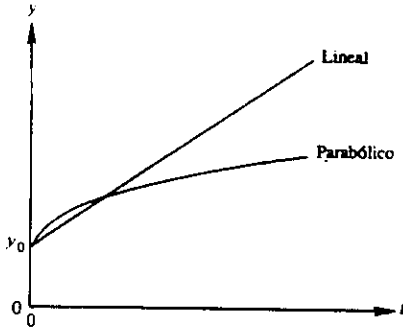


Figura 2.10. Comparación de la cinética de crecimiento de la película para las leyes de crecimiento lineal y parabólico. La disminución en la velocidad de crecimiento con el tiempo para la ley parabólica, conduce a la protección contra oxidación adicional.

La tendencia de un metal a formar un revestimiento de óxido protector se indica mediante un parámetro en particular sencillo que se conoce como razón de *Pilling-Bedworth*, R , que se da como

$$R = \frac{Md}{amD} \dots\dots\dots(2.20)$$

donde M es el peso molecular del óxido (como fórmula M_aO_b y densidad D) y m es el peso atómico del metal (con densidad d). El análisis cuidadoso de la Ec. 2.20 revela que R es sólo la razón del volumen de óxido producido respecto al volumen de metal consumido. Para $R < 1$, el volumen de óxido tiende a ser insuficiente para cubrir el sustrato del metal. El revestimiento de óxido resultante tiende a ser poroso y no protector. Para R igual o ligeramente mayor que 1, el óxido tiende a ser protector. Para R mayor que 2, es probable que existan en el óxido grandes esfuerzos en compresión, que conducen a la trituration y descascamiento del revestimiento, proceso que se conoce como *resquebrajamiento*. En la tabla 2.2 se ilustra la utilidad general de la razón de Pilling-Bedworth para determinar la naturaleza protectora de un revestimiento de óxido. Los óxidos protectores por lo común tienen valores de R entre 1 y 2. Los óxidos no protectores por lo general tienen valores de R menores que 1 o mayores que 2. Hay excepciones, como el Ag y el Cd. Diversos factores,

además de R , deben ser favorables para producir un revestimiento protector. Dichos factores son los coeficientes similares de expansión térmica y buena adherencia.

Dos de nuestros revestimientos de óxido protectores más familiares en aplicaciones diarias son aquellos sobre *aluminio anodizado* y *acero inoxidable*. El aluminio anodizado representa una amplia familia de aleaciones de aluminio con Al_2O_3 como el óxido protector. Sin embargo, el revestimiento de óxido es producido en un baño de ácido en lugar de la oxidación atmosférica rutinaria. La adición crítica de aleación es el cromo y el revestimiento protector es un óxido de hierro-cromo (véase sección 2.3.6).

Tabla 2.2. Razón de Pilling-Bedworth para varios óxidos.

<i>Oxido protectores</i>	<i>Oxido No protectores</i>
Be - 1.59	Li - 0.57
Cu - 1.68	Na - 0.57
Al - 1.28	K - 0.45
Si - 2.27	Ag - 1.59
Cr - 1.99	Cd - 1.21
Mn - 1.79	Ti - 1.95
Fe - 1.77	Mo - 3.40
Co - 1.99	Hf - 2.61
Ni - 1.52	Sb - 2.35
Pd - 1.60	W - 3.40
Pb - 1.40	Ta - 2.33
Ce - 1.16	U - 3.05
	V - 3.18

Antes de dejar el tema de oxidación, debemos señalar que el oxígeno no es el único componente reactivo químico de los ambientes a los cuales están expuestos los materiales de ingeniería. Bajo ciertas condiciones, el nitrógeno atmosférico puede reaccionar para formar capas de nitruro. Un problema más común es la reacción del azufre a partir del sulfuro de hidrógeno y otros gases con contenido de azufre involucrados en varios procesos industriales. (En motores de reacción, aun las superaleaciones basadas en níquel muestran una rápida reacción con los productos de combustión que contiene azufre. Las superaleaciones basadas en cobalto son una alternativa, aunque las fuentes de cobalto son limitadas.) Un ejemplo especialmente insidioso de ataque atmosférico es la *fragilización por hidrógeno* en la cual el gas de hidrógeno (también comúnmente encontrado en una gran

variedad de procesos industriales) penetra en un metal como el titanio creando una presión interna substancial y puede aún reaccionar para formar compuestos híbridos frágiles. El resultado, en cualquier caso, es una pérdida general de la ductilidad.

2.3.2 CORROSIÓN ACUOSA - Ataque electroquímico

La *corrosión* acuosa es la disolución de un metal en un ambiente acuoso. Los átomos del metal se disuelven como iones. Un sencillo modelo de esta *corrosión acuosa* se da en la figura 2.11. Esta es una celda *electroquímica* en la cual el cambio químico (como la corrosión del cobre anódico) está acompañado por una corriente eléctrica. El tipo específico de la figura 11 se llama una *celda de concentración* porque la corrosión y la corriente eléctrica asociada se deben a una diferencia en la concentración iónica.

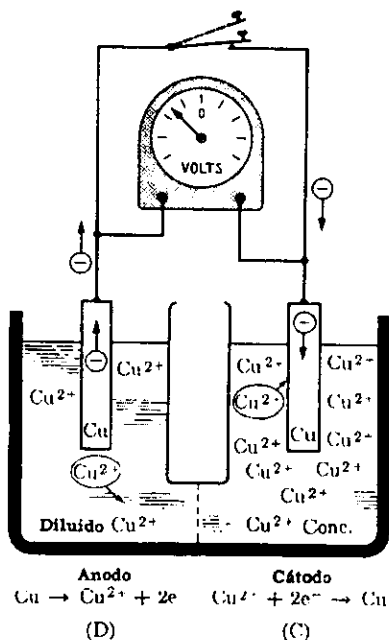
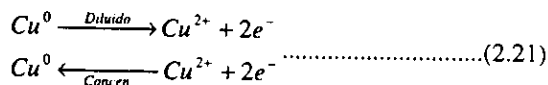


Figura 2.11. Celda de concentración. Cuando el electrolito no es homogéneo, el área menos concentrada se convierte en ánodo.

Al discutir las reacciones catódicas en la sección 2.2, observamos que la Ec. 2.1 requiere de iones metálicos para ser prominente. Además, a medida que aumenta la concentración del ion metálico, se favorece la reacción de electrodeposición. Por lo contrario, la corrosión (Ec. 2.3) es favorecida en el ánodo cuando el electrolito es pobre en

iones metálicos. Cuando se aplican al cobre, estas dos reacciones pueden ser combinadas como:



El ion metálico en el lado (D) de la figura 2.11 está en la solución con el electrólito Cu^{2+} más diluido. Por ello su reacción está más desplazada hacia la derecha en comparación con lo que sucede en el lado (C), el cual tiene un contenido de Cu^{2+} más alto. De hecho, cuando los dos electrodos están conectados en una celda galvánica, los electrones suministrados a través de la conexión externa del lado (D) se combinan con el mayor número de iones Cu^{2+} en el lado (C) para forzar a la reacción 2.21 a regresar a la izquierda. El electrodo en el electrólito concentrado está protegido y se transforma en el cátodo (metal que se disuelve, o corroe, y suministra electrones al circuito externo); el electrodo en el electrólito diluido sufre una corrosión posterior y se transforma en el ánodo (metal que acepta los electrones del circuito externo y neutraliza los iones).

En esta reacción, la membrana que divide las dos concentraciones es una membrana porosa que permite el transporte de los iones Cu^{2+} entre las dos mitades de la celda (completando, por tanto, el circuito eléctrico total) mientras se mantiene una diferencia distintiva en los niveles de concentración.

La celda de concentración acentúa la corrosión, pero la acentúa en donde la concentración del electrólito es más baja.

Las celdas de concentración del tipo anterior se encuentran frecuentemente en las plantas químicas y también bajo ciertas condiciones de corrosión de flujo.

En la figura 2 12, se muestra un ejemplo de un problema de corrosión real debido a una celda de concentración iónica.

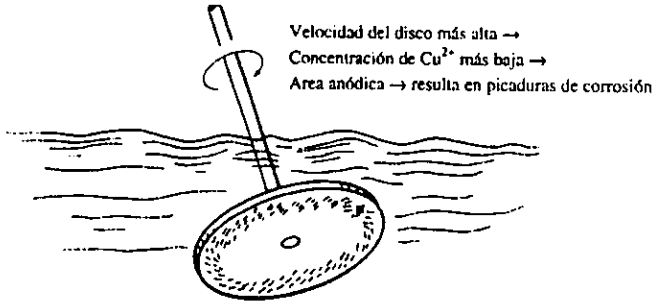


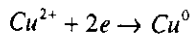
Figura 2.12. Un disco giratorio de bronce en una solución acuosa que contiene Cu²⁺, produce un gradiente en la concentración iónica cerca de la superficie. La concentración es más baja después en las proximidades la superficie de movimiento más rápido cerca del borde del disco. Como resultado, esa área es anódica y se corroe. Este problema es análogo a la celda de concentración iónica en la figura 2.11.

2.3.3 Corrosión Galvánica de dos metales

En la sección anterior, se creó una celda electroquímica al permitir diferentes concentraciones iónicas adyacentes a un determinado tipo de metal. La figura 2.13. Muestra que una celda puede generarse mediante dos metales diferentes aún cuando cada una de ellas este rodeada por una concentración igual de sus iones y solución acuosa. Este tipo de corrosión ya fue vista con detalle en la sección 2.2, por lo que, se verán aplicaciones en ejemplos. En esta *celda galvánica* (figura 2.13), la barra de hierro, rodeada por una solución de un molar* de Fe²⁺ es el ánodo y es corroído. La barra de cobre rodeada por una solución de un molar de Cu²⁺, es el cátodo y Cu⁰ se “deposita” sobre la barra. La reacción anódica es equivalente a la ecuación:



y la reacción catódica que es la Ec. 2.21 (b):



* Al revisar cualquier texto de química básica se observa que una solución de 1 mol contiene 1 gramo de peso atómico de iones en 1 litro de solución.

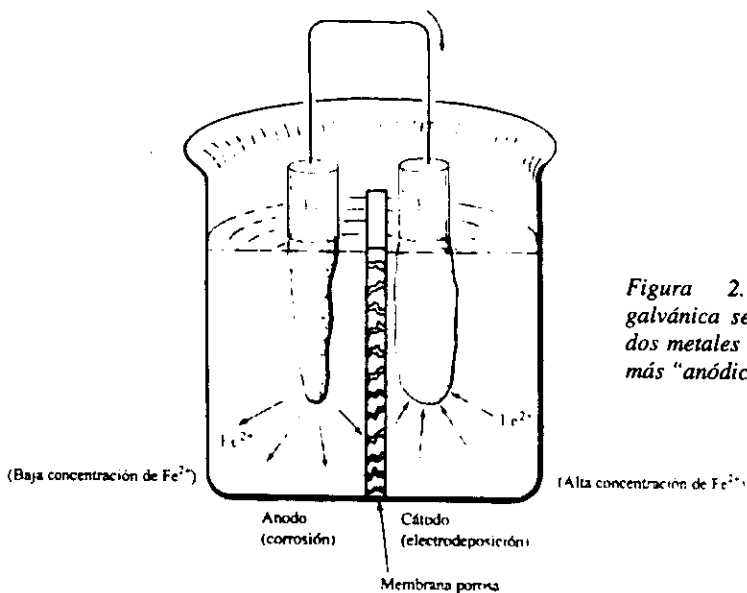


Figura 2.13. Una celda galvánica se produce mediante dos metales diferentes. El metal más "anódico" se corroe.

La fuerza de excitación para toda la celda de la figura 2.13 es la tendencia relativa de cada metal a ionizarse. El flujo neto de electrones de la barra de hierro a la barra de cobre es el resultado de la tendencia más fuerte del hierro a ionizarse. Un voltaje de 0.777 V está asociado con el proceso electroquímico total. Debido a la ocurrencia común de las celdas galvánicas, se ha hecho una colección de voltajes asociados con las reacciones de media celda. Esta *serie de fuerzas electromotrices* (fem) se da en la tabla 2.1. De hecho, las medias celdas existen solo como pares. Recordando, todos los valores de Fem en la tabla 2.1 están definidos en relación aun electrodo de referencia, el cual por convención, se toma como la ionización del gas H_2 sobre una superficie de platino. Los metales más hacia el final de la serie de fem, se dice que son más *activos* (es decir anódicos). Aquellos que están al inicio son más *nobles* (es decir, catódicos). El voltaje total medido en la figura 2.13 es la diferencia de los dos potenciales de media celda $[+0.337 \text{ V} - (-0.440 \text{ V}) = 0.777 \text{ V}]$.

Mientras que la tabla 2.1 es una guía útil para las tendencias a la corrosión galvánica, es algo idealista. Los diseños de ingeniería rara vez involucran metales puros en soluciones de concentración estándar. En su lugar, comprenden aleaciones comerciales en varios ambientes acuosos. Para esos casos, una tabla de los voltajes estándar es menos útil que una clasificación simple y cualitativa de las aleaciones por sus tendencias a ser activas

o nobles. Como un ejemplo, la *serie galvánica en agua de mar* se da en la tabla 2.3. Esta lista es una guía útil para el ingeniero de diseño para predecir el comportamiento relativo de los materiales adyacentes en aplicaciones marinas. La inspección cercana de esta serie galvánica indica que la composición de la aleación puede afectar radicalmente la tendencia hacia la corrosión. Por ejemplo (al carbono no aleado), el acero está cerca del activo al final de la serie, mientras que algunos aceros inoxidable pasivos están entre las aleaciones más nobles. El acero y el bronce están más o menos separados con amplitud y la figura 2.14 muestra un ejemplo clásico de corrosión galvánica en la cual el remache de acero fue mal seleccionado para asegurar una placa de bronce en un ambiente submarino.

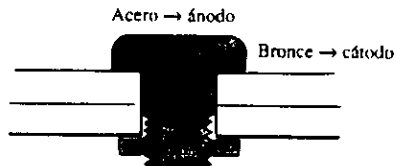


Figura 2.14. Un remache de acero en una placa de bronce crea una celda galvánica análoga modelo de la figura 2.13.

Tabla 2.3. Serie galvánica en agua de mar^a.

↑ Catódico ↓ Anódico	(noble) (activo)	Platino
		Oro
		Grafito
		Titanio
		Plata
		Clorimet 3 (62 Ni, 18 Cr, 18 Mo)
		Hastelloy C (62 Ni, 17 Cr, 15 Mo)
		Acero inoxidable Mo 18 - 8 (activo)
		Acero inoxidable 18 - 8 (pasivo)
		Acero inoxidable cromado 11 - 30% de Cr (pasivo)
		Inconel (pasivo) (80% Ni, 13 Cr, 7 Fe)
		Níquel (pasivo)
		Soldadura de plata
		Monel (70 Ni, 30 Cu)
		Cuproníqueles (60 - 90 Cu, 40 - 10 Ni)
Bronces (Cu - Sn)		
Cobre		
Latones (Cu - Zn)		
Clorimet 2 (66 Ni, 32 Mo, 1 Fe)		
Hastelloy B (60 Ni, 30 Mo, 6 Fe, 1 Mn)		
Inconel (activo)		
Níquel (activo)		
Estaño		
Plomo		
Soldadura de plomo - estaño		
Acero inoxidable Mo 18 - 8 (activo)		
Acero inoxidable 18 - 8 (activo)		
Resist de Ni (hierro fundido al alto níquel)		
Acero inoxidable cromado, 13% Cr (activo)		
Hierro fundido		
Acero o hierro		
Aluminio 2024 (4.5 Cu, 1.5 Mg, 0.6 Mn)		
Cadmio		
Aluminio comercialmente puro (1100)		
Cinc		
Magnesio y aleaciones de magnesio		

^a Las designaciones (activo) y (pasivo) indican si una película de óxido, pasiva se ha desarrollado o no sobre la superficie de la aleación.

2.3.3.1 Celdas de composición

Una celda de composición puede ser establecida entre cualesquier dos materiales *distintos*. En cada caso el metal más bajo en la serie electromotriz como está ordenada en la tabla 2.1 actúa como ánodo. Por ejemplo, en una película de acero *galvanizado* (figura 2.15), la cubierta de cinc actúa como un ánodo y protege al hierro que está abajo, aun si la superficie no está totalmente cubierta, porque el hierro expuesto es el cátodo y no se corroe. Cualquier corrosión que ocurra se realiza en la superficie anódica del cinc. En tanto que el cinc permanezca suministrará protección al hierro expuesto.

Al contrario, una cubierta de *estaño* sobre una lámina de hierro o acero provee de protección únicamente en tanto que la superficie del metal está totalmente cubierta. Como el estaño está colocado ligeramente abajo del hidrógeno en la serie electromotriz, su velocidad de corrosión es limitada. Sin embargo, si se rompe la superficie del recubrimiento, el estaño se convierte en cátodo con respecto al hierro, el cual actúa como ánodo (figura 2.16). El par galvánico que resulta produce la corrosión del hierro. Como la pequeña área anódica debe suministrar electrones a una gran superficie de cátodo, puede producirse muy rápidamente una corrosión localizada.

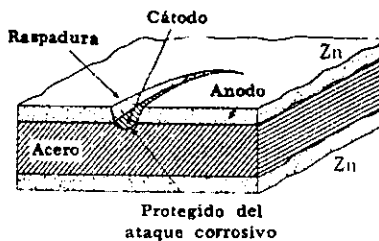


Figura 2.15. Acero galvanizado (sección transversal). El cinc sirve como ánodo; el hierro del acero sirve como cátodo. Por ello el hierro está protegido aun cuando esté expuesto en donde el cinc se haya desprendido.

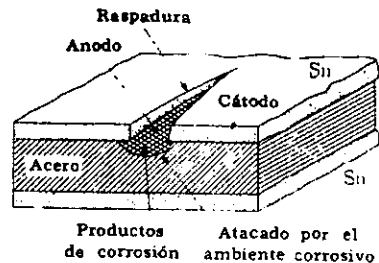


Figura 2.16. Placa de estaño (sección transversal). El estaño protege al hierro mientras la cubierta es continua. Cuando la cubierta se rompe, el hierro del acero se vuelve ánodo y queda sujeto a la corrosión acelerada.

Otros ejemplos de pares galvánicos comúnmente encontrados son:

- 1) Tornillos de acero en herramienta marina de latón
- 2) Soldadura Pb - Sn alrededor de alambre de cobre

- 3) Ejes de transmisión hechos de acero, con cojinetes de bronce, y
- 4) Un tubo de acero conectado con plomería de cobre.

Cada uno de estos ejemplos es una posible celda galvánica, a menos que esté protegida de un medio corrosivo. Demasiados ingenieros no se dan cuenta de que el contacto de metales diferentes es una fuente potencial de corrosión galvánica. Recientemente, en una aplicación concreta de ingeniería, se utilizó un soporte de latón en un mecanismo hidráulico de dirección hecho de acero. Aun en un medio de aceite, el acero se comportó como ánodo y se corroyó lo suficientemente para permitir el goteo de aceite a través de la conexión de la junta empacada.

No hay límite de tamaño para las celdas galvánicas. Además, cada fase con sus propiedades individuales posee su propio potencial de electrodo, de manera que estas celdas galvánicas pueden establecerse en la mayoría de las aleaciones de dos fases cuando están expuestas a un electrólito. Por ejemplo, la perlita revela lamelas de carburo porque éste fue el ánodo en el electrólito que se usó como atacante^{*}. La figura 2.17 muestra la microestructura del bronce. Nuevamente dependemos de la corrosión para revelar las dos fases. Una es el ánodo, la otra es el cátodo.

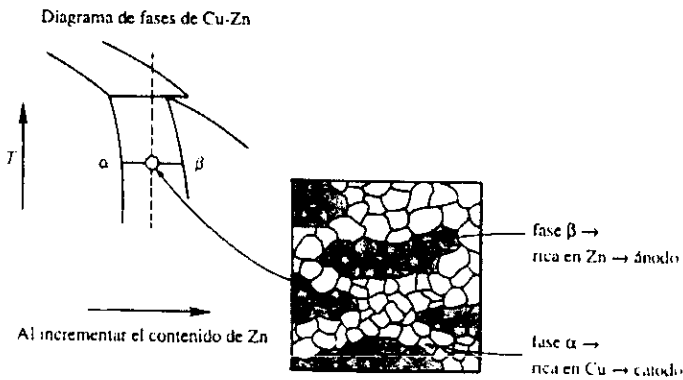


Figura 2.17. Una celda galvánica puede producirse a escala microscópica. Cualquier aleación de dos fases está más sujeta a la corrosión que una aleación de una sola fase. Una aleación de dos fases suministra ánodos y cátodos. Aquí, el bronce β (estructura bcc) es rico en cinc y anódico en relación al bronce α (estructura fcc), la cual es rica en cobre.

* El reactivo de ataque fue picral al 4%. Los carburos se oscurecen en su superficie queda un producto de la reacción de corrosión. Los potenciales de electrodo de la ferrita y del carburo están lo suficientemente cercanos, de manera que con otros electrólitos sus papeles, catódico y anódico pueden intercambiarse.

El *tratamiento térmico* puede influir en la velocidad de corrosión alterando la microestructura del metal. La figura 2.18 ilustra el efecto del revenido sobre la corrosión en un acero previamente templado. Antes de las reacciones del revenido, el acero contiene una sola fase, martensita. El revenido de la martensita produce muchas celdas galvánicas y fronteras de grano de la ferrita y del carburo, y se incrementa la velocidad de corrosión. A temperaturas más altas la coalescencia de los carburos reduce el número de celdas galvánicas y el número de fronteras de grano, con lo cual se disminuye marcadamente la velocidad de corrosión.

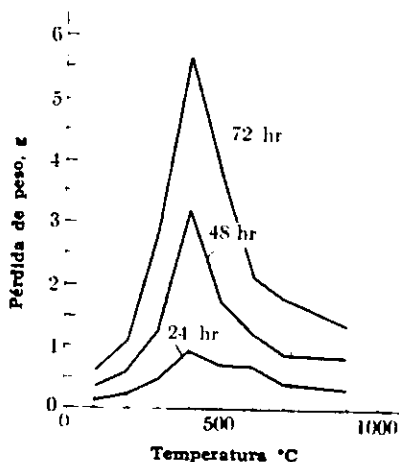


Figura 2.18. Microceldas y corrosión. Después de templar sólo existe martensita. Después de revenir a una temperatura intermedia surgen muchas celdas galvánicas pequeñas como resultado de la estructura fina (α + carburo) es la martensita revenida. Después del revenido a la temperatura el carburo se aglomera y quedan presentes unas cuantas celdas galvánicas.

En una sola fase, la velocidad de corrosión de una aleación de aluminio que endurece por *añejamiento* es baja (figura 2.19), pero la velocidad de corrosión aumenta en forma significativa con la precipitación de la segunda fase. Una aglomeración aún mayor del precipitado vuelve a disminuir la velocidad, pero nunca hasta un nivel tan bajo como en la aleación monofásica. La velocidad de corrosión máxima tiene lugar después que se ha logrado un máximo de dureza.

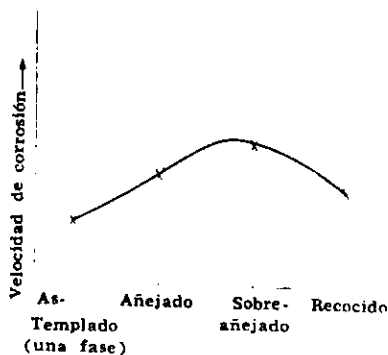
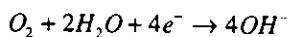


Figura 2.19. Endurecimiento por añejamiento y corrosión (esquemáticos). La aleación templada de una fase tiene una velocidad de corrosión más baja que las modificaciones subsiguientes de dos fases.

2.3.4 Corrosión por reducción gaseosa

Hasta aquí los ejemplos de corrosión acuosa han involucrado la corrosión en el ánodo y la electrodeposición en el cátodo. Sin duda, hay, varios ejemplos de corrosión en los cuales no era aparente el proceso de deposición. De hecho, en esos casos son totalmente comunes (por ejemplo, el herrumbre). La electrodeposición no es el único proceso que serviría como una reacción catódica. Cualquier proceso de reducción química que consuma electrones servirá para el propósito. La figura 2.20 ilustra un modelo de celda electroquímica basada en la *reducción gaseosa*. La reacción anódica se da de nuevo por la Ec. (2.22). Ahora la reacción catódica está dada por la Ec. (2.11)



donde dos moléculas de agua se consumen junto con cuatro electrones del circuito externo para reducir una molécula de oxígeno a cuatro iones hidroxilo. El hierro en el cátodo sirve solamente como una fuente de electrones. En este caso no hay un sustrato para la electrodeposición. A la figura 2.20 se le llama *celda de concentración de oxígeno*, en contraste con la figura 2.11, que se le llama *celda de concentración iónica*.

Cuando el oxígeno del aire tiene acceso a una superficie metálica húmeda se promueve la corrosión. Sin embargo, la corrosión más marcada ocurre en la parte de la celda que tiene una deficiencia de oxígeno.

Esta anomalía aparente puede ser explicada en base a las reacciones que se verifican en la superficie del cátodo, en donde son consumidos los electrones. En la ecuación anterior

se indica la función del O_2 como promotor de la corrosión en las áreas libres de oxígeno. Como esta reacción catódica, que requiere la presencia del oxígeno, saca a los electrones del metal, las áreas adyacentes que no tienen tanto oxígeno deberán donar más electrones. Así, las áreas con menos oxígeno sirven como ánodos.

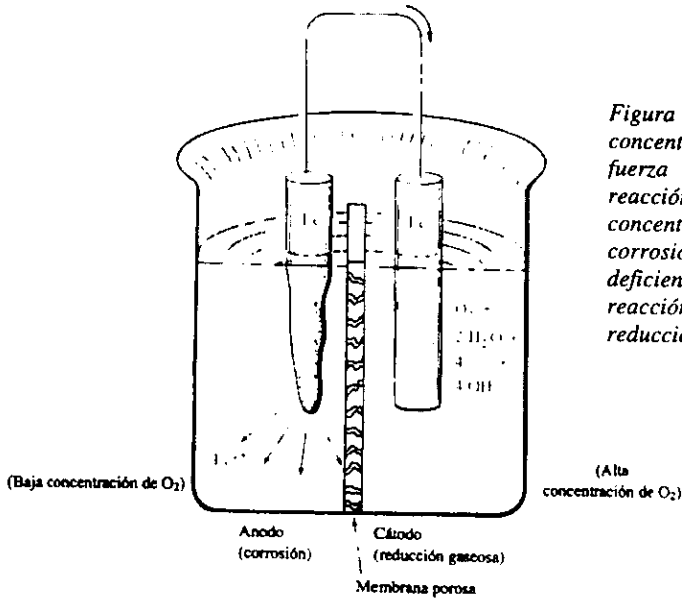


Figura 2.20. En una celda de concentración de oxígeno, la fuerza de excitación para la reacción es la diferencia en la concentración de oxígeno. La corrosión ocurre en el ánodo deficiente de oxígeno. La reacción catódica es la reducción gaseosa.

La celda de oxidación acentúa la corrosión, pero la acentúa en donde la concentración del oxígeno es más baja. Esta generalización es significativa. La corrosión puede ser acelerada en lugares aparentemente inaccesibles debido a que las áreas deficientes en oxígeno sirven de ánodos, y por ello las grietas o las hendiduras sirven como lugares de corrosión.

Una grieta superficial [figura 2.21 (a)] es una región de "estancamiento" del ambiente acuoso con una concentración de oxígeno relativamente baja. Como resultado, ocurre la corrosión en la punta de la grieta, llevando al crecimiento de la misma. Este incremento en la profundidad de la grieta incrementa el grado de agotamiento del oxígeno, el cual a su vez, enriquece el mecanismo de corrosión adicional.

La corrosión también se acelera bajo la acumulación de la mugre u otras contaminaciones de la superficie [figura 2.21(b)]. Esto se vuelve frecuentemente una situación autogravante, debido a que la acumulación del óxido o incrustaciones restringe el acceso del oxígeno y establece un ánodo para promover una mayor acumulación. El

resultado es una *picadura* localizada, debida a la corrosión no uniforme [figura 2.21 (d)], y con ello la vida útil del producto se reduce en una magnitud mayor a la que podría indicar la pérdida de peso.

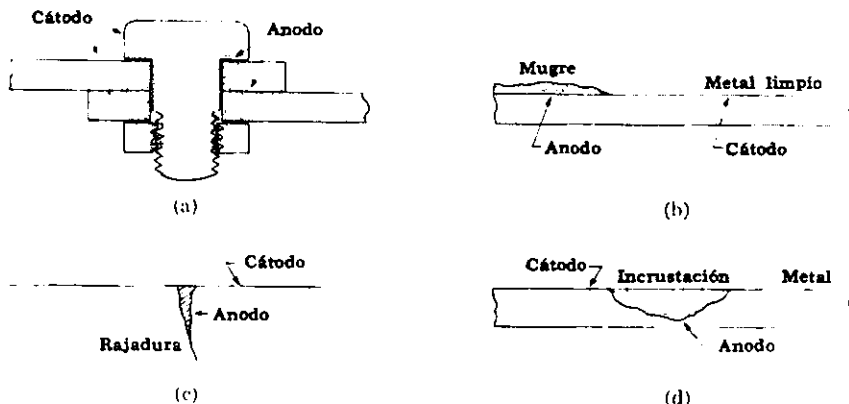
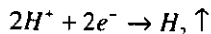


Figura 2.21. Celdas de oxidación. Los lugares inaccesibles con bajas concentraciones de oxígeno se vuelven anódicos. Esta situación surge debido a que la movilidad de los electrones y de los iones metálicos es mayor que la del oxígeno.

Nuestro problema de corrosión más familiar, el *herrumbre* de las aleaciones ferrosas, es otro ejemplo de reducción del oxígeno como una reacción catódica. En la figura 2.7 se ilustra el proceso completo. El "herrumbre" es el $\text{Fe}(\text{OH})_3$ un producto de reacción, el cual precipita sobre la superficie del hierro. Mientras que hemos explicado sobre la reducción del oxígeno como un ejemplo, se dispone de una amplia variedad de reacciones gaseosas que sirven como cátodos. Para los metales inmersos en ácidos, la reacción catódica puede ser (Ec. 2.9):



en la cual parte de la alta concentración de iones de hidrógeno se reduce a gas de hidrógeno, y después es expulsado de la solución acuosa.

2.3.5 Efecto del Esfuerzo Mecánico sobre la corrosión

Además de los diferentes factores químicos que conducen a la corrosión, también puede contribuir el esfuerzo mecánico. Las regiones de alto esfuerzo en un determinado

material son anódicas en relación a las regiones de bajo esfuerzo. En efecto, el estado de alta energía del metal sometido a esfuerzo reduce la barrera de energía para la ionización.

Cuando las fronteras de los granos han sido atacadas (o sea, corroídas), los átomos de las fronteras tienen un potencial de electrodo diferente del de los átomos que están en el grano propio; así se generan un ánodo y un cátodo (figura 2.22). La zona de la frontera del grano puede ser considerada bajo esfuerzo (son regiones microestructurales de alta energía. Como resultado, son susceptibles al ataque acelerado en un ambiente corrosivo), ya que los átomos no están en sus posiciones de más baja energía.

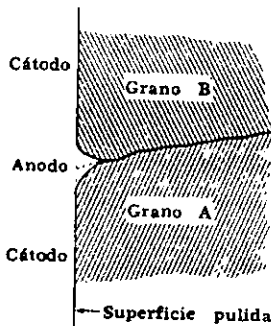


Figura 2.22. Corrosión en la frontera del grano. Las fronteras de los granos sirven como ánodo debido a que los átomos de la frontera tienen un potencial más alto.

El efecto del esfuerzo interno en la corrosión también es evidente una vez que el metal ha sido *trabajado en frío*. En la figura 2.23 (a) se muestra un ejemplo muy simple, en donde el endurecimiento por deformación (esfuerzo durante la fabricación o el uso) se da en el doblez de un alambre que ha sido recosido. El área trabajada en frío sirve como ánodo, y el área sin deformación como cátodo.

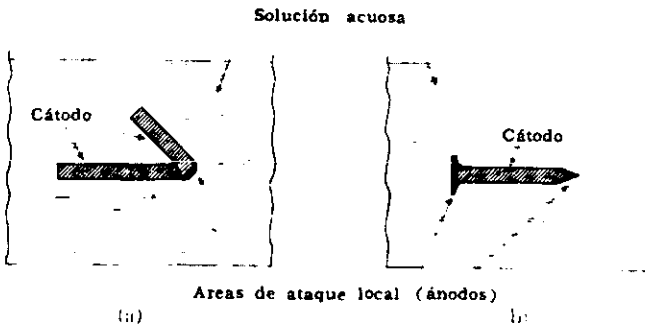


Figura 2.23. Celdas de esfuerzo. En estos dos ejemplos de endurecimiento por deformación, los ánodos están en las áreas trabajadas en frío. El potencial de electrodo de un metal deformado es más alto que el de un metal recosido.

La importancia que tiene en ingeniería el efecto del esfuerzo en la corrosión está clara. Cuando los componentes de ingeniería deben ser usados en un ambiente corrosivo, la presencia de un esfuerzo puede acelerar la velocidad de corrosión en forma significativa.

2.3.6 Degradación Química de las Cerámicas y Polímeros

La alta resistividad eléctrica de las cerámicas y polímeros los elimina para considerarlos en los mecanismos corrosivos. El uso de revestimientos protectores de cerámica y poliméricos sobre los metales lleva a la visión general de estos materiales no metálicos como "inertes". Sin embargo, cualquier material sufre una reacción química bajo determinadas circunstancias. Como observación práctica, las cerámicas y los polímeros son relativamente resistentes a las reacciones del ambiente asociadas con los metales típicos. Aunque los mecanismos electroquímicos no son significativos, alguna reacción química directa puede limitar la utilidad. Un buen ejemplo fue la reacción de H_2O con los silicatos, conduciendo al fenómeno de fatiga estática. Los polímeros también son reactivos con varios solventes orgánicos. Esta es una importante consideración en aquellos procesos industriales en los cuales los solventes son parte del "ambiente" del material

2.3.7 Daño por Radiación.

Esta sección se ha concentrado en las reacciones químicas entre materiales y su ambiente. Cada vez más, los materiales también están sometidos a campos de radiación. La generación de energía nuclear, la terapia por radiación y los satélites de comunicaciones son unas pocas de las aplicaciones en las cuales los materiales deben resistir ambientes de radiación.

La tabla 2.4 resume algunas formas comunes de radiación. Para la radiación electromagnética, la energía de un determinado fotón, E , está dada por

$$E = h\nu \dots\dots\dots(2.23)$$

donde h es la constante de Planck ($=0.6626 \times 10^{-33}$ J/s) y ν es la frecuencia vibracional, la cual a su vez, es igual a

$$\nu = \frac{c}{\lambda} \dots\dots\dots(2.24)$$

Tabla 2.4. Formas comunes de radiación.

Categoría	Descripción
Electromagnética	
Ultravioleta	$1 \text{ nm} < \lambda < 400 \text{ nm}$
Rayos X	$10^{-3} \text{ nm} < \lambda < 10 \text{ nm}$
Rayos γ	$< \lambda < 0.1 \text{ nm}$
Partículas	
partículas α (rayos α)	He^{2+} (núcleo del helio = dos protones + dos neutrones)
partículas β (rayos β)	e^+ o e^- (partícula positiva o negativa con masa de un solo electrón)
Neutrón	n^1

donde c es la velocidad de la luz ($=0.2998 \times 10^9$ m/s) y λ es la longitud de onda. La figura 2.24 resume el rango de longitudes de onda para la radiación electromagnética. La radiación con longitudes de onda más cortas que las de la luz visibles es la que tiende a producir daños a los materiales. Como indican las ecuaciones 2.22 y 2.23, la energía del fotón se incrementa conforme disminuye la longitud de onda.

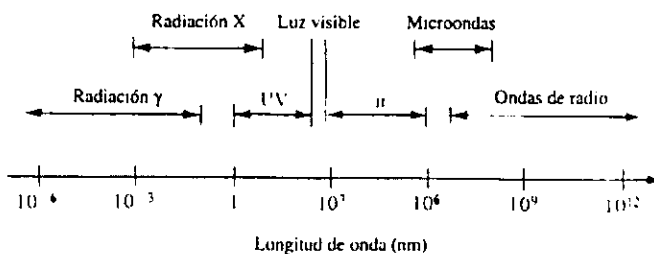


Figura 2.24. Espectro de la radiación electromagnética.

* Véase la figura 2.24. Obviamente, se traslapan los rangos de longitud de onda de estos fotones de alta energía. La distinción básica es el mecanismo de producción de radiación. La luz ultravioleta es producida por transiciones de órbitas de electrones externas. Los rayos x son producidos, por lo regular por transiciones de órbitas internas de energía más alta; los rayos γ son producidos por decaimiento radiactivo (un proceso nuclear en lugar de electrónico).

La respuesta de los diferentes materiales a un determinado tipo de radiación varía considerablemente. De manera similar, un determinado material puede ser afectado totalmente por diferentes tipos de radiación. En general, un desplazamiento atómico inducido por radiación es un proceso ineficiente y requiere una energía de desplazamiento substancialmente mayor que una simple energía de unión. La figura 2.25, ilustra la naturaleza de desplazamiento de átomos generados por un solo neutrón durante el curso de irradiación de neutrones de un metal. Los polímeros son especialmente susceptibles al daño por radiación ultravioleta (UV). Un solo fotón de UV tiene suficiente energía para romper un solo enlace C-C en muchos polímeros de cadena lineal. Los enlaces rotos sirven como sitios reactivos de reacciones de oxidación. Una de las razones de adicionar carbono negro como aditivo a los polímeros es aislar el material de la radiación UV.

Si bien nos hemos concentrado en materiales estructurales, la radiación también puede afectar en gran medida el desempeño de los materiales eléctricos y magnéticos. El daño por radiación para semiconductores que utilizan en satélites de comunicaciones puede ser la principal limitación para sus aplicaciones de diseño.

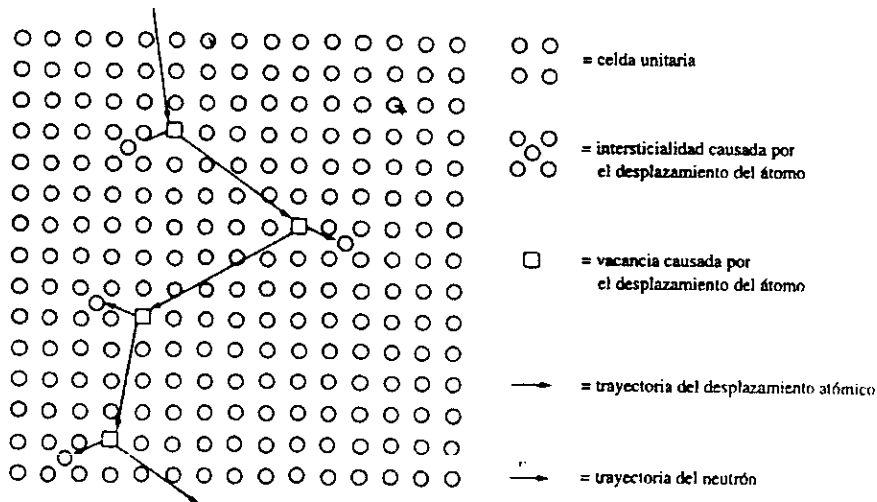


Figura 2.25. Esquema de la secuencia de los desplazamientos atómicos en una estructura de cristal metálica, causados por un solo neutrón de alta energía.

2.3.8 Desgaste

Al igual que el daño por radiación, el *desgaste* por lo general es una forma física (en lugar de química) de la degradación del material. Específicamente, el desgaste puede definirse como la remoción de material superficial como resultado de la acción mecánica. La cantidad de desgaste no necesita ser relativamente devastadora. (Un automóvil de 1500 kg puede ser “estropeado” como resultado de la pérdida de unos cuantos gramos de material de las superficies en contacto deslizante.) Aunque el estudio sistemático del desgaste se ha confinado a las últimas décadas, varios aspectos clave de este fenómeno están ahora bien caracterizados. Cuatro formas principales de desgaste se han identificado. El *desgaste adhesivo* se presenta cuando dos superficies suaves se deslizan sobre otra y fragmentos son arrancados de una superficie para adherirse a la otra. El objetivo para esta categoría viene del fuerte enlace o fuerzas “adhesivas” entre los átomos adyacentes a través de la superficie de contacto íntimo. El *desgaste abrasivo* se presenta cuando una superficie dura y rugosa se desliza sobre una superficie más suave. El resultado es una serie de ralladuras en el material suave y la formación resultante de partículas de desgaste. El *desgaste superficial por fatiga* se presenta durante un deslizamiento repetido o rodado sobre el riel. La formación de grietas en la superficie o subsuperficie lleva a la ruptura de la superficie. El *desgaste corrosivo* tiene lugar con el deslizamiento en un ambiente corrosivo y, de hecho, suma la degradación química a los efectos físicos del desgaste. La acción del deslizamiento puede romper las capas de acción pasiva y, por tanto, mantener una alta velocidad de corrosión.

Además de los cuatro tipos principales de desgaste, pueden ocurrir los mecanismos relacionados en determinadas aplicaciones de diseño. La *erosión* por un chorro de partículas agudas es análoga al desgaste abrasivo. La *cavitación* comprende el daño a una superficie causado por el colapso de una burbuja en un líquido adyacente. El daño de la superficie resulta del choque mecánico asociado con el repentino colapso de la burbuja.

Además de la descripción cualitativa del desgaste dada anteriormente, se han hecho algunos progresos en la descripción cuantitativas. Para las formas más comunes de desgaste, el desgaste adhesivo,

$$V = \frac{kPx}{3H}$$

donde V es el volumen del material desgastado, bajo una carga P deslizándose sobre una distancia x , siendo H la dureza de la superficie que está siendo desgastada. El término k se conoce como el *coeficiente de desgaste* y representa la posibilidad de que se forme un fragmento adhesivo. Al igual que el coeficiente de fricción, el coeficiente de desgaste es una constante adimensional. La tabla 2.5 da los valores de k para un amplio rango de combinaciones de deslizamiento. Uno debe observar que k raramente es mayor que 0.1.

Tabla 2.5. Valores del coeficiente de desgaste (k) para varias combinaciones de deslizamiento.

Combinación	$K (X 10^3)$
Cinc sobre Cinc	160
Acero al bajo carbono sobre acero al bajo carbono	45
Cobre sobre cobre	32
Acero inoxidable sobre acero inoxidable	21
Cobre sobre acero al bajo carbono	1.5
Acero al bajo carbono sobre cobre	0.5
Fenolformaldehido sobre fenolformaldehido	0.02

Por último, se debe observar que los materiales estructurales no metálicos con frecuencia son seleccionados por su resistencia superior al desgaste. Las cerámicas de alta dureza por lo común proporcionan excelente resistencia al desgaste. El óxido de aluminio, la circonia parcialmente estabilizada y el carburo de tungsteno (como un revestimiento) son ejemplos comunes. Los polímeros y los compuestos de matriz polimérica están remplazando cada vez más los metales en cojinetes, levas, engranes y otros componentes deslizantes. El politetrafluoroetileno (PTFE) es un ejemplo de un polímero autolubricante, ampliamente usado por su resultante resistencia al desgaste. El reforzamiento con fibra de del PTFE mejora otras propiedades mecánicas sin sacrificar el desempeño del material en cuanto al desgaste.

2.4 MÉTODOS PARA PREVENIR LA CORROSIÓN

Las secciones 2.3.2 y 2.3.5 se ha bosquejado un rango de mecanismos de corrosión tan amplio que no debe ser sorprendente que la corrosión represente para la sociedad moderna costos de miles de millones de dólares. Aún capas delgadas de humedad atmosférica condensada son suficientes “ambientes acuosos” para que las aleaciones metálicas conduzcan a una corrosión apreciable mediante alguno de estos mecanismos. Un desafío primordial para todos los ingenieros que emplean metales en sus diseños es prevenir el ataque corrosivo. Cuando la prevención total es imposible, las pérdidas deben ser minimizadas. Consistente con la amplia variedad de problemas de corrosión, se dispone de un amplio rango de medidas preventivas.

Sólo en ausencia de un electrólito puede evitarse completamente la corrosión. Aun esto es difícil. Como bien se sabe, las herramientas que cuelgan en un taller pueden oxidarse por la acción de las capas de humedad absorbidas. El fabricante de herramientas está consciente de esto y por ello cubre sus productos con una capa de aceite o grasa antes de atacarlos al distribuidor o al cliente.

Como la corrosión es una acción galvánica, debe hacer dos clases de metal para que ocurra la corrosión. El ingeniero de diseño conoce normalmente esto y por ello evita la trampa del “perno de acero – rondana de latón”. Menos familiar a mucho personal técnico es el hecho de que un cátodo y un ánodo pueden generarse en un solo material debido a la microestructura, concentraciones de esfuerzo o heterogeneidades en el electrólito. Estos aspectos deben ser considerados por aquellas personas que buscan controlar la corrosión.

El principal medio de prevención de corrosión es la *selección de materiales*. Los entusiastas de la navegación en botes aprenden con rapidez a evitar los herrajes de acero sustituyéndolos con bronce.

De una manera similar, la *selección del diseño* puede minimizar los daños. Las juntas roscadas y regiones similares de alto esfuerzo deberán ser evitadas en lo posible. Cuando sean requeridos los pares galvánicos, deberá ser evitado un ánodo de pequeña área próximo a un cátodo de área grande. La gran densidad de corriente resultante en el ánodo acelera la corrosión.

Además de (1) *suministrar superficies protectoras* y (2) *evitar los pares galvánicos*, también es posible minimizar la corrosión mediante (3) *la introducción de protección galvánica*. Estos tres procedimientos serán estudiados a continuación.

2.4.1 Superficies protectoras

El proteger la superficie de un metal es probablemente el más antiguo de los procedimientos comunes para el control de la corrosión. Una superficie pintada, por ejemplo, aísla del electrólito corrosivo al metal que recubre. La principal limitación de este método es el comportamiento de servicio del recubrimiento protector. Cuando se debe usar una aleación en un ambiente acuoso en el cual puede ocurrir la corrosión, están disponibles técnicas adicionales para prevenir la degradación. La película de grasa citada en el segundo párrafo de esta sección, obviamente no es muy permanente. Las altas temperaturas o el desgaste por abrasión imponen limitaciones a los recubrimientos orgánicos.

Los *revestimientos protectores* proporcionan una barrera ente el metal y el ambiente. Estos se dividen en tres categorías, correspondientes a los materiales estructurales fundamentales: metales, cerámicas y polímeros. Retomando el último ejemplo del párrafo anterior, los recubrimientos protectores no necesitan estar restringidos a los materiales orgánicos. Por ejemplo, el estaño puede ser usado como un recubrimiento "inerte" en una base de acero. El recubrimiento de cobre, el níquel y el de plata son otros ejemplos de superficies resistentes a la corrosión. Tales metales pueden ser también aplicados por inmersión en caliente. Rutinariamente se usa el cromado para adornos decorativos en automóviles. También los materiales cerámicos inertes pueden ser usados como recubrimientos protectores. Por ejemplo, los verdaderos esmaltes son recubrimientos de óxido aplicados como vidrio pulverizado y fundidos para dar una capa de superficie vítrea. En la tabla 2.6 se encuentra una comparación de las ventajas y desventajas de las diferentes categorías de los recubrimientos protectores. Los *esmaltes de porcelana* son revestimientos de vidrio de silicato con coeficientes de expansión térmica razonable cercano a los de sus substratos de metal. Los revestimientos poliméricos pueden proporcionar protección similar, por lo regular a un costo más bajo. Las pinturas son nuestro ejemplo más común.

Tabla 2.6. Comparación de los recubrimientos protectores inertes.

Tipos	Ejemplo	Ventajas	Desventajas
Orgánico	"Esmaltes" de horneado	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Flexibles ▪ Fácil aplicación ▪ Baratos 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Se oxidan ▪ Blandos (relativamente) ▪ Limitaciones de temperatura
Metal	Electrodepósitos con metal noble	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Deformable ▪ Insoluble en soluciones orgánicas ▪ Conductores térmicos 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Si se rompe se establece una celda galvánica
Cerámica	Recubrimientos de esmalte a base de óxido vítreo	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Resistente a la temperatura ▪ Duro ▪ No produce celda con la base 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Quebradizo ▪ Aislantes térmicos

La *pasivación* que fue discutida en capítulo I (sección 1.2.2), suministra también una capa o recubrimiento protector. Su importancia, en particular para los aceros inoxidable que contienen cromo, se revela en la tabla 2.7. Esta serie galvánica difiere de la tabla 2.1 en que las aleaciones comunes que son usadas ampliamente bajo condiciones corrosivas, están incluidas junto con aquellos materiales elementales que citamos antes. De constante interés para nosotros es el hecho de que un número de aleaciones están registradas dos veces, en sus condiciones activa y pasiva. La presencia de una película que contenga oxígeno en la superficie desplaza a esas aleaciones hacia el extremo catódico de la serie. De hecho, cuando son pasivados, esos metales son menos susceptibles a la corrosión que el cobre, bronce y latón. Esto introduce un punto importante. Un metal pasivado puede tener la densidad de corriente de corrosión indicada por el punto *P* en la figura 1.6. Si las condiciones de servicio cambian de modo que la película de óxido protector sea destruida, la densidad de la corriente de corrosión puede cambiar en varios órdenes de magnitud hasta el punto *A*. Por supuesto que esto tiene grandes implicaciones tanto para el ingeniero de diseño como para el director técnico.

Tabla 2.7. Serie galvánica de las aleaciones comunes (A – activo; P – pasivado)

Catódico (noble)	↑	Grafito
		Plata
		Acero 12% Ni, 18% Cr, 3% Mo – P
		Acero 20% Ni, 25% Cr – P
		Acero 23 a 30% Cr – P
		Acero 14% Ni, 23% Cr – P
		Acero 8% Ni, 18% Cr – P
		Acero 7% Ni, 17% Cr – P
		Acero 16 a 18 % Cr –P
		Acero 12 a 14% Cr – P
		80% Ni, 20% Cr – P
		Inconel – P
		60% Ni, 15% Cr – P
		Níquel - P
		Metal monel – P
		Cobre – níquel
		Bronces
		Cobre
		Latones
		80% Ni, 20% Cr – A
Anódico (activo)	↓	Iconel – A
		60% Ni, 15% Cr – A
		Níquel – A
		Estaño
		Plomo
		Soldaduras plomo – estaño
		Acero 12% Ni, 18% Cr, 3% Mo – A
		Acero 20% Ni, 25% Cr, – A
		Acero 14% Ni, 23% Cr, – A
		Acero 8% Ni, 18% Cr, – A
		Acero 7% Ni, 17% Cr, – A
		Ni - resist
		Acero 23 a 30% de Cr, – A
		Acero 16 a 18% de Cr, – A
		Acero 12 a 14% de Cr, – A
		Acero 4 a 6% de Cr, – A
		Hierro fundido
		Acero al cobre
		Acero al carbono
		Aleación de aluminio 2017 –T
	Cadmio	
	Aluminio, 1100	
	Cinc	
	Aleaciones de magnesio	
	Magnesio	

Los tecnólogos han desarrollado *inhibidores* como medio para hacer hincapié en la tendencia que los grandes aniones poliatómicos tienen a adsorberse en una superficie metálica. Inhibidor se define como una sustancia usada en pequeñas concentraciones, la cual disminuye la velocidad de corrosión. Hay diversos inhibidores, usando una gran variedad de mecanismos. La mayoría son compuestos orgánicos que forman capas adsorbidas sobre la superficie del metal. Esto proporciona un sistema similar a los revestimientos protectores. Estos productos nos son más familiares como *inhibidores de óxido*, usados para disminuir la corrosión en los radiadores de automóviles. También pueden ser usados en los calentadores de vapor y otros recipientes. Estos inhibidores son generalmente cromatos, fosfatos, tungstos u otros iones de elementos de transición con alto número de oxidación. Su mecanismo de protección está probablemente muy relacionado con el de la pasivación, en donde se establece en la superficie del metal una capa protectora monomolecular rica en oxígeno.

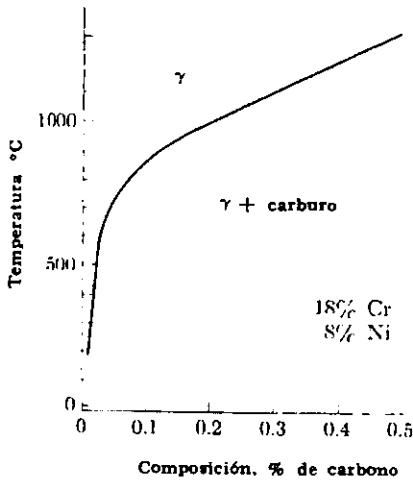
2.4.2 Anulación de las celdas galvánicas

El método más simple, para evitar a los pares galvánicos es el delimitar los diseños a sólo un metal, más esto no siempre es factible. En circunstancias especiales, las celdas pueden ser evitadas aislando eléctricamente los metales de composición diferente.

Frecuentemente se han garantizado otros métodos, menos simples, y el *acero inoxidable* da un buen ejemplo específico. Hay muchos tipos de acero inoxidable, cuyo contenido de cromo varía desde 13 hasta 17%. El propósito del cromo es dar una composición que normalmente desarrolla una superficie pasiva. Muchos aceros inoxidables, mas no todos, contienen también de 8 a 10% de níquel, el cual es más noble que el hierro (tabla 2.1).

- El alto contenido en aleación de un metal como el acero inoxidable 18-8 (llamado así porque contiene 18% Cr y 8% Ni) causa la formación de la austenita, la cual es estable a temperatura ambiente. Tal acero no se usa principalmente para aplicaciones que requieran una alta dureza, sino más bien en aplicaciones corrosivas. Por ello el carbono, que es más soluble en austenita a altas que a bajas temperaturas (figura 2.26), es mantenido a un mínimo. Si el acero contiene 0.1% de carbono se enfría rápidamente desde alrededor de

1000°C, no se forma un carburo separado y no se establece una celda galvánica. Por otra parte, si el mismo acero se enfría con lentitud, o manteniéndolo a $650 \pm ^\circ\text{C}$ durante un periodo corto, el carbono precipita como carburo de cromo, normalmente en la forma de un precipitado fino en las fronteras de grano (figura 2.27). En el último caso, dos efectos son posibles: (1) se establecen celdas galvánicas a escala microscópica o (2) el carbono forma carburo de cromo (más estable que el Fe_3C), lo cual agota el área de la frontera de grano del cromo y elimina localmente su protección pasivadora (figura 2.28). Cualquiera de estos efectos acentúa la corrosión en las fronteras del grano, y eso debe evitarse (figura 2.29). El resultado es un agotamiento del cromo adyacente a los precipitados y susceptible al ataque corrosivo en esa área. Una alternativa a una capa de reacción de óxido es un revestimiento de cerámica depositado.



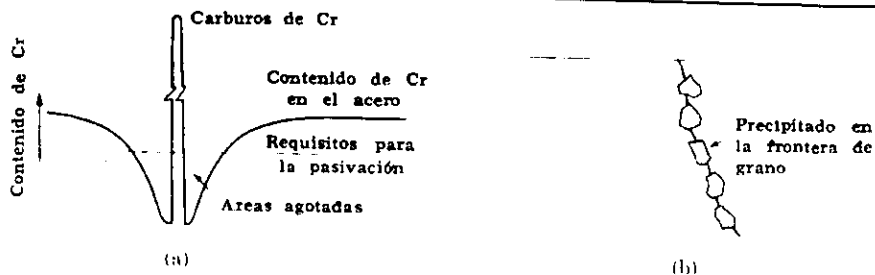


Figura 2.28. Agotamiento del cromo adyacente a la frontera de grano. La precipitación del carburo consume aproximadamente 10 veces la cantidad de cromo que el carbono. Como los átomos de cromo mayores se difunden con lentitud, el contenido de Cr de la áreas adyacentes es reducido debajo de los niveles de protección.



Figura 2.29. Corrosión intergranular. Este tipo de corrosión se vuelve severo si el acero ha sido calentado dentro del rango de precipitación del carburo.

- Hay varias maneras de inhibir la corrosión intergranular, por supuesto, la elección depende de las condiciones de servicio:
 1. *Templado para evitar precipitación de carbono.* Este método se usa comúnmente a menos que (a) las condiciones de servicio requieran temperaturas en el rango de precipitación, o (b) el moldeo, la soldadura o el tamaño impidan la operación de templado.
 2. *Provisión para un recocido extremadamente largo en le rango de separación del carburo.* Esta técnica ofrece alguna ventaja debido a (a) aglomeración de los carburos y (b) homogeneización del contenido de cromo de manera que no haya deficiencia en la frontera del grano. Sin embargo, este procedimiento no es común debido a que la mayoría en la resistencia a la corrosión es relativamente pequeña.
 3. *Selección de un acero con menos de 0.03% de carburo.* Como se indico en la figura 2.26, esto eliminaría virtualmente la precipitación del carburo. Sin embargo, un

acero así es caro debido a la dificultad que hay para eliminar el carbono necesario para alcanzar este nivel tan bajo.

4. *Selección de un acero con alto contenido de cromo.* Un acero que contiene 18% de cromo se corroe menos rápidamente que el simple acero al carbono. La adición de más cromo (y níquel) da protección adicional. Esto también es caro debido a los costos adicionales de la aleación.
5. *Selección de un acero que contiene fuertes formadores de carburo.* Tales elementos incluyen al titanio, columbio y tantalio. En estos aceros, al enfriar el carbono no precipita en la frontera del grano porque es precipitado antes como carburo de titanio, carburo de columbio y carburo de tantalio a temperaturas mucho más altas. Estos carburos son inocuos porque ni agotan el cromo del acero ni localizan la acción galvánica en las fronteras de grano. Esta técnica se usa con frecuencia, particularmente en el acero inoxidable que debe ser fabricado por soldadura.

Aunque los ejemplos anteriores son algo específicos, indican métodos que emplean para reducir el grado de corrosión en los metales. La elección exacta del procedimiento depende de la aleación y de las condiciones de servicio involucradas.

2.4.3 Protección Galvánica

Es posible restringir la corrosión desplazando algunos de los mecanismos de corrosión hacia extremos protectores de las piezas. Un buen ejemplo es el del acero galvanizado en la sección 2.3.3. Retomando, otra vez el ejemplo del acero galvanizado (figura 2.15), la protección se proporciona mediante un revestimiento de cinc. Debido a que el cinc es anódico en relación con el acero, cualquier ruptura en el revestimiento no lleva a la corrosión del acero, el cual es catódico y se preserva. En contraste con el revestimiento más noble (por ejemplo el estaño sobre el acero en la figura 2.16), un rompimiento conduce a una corrosión acelerada del sustrato. El recubrimiento de cinc sirve como *ánodo de sacrificio* que se corroe a sí mismo, en vez del acero que cubre. El mismo método puede usarse en otras aplicaciones. En la figura 2.30 se muestran tres ejemplos. Una ventaja de tales procedimientos es que el ánodo gastado puede ser reemplazado en forma bastante

fácil. Por ejemplo, las placas de magnesio de la figura 2.30 (a) pueden ser remplazadas a una fracción de los que contaría sustituir el tubo subterráneo.

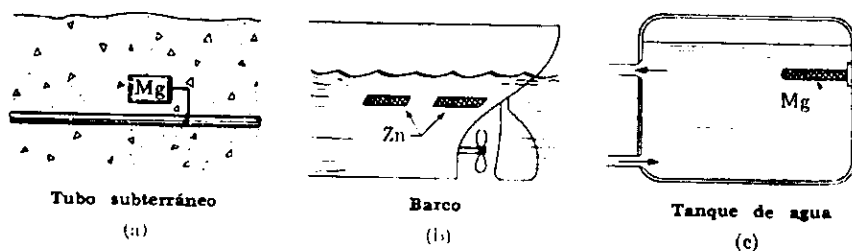


Figura 2.30. Anodos de sacrificio. (a) Placas de magnesio enterradas a lo largo de una tubería. (b) Placas de cinc en el casco de un barco. (c) Barra de magnesio en un tanque industrial para agua caliente. Cada uno de estos ánodos de sacrificio puede ser reemplazado fácilmente. Ellos hacen que el equipo se transforme en un cátodo.

Un segundo método de protección galvánica es el de un voltaje aplicado en el metal. Esto está ilustrado en la figura 2.31. Tanto el método del ánodo de sacrificio como el del voltaje aplicado implican al mismo principio de protección; esto es, se dan electrones extra de manera que el metal se transforme en cátodo y que las reacciones de corrosión no procedan.

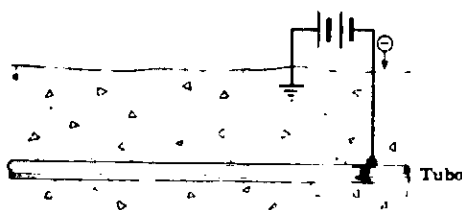


Figura 2.31. Voltaje aplicado. Un pequeño voltaje directo suministra electrones suficientes que transforman el equipo en un cátodo.

CAPITULO III

CONSIDERACIONES TEORICAS

3.1 CORROSION ATMOSFERICA

La corrosión atmosférica puede ser definida como el proceso por medio del cual los metales o aleaciones se deterioran en la atmósfera como resultado de reacciones químicas y electroquímicas que tienen lugar sobre sus superficies. Este tipo de corrosión es la forma más difundida de deterioro metálico debido a que la mayoría de los equipos y construcciones metálicas operan al aire libre, por lo tanto, cualquier medida que tienda a la prevención del fenómeno aunque obtenga sólo éxito parcial puede suponer el ahorro de grandes sumas de dinero, la prolongación de la vida útil de una pieza, equipo o estructura metálica y una mayor seguridad en su operación y servicio.

3.1.1 Mecanismo

La corrosión metálica progresa a velocidades muy pequeñas si se desarrolla en una atmósfera perfectamente seca y a temperatura ambiente, de modo que, a efectos prácticos, puede ser ignorada, en cambio, adquiere especial relevancia sobre superficies humedecidas donde el mecanismo es electroquímico.

En este tipo de corrosión, el electrólito está constituido ya sea por una película de humedad extremadamente delgada, o por una película acuosa, cuando el metal aparece perceptiblemente mojado, por ejemplo, debido a la lluvia o al rocío.

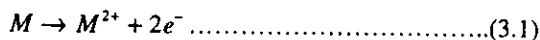
La formación de rocío depende de la humedad relativa, HR, del aire y del cambio de temperatura del metal. Cuanto más seco esté el ambiente, mayor ha de ser el descenso de temperatura que motive la condensación de humedad; por el contrario, si el ambiente presenta altos niveles de humedad, basta una ligera reducción de temperatura para llevar a la atmósfera al estado de saturación, es decir, para propiciar la condensación de humedad.

La fracción de tiempo en que la atmósfera presenta niveles elevados de humedad relativa se ha revelado como un buen indicador de su agresividad potencial.

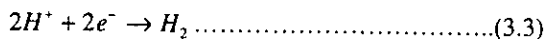
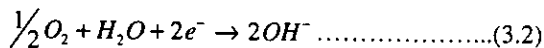
Se ha demostrado que la humedad relativa ejerce un papel importante en la corrosión atmosférica. Por debajo de un determinado nivel de HR, generalmente de 80%, la corrosión para propósitos prácticos se considera despreciable, pues no existe película apreciable de electrólito sobre el metal. Sin embargo en presencia de productos de corrosión el valor de HR puede ser menor por la higroscopicidad de estos productos.

La velocidad de las reacciones de corrosión aumenta con la concentración de sustancias capaces de ionizarse en la película de humedad. Bajo esta película, el metal se corroe por medio del proceso catódico de reducción de oxígeno procedente del aire. Únicamente en el caso de un alto grado de contaminación por productos ácidos adquiere importancia la reacción de descarga de iones hidrógeno. El proceso anódico de corrosión del metal (M), supuesto bivalente, y los mencionados procesos catódicos pueden expresarse de modo simplificado por las reacciones:

PROCESO ANODICO



PROCESOS CATODICOS



En síntesis, el proceso de corrosión atmosférica es la suma de los procesos parciales (individuales) de corrosión que tienen lugar cada vez que se forma la capa de electrólito sobre el metal. Las precipitaciones acuosas (lluvia, nieve, rocío, niebla) y la condensación de humedad por cambios de temperatura son, sin duda, los principales promotores de la corrosión atmosférica.

Sin embargo, algunos materiales metálicos muestran un alto grado de estabilidad en la atmósfera por ejemplo, el aluminio y el acero inoxidable, desarrollan espontáneamente películas delgadas y protectoras de óxido y el cobre y acero patinable, se cubren de capas compactas de productos de corrosión que frenan el ataque de la atmósfera.

3.1.2 Factores que inciden sobre la corrosión atmosférica

Entre los principales factores que atacan a los materiales, en especial los metálicos, hay que destacar :

a) la humedad relativa el aire (HR), pues la corrosión electroquímica requiere la formación de una película de humedad sobre el metal; el valor de la HR sirve de referencia para conocer que tan cerca o lejos está la atmósfera del estado de saturación y puede expresarse como la relación (en porcentaje) entre la presión parcial de vapor de agua en el aire (P_{H_2O}) y la presión de saturación del aire en vapor de agua (P_S) a la misma temperatura, esto es

$$HR = \left(\frac{P_{H_2O}}{P_S} \right) * 100 \dots\dots\dots(3.4)$$

pero, en realidad, la corrosión metálica en la atmósfera, depende del llamado tiempo de humectación (TDH), correspondiente al tiempo durante el cual la superficie del metal está recubierto de la película de humedad.

b) composición química de la atmósfera, debido a que la contaminación del aire, natural o provocada, acelera el proceso de corrosión. La alta corrosión que se observa en zonas costeras, ricas en iones cloruro, y en zonas industriales, donde abundan emisiones gaseosas, en especial de dióxido de azufre, SO_2 , pone de manifiesto la acción de estas especies sobre dicho proceso. Por lo tanto, se puede decir que los principales contaminantes atmosféricos con influencia en los fenómenos de corrosión son:

- *Dióxido de azufre (SO_2)*: Procede de fuentes tanto naturales como artificiales. Una fuente natural de SO_2 es la actividad volcánica, mientras que otras actividades naturales, como la actividad microbiana y el aerosol marino, no originan SO_2 sino otros contaminantes azufrados, tales como sulfatos y sulfuros orgánicos e inorgánicos. Las

emisiones artificiales de SO_2 proceden principalmente del quemado de los combustibles fósiles donde el azufre está presente, de fundiciones y fabricación de ácido sulfúrico. Aproximadamente alrededor de la mitad del SO_2 emitido procede de fuentes naturales mientras que la otra mitad procede de la actividad humana, principalmente de los procesos de combustión en centrales térmicas de carbón o petróleo.

- *Cloruros:* El origen principal de los cloruros atmosféricos corresponde al agua de mar que puede arrastrar al ión cloruro disuelto o como sal sódica, tras la evaporación. Otra fuente natural de emisión a la atmósfera son los gases procedentes de volcanes en erupción. Asimismo, las actividades de naturaleza antropogénica son responsables de la emisión a la atmósfera de cantidades importantes de estos compuestos; de esta manera, los cloruros pueden estar presentes como consecuencia de procesos de fabricación de ácido clorhídrico, procesos de combustión e incineración de materiales que contienen cloro, fabricación de pinturas y lanzamiento de cohetes al espacio.
- *Oxidos de nitrógeno:* Pueden ser emitidos por fuentes naturales, como incendios forestales, actividad volcánica y procesos microbianos en suelos. Alrededor del 75% de los óxidos de nitrógeno artificiales proceden de fuentes móviles y del quemado de combustibles fósiles en centrales térmicas.
- *Otras partículas atmosféricas:* La materia particulada en la atmósfera consta de partículas sólidas y líquidas emitidas por numerosas fuentes tanto naturales como artificiales. Esta materia particulada es una mezcla variable y compleja de partículas de diferentes tamaños y con muy diversos componentes químicos. Las partículas más grandes proceden del polvo arrastrado por el viento procedentes de actividad industrial o volcánica. Las partículas más finas se forman, generalmente, por el proceso de la combustión.

c) dirección de exposición de las muestras, la orientación de la superficie metálica puede afectar al proceso corrosivo en la atmósfera por modificarse el régimen de aporte de contaminante, el TDH, la acumulación de polvo, la acción de lavado por lluvia, etc. Las probetas utilizadas en los estudios de corrosión suelen exponer a la atmósfera dos caras principales de orientación diametralmente opuesta, a menudo, una dirigida hacia el cielo y la otra mirando hacia el suelo (caras superior e inferior, respectivamente) sobre las que la corrosión puede adquirir rasgos diferenciales.

Existe el convenio de exponer las muestras metálicas mirando al sur en países situados en el hemisferio norte, y mirando al norte en países correspondientes al hemisferio sur. De este modo, se obtiene la máxima exposición al sol. En circunstancias especiales, es deseable orientarlas en dirección del agente corrosivo, por ejemplo, mirando al mar en el caso de atmósferas marinas.

d) variables meteorológicas

- *Temperatura.* pues un cambio en ésta puede afectar directa o indirectamente al proceso de corrosión. Al aumentar la temperatura, se incrementa la velocidad de las reacciones electroquímicas, pero, al mismo tiempo, se acelera la evaporación de la humedad depositada sobre el metal, desciende la concentración de oxígeno y de otros gases disueltos en ella e incluso pueden producirse cambios en las propiedades protectoras de las capas de productos de corrosión. A veces, no se detecta ningún efecto apreciable de esta variable en un amplio intervalo de temperaturas. Por debajo de 0°C, cuando la película de electrólito está helada, la corrosión se detiene prácticamente, pero conviene tener en cuenta que en atmósferas muy contaminadas puede haber corrosión aún a -5°C, debido a la elevada concentración salina en la capa de electrólito retenida sobre el metal, que retarda la congelación. Como producto del trabajo de los investigadores Feliu y Morcillo (1982), se conoce que la velocidad de corrosión se mantiene prácticamente constante entre unos 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.
- *Dirección y velocidad del viento,* el que, 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 las probetas montadas con una inclinación de 45° 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".
- *Precipitación pluvial* (lluvia, nieve, rocío, niebla), en los periodos de precipitación la superficie metálica se recubre de un depósito visible de agua, lo que acelera el proceso de corrosión, ya que la difusión de oxígeno a través de la capa acuosa suele ser el factor controlante de la velocidad de corrosión. Es difícil precisar cuál de estos fenómenos de

precipitación es más perjudicial desde el punto de vista de la corrosión. La lluvia, aunque sea la que de modo más manifiesto moja la superficie metálica, puede no ser la de peores consecuencias al limpiarla de polvo y contaminantes, eliminando así una de las causas intensificadoras de la corrosión atmosférica. Por esta razón, las gotas de rocío y las minúsculas de niebla que no "lavan" la superficie metálica pueden ejercer, a veces, un papel más importante que la propia lluvia, claro está, que los periodos de humectación sean del mismo orden, pues no parece probable que unas pocas horas de rocío tengan mayor acción que un día lluvioso por ejemplo.

Los elementos anteriormente mencionados constituyen la base para la determinación del tipo de clima. El término *clima* se refiere a un régimen de ciertas condiciones meteorológicas que prevalecen en la atmósfera. Siempre aplica a condiciones atmosféricas para un periodo 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 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 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 críticas son seleccionadas de acuerdo a 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 ésta. 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 milímetros 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. Algunas de estas designaciones de Köppen, fueron modificadas para su adaptación a las condiciones de la República Mexicana por Enriqueta García (1973). Esta modificación es la que se presenta a continuación:

Los cinco grupos principales de clima son designados con una letra mayúscula

- A : Clima cálido húmedo y subhúmedo con temperatura media mensual superior a 18°C, lluvias anuales superiores a 750 mm.
- B : Clima seco.
- C : Clima templado húmedo y subhúmedo 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 (estos climas en México se encuentran en áreas reducidas correspondientes a la parte más alta de las grandes montañas del centro del país).

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 : Clima con lluvias en todo el año.
- m : Clima con lluvias monzónicas (con ciclones tropicales en verano).
- s : Clima con lluvias en invierno.
- w : Clima con lluvias en verano.
- x : Clima con lluvia escasa todo el año.

ESTA TESIS NO DEBE
SALIR DE LA BIBLIOTECA

Las letras mayúsculas son empleadas para designar los tipos de vegetación:

S : Árido o seco.

T : Frío.

W : Muy árido.

Los procesos de corrosión atmosférica, que dependen de la naturaleza del material, están ampliamente afectadas por las características climáticas del lugar donde se encuentre ubicado dicho material, la tabla 3.1 muestra cómo se ve afectada la velocidad de corrosión de los principales materiales metálicos empleados en la industria debido al tipo de clima en donde se encuentren ubicados.

Tabla 3.1. Efecto del clima en la corrosión atmosférica.

Prom. año T, °C	Prom. año HR %	Clima	Índice de Köppen	Acero corr. µm/año	Cinc corr. µm/año	Cobre corr. µm/año	Aluminio corr. µm/año
16	37	Semiárido	Bs	15.0	0.19	0.19	desp.
16	55	Lluvias en invierno	Cs	12.6	0.27	0.97	0.06
16	59	Templado Subhúm.	Cw	12.3	0.14	0.28	0.02
14	69	Lluvias to- do el año	Cf	14.1	0.28	0.89	0.07
21	56	Cálido Subhúm.	Aw	15.2	1.16	0.23	desp.
25	84	Cálido Húmedo	Af	15.7	0.98	0.56	0.01

Como puede deducirse de los resultados de la tabla anterior, la corrosión del acero al carbono es prácticamente independiente del clima, en tanto que la corrosión del cinc aumenta con la temperatura y con la humedad relativa.

3.1.3 Evaluación de la corrosión atmosférica

Para realizar la evaluación de la corrosión atmosférica según su agresividad, es necesario establecer una clasificación que sería útil para prever el comportamiento de los materiales y, así, optimizar las medidas técnicas a tomar para su protección y vida útil.

Los procesos de corrosión atmosférica dependen de factores meteorológicos y de contaminación del aire en la zona de exposición, Así, la corrosividad de una atmósfera es básicamente función de los siguientes factores: temperatura, humedad relativa y de la alteración en la composición del aire (contaminación). Por tanto, un condicionante básico en los estudios de corrosión en los que se valora la agresividad de las atmósferas es la adecuada medida de los factores climáticos y de la concentración y velocidad de depósito de los contaminantes atmosféricos. Estas medidas deben realizarse según prácticas normalizadas (ASTM, ISO, DIN, etc.) para que los resultados sean reproducibles y comparables.

De acuerdo a la concentración de SO_2 y NaCl , principales contaminantes en la atmósfera, se ha dividido a ésta en tres tipos:

- *rurales* (o de baja contaminación) cuando las concentraciones de SO_2 y NaCl son inferiores a $15 \text{ mg/m}^2 \cdot \text{día}$.
- *urbanas o industriales*, cuando la concentración media en NaCl se mantiene inferior a $15 \text{ mg/m}^2 \cdot \text{día}$, pero la concentración de SO_2 adquiere valores medios superiores a $15 \text{ mg/m}^2 \cdot \text{día}$.
- *marinas*, cuando la concentración de NaCl es superior a $15 \text{ mg/m}^2 \cdot \text{día}$, independientemente de la concentración que alcance el SO_2 .

Basados en la norma ISO 9223 (1992) se puede establecer la siguiente clasificación:

a) Clasificación del tiempo de humectación

Los valores clasificados están basados en características de larga duración de zonas macroclimáticas para condiciones típicas de categorías o tipos de localización. Por lo tanto, el tiempo de humectación depende de la zona macroclimática y de la localización y puede clasificarse de acuerdo a la tabla 3.2.

Tabla 3.2. Clasificación del tiempo de humectación de superficies metálicas.

Categoría	Tiempo de humectación	
	Horas / año	% año
T ₁	< 10	> 0.1
T ₂	10 - 250	0.1 - 3
T ₃	250 - 2500	3 - 30
T ₄	2500 - 5000	30 - 60
T ₅	> 5000	> 60

b) Clasificación de las categorías de contaminación

La contaminación atmosférica se divide en dos categorías: contaminación por dióxido de azufre (SO₂) y por cloruro de sodio (NaCl). Estos dos tipos de contaminación son representativos de la atmósfera rural, urbana, industrial, marina y costera o una combinación de ellas. La clasificación de la contaminación por SO₂ es presentada en la tabla 3.3.

Tabla 3.3. Clasificación de la contaminación por el nivel de SO₂.

Categoría	Velocidad de depositación de SO ₂ mg/m ² * día	Concentración de SO ₂ mg/m ³
P ₀	< 10 rural	< 0.012
P ₁	10 - 35 urbana	0.012 - 0.04
P ₂	35 - 80 industrial	0.04 - 0.09
P ₃	> 80 excepcional	> 0.09

El cloruro de sodio es un contaminante natural muy importante en la corrosión de los metales, ya que origina en ellos un ataque localizado. Sin embargo, su principal influencia es en las regiones frente a la costa (atmósfera costera) o cercanas a ella (atmósfera marina). A medida que el sitio está más alejado de la costa, el nivel de cloruros en la atmósfera disminuye haciendo su efecto poco importante. La clasificación de la contaminación por cloruros se presenta en la tabla 3.4.

Tabla 3.4. Clasificación de la contaminación por NaCl.

Categoría	Velocidad de deposición de SO₂ mg/m² * día
S ₀	< 3 rural
S ₁	3 - 60 marina
S ₂	60 - 300 costera
S ₃	300 - 1500 excepcional

c) Categorías de corrosividad de la atmósfera.

La corrosividad de la atmósfera se divide en cinco categorías, como lo muestra la tabla 3.5.

Tabla 3.5. Categorías de corrosividad de la atmósfera.

Categoría (C)	Corrosividad
1	Muy Baja
2	Baja
3	Media
4	Alta
5	Muy Alta

d) Clasificación de la corrosividad basada en mediciones de velocidad de corrosión de especímenes estándar.

Los valores numéricos de las velocidades de corrosión del primer año para metales estándar (acero al carbón, cinc, cobre y aluminio) son dados en la tabla 3.6 para cada una de las categorías de corrosividad. Estos valores no pueden ser extrapolados para la predicción de comportamientos de larga duración.

Tabla 3.6. Velocidades de corrosión para el primer año de exposición en diferentes categorías de corrosividad

Categoría (C)	Acero Pérdida de Peso $\mu\text{m/año}$	Cinc Pérdida de Peso $\mu\text{m/año}$	Cobre Pérdida de Peso $\mu\text{m/año}$	Aluminio Pérdida de Peso $\mu\text{m/año}$	Corrosividad
1	< 1.3	< 0.1	< 0.1	Despr.	Muy baja
2	1.3 - 25	0.1 - 0.7	0.1 - 0.6	< 0.6	Baja
3	25 - 50	0.7 - 2.1	0.6 - 1.3	0.6 - 2	Media
4	50 - 80	2.1 - 4.2	1.3 - 2.8	2 - 5	Alta
5	80 - 200	4.2 - 8.4	2.8 - 5.6	5 - 10	Muy alta

e) Clasificación de la corrosividad basada en datos ambientales.

Las categorías de contaminación y de tiempo de humectación son empleadas para la determinación de la categoría de corrosividad para materiales individuales (cinc, acero al carbón, aluminio y cobre). Estas categorías de corrosividad se presenta en la tabla 3.7.

Tabla 3.7. *Categorías de corrosividad atmosférica para diferentes materiales.*

Acero al Carbón															
	T_1			T_2			T_3			T_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	3-4	5	5
P_2	1	1	1-2	1-2	2-3	3-4	3-4	3-4	4-5	4	4	5	4-5	5	5
P_3	1-2	1-2	2	2	3	4	4	4-5	5	5	5	5	5	5	5
Cinc y Cobre															
	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	3-4	5	5
P_2	1	1	1-2	1-2	2	3	3	3-4	4	3-4	4	5	4-5	5	5
P_3	1	1-2	2	2	3	3-4	3	3-4	4	4-5	5	5	5	5	5
Aluminio															
	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	2	2	1	2-3	4	3	3-4	4	3	3-4	5	4	5	5
P_2	1	2	2-3	1-2	3-4	4	3	4	4-5	3-4	4	5	4-5	5	5
P_3	1	2-3	3	3-4	4	4	3-4	4-5	5	4-5	5	5	5	5	5

Nota:

- La corrosividad es expresada como la parte numérica del código de la categoría de corrosividad; por ejemplo, 1 se refiere a la categoría C_1 .
- En el caso de la categoría t_1 del tiempo de humectación, la categoría de la corrosividad es siempre 1, excepto en atmósferas altamente contaminadas.

3.2 IMPACTO DE LOS CONTAMINANTES ATMOSFERICOS SOBRE LOS MATERIALES METALICOS

El *Impacto Ambiental* es la alteración favorable o desfavorable que experimenta el conjunto de elementos naturales, artificiales o inducidos por el hombre, ya sean físicos, químicos o ecológicos; como resultado de efectos positivos o negativos de la actividad humana o de la naturaleza en sí. El estudio de Impacto Ambiental facilita a la planeación y toma de decisiones sobre las alternativas técnicas de ubicación y diseño de un proyecto de tal manera que se logre una compatibilidad y armonía con el ambiente.

Se sabe que entre los principales contaminantes del aire, se encuentran los compuestos de azufre, los óxidos de nitrógeno, monóxido de carbono, hidrocarburos y partículas. Dentro de los compuestos de azufre, el dióxido de azufre (SO_2) está considerado como uno de los contaminantes mas importantes por los efectos que produce al ambiente. Es susceptible de transformarse en la atmósfera en trióxido de azufre (SO_3), el cual, captando la humedad del ambiente, da lugar al nacimiento de aerosoles de ácido sulfúrico (H_2SO_4), especialmente peligrosos. Este SO_2 emitido a la atmósfera puede afectar la salud humana, suelos, lagos y ríos, plantas, etc. Por último, acelera los procesos de corrosión en edificios, monumentos y materiales.

En las instalaciones de Petróleos Mexicanos las fuentes de emisión que son potencialmente contaminadoras se tienen identificadas y se clasifican para su estudio, prevención y control de la contaminación que originan, de acuerdo al recurso que pueden afectar. Las principales fuentes de contaminación de la industria petrolera para el aire son las emisiones de humos, polvos y gases, para el agua las descargas de agua residual, y para el suelo los derrames de hidrocarburos y escurrimientos aceitosos y de agua salada.

Por lo que se refiere a las emisiones de gases, estas provienen principalmente de las plantas de producción de azufre y de emisiones a la atmósfera a través de dispositivos de emergencia (válvulas de seguridad) de tanques a presión y tanques de almacenamiento.

El ácido sulfhídrico, H_2S , no es un constituyente normal de la atmósfera y se encuentra en ella como contaminante cerca de fuentes específicas en algunas putrefacciones en las que actúan tiobacterias, como las que pueden encontrarse en depósitos de basura y pantanos, allí pueden formarse cantidades apreciables de este gas. Sin embargo, son las refinerías las que emiten cantidades más notables.

En esta sección se estudian los contaminantes de mayor efecto sobre los metales que son el SO_2 , los cloruros y el H_2S .

3.2.1 Efecto del dióxido de azufre atmosférico en la corrosión de los metales

Muchos investigadores han realizado estudios de laboratorio para observar los mecanismos de la acción del SO_2 sobre la corrosión de los metales, en particular, del efecto combinado de este gas y la humedad.

El mecanismo de corrosión de los metales por el SO_2 implica varias etapas. Primero hay una captación de SO_2 de la atmósfera por el metal. En esta fase es muy importante la condición superficial, por ejemplo, rugosidad, lo que puede influir en el grado de adsorción* del SO_2 . La oxidación del SO_2 por el oxígeno de la atmósfera y su disolución en la capa de humedad produce SO_3 y ácidos sulfuroso y sulfúrico, que reaccionan, por ejemplo, con el hierro para dar sulfato ferroso y otros productos, como sulfito y tiosulfito.

A continuación se tratan los efectos del SO_2 atmosférico sobre el cinc, acero y cobre.

3.2.1.1 Acción del dióxido de azufre atmosférico en la corrosión del cinc

Por su buena resistencia a la corrosión atmosférica, el cinc es un metal muy empleado en construcciones diversas que operan al aire libre, por ejemplo, en forma de planchas para techados o integrando recubrimientos destinados a proteger el acero. Precisamente donde el cinc encuentra una más amplia utilización es en el acero galvanizado.

Puesto que la vida en servicio de muchas estructuras, cables y piezas de acero galvanizado o cincado en la atmósfera depende de la duración del recubrimiento protector de cinc, es comprensible que se le preste la mayor atención a la corrosión de este metal y a los factores que la condicionan.

La cantidad del dióxido de azufre en el aire es un factor determinante en la velocidad de corrosión del cinc. La reducción en la vida útil de productos galvanizados puede ser directamente atribuida a la contaminación del aire. Al reaccionar la atmósfera con el cinc se forma sobre su superficie una delgada película compacta y protectora de productos de corrosión, esencialmente carbonato básico de cinc. Ha sido bien establecido que el cinc se corroe más rápidamente en áreas altamente industrializadas que en áreas rurales, el SO_2 presente como contaminante en la atmósfera, puede reaccionar con la película protectora de carbonato para formar un sulfato soluble.

Guttman ha demostrado que hay una correlación directa entre la cantidad de corrosión del cinc y la medida de la concentración de SO_2 atmosférico. También demostró que las dos variables más importantes en la determinación de la cantidad de corrosión son

* Adsorción es la adherencia de átomos, moléculas o iones a la superficie de una sustancia (Keenan 1987).

tiempo de humectación y concentración de SO_2 en la atmósfera. Si se supone un modelo lineal para el comportamiento de la corrosión, el promedio de las velocidades de corrosión debe ser una función del promedio de la humedad relativa y la concentración de SO_2 atmosférico para cada sitio en un periodo de exposición.

La figura 3.1 nos ofrece una visión de la dependencia entre corrosión del cinc y la contaminación por dióxido de azufre, que recolecta los datos de diversos investigadores en ensayos de campo en Inglaterra, Alemania y Checoslovaquia.

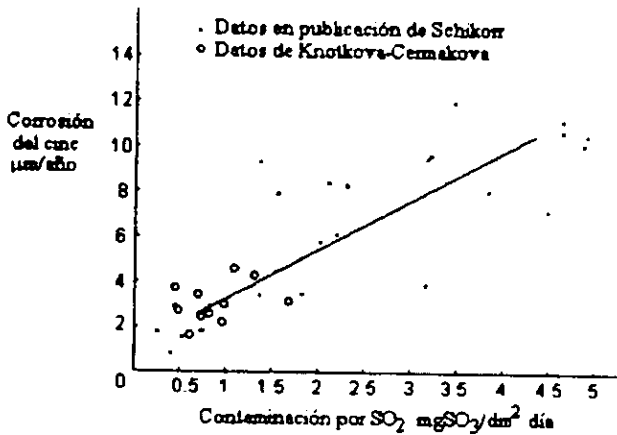


Figura 3.1. Datos de corrosión del cinc frente a contaminación por SO_2 en atmósferas de diferentes puntos de Europa.

La tabla 3.8 muestra predicciones de la vida útil para una hoja de acero galvanizado en un promedio de humedad relativa del 65 % a niveles típicos de contaminación por SO_2 . Estas predicciones son comparadas con los valores de vida útil observada.

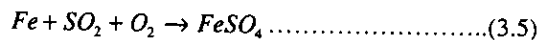
Tabla 3.8. Vida útil predicha para una hoja de acero galvanizado con un recubrimiento de 53 micrómetros y una humedad relativa promedio de 65 %.

SO_2 mg/m^3	Tipo de ambiente	Vida útil (años)	
		Rango predicho	Rango observado
13	Rural	41.0	30 a 35
130	Urbana	16.0 a 49.0	
260	Semi-industrial	10.0 a 16.0	15 a 20
520	Industrial	5.5 a 7.0	
1040	Muy industrial	2.9 a 3.3	3 a 5

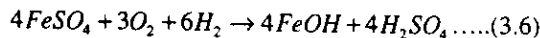
En conclusión, la concentración de SO₂ atmosférico es un factor importante en la velocidad de corrosión del cinc, ya que a mayor concentración de SO₂, menor será la vida útil de ese metal.

3.2.1.2 Acción del dióxido de azufre atmosférico en la corrosión del acero

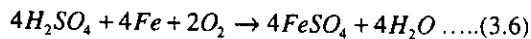
El acero es el material metálico más empleado en las estructuras que operan al aire libre. Una gran parte del acero queda expuesto a la intemperie, y a menudo en atmósferas fuertemente contaminadas, en las que la corrosión se acelera de modo considerable respecto a la corrosión en un medio rural y limpio. En la corrosión atmosférica del hierro en presencia de SO₂ después de la primera etapa de adsorción de SO₂ sobre la herrumbre, ocurre la formación de sulfato ferroso por la acción directa del SO₂ y aire sobre el hierro:



posteriormente se forma más herrumbre con liberación de ácido sulfúrico:



que reacciona con el hierro para dar más sulfato ferroso,



ya que el H₂SO₄ se regenera con consumo de agua, la corrosión del metal depende del periodo de humectación superficial. Los experimentos realizados con probetas previamente expuestas en una atmósfera contaminada y húmeda muestran que la corrosión continúa incluso en ausencia de SO₂ con tal de que la humedad del aire sea suficiente; realmente esta humedad es indispensable para el desarrollo del mecanismo hidrolítico antes indicado.

El ataque del acero se acelera considerablemente cuando la concentración de SO₂ supera a los 0.1 mg/m³, de igual modo que se intensifica el deterioro de los recubrimientos protectores, acero galvanizado, pinturas, etc. Se ha demostrado que existe una buena correlación entre concentración de SO₂ y velocidad de corrosión del acero dulce.

Vernon demostró el importante efecto acelerador del SO_2 y que no hay corrosión apreciable sin la intervención de humedad; aún las más altas concentraciones de SO_2 en atmósferas desprovistas de vapor de agua no ejercen, a temperatura ambiente, efecto alguno sobre el acero. En atmósferas con 10 a 100 ppm de SO_2 , la corrosión del acero no es significativa, mientras la humedad relativa no supere el 68% y si el contenido en dióxido de azufre es de 1 ppm, hasta que no rebasa el 78%.

Por tanto la concentración de SO_2 disminuye la humedad relativa necesaria para que se inicie la corrosión del acero en la atmósfera, a la vez que se incrementa la velocidad del proceso. Para un mismo nivel de SO_2 , la corrosión aumenta con la humedad relativa.

A una humedad relativa $\geq 80\%$ y con 0.10 ppm de SO_2 , casi todas las moléculas de dióxido de azufre que se golpean contra la superficie de hierro recubierto de herrumbre se fijan a ella debido a la rápida oxidación del SO_2 absorbido. En presencia de óxido la capacidad de adsorción es apreciable incluso a bajas humedades. Por ello el SO_2 puede acumularse en el hierro recubierto de herrumbre durante los periodos secos y afectar más tarde al proceso corrosivo cuando la humedad aumenta de nuevo.

La figura 3.2 muestra que pasar de una atmósfera pura a otra con $2 \text{ mg SO}_3/\text{dm}^2 \cdot \text{día}$ supone casi doblar la corrosión. Golubev y Kadyrov (1969) admiten un índice de variación del doble al cambiar de una atmósfera rural a otra industrial.

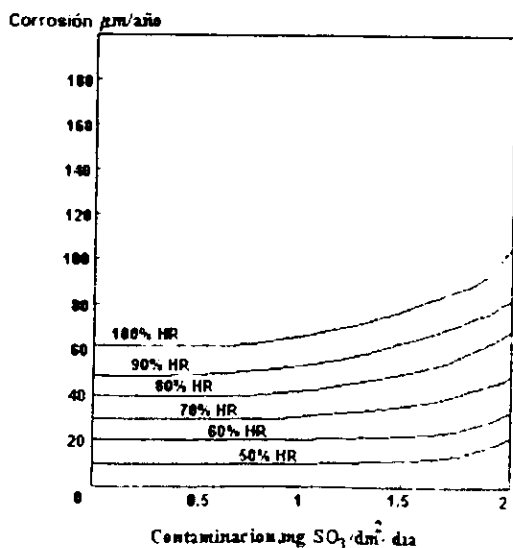


Figura 3.2. Variación de la corrosión anual del acero con el grado de contaminación por SO_2 .

En la figura 3.2, se puede observar el incremento en la velocidad de corrosión del acero con la humedad relativa y concentración de SO_2 .

3.2.1.3 Acción del dióxido de azufre atmosférico en la corrosión del cobre

El cobre y sus aleaciones tienen que hacer frente, a menudo, a la acción atmosférica. Los materiales con base de cobre son muy estables en la atmósfera debido al carácter seminoble del cobre y la formación de delgadas capas protectoras (pátinas) sobre la superficie metálica. La composición química de la pátina corresponde principalmente a una básica de CuSO_4 .

La velocidad de corrosión del cobre aumenta al estar contaminada la atmósfera por cantidades importantes de SO_2 . El SO_2 seco no ejerce ninguna influencia significativa en la corrosión del cobre, pero sí, en presencia de vapor de agua. El mecanismo por el cual el SO_2 ataca a la superficie metálica no está del todo claro. Es probable que se oxide a SO_3 y reaccione con el agua para formar H_2SO_4 . Es también posible que el SO_2 se disuelva en el agua con formación de H_2SO_3 y sulfito metálico, que posteriormente se oxida a sulfato.

Según Barton (1970), es necesario alcanzar un nivel mínimo de SO_2 en la atmósfera para que este contaminante influya significativamente en la velocidad de corrosión. Este nivel, parece situarse, al igual que con el cinc, en los $0.62 - 0.68 \text{ mg SO}_3/\text{dm}^2 \cdot \text{día}$, una vez superado, la velocidad de corrosión aumenta considerablemente con el grado de contaminación.

3.2.2 Efecto de los cloruros en la corrosión de los metales.

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. La corrosión severa de los metales en ambientes marinos puede ser explicada por la alta humedad que siempre está presente y a la gran cantidad de sales que entran en el aire como resultado de la acción del oleaje y transporte por corrientes de aire observado frecuentemente en regiones marinas.

Los iones cloruros abundan en las atmósferas salinas, 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. Dobrokolovsky y Vavilov en base a los datos de una estación hidrofísica del Mar Negro, muestran que el viento transporta desde el mar hacia la playa hasta 5 mg de sal por minuto y metro de costa.

No siempre el efecto del alejamiento del mar es tan acusado, pues depende de la topografía del terreno, intensidad y dirección de los vientos dominantes, oleaje, etc. Se ha encontrado que las corrosiones del acero, cinc y cobre varían inversamente con la distancia al mar durante los meses de alta salinidad, mientras que tal efecto no se acusa en los meses de poca salinidad.

3.2.2.1 Influencia de la contaminación por cloruros en la corrosión del cinc.

Estudios realizados en Nigeria, han proporcionado el conocimiento de que la velocidad de corrosión del cinc aumenta con rapidez del mismo modo que la contaminación salina del aire al aproximarse a la orilla del mar. En realidad es el aporte de cloruros a la superficie expuesta del metal el factor que motiva la intensificación del ataque del cinc cerca del mar.

La tabla 3.9 permite ver como varia la velocidad de corrosión del cinc con respecto a la concentración de sales en la atmósfera.

Tabla 3.9. Variación de la corrosión del cinc con la salinidad atmosférica, según datos de diferentes autores de la india.

Contenido salino del aire (mg NaCl/m ² día)			Velocidad de corrosión (µm/año)
Máximo	Mínimo	Media	
nula	nula	-----	1.7
19	8	-----	1.8
34	16	-----	3.4
615	60	-----	28.0
-----	-----	92	6.5
-----	-----	112	9.9
-----	-----	126	17.6
-----	-----	394	31.6

3.2.2.2 Influencia de la contaminación por cloruros en la corrosión del acero.

La corrosión del acero se incremento de modo casi proporcional a la salinidad en un amplio intervalo de niveles de contaminación marina. Salinidades de hasta unos 30 mg NaCl/m² influyen poco en la velocidad de corrosión. En cambio, a partir de 100 - 200 mg NaCl/m² * día el efecto es muy grande. La corrosión podría llegar a multiplicarse hasta por 100 en casos extremos. La figura 3.3 nos muestra como la salinidad atmosférica afecta al acero mediante el fenómeno de la corrosión. Los puntos negros, círculos y triángulos presentes en la figura, se refieren a diferentes sitios de muestreo.

La figura 3.3 muestra lo que se mencionó anteriormente, es decir, para una mayor concentración de cloruros, mayor será la velocidad de corrosión del acero.

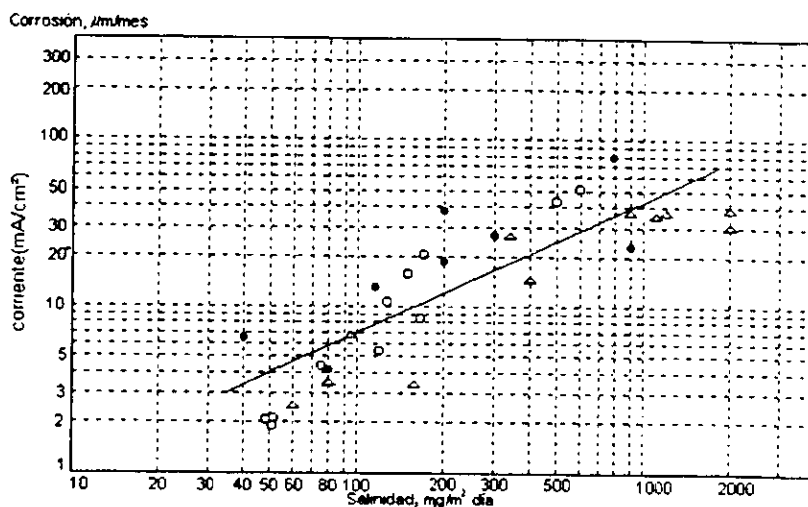


Figura 3.3. Variación de la corrosión anual del acero en función de la salinidad de la atmósfera.

3.2.2.3 Influencia de la contaminación por cloruros en la corrosión del cobre

El agua de mar contiene de 3.3 a 3.7% de sales, que corresponde también a un rango de 33 a 37‰ que significa partes por mil, es decir gramos / kilogramo. Actualmente se conocen como Unidades Prácticas de Salinidad, UPS, que en inglés se escribe PSU, y es ligeramente alcalina, pH de 7.5 a 8.4. Es un buen electrólito y puede causar corrosión galvánica y corrosión por agrietamiento. El ión cloruro ejerce una fuerte influencia en la corrosión atmosférica del cobre. Migra a través de la película quebrada hacia la región de

más alta tensión. El ión cloruro entonces actúa para quebrar esta película, concediendo de este modo, la disolución del metal.

Según Berukshtis y Klark (1966), el cobre es más sensible a la presencia del ión cloruro que el acero dulce. Estos autores encuentran que en una atmósfera marina, la corrosión del cobre se multiplica por 3.7 mientras que la del acero lo hace sólo por 1.2, respecto a la de una atmósfera rural del interior.

3.3 TECNICAS PARA LA EVALUACION DE LA CORROSION

La corrosión atmosférica de los metales y aleaciones depende de múltiples factores, como se mencionó anteriormente. Por otra parte, en la mayoría de los casos, la corrosión atmosférica es afortunadamente un fenómeno lento, y la medida directa de la corrosión requiere periodos de tiempo considerables para llegar a resultados significativos, por lo que determinarla no es tarea fácil. Surge, pues, la necesidad de recurrir a técnicas de evaluación que proporcionen la información real del proceso corrosivo, entre ellas se encuentran las técnicas gravimétricas, métodos visuales, rayos X y técnicas electroquímicas, que a continuación se describen brevemente.

3.3.1 Técnicas gravimétricas

Consisten en obtener una medida directa de la velocidad de corrosión pesando al inicio y al final de la exposición la muestra metálica (probeta) una vez que se han eliminado los productos de corrosión. Por diferencia de peso, se determina la velocidad media de corrosión en el periodo de tiempo considerado: la velocidad de corrosión se obtiene mediante la ecuación:

$$R_{corr} = \frac{W_i - W_f}{rAt} \dots\dots\dots(3.8)$$

en donde

R_{corr} = velocidad de corrosión (mm/año)

W_i = peso inicial (mg)

-
- W_f = peso final (mg)
 r = densidad del material (mg/mm^3)
 A = área de exposición (mm^2)
 t = tiempo de exposición (años)

Esta técnica de pérdida de peso es la más utilizada en los estudios de corrosión atmosférica, dado que es relativamente simple y precisa. Se debe asegurar que los productos de corrosión se puedan retirar de la muestra sin gran ataque del metal base. Para ello, se emplean distintas soluciones específicas para cada metal y los productos de corrosión se eliminan mediante ciclos sucesivos de limpieza en estas soluciones. Este tratamiento de ciclos se repite hasta la completa eliminación de los productos de corrosión.

La técnica de inmersiones sucesivas, aunque lenta, además de garantizar la eliminación total de los productos de corrosión, permite diferenciar la pérdida de peso del metal debida a la corrosión atmosférica de la debida al ataque por la solución empleada en la limpieza.

3.3.2 Rayos X

Es 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. Para reconocer los elementos presentes en las probetas expuestas, se puede utilizar un microscopio electrónico de barrido. En éste, un fino haz de electrones, emitido por un filamento de wolframio (o de hexaboruro de lantano), se acelera mediante un potencial eléctrico que puede variar 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, fases cristalográficas, composición elemental, etc.) de la muestra examinada. Los rayos X originados son

característicos de los elementos presentes en la muestra y proporcionan información sobre su composición elemental.

Debido a que en el presente trabajo, la evaluación de las probetas de cobre por medio de rayos X. Esto con el fin de evaluar los productos de corrosión de este metal.

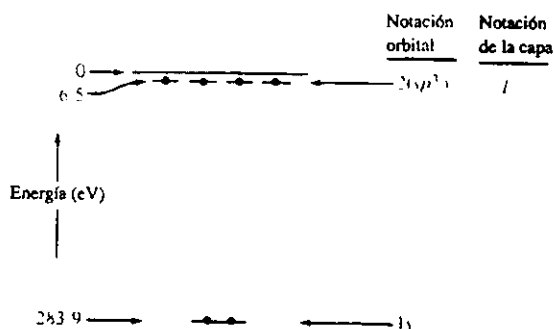


Figura 3.4. El diagrama del nivel de energía para un átomo de carbono se etiqueta con una K para la capa (más interna) de electrones de energía más baja y una L para la siguiente capa de energía más baja.

Por consiguiente se profundizará un poco en el funcionamiento del microscopio electrónico de barrido (microscopio electrónico de exploración SEM). A fin de entender la base de este tipo de análisis químico, necesitamos retornar a la descripción de los niveles de energía electrónica. La figura 3.4 reproduce el diagrama de nivel de energía para un átomo de carbono junto con un sistema de etiquetación alterno, es decir K para la capa orbital del electrón más interna, L para la capa así subsecuentemente. En el caso del carbono con solamente seis electrones en órbita, únicamente se tendrán las capas K y L. En elementos más pesados, los electrones también pueden ocupar las capas M, N y así subsecuentemente. La figura 3.5 resume el mecanismo en dos partes, en el cual puede identificarse químicamente un átomo de carbono en la región superficial de una muestra de SEM. Un electrón del haz que se usa para producir la imagen topográfica, tiene suficiente energía para expulsar un electrón de la capa K [figura 3.5 (a)]. El estado inestable resultante para el átomo conduce a una transición del electrón (de la capa L a la K). Por la conservación de la energía, la reducción en energía asociada con la transición de L a K es balanceada mediante la emisión de un fotón de rayos x característico con energía $|E_K - E_L|$. El fotón se identifica como K_α debido a que fue emitido como resultado del llenado de una vacancia en la capa K del electrón desde la órbita del electrón más cercana. En elementos más pesados, es posible tener un fotón K_β en el cual la transición de electrón de la capa M a la K llene la capa K, conduciendo por tanto a la emisión de un fotón de energía $|E_K - E_M|$. (Como una

observación práctica, la probabilidad de que una transición de electrón M a K y la obtención de fotones K_{α} , es típicamente 10 veces mayor que para los fotones K_{β} para estos elementos más pesados).*

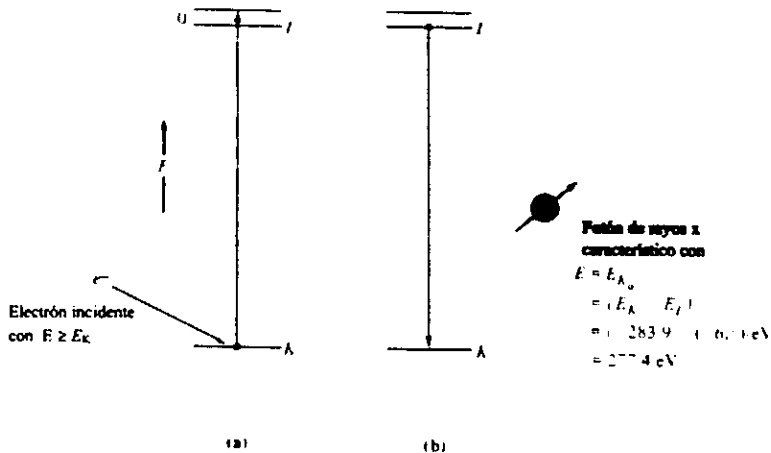


Figura 3.5. El mecanismo para producir un fotón de rayos x característico para el análisis químico de un átomo del elemento carbono puede representarse en dos pasos. (a) Un electrón con energía mayor o igual a la energía de unión de un electrón de la capa K (283.9 eV) puede expulsar ese electrón del átomo. (b) El estado inestable resultante se elimina mediante una transición de electrón de L a K. La reducción en energía del electrón produce un fotón K_{α} con una energía específica característica del átomo de carbono.

Aunque el análisis con SEM recién descrito, proporciona un "mapa" de distribuciones microestructurales de los elementos en la superficie de la muestra., se debe tener cuidado al definir el termino "superficie". Por ejemplo, un haz de electrones en un SEM típico (con una energía típica del haz de 25 keV) puede penetrar una profundidad de aproximadamente un micrón en la superficie de la muestra. Como resultado, los fotones característicos analizados para la información química han "escapado" de una profundidad de un micrón, una distancia correspondiente a una pocas miles de capas atómicas. Desafortunadamente, muchas de las reacciones ambientales que sufren los metales ocurren

* Esta técnica para identificar elementos químicamente utilizando fotones de rayos x que se producen al bombardear la muestra con electrones forma un patrón a partir de una tecnología antigua que se conoce como fluorescencia de rayos x. En ese caso, el mecanismo es idéntico al que se muestra en la figura 3.4, excepto que la expulsión inicial de electrones de la capa K es provocada por un fotón de rayos x con una energía mayor que la energía de enlace del electrón de la capa K. Una desventaja de la técnica de fluorescencia de rayos x es que el haz incidente de rayos x no puede centrarse en un punto del tamaño de un micrón de la manera en que puede hacerlo un haz de electrón.

sobre una profundidad de una pocas capas atómicas. En relación en estos casos, el análisis químico con SEM es insensible. El análisis de la "superficie verdadera" del orden de una pocas capas atómicas, puede hacerse mediante un mecanismo algo diferente, como el que se ilustra en la figura 3.6. En este caso, el fotón de rayos x característico que se ilustra en la figura 3.5 no escapa de la vecindad del núcleo atómico, sino en lugar de ello, expulsa uno de los electrones de la capa L. El resultado es un *electrón de Auger*** con una energía cinética característica del elemento químico (carbono en esta ilustración). Como se muestra en la figura 3.6, la notación correspondiente al electrón de Auger es KLL. La clave para el uso de este mecanismo para el análisis de la "superficie verdadera" es que el electrón de Auger tiene una "profundidad de escape" de la superficie, substancialmente menor que la del fotón de rayos x característico. La profundidad de escape (o profundidad de la superficie analizada de la muestra) tiene un rango de 0.5 hasta 5.0 nm, esto es, de 1 hasta 10 capas atómicas.

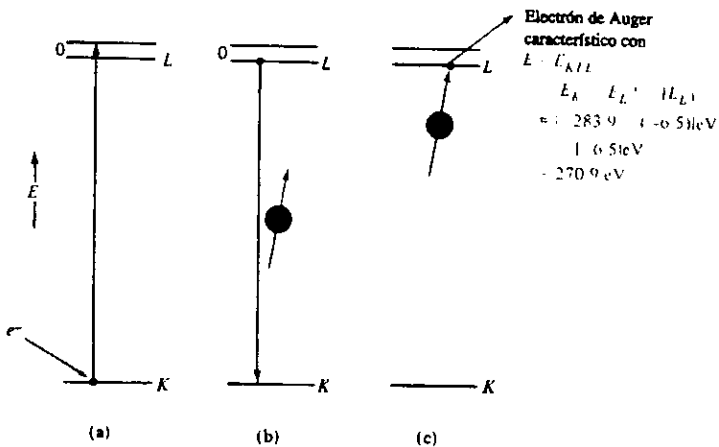


Figura 3.6. El mecanismo para producir un electrón característico para el análisis químico de un átomo de carbono en las primeras capas atómicas de una superficie de muestra puede representarse en tres pasos. Paso (a) y (b) son prácticamente idénticos a la figura 3.5. En el paso (c) el fotón K_{α} característico expulsa un electrón de la capa L. La energía cinética resultante de este electrón de Auger tiene un valor específico característico del átomo de carbono.

** Pierre Victor Auger (1899 -), físico francés, identificó la transición del electrón "no radiante" de la figura 3.6 en la década de los 20 durante una primera aplicación del método de cámara de nubes de la física experimental de partículas. Se requirieron aproximadamente 40 años antes de la instrumentación de alto vacío y los sistemas para el análisis rápido de datos estuvieran disponibles para permitir que este principio fuera la base del análisis químico rutinario.

En la figura 3.7 se muestra un análisis microestructural típico (se muestra una imagen topográfica del SEM junto con un espectro de Auger de un punto específico de la imagen).

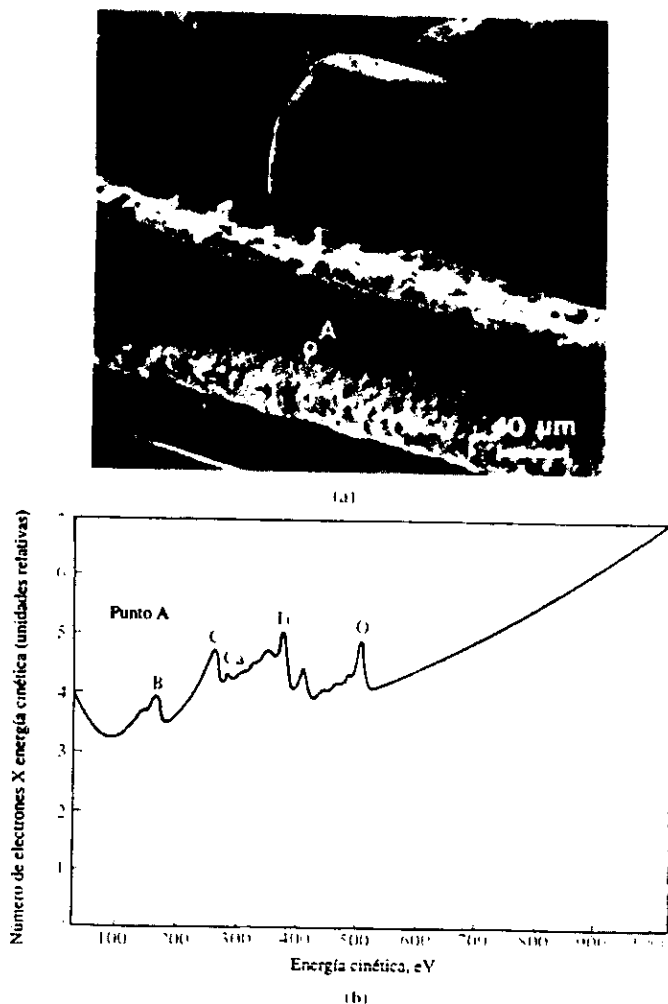


Figura 3.7. (a) Imagen electrónica de exploración de la superficie de fractura de un compuesto de carburo de boro en una matriz de titanio. (b) Espectro del electrón de Auger medido en el punto A en la imagen de la parte (a). Note la magnitud de la energía cinética del electrón de Auger del carbono como se calculó en la figura 3.6. Note también la presencia de impureza Ca y O en la interfase de la fractura.

3.3.3 Métodos visuales

Además de determinaciones cuantitativas, es conveniente realizar un examen visual de las probetas después de la exposición, e incluso fotografiar determinadas muestras para mantener esta información. La inspección permite comparar con probetas estándar para establecer un escalado de resultados, ver figura 3.4.

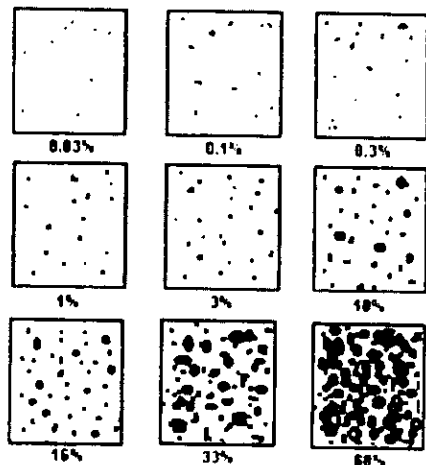


Figura 3.8. Escala de corrosión en función de la superficie oxidada .

3.3.4 Técnica electroquímica.

En la corrosión atmosférica de los metales y aleaciones hay diferentes factores de los que depende, en los cuales cabe destacar la naturaleza del metal, el tipo y concentración de los contaminantes atmosféricos, el TDH (tiempo de humectación) y el carácter protector de los productos de corrosión formados en un mayor o menor grado.

Dada la naturaleza electroquímica de la corrosión, las técnicas más indicadas para profundizar en su estudio son las electroquímicas. Tales técnicas son lo suficientemente sensibles que no modifican la naturaleza del fenómeno, lo que exige no perturbar al material en el procedimiento de medida, ni intensificar los factores de corrosión varios órdenes de magnitud. Así las técnicas electroquímicas constituyen una valiosa fuente de

información para el estudio del mecanismo y determinación de la cinética del fenómeno de corrosión atmosférica, complementaria a la información representada por los ensayos de exposición natural. Algunas de estas técnicas son la extrapolación de Tafel y la resistencia de polarización.

CAPITULO IV

PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

La corrosión atmosférica es una de las formas más comunes de deterioro de los materiales, los que expuestos a la intemperie, con el tiempo, quedan dañados más o menos severamente, según la naturaleza de los mismos y las características del medio.

La problemática de la estabilidad de los materiales en el aire tiene indudable trascendencia en cuanto que de ella dependen tanto el buen desarrollo de la tecnología como la seguridad que proporcionan. Por otra parte, la valoración económica de su deterioro ocasionado por la corrosión alcanza cifras que no pueden ser ignoradas.

Con la colaboración del Gobierno del Estado de Tabasco, Petróleos Mexicanos y el Instituto de Investigaciones Eléctricas de Cuernavaca, Morelos, se realizó un estudio que proporcionó resultados a corto plazo con una duración de seis meses (junio - diciembre 1998); periodo durante el cual fueron expuestas varias probetas metálicas a la acción de la atmósfera para la determinación de sus velocidades de corrosión. Con el objeto de calcular los niveles de dióxido de azufre y cloruro de sodio se utilizaron dispositivos cuya renovación fue mensual.

Se expone la planificación del estudio de la agresividad atmosférica en el estado de Tabasco y se presentan las técnicas utilizadas para evaluarla. Las conclusiones obtenidas pueden ser útiles para elegir los materiales más convenientes en función de las características ambientales, con el fin de evitar, o por lo menos atenuar, el desarrollo de la corrosión.

4.1 INFORMACION RECABADA EN UN ESTUDIO ANTERIOR POR PETROLEOS MEXICANOS

Para evaluar la concentración de SO_2 en áreas aledañas al complejo petroquímico Cd. Pemex, anteriormente al estudio se habían ubicado treinta puntos de muestreo en el estado de Tabasco. Lo anterior fue realizado por la Gerencia de Seguridad Industrial y Protección Ambiental utilizando el método de West-Gaeke, que proporciona la concentración atmosférica obtenida en mediciones puntuales durante diferentes horas al día (Reportes de la Gerencia de Seguridad Industrial y Protección Ambiental, Pemex 1992) y el método de platos de sulfatación (que proporciona la concentración promedio mensual). No fue posible comparar los valores obtenidos por estas dos técnicas ya que los periodos de muestreo fueron diferentes.

El método de West-Gaeke (Reportes de la Gerencia de Seguridad Industrial y Protección Ambiental, Pemex 1992) consiste en la colección por burbujeo y determinación colorimétrica del SO_2 presente en la atmósfera, aplicaba para la determinación en un rango de 0.01 - 0.4 ppm de SO_2 . El SO_2 es fijado en una solución de tetracloromercurato de potasio o sodio, para formar un complejo de biclorosulfitomercurato, el cual una vez formado es estable en presencia de fuertes oxidantes como son el ozono y los óxidos de nitrógeno.

La solución que contiene el complejo se trata primeramente con ácido sulfámico para destruir el anión nitrito formado por absorción de óxidos de nitrógeno, presentes en la atmósfera, posteriormente se trata con una solución de formaldehído y pararosanilina que con el anión bisulfito, reacciona para formar la coloración intensa de la pararosanilina ácida metilsulfónica, el cual presenta un máximo de absorción de luz a 548 nm y a un pH de 1.6 (Reportes de la Gerencia de Seguridad Industrial y Protección Ambiental, Pemex 1992) El método de los platos de sulfatación es descrito más adelante en los anexos.

Como parte de los estudios preliminares para la realización de este proyecto se decidió consultar los resultados obtenidos en dicho estudio. Las concentraciones obtenidas del dióxido de azufre (SO_2) fueron transformadas a velocidades de depositación y se eliminaron los valores de cero reportados, ya que éstos estaban incorrectos, debido a que

había sido alcanzado el límite de detección de la técnica, pero esto no indicaba que no existiera contaminación en la atmósfera. Así que los promedios estadísticos obtenidos se desviaban de los valores reales.

Tabla 4.1. Estudios previos de concentración de SO_2 en zonas aledañas a instalaciones de Pemex.

Area de estudio	Platos de sulfatación		Promedio	
	Promedio (ppm)	Promedio ($\mu g/m^3$)	Promedio (ppm)	Promedio ($\mu g/m^3$)
BATERIA JUJO	-----	-----	0.003	8.62
T.M. DOS BOCAS	-----	-----	0.020	52.24
C.P. CD. PEMEX	0.008	21.87	0.024	65.04
C.P. CACTUS	0.043	112.84	0.024	62.69
C.P. NUEVO PEMEX	0.006	15.98	0.008	23.03
CAMPO SAMARIA	0.013	36.02	-----	-----
BATERIA AGAVE	0.007	20.63	-----	-----
BATERIA GIRALDAS	0.012	33.69	-----	-----
BATERIA PAREDON	0.008	21.68	-----	-----
B. CARDENAS NORTE	0.004	11.75	-----	-----
B. IRIDE-CUNDUACAN-CENTRAL	0.019	49.89	-----	-----
ALMAC. BOMBEO			-----	-----
C. CAPARROSO Y PIJJE	0.002	7.44	-----	-----
BATERIA OXIACAQUE	0.006	17.24	-----	-----
CAB CUNDUACAN	0.038	99.91	-----	-----
CAMPO LUNA	0.004	11.75	-----	-----
B. CHIAPAS	0.005	13.06	-----	-----
B. ARTENSA	0.002	7.18	-----	-----
B. SITIO GRANDE	0.003	10.10	-----	-----
B. CACTUS II	0.007	19.59	-----	-----
B. SUNUPA	0.002	6.08	-----	-----

En la tabla 4.1 se presentan los resultados de las concentraciones de SO_2 obtenidos después de dicho ajuste en los valores reportados pertenecientes a las zonas aledañas a las instalaciones de Petróleos Mexicanos. De acuerdo con los valores presentados en las tablas 3.3 y 4.1, los sitios indicados presentan una clasificación $P_0 - P_1$ (rural-urbano); excepto Bat. Iride que presenta una clasificase P_2 (industrial), y C.P. Cactus y Cab. Cunduacán que presentan una clasificación P_3 (excepcional).

4.2 SELECCION DE SITIOS

Con objeto de evitar o aminorar los efectos de la corrosión, es conveniente disponer de información acerca del deterioro de los materiales en los puntos o lugares donde han de ser expuestos. Esta idea conduce a la instalación de estaciones de ensayo que cubran el área bajo estudio, es decir, la región que se pretende caracterizar.

Como se mencionó anteriormente, los factores climatológicos afectan de manera directa al proceso de corrosión, por lo que es importante conocer los parámetros meteorológicos que prevalecen en la zona de estudio.

Se puede observar que al estado de Tabasco le corresponde, de manera general, una clasificación A, es decir, un clima cálido húmedo y subhúmedo (García 1973) con una temperatura media mensual superior a 18°C. En el estado, el intervalo de precipitación pluvial varía de 1500 mm en la costa a más de 3000 mm en la subregión de la sierra. El estado se localiza sobre tres tipos de paisaje dominante: franja costera, planicie costera y lomeríos asociados con llanuras, éstos últimos en el sur y sureste de la entidad.

Por otra parte, también es importante conocer cuales son las posibles instalaciones generadoras de contaminantes atmosféricos y su ubicación. Las fuentes potenciales de emisión de gases corrosivos en el ámbito de la Subdirección Pemex Exploración y Producción (P.E.P.) Región Sur, son, principalmente, las baterías de separación, las cuales se encuentran concentradas, en su mayor parte, hacia el norte y oeste de la entidad, sumando aproximadamente 60 unidades frecuentemente asociadas con estaciones de recolección y/o compresión.

Las principales instalaciones generadoras de contaminantes dentro del área de petroquímica básica son los complejos petroquímicos de La Venta, Nuevo Pemex, Cd. Pemex y Cactus, localizados los tres primeros en los municipios tabasqueños de Huimanguillo, Centro y Macuspana, respectivamente, y el último ubicado en reforma, Chiapas.

En la actualidad, las áreas más conflictivas por reclamaciones de corrosión en alambres de púas y láminas de cinc se concentran alrededor de las baterías de Samaria,

Agave y Cunduacán, cubriendo áreas de los municipios de Centro, Jalapa y Cunduacán, respectivamente.

Para la realización del proyecto, el estado fue dividido en seis regiones o focos emisores y tres de control (figura 4.1); cada una de éstas posee varios sitios de medición (estaciones de ensayo o de muestreo) ubicados a diferentes distancias y puntos cardinales respecto al foco emisor.



Figura 4.1. Estado de Tabasco dividido en seis regiones para la determinación de contaminantes y tres regiones de control.

Para determinar los focos emisores, se consideraron diferentes efectos:

- efecto de complejo petroquímico emisor: Cd. Pemex
- efecto de complejo petroquímico no emisor: La Venta
- efecto aislado de batería no costera: Agave
- efecto aislado de batería costera: Pijije
- efecto combinado de baterías no costeras: Samaria-Iride-Cunduacán
- efecto combinado de baterías costeras: Golpe-Tupilco-Castarriscal

y los controles:

- rural: Emiliano Zapata
- urbana: la Codezpet (Comisión para el Desarrollo de las Zonas Petroleras del Estado de Tabasco).
- marina: Frontera

En la tabla 4.2 se presentan los nombres de los focos emisores, número y nombre de los sitios de exposición o estaciones de muestreo, así como su localización y distancia del foco emisor.

Para el montaje de las estaciones de ensayo en los sitios seleccionados, se obtuvieron las autorizaciones necesarias, las facilidades para el acceso a las instalaciones y protección para el equipo tratando así de evitar la pérdida de las muestras y por tanto de la información.

Tabla 4.2. Zonas de estudio y estaciones de muestreo.

<i>Foco emisor y número de estaciones de muestreo</i>	<i>Ubicación</i>	<i>Distancia en Km</i>
C.P. CD. PEMEX 1. Cd. Pemex. 2. J. Colomo 3. Aquiles Serdán 4. Vernet 5. Belén	Foco Emisor Norte Sur Oeste Suroeste	 8 km 8 km 9 km 18 km
GOLPE-TUPILCO-CASTARRICAL 6. El Golpe 7. Carlos Greene 8. Tecolutitla 9. Puerto Ceiba	Foco Emisor Sur Sureste Norte	 10 km 11 km 30 km
PIJJE 10. Pijije 11. V. Guerrero 12. Simón Sarlat 13. Tabasquillo	Foco Emisor Oeste Sur Este	 8 km 6 km 10 km
U.P. LA VENTA 14. La U.P. La Venta 15. B. La Venta 16. R. Tonalá (E. Migración) 17. Zona Arqueológica 18. Factoría Agua Dulce	Foco Emisor Sur Oeste Norte Oeste	 4 km 5 km 3 km 11 km
AGAVE 19. B. Agave 20. UJAT 21. M. Pedrero 22. Hueso de Puerco	Foco Emisor Oeste Sur Norte	 5 km 4 km 4 km
SAMARIA-IRIDE-CUNDUACAN 23. B. Samaria II 24. P. Inyección A.S. 25. Archivo Muerto 26. E. Compresión II 27. CAB. Cunduacán 28. Cárd. (La Parisina)	Foco Emisor Sur Suroeste Oeste Norte Oeste	 2 km 5 km 10 km 8 km 30 km
CONTROL 29. PEP. Frontera 30. P.E. Zapata 31. Of. Codezpet.	Control Marina Control Rural Control Urbana	----- ----- -----

4.3 ESTACIONES DE ENSAYO

Cada punto seleccionado para la exposición de materiales constituye una estación de corrosión. La estación dispone básicamente de un pupitre en el que se exponen las probetas y alojan los dispositivos de determinación de los niveles de contaminantes que interesen, además de asegurar las probetas en una determinada posición de acuerdo a la norma.

Los bastidores o pupitres utilizados en este estudio fueron similares al tipo que se muestra en la figura 4.2, los cuales fueron construidos con ángulos perforados de acero galvanizado. En cada pupitre, las probetas o placas se fijaron utilizando arandelas de cerámica sujetas con tornillos de acero galvanizado, además se colocó una pequeña estructura que sujetaba los platos de sulfatación y, en los pupitres de las estaciones de la zona costera, se colocó un aditamento adicional que sostenía las mechas para la determinación de los niveles de cloruros.

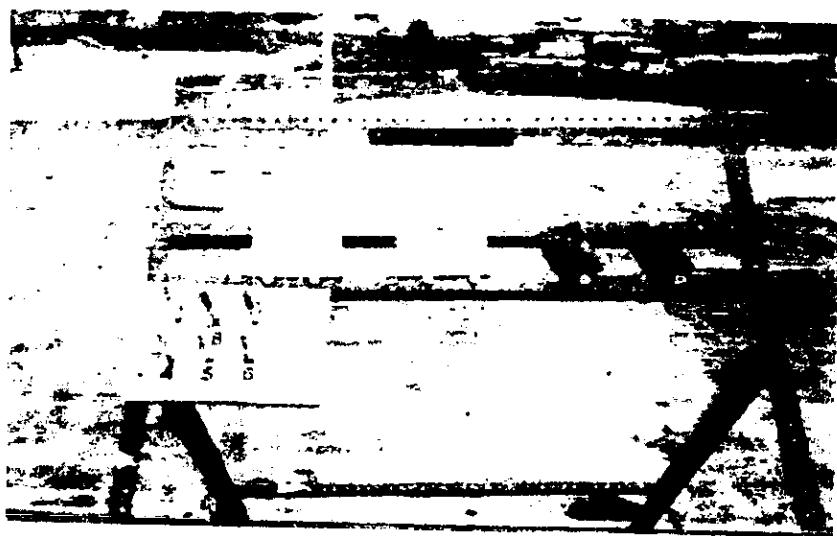


Figura 4.2. Pupitre utilizado para el muestreo atmosférico que muestra la exposición de las probetas metálicas y de los platos de sulfatación.

La mayoría de los pupitres se colocaron en las azoteas de los lugares seleccionados (instalaciones de Petróleos Mexicanos, Centros de Salud, casas particulares) para evitar que algunas estructuras o la vegetación existente sobre el terreno afectaran a los materiales

expuestos y su exposición al aire libre. Todos los pupitres fueron orientados hacia el sur según lo establecido en la norma internacional ISO 8565 (1992)*.

4.4 METODOLOGIA PARA LA EVALUACION DE VELOCIDADES DE CORROSION

Por lo general, en los ensayos de corrosión atmosférica se utilizan placas metálicas (probetas), para evaluar la agresividad de la atmósfera. La norma ASTM G50-76 (1992) recomienda un tamaño de 10 x 15 cm² y un espesor mínimo de 0.75 mm para que las muestras sean lo suficientemente rígidas.

4.4.1 Preparación de las probetas de ensayo

Los materiales utilizados para el estudio fueron placas de acero con bajo contenido de carbón, pues sirve para representar el comportamiento frente a la corrosión de la mayoría de los aceros de construcción; placas de cobre, como material representativo de la familia de los metales no féreos, tanto por su comportamiento característico y representativo de la mayor parte de ellos, como por la abundancia y utilización de este metal y sus aleaciones en la industria moderna, y placas de galvanizado fuente de las reclamaciones.

Las probetas de acero se utilizan para evaluar la velocidad de corrosión por el método de pérdida de peso, las de cobre para evaluar los productos de corrosión y determinar cuales elementos están presentes por medio de la técnica de rayos X, y, por último, las placas de galvanizado para visualizar la eficiencia del galvanizado a lo largo del periodo de exposición (con la superficie previamente ranurada en forma de X para estimular la corrosión) o su grado de afectación.

En cada estación de ensayo se colocaron dos probetas de acero, una de cobre y una de galvanizado; fueron marcadas con un número en la superficie para su identificación durante el estudio.

* Nota. La tabla con tornillos que se observa en el pupitre de la figura 4.2, corresponde a un estudio desarrollado paralelamente por el Instituto Mexicano de Investigaciones de la Corrosión (IMICORR).

Las placas de metal, debido a su manipulación (laminación, transporte, matriculación, etc.) suelen presentar productos de oxidación, grasas, aceites y suciedades diversas. Por lo tanto, es aconsejable una limpieza previa a su exposición a la atmósfera.

La preparación superficial o limpieza se realizó de la siguiente manera:

- a) **las probetas de acero al carbón** fueron inmersas durante 5 min. en un baño de ácido clorhídrico con 2 g/l de hexametileno tetramino, lavadas con abundante agua corriente y después con agua destilada, neutralizadas en una solución de carbonato sódico saturado, lavadas con abundante agua y secadas con aire a presión. Posteriormente se lijaron hasta que presentaron una superficie uniforme (lija de carburo de silicio núm. 600).
- b) **las probetas de galvanizado** solamente se desengrasaron con tricloroetileno.
- c) **las placas de cobre** fueron inmersas durante unos segundos en ácido nítrico al 60% seguidas de un lavado con agua corriente y secadas con aire a presión, lijándose posteriormente con una lija de carburo de silicio núm. 1200.

Después de realizada la limpieza, cada probeta de acero fue medida con un vernier para determinar su área superficial. Posteriormente, a éstas probetas de acero y a las de cobre se les pesó en una balanza analítica con precisión de ± 0.0001 g.

Con lo anterior, se obtuvo un registro del área y del peso inicial de cada probeta de estos metales, ya que todas contaban con un número de identificación.

4.4.2 Medición de la velocidad de corrosión

Las probetas metálicas (de acero, cobre y galvanizado) se retiraron después de seis meses de exposición (Junio 98 - diciembre 98) y se procedió a aplicarles el tratamiento que se explica a continuación.

4.4.2.1 Probetas de acero

Para la evaluación de la velocidad de corrosión en las probetas de acero se aplicó el método gravimétrico de pérdida de peso, por lo que fue necesario practicarles una limpieza

química que removiera los productos de corrosión presentes en su superficie al término de la exposición.

La técnica de limpieza que se aplicó para probetas de este material se encuentra establecida en la norma ISO 9226 (1992) y se describe a continuación:

Reactivos

Agua destilada

Acetona

Acido clorhídrico 500 ml

Hexameten-tetramino 3.5 g

Equipo

Balanza analítica

Mascarilla de seguridad

Material

1 Matraz aforado 1 lt.

2 Pizetas

Pinzas

Guantes

Cepillo para limpieza

Recipiente de vidrio (de dimensiones que permitan sumergir las probetas en la solución limpiadora)

Procedimiento

1. Preparación de la solución limpiadora:

La solución fue preparada agregando ácido clorhídrico al matraz aforado que contenía agua destilada, adicionando el hexameten-tetramino aforando a 1 litro

2. Las probetas fueron pesadas antes de realizarles la limpieza.

3. A cada probeta se le practicaron 3 ciclos de limpieza de 10, 8 y 6 minutos sumergidas en la solución de limpieza respectivamente. Durante cada ciclo se practico un cepillado en ambas caras de las probetas para eliminar los productos de corrosión. Al concluir cada ciclo de limpieza, las probetas se enjuagaban con agua corriente y con acetona para facilitar su secado: una vez secas se pesaron y registraron estos valores.
4. Al no existir diferencia de peso entre un baño y otro y no existir productos de corrosión en la superficie de las probetas, se consideró terminada su limpieza.

Como ejemplo, la norma ISO 8407 (1991) establece una relación entre la masa del material corroído y el número de ciclos de limpieza que se le aplican a las probetas.

El procedimiento de limpieza debe ser repetido varias veces después de que se ha terminado de remover los productos de corrosión. Como ejemplo, la norma ISO 8407 establece una relación entre la masa del material corroído y el número de ciclos de limpieza que le son aplicados, esto se muestra gráficamente en la figura 4.3.

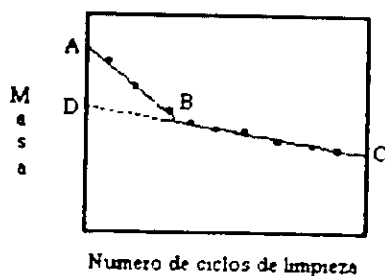


Figura 4.3. Masa de las probetas después de varios ciclos de limpieza.

En muchos casos, entre las masas obtenidas de los ciclos de limpieza (aplicados después de la remoción de los productos de corrosión) y dichos ciclos existirá una relación lineal. Son obtenidas dos líneas, AB Y BC; la línea AB y caracteriza la remoción de productos de corrosión y puede no ser siempre visible. La línea BC caracteriza la remoción del sustrato metálico después de eliminados los productos de corrosión. Por extrapolación de la línea BC hacia el eje de las ordenadas, se obtiene el punto D, el cual caracteriza la masa a cero números de ciclos de limpieza.

La masa real de la muestra después de la remoción de los productos de corrosión, se encontrará entre los puntos B y D, dependiendo del grado de protección proporcionada por los productos de corrosión durante el procedimiento de limpieza.

Con el peso inicial y final de cada probeta se determinó la velocidad de corrosión por medio de la siguiente fórmula:

$$R = \frac{W_i - W_f}{\rho A t} \dots\dots\dots(4.1)$$

en donde:

- W_i = peso inicial (g)
- W_f = peso final (g)
- A = área de exposición (cm^2)
- t = tiempo de exposición (años)
- ρ = densidad del acero, 7.86 g/cm^3
- R = velocidad de corrosión (cm / año)

Se realizó inspección visual mensual en las placas de acero y se anotó el porcentaje de corrosión mensual observado sobre las superficies expuestas.

4.4.2.2 Probetas de cobre

Para la evaluación de la velocidad de corrosión en las probetas de cobre se aplicó el método gravimétrico de ganancia de peso, por lo que fue necesario realizarles una limpieza que eliminara polvo y residuos que pudieran presentar sobre su superficie.

La limpieza solamente consistió en un enjuague a cada probeta con agua destilada seguida de un secado perfecto empleando toallas de papel, fueron pesadas para conocer su peso final; esto debido a la necesidad de evaluar por rayos X los productos de corrosión del cobre. Con el peso inicial y final de cada probeta se determinó el porcentaje de ganancia de peso durante el tiempo de exposición

4.4.2.3 Probetas de galvanizado

Para evaluar el ataque de la corrosión en las probetas de galvanizado se aplicó el método de inspección visual, por lo que durante el tiempo de exposición fueron fotografiadas mensualmente estas probetas con el fin de observar el progreso del fenómeno de corrosión sobre la superficie del material. Como se mencionó, a estas probetas se les realizó una incisión en forma de X para estimular la corrosión del acero y poder observar la acción de la protección catódica por sacrificio del cinc.

CAPITULO V

RESULTADOS Y DISCUSION

En el presente capitulo, se presentan los resultados obtenidos al aplicar la metodología descrita para la evaluación de la agresividad atmosférica, así como las clasificaciones, que de acuerdo a la norma ISO 9223 (1992), se les asignó a las zonas donde se llevó a cabo el estudio.

5.1 IMPACTO AMBIENTAL DE LA CORROSION ATMOSFERICA SOBRE LOS MATERIALES METALICOS DE ACUERDO A PARAMETROS METEOROLOGICOS

Dentro de los parámetros meteorológicos, un factor primordial en el desarrollo de la corrosión atmosférica lo constituye la humedad relativa del aire, pues repercute en la frecuencia y duración de los periodos de lluvia, rocío y niebla, durante los cuales las superficies de los materiales aparecen visiblemente mojadas y en los que las micropilas de corrosión desarrollan plenamente su actividad al tiempo durante el cual la superficie permanece húmeda, se le denomina tiempo de humectación. Por lo tanto, la humedad relativa y el tiempo de humectación se encuentran estrechamente relacionados.

Los datos meteorológicos obtenidos fueron considerados representativos para aplicarlos a Tabasco debido a la casi uniformidad climática que prevalece en todo el estado.

La tabla 5.1 expone los valores mensuales en horas del tiempo de humectación en los que la humedad relativa es superior al 80% y la temperatura mayor a 0°C además del porcentaje promedio mensual de humedad relativa en el estado de Tabasco. De esta manera, se obtiene un total de 4466 horas anuales de tiempo de humectación y una humedad relativa media anual de 72% para el periodo de estudio considerado, lo que indica que los

materiales metálicos son propensos al fenómeno de corrosión aun en ausencia de contaminantes.

La tabla 5.2 muestra los parámetros meteorológicos de cuatro zonas representativas de la climatología del estado. En esta tabla se puede observar que la clasificación de Köppen para el tipo de clima, es muy similar para todo Tabasco.

Tabla 5.1. Humedad relativa mensual media de Tabasco.

Mes	Tiempo de humectación (hrs.) ($T > 0^{\circ}\text{C}$, HR > 80%)	
ENERO	508	75
FEBRERO	265	72
MARZO	300	70
ABRIL	367	69
MAYO	273	71
JUNIO	251	69
JULIO	257	71
AGOSTO	385	71
SEPTIEMBRE	500	72
OCTUBRE	440	72
NOVIEMBRE	420	73
DICIEMBRE	500	78
PROMEDIO	372	72
TOTAL	4466	

De acuerdo a la clasificación del tiempo humectación de la norma ISO 9223 (1992),
Tabla 3.2. Al estado de Tabasco, le corresponde una clasificación T_4 .

Tabla 5.2. Parámetros meteorológicos en el estado de Tabasco.

Sitio	Clasif. Köppen	Temp. Promedio ($^{\circ}\text{C}$)			Hum. Rel. año HR > 80%		Precip. media anual (mm)	Insolación media anual (días)	No. días desp. año
		min	med	max	Prom. %	hrs.HR > 0°C			
V. Hermosa	Am (f)	22	27	34	75	---	2219	-----	114
Macuspana	Af (m)	20	26	33	72	4466	2453	-----	-----
Comalcalco	Am	21	26	33	---	---	2250	2130	-----
Teapa	Am (f)	20	25	30	---	---	3835	2256	107

Con lo anterior se deduce que la humedad relativa y el tiempo de humectación presentes, colaboran en el deterioro de los materiales y que aun en una atmósfera no contaminada éstos pueden sufrir de corrosión, obviamente menos acelerada que la que ocurre en presencia de contaminantes atmosféricos.

5.2 IMPACTO AMBIENTAL DE LA CORROSION ATMOSFERICA SOBRE LOS MATERIALES METALICOS DE ACUERDO A PARAMETROS DE CONTAMINACION

Los contaminantes atmosféricos, como el dióxido de azufre y cloruro de sodio principalmente, juegan un papel importante dentro del proceso de la corrosión atmosférica, pues determinan la intensidad con que se lleva a cabo el fenómeno.

A continuación se presentan los resultados obtenidos al realizar la evaluación de la agresividad atmosférica de acuerdo a los parámetros de contaminación: niveles de SO_2 y cloruros, conforme a la metodología descrita en el capítulo IV.

5.2.1 Resultados obtenidos en las determinaciones de las velocidades de depositación de SO_2

Para el caso del dióxido de azufre los datos para la curva de calibración se presentan en la tabla 5.3 y la curva obtenida es mostrada en la figura 5.1.

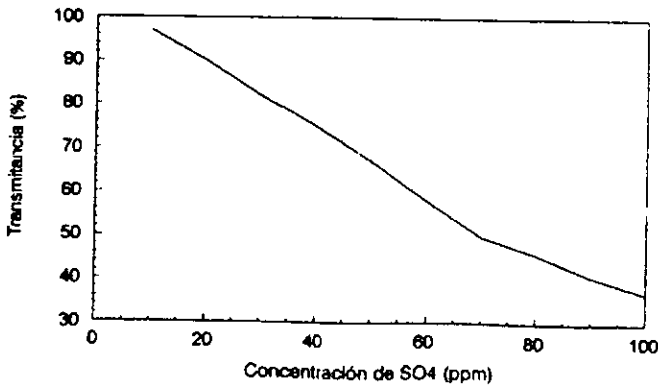


Figura 5.1. Curva de calibración para sulfatos.

Tabla 5.3. Datos para la obtención de la curva de calibración para sulfatos.

Partículas por metro (ppm) SO₄	Transmitancia %
10	97
20	90
30	82
40	75
50	67
60	58
70	50
80	46
90	41
100	37

A partir de la gráfica, se observa que las cantidades de sulfato presentes e las soluciones muestran un comportamiento aproximadamente lineal con respecto al porcentaje de transmitancia presentado.

La tabla 5.4 muestra los valores de transmitancia obtenidos mensualmente de cada una de las soluciones de platos de sulfatación en las diferentes estaciones de monitoreo, así como los días durante los cuales estuvieron expuestos.

Tabla 5.4. Tiempo de exposición y valores de transmitancia de los platos de sulfatación.

Estación de muestreo	MES 1		MES 2		MES 3		MES 4		MES 5		MES 6	
	días exp.	% tran.	días exp.	% tran.	días exp.	% tran.	días exp.	% tran.	días exp.	% tran.	días exp.	% tran.
Testigo 1	0	93	0	93	0	95	0	96	0	98	0	98
Testigo 2	0	91	0	93	0	95	0	96	0	98	0	98
Testigo 3	0	92	0	93	---	---	0	96	0	98	0	97
Testigo 4	---	---	---	---	---	---	0	96	0	98	0	97
Testigo 5	---	---	---	---	---	---	0	96	0	98	---	---
1. Cd. Pemex												
1	---	---	27	63	33	64	28	75	30	95	27	96
2	---	---	27	61	33	67	28	81	30	94	27	92
3	---	---	27	63	33	70	28	79	30	95	27	91
2. J. Colomo												
1	---	---	27	64	33	93	28	89	30	91	27	96
2	31	78	27	65	33	92	28	90	30	92	27	96
3	---	---	27	60	33	93	28	91	30	93	27	95.5

Tabla 5.4.(Continuación).

Estación de Muestreo	MES 1		MES 2		MES 3		MES 4		MES 5		MES 6		
	días exp.	% tran.	días exp.	% tran.	días exp.	% tran.	días exp.	% tran.	días exp.	% tran.	días exp.	% tran.	
3. A. Serdán	1	31	88	27	60	33	92	28	93	30	93	28	95.5
	2	31	90	27	65	33	91	28	89	30	93	28	91.5
	3	---	---	27	66	33	90	28	88	30	93	28	94
4. Vernet	1	31	75	27	91	33	88	28	93	30	93	28	96
	2	31	76	27	91	33	77	28	72	30	93	28	95
	3	---	---	27	91	33	82	28	93	30	93	28	95
5. Belém	1	31	85	27	66	33	90	28	91	30	95	27	97
	2	---	---	27	60	33	90	28	88	30	95	27	96
	3	---	---	27	63	33	90	28	85	30	95	27	95.5
6. El Golpe	1	30	87	26	65	34	91	28	92	30	94	26	94
	2	30	88	26	64	34	91	28	93	30	94	26	96
	3	30	86	26	66	34	92	28	93	30	94	26	93
7. C. Greene	1	30	84	26	90	34	91	28	95	30	93	26	95
	2	30	86	26	90	34	90	28	95	30	93	26	96
	3	---	---	26	90	34	90	28	93	30	94	26	96
8. Tecolutitla	1	30	87	26	64	34	88	28	88	30	93	26	96
	2	---	---	26	63	34	89	28	90	30	92	26	95
	3	---	---	26	63	34	90	28	89	30	92	26	96
9. Puerto Ceiba	1	30	84	26	88	34	87	28	95	30	89	27	94
	2	---	---	26	91	34	85	28	95	30	90	27	96
	3	---	---	26	89	34	87	28	95	30	91	27	95.5
10. B. Pijije	1	31	73	25	90	34	88	28	94	30	93	26	95
	2	---	---	25	89	34	87	28	95	30	93	26	95
	3	---	---	25	89	34	88	28	94	30	92	26	95
11. V. Guerrero	1	30	82	26	90	34	84	28	93	30	96	---	---
	2	---	---	26	90	34	86	28	92	30	95	---	---
	3	---	---	26	90	34	85	28	91	30	97	---	---
12. S. Sarlat	1	---	---	26	89	33	86	28	94	30	97	27	95
	2	---	---	26	91	33	86	28	93	30	98	27	95
	3	---	---	26	88	33	95	28	94	30	97	27	96

Tabla 5.4.(Continuación).

Estación de muestreo	MES 1		MES 2		MES 3		MES 4		MES 5		MES 6	
	días exp.	% tran.	días exp.	% tran.	días exp.	% tran.	días exp.	% tran.	días exp.	% tran.	días exp.	% tran.
13. Tabasquillo												
1	---	---	26	67	33	42	28	94	30	95	28	95
2	---	---	26	65	33	43	28	95	30	94	28	95
3	---	---	26	59	33	41	28	94	30	93	28	96
14. UPQ La Venta												
1	27	75	27	89	33	39	28	88	30	91	28	95
2	27	78	27	90	33	42	28	89	30	92	28	96
3	---	---	27	66	33	41	28	90	30	90	28	97
15. B. La Venta												
1	27	85	27	93	33	41	28	92	30	90	29	94
2	---	---	27	92	33	41	28	91	30	89	29	92
3	---	---	28	87	33	40	28	93	30	89	29	95
16. E. Migración												
1	27	70	27	89	33	93	28	92	30	91	29	91
2	27	71	27	89	33	90	28	89	30	89	29	91.5
3	---	---	27	91	33	84	28	88	30	90	29	91
17. Z. Arq. Venta												
1	27	81	27	92	33	92	28	95	30	96	29	95
2	---	---	27	90	33	92	28	95	30	95	29	97
3	---	---	27	92	33	92	28	95	30	97	29	96
18. Agua Dulce												
1	27	82	27	90	33	91	29	92	29	98	29	89
2	---	---	27	90	33	92	29	95	29	97	29	88.5
3	---	---	27	90	33	91	29	93	29	96	29	92
19. B. Agave												
1	27	76	29	75	32	74	28	91	30	64	27	42
2	---	---	29	81	32	68	28	94	30	65	27	41.5
3	---	---	29	79	32	62	28	94	30	70	27	40
20. UJAT												
1	27	82	29	89	32	92	28	94	30	92	27	96
2	---	---	29	89	32	92	28	93	30	94	27	95
3	---	---	29	85	32	92	28	95	30	95	27	95
21. M. Pedrero												
1	---	---	29	84	32	86	28	91	30	94	27	91
2	---	---	29	84	32	91	28	89	30	93	27	91
3	---	---	29	82	32	91	28	91	30	95	27	90
22. H. de Puerco												
1	27	90	29	59	32	90	28	95	30	98	27	92.5
2	27	87	29	58	32	90	28	94	30	97	27	91
3	---	---	29	60	32	91	28	95	30	98	27	91

Tabla 5.4. (Continuación).

Estación de muestreo	MES 1		MES 2		MES 3		MES 4		MES 5		MES 6	
	días exp.	% tran.	días exp.	% tran.	días exp.	% tran.	días exp.	% tran.	días exp.	% tran.	días exp.	% tran.
23. B. Samaria II												
1	32	44	26	60	33	48	28	80	30	52	28	72
2	32	30	26	40	33	51	28	80	30	66	28	71
3	---	---	26	41	33	74	28	84	30	56	28	71
24. P. Inyec. A.S.												
1	32	65	26	86	33	90	28	94	30	95	28	95
2	---	---	26	90	33	89	28	94	30	96	28	96
3	---	---	26	83	33	89	28	89	30	93	28	95
25. Arch. Muerto												
1	32	80	26	86	33	44	28	94	30	95	28	95.5
2	---	---	26	89	33	44	28	95	30	94	28	90.5
3	---	---	26	85	33	44	28	94	30	92	28	94
26. E. Compresión												
1	33	78	25	89	33	88	28	93	30	98	28	95.5
2	33	69	25	90	33	91	28	94	30	97	28	95
3	33	65	25	60	33	81	28	92	30	98	28	95
27. B. Cunduacán												
1	31	56	28	85	33	92	28	76	30	97	27	90.5
2	---	---	28	88	33	92	---	79	30	98	27	94
3	---	---	28	87	33	92	28	---	---	---	27	89
28. Cárdenas												
1	---	---	27	91	33	93	28	91	30	98	28	90
2	---	---	27	90	33	93	28	92	30	98	28	90
3	---	---	27	90	33	93	28	92	30	98	28	90.5
29. PEP Frontera												
1	31	81	25	90	34	92	28	90	30	98	26	89
2	31	79	25	91	34	92	28	88	30	98	26	90
3	---	---	25	90	34	91	28	89	30	96	26	89
30. P.E. Zapata												
1	31	85	27	61	34	91	27	95	30	96	27	90
2	---	---	27	61	34	88	27	95	30	98	27	88
3	---	---	27	60	34	93	27	95	30	95	27	89
31. Codezpet												
1	27	86	27	84	34	94	28	86	29	98	29	88
2	27	81	27	85	34	90	28	85	29	97	29	87
3	---	---	27	85	34	89	28	89	29	98	29	89

Con los datos anteriores fueron determinadas las velocidades de depositación de SO_2 en $\text{mg/m}^2 \cdot \text{día}$ mediante la ecuación fórmula 2 (ver anexos). Estos resultados son presentados en la tabla 5.5.

Empleando la curva de calibración y los valores de transmitancia de las soluciones de platos de sulfatación, se obtuvieron las concentraciones de sulfatos correspondientes.

Tabla 5.5. Depositación de SO_2 ($\text{mg/m}^2 \cdot \text{día}$).

Estación	MES 1	MES 2	MES 3	MES 4				Medio Total
C. Pemex								
1	----	5.20	78.55	25.87	7.77	7.45		
2	----	7.80	29.14	19.80	7.77	11.30		
3	----	5.20	26.21	21.77	8.63	12.29		
prom.		6.07	44.63	22.48	8.05	10.35		18.32
J. Colomo								
1	19.06	3.88	7.22	12.38	9.50	7.45		
2	----	2.65	7.94	11.50	10.38	7.45		
3	----	9.17	7.22	10.63	11.27	7.92		
prom.	19.06	5.23	7.46	11.50	10.38	7.61		10.21
A. Serdán								
1	10.47	9.17	7.94	8.92	9.50	7.64		
2	8.87	2.65	8.67	12.38	9.50	11.85		
3	----	1.37	9.41	13.27	9.50	9.02		
prom.	9.67	4.40	8.67	11.52	9.50	9.50		8.88
Vernet								
1	21.85	9.73	10.91	8.92	9.50	7.18		
2	20.91	9.73	19.84	29.09	9.50	8.10		
3	----	8.83	15.63	8.09	9.50	8.10		
prom.	21.38	9.43	15.46	15.36	9.50	7.79		13.15
Belén								
1	12.94	1.73	9.41	10.63	7.77	6.51		
2	----	9.17	9.41	13.27	7.77	7.45		
3	----	5.20	9.41	16.01	7.34	7.92		
prom.	12.94	5.37	9.41	13.30	7.62	7.29		9.32
El Golpe								
1	11.66	2.75	8.42	9.77	8.63	9.72		
2	10.82	4.03	8.42	8.92	8.63	7.74		
3	12.51	1.42	7.71	8.92	8.63	10.72		
prom.	11.67	2.73	8.18	9.20	8.63	9.39		8.30

Tabla 5.5. (Continuación).

<i>Estación</i>	<i>MES 1</i>	<i>MES 2</i>	<i>MES 3</i>	<i>MES 4</i>	<i>MES 5</i>	<i>MES 6</i>	<i>Promedio Total</i>
C. Grene							
1	14.24	11.04	8.42	7.24	9.50	8.72	
2	12.51	11.04	9.13	7.24	9.50	7.74	
3	-----	11.04	9.13	8.92	8.63	7.74	
<i>prom.</i>	<i>13.37</i>	<i>11.04</i>	<i>8.89</i>	<i>7.80</i>	<i>9.21</i>	<i>8.06</i>	<i>9.728</i>
Tecolutilla							
1	11.66	4.03	10.59	13.27	9.50	7.74	
2	-----	5.40	9.86	11.50	10.38	8.72	
3	-----	5.40	9.13	12.38	10.38	7.74	
<i>prom.</i>	<i>11.66</i>	<i>4.94</i>	<i>9.86</i>	<i>12.39</i>	<i>10.09</i>	<i>8.06</i>	<i>9.50</i>
Puerto Ceiba							
1	14.24	12.95	11.33	7.24	13.08	9.36	
2	-----	10.10	12.84	7.24	12.17	7.45	
3	-----	11.99	11.33	7.24	11.27	7.92	
<i>prom.</i>	<i>14.24</i>	<i>11.68</i>	<i>11.84</i>	<i>7.24</i>	<i>12.17</i>	<i>8.24</i>	<i>10.90</i>
B. Pijije							
1	23.77	11.48	10.59	8.08	9.50	8.72	
2	-----	12.47	11.33	7.24	9.50	8.72	
3	-----	12.47	11.33	8.08	10.38	8.72	
<i>prom.</i>	<i>23.77</i>	<i>12.14</i>	<i>11.08</i>	<i>7.80</i>	<i>9.79</i>	<i>8.72</i>	<i>12.22</i>
V. Guerrero							
1	16.02	11.04	13.61	8.92	7.77	-----	
2	-----	11.04	12.08	9.77	7.34	-----	
3	-----	11.04	12.84	10.63	7.77	-----	
<i>prom.</i>	<i>16.02</i>	<i>11.04</i>	<i>12.84</i>	<i>9.77</i>	<i>7.62</i>	<i>-----</i>	<i>11.46</i>
S. Sarlat							
1	-----	11.99	12.45	8.08	6.07	8.40	
2	-----	10.10	12.45	8.92	5.23	8.40	
3	-----	12.95	5.79	8.08	6.07	7.45	
<i>prom.</i>	<i>-----</i>	<i>11.68</i>	<i>10.23</i>	<i>8.36</i>	<i>5.79</i>	<i>8.08</i>	<i>8.83</i>
Tabasquillo							
1	-----	-----	3.29	8.08	7.77	8.40	
2	-----	1.85	3.45	7.24	8.20	8.40	
3	-----	2.77	3.13	8.08	9.06	7.45	
<i>prom.</i>	<i>-----</i>	<i>2.31</i>	<i>3.29</i>	<i>7.80</i>	<i>8.34</i>	<i>8.08</i>	<i>5.96</i>
UPQ La Vta.							
1	25.09	11.54	2.80	13.27	10.82	8.10	
2	21.08	10.63	3.29	12.38	10.38	7.18	
3	-----	-----	3.13	11.50	11.72	6.28	
<i>prom.</i>	<i>23.49</i>	<i>11.09</i>	<i>3.07</i>	<i>12.39</i>	<i>10.98</i>	<i>7.19</i>	<i>11.37</i>

Tabla 5.5. (Continuación).

Estación	MES 1	MES 2	MES 3	MES 4	MES 5	MES 6	Promedio Total
B. La Venta							
1	14.86	8.83	3.13	9.77	11.72	8.71	
2	-----	8.83	3.13	10.63	12.63	10.52	
3	-----	13.40	2.97	8.92	12.63	7.82	
prom.	14.86	10.36	3.08	9.77	12.32	9.02	9.90
R. Tonalá							
1	30.73	11.54	14.82	9.77	11.72	11.44	
2	29.57	11.54	9.41	12.38	12.63	10.98	
3	-----	9.73	14.02	13.27	12.17	11.44	
prom.	30.15	10.94	12.75	11.81	12.17	11.29	14.85
Z. Arq. Venta							
1	18.80	8.85	7.94	7.24	6.49	7.82	
2	-----	10.63	7.94	7.24	6.91	6.06	
3	-----	8.83	7.94	7.24	6.07	6.94	
prom.	18.80	9.43	7.94	7.24	6.49	6.94	9.47
Agua Dulce							
1	17.80	10.63	8.67	9.43	5.84	13.32	
2	-----	10.63	7.94	6.99	6.28	13.79	
3	-----	9.73	8.67	8.61	6.71	10.52	
prom.	17.80	10.33	8.43	8.34	6.28	12.54	10.62
B. Agave							
1	121.20	117.28	23.20	61.77	86.41	82.29	
2	-----	93.86	29.03	51.55	83.87	83.38	
3	-----	101.47	35.40	51.55	72.88	86.71	
prom.	121.20	104.20	29.21	54.96	81.05	84.13	79.13
UJAT							
1	17.80	10.75	8.19	8.08	9.94	7.45	
2	-----	10.75	8.19	8.92	8.20	8.40	
3	-----	14.25	8.19	7.24	7.77	8.40	
prom.	17.80	11.91	8.19	8.08	8.63	8.08	10.45
M. Pedrero							
1	-----	15.15	12.84	10.63	9.50	12.29	
2	-----	15.15	8.94	12.38	9.06	12.29	
3	-----	16.98	8.94	10.63	7.77	13.29	
prom.	-----	15.76	10.24	11.21	8.78	12.63	11.72
H. de Puerco							
1	10.19	9.81	9.70	7.24	5.65	10.81	
2	12.96	11.15	9.70	8.08	6.07	12.29	
3	-----	8.72	8.94	8.08	5.65	12.29	
prom.	11.57	9.89	9.45	7.80	5.79	11.80	9.38

Tabla 5.5. (Continuación).

<i>Estación</i>	<i>MES 1</i>	<i>MES 2</i>	<i>MES 3</i>	<i>MES 4</i>	<i>MES 5</i>	<i>MES 6</i>	<i>Promedio Total</i>
B. Samaria II							
1	253.00	206.56	223.13	102.38	236.97	146.68	
2	358.63	344.19	206.92	102.38	167.95	151.57	
3	-----	335.81	107.37	87.00	216.13	151.57	
<i>prom.</i>	<i>305.81</i>	<i>295.52</i>	<i>179.14</i>	<i>97.25</i>	<i>207.01</i>	<i>149.94</i>	<i>205.77</i>
P. Inyección							
1	31.03	14.90	9.41	8.08	7.77	8.10	
2	-----	11.04	10.16	8.08	7.34	7.18	
3	-----	17.91	10.16	12.38	9.06	8.10	
<i>prom.</i>	<i>31.03</i>	<i>14.62</i>	<i>9.91</i>	<i>9.51</i>	<i>8.06</i>	<i>7.79</i>	<i>13.49</i>
Arch. Muerto							
1	16.72	14.90	57.26	8.08	7.34	7.64	
2	-----	11.04	57.26	7.24	8.20	12.33	
3	-----	17.91	57.26	8.08	9.94	9.02	
<i>prom.</i>	<i>16.72</i>	<i>14.26</i>	<i>57.26</i>	<i>7.80</i>	<i>8.49</i>	<i>9.66</i>	<i>19.03</i>
E. Compres.							
1	17.90	12.47	10.91	8.92	5.23	7.64	
2	26.10	11.48	8.67	8.08	6.07	8.10	
3	30.09	9.46	16.45	9.77	5.23	8.10	
<i>prom.</i>	<i>24.70</i>	<i>11.11</i>	<i>12.01</i>	<i>8.92</i>	<i>5.51</i>	<i>7.94</i>	<i>11.70</i>
B. Cunduacán							
1	42.64	14.75	7.94	24.82	5.23	12.79	
2	-----	12.02	7.94	21.77	6.07	9.36	
3	-----	12.92	7.94	-----	-----	14.30	
<i>prom.</i>	<i>42.64</i>	<i>13.23</i>	<i>7.94</i>	<i>23.30</i>	<i>5.65</i>	<i>12.15</i>	<i>17.49</i>
Cárdenas							
1	-----	9.73	7.22	10.63	5.23	12.82	
2	-----	10.63	7.22	9.77	5.23	12.82	
3	-----	10.63	7.22	10.63	5.23	12.33	
<i>prom.</i>	-----	<i>10.33</i>	<i>7.22</i>	<i>10.34</i>	<i>5.23</i>	<i>12.66</i>	<i>9.16</i>
PEP Frontera							
1	16.37	11.48	7.71	11.50	5.23	14.85	
2	18.15	10.51	7.71	13.27	5.23	13.80	
3	-----	11.48	8.42	12.38	6.91	14.85	
<i>prom.</i>	<i>17.26</i>	<i>11.16</i>	<i>7.94</i>	<i>12.39</i>	<i>5.79</i>	<i>14.50</i>	<i>11.51</i>
P.E. Zapata							
1	12.94	7.80	8.42	7.51	6.91	13.29	
2	-----	7.80	10.59	7.51	5.23	15.33	
3	-----	9.17	7.00	7.51	7.77	14.30	
<i>prom.</i>	<i>12.94</i>	<i>8.26</i>	<i>8.67</i>	<i>7.51</i>	<i>6.64</i>	<i>14.31</i>	<i>9.72</i>

Tabla 5.5. (Continuación).

Estación	MES 1	MES 2	MES 3	MES 4	MES 5	MES 6	Promedio Total
Codezpet							
1	13.90	16.27	6.31	15.08	5.23	14.27	
2	18.80	15.30	9.13	16.01	6.07	15.23	
3	-----	15.30	9.86	12.38	5.23	13.32	
prom.	16.35	15.62	8.43	14.49	5.51	14.27	12.45

Los espacios con líneas de la tabla 5.5, representan muestras extraviadas.

En la tabla anterior, se puede observar que los valores promedio presentan una gran variabilidad mensual; esto se debe, principalmente, a la influencia de los parámetros meteorológicos que inciden directamente en el comportamiento de los contaminantes y a la distancia de cada estación con respecto a su foco emisor. Los promedios totales de cada una de las estaciones, son presentados gráficamente en función de sus distancias a los focos emisores en la figura 5.12.

5.2.2 Resultados obtenidos en las determinaciones de las velocidades de depositación de cloruros

En el caso de los cloruros, los datos para la curva de calibración son presentados en la tabla 5.6 y la curva obtenida se muestra en la figura 5.2.

Tabla 5.6. Datos para la obtención de la curva de calibración para cloruros.

ppm Cl^-	Respuesta en Voltaje (mV)
10	5.7
20	17.1
30	22.8
40	28.5
50	38.2
60	40.0
70	45.7
80	51.4
90	57.1
100	65.7

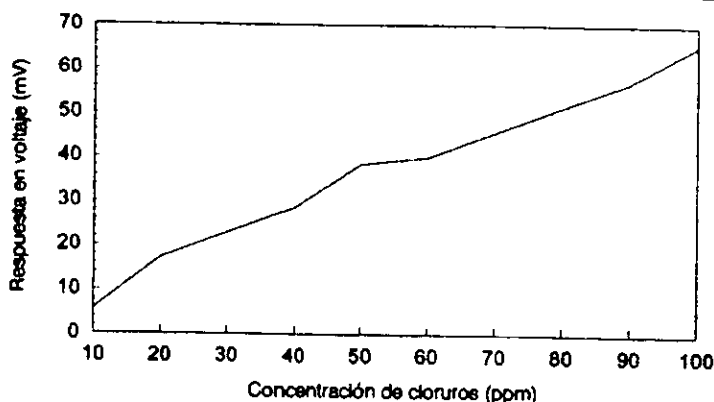


Figura 5.2. Curva de calibración para cloruros.

En la gráfica, se observa que la cantidad de cloruros presentes en las soluciones muestran un comportamiento aproximadamente lineal con respecto a la respuesta en voltaje que presentan.

Tabla 5.7. (A) y (B) Tiempo de exposición, volumen de las soluciones y valores de respuesta en voltaje de las candelas húmedas.

		Testigo	Testigo	Testigo	9. Puerto Ceiba			10. Pijije		
		1	2	3	1	2	3	1	2	3
MES 1	DE	0	0	0	30	30	30	31	31	31
	VS	250	250	250	225	175	215	255	290	175
	mV	5.71	0	0	51.42	45.714	51.42	62.85	57.14	62.85
MES 2	DE	0	0	---	26	26	26	26	26	26
	VS	250	250	---	170	220	165	300	270	280
	mV	10.28	10.28	---	54.28	45.714	60.00	40.00	51.42	42.85
MES 3	DE	0	0	0	34	34	34	34	34	34
	VS	250	250	250	190	220	160	225	305	165
	mV	0	5.71	0	57.14	57.142	62.85	34.28	40.00	34.28
MES 4	DE	0	0	0	28	28	28	28	28	28
	VS	250	250	250	210	260	305	420	330	330
	mV	0	11.42	5.7142	51.42	57.142	57.14	57.14	45.71	45.71
MES 5	DE	0	0	0	30	30	30	30	30	30
	VS	250	250	250	120	115	150	215	180	210
	mV	5.71	5.71	8.5714	51.42	57.142	45.71	28.57	34.28	34.28
MES 6	DE	0	0	0	27	27	27	26	26	26
	VS	250	250	250	165	220	230	275	290	320
	mV	5.71	5.71	5.7142	45.71	57.142	54.28	45.71	42.85	34.28

(A)

		<i>29. Frontera</i>		
		<i>1</i>	<i>2</i>	<i>3</i>
MES 1	DE	31	31	31
	VS	165	245	250
	mV	62.85	62.85	62.57
MES 2	DE	26	26	26
	VS	190	260	245
	mV	40.00	34.28	37.14
MES 3	DE	34	34	34
	VS	280	230	280
	mV	45.71	45.71	45.71
MES 4	DE	28	28	28
	VS	370	330	235
	mV	28.57	34.28	40.00
MES 5	DE	30	30	30
	VS	225	120	250
	mV	22.85	28.57	22.85
MES 6	DE	26	26	26
	VS	270	275	315
	mV	34.28	40.00	42.85

(B)

Nota

Siendo:

DE.- días de exposición de las muestras.

VS.- volumen de la solución.

La tabla 5.7 presenta los valores mensuales de respuesta en voltaje, el volumen de las soluciones y los días durante los cuales estuvieron expuestas las candelas.

La tabla 5.8 resume los valores obtenidos de velocidad de depositación de cloruros durante el periodo de estudio.

Tabla 5.8. Depositación de Cloruros ($mg Cl/m^2 * día$).

Estación	MES 1	MES 2	MES 3	MES 4	MES 5	MES 6	Promedio Total
B. Pijje							
1	74.03	66.86	54.78	141.73	54.27	96.57	
2	78.34	72.55	74.78	103.72	53.29	97.46	
3	72.25	44.71	44.44	129.27	59.16	93.07	
prom.	74.87	61.38	58.00	124.91	55.57	95.70	78.41
Purto Ceiba							
1	47.36	53.76	61.55	77.02	48.84	63.84	
2	56.08	37.87	68.75	95.13	49.37	86.57	
3	48.69	51.20	56.37	108.24	53.88	87.63	
prom.	50.71	47.61	62.22	93.46	50.70	79.35	64.01
PEP Frontera							
1	45.19	41.94	74.90	86.08	48.45	81.79	
2	56.35	64.09	64.38	88.51	38.29	90.23	
3	56.35	68.63	74.90	74.42	51.82	104.07	
prom.	52.63	58.22	71.39	83.01	46.19	92.03	67.25

Con los valores de velocidad de depositación de SO_2 y de cloruros se obtuvo la clasificación de los niveles de contaminantes de acuerdo a las tablas 3.3 y 3.4 respectivamente, las cuales están basadas en la norma ISO 9223 (1992).

Puesto que las probetas de acero al carbón fueron expuestas para efectuar los cálculos de velocidades de corrosión, una vez establecidas las clasificaciones anteriores y considerando la categoría T_4 del tiempo de humectación, se empleo la tabla 3.7 (de acero al carbón) para la determinación de las categorías de corrosividad en cada una de las estaciones de monitoreo.

La tabla 5.9 muestra las clasificaciones mencionadas.

De esta tabla se puede deducir que, de acuerdo a los niveles de contaminantes la categoría de corrosión que predomina en el estado es C_3 correspondiente a una corrosividad media (tabla 3.5), aunque se presentan cuatro casos (estaciones 9, 10, 19 y 20) con corrosividad alta, debido a su proximidad a la costa, y un caso que registro una categoría C_5 , correspondiente a una corrosión muy alta, que fue la estación ubicada en Batería Samaria II.

Tabla 5.9. Clasificación de la agresividad atmosférica de acuerdo a niveles de contaminantes

No. Estación de muestreo	Depositación de Cloruros	Depositación de Cloruros	Categorías de Corrosión
1. Ciudad Pemex	P1	S0	C3
2. J. Colomo	P1	S0	C3
3. Aquiles Serdán	P0	S0	C3
4. Vernet	P1	S0	C3
5. Belén	P0	S0	C3
6. El Golpe	P0	S0	C3
7. Carlos Greene	P0	S0	C3
8. Tecolutilla	P0	S0	C3
9. Puerto Ceiba	P1	S2	C4
10. B. Pijije	P1	S2	C4
11. Vicente Guerrero	P1	S0	C3
12. Simón Sarlat	P0	S0	C3
13. Tabasquillo	P0	S0	C3
14. La U. P. La Venta	P1	S0	C3
15. B. La Venta	P0	S0	C3
16. R. Tonalá (E. Migración)	P1	S0	C3
17. Zona Arqueológica	P0	S0	C3
18. Factoría Agua Dulce	P1	S0	C3
19. B. Agave	P2	S0	C4
20. UJAT	P1	S0	C3
21. M. Pedrero	P1	S0	C3
22. Hueso de Puerco	P0	S0	C3
23. B. Samaria II	P3	S0	C5
24. P. Inyección A.S.	P1	S0	C3
25. Archivo Muerto	P1	S0	C3
26. E. Compresión II	P1	S0	C3
27. B. Cunduacán	P1	S0	C3
28. Cárdenas (La Parisina)	P0	S0	C3
29. PEP Frontera	P1	S2	C4
30. P. E. Zapata	P0	S0	C3
31. Of. Codezpet.	P1	S0	C3

5.3 EVALUACION DE LA CORROSION ATMOSFERICA POR PRUEBAS GRAVIMETRICAS

En el procedimiento experimental se señalo que la velocidad de corrosión para las probetas de acero seria calculada por el método de pérdida de peso, por medio de la fórmula 4.1.

De esta manera fueron calculadas las velocidades de corrosión en $\mu\text{m}/\text{año}$ para cada una de las probetas expuestas; los resultados obtenidos, así como su clasificación de corrosividad (ver tabla 3.7) son mostrados en la tabla 5.10.

Tabla 5.10. Velocidades de corrosión en probetas de acero y su clasificación de corrosividad

Estación de muestreo	Area de probeta (mm^2)	Peso inicial (g)	Peso final (g)	Veloc. Corros. ($\mu/\text{año}$)	Promedio V. Corr. ($\mu/\text{año}$)	Clasif. de Corrosión
1. Ciudad Pemex *	7746.98	161.91	158.63	107.6	109.70	C5
	7908.30	168.15	64.67	111.8		
2. J. Colomo	8098.23	170.86	167.81	95.8	97.50	C5
	2641.99	159.37	156.39	99.2		
3. Aquiles Serdán	7994.43	169.32	166.79	80.6	82.00	C5
	8114.59	171.79	169.13	83.4		
4. Vernet	8127.60	173.17	168.82	136.0	132.75	C5
	8205.73	171.32	167.14	129.5		
5. Belén	8065.90	170.76	68.08	84.5	86.10	C5
	8034.18	170.90	168.13	87.7		
6. El Golpe	7966.40	173.31	169.79	112.2	108.10	C5
	8158.80	170.50	167.16	104.0		
7. Carlos Greene	7940.10	165.97	162.55	109.5	111.50	C5
	8302.90	174.84	171.13	113.5		
8. Tecolutilla	8026.20	165.97	163.10	90.9	91.45	C5
	7958.94	168.80	165.92	92.0		
9. Puerto Ceiba	8415.90	176.66	173.51	95.2	95.15	C5
	8360.00	175.47	172.34	95.1		
10. B. Pijije	8088.39	170.47	167.36	97.7	95.05	C5
	8568.00	178.36	175.24	92.4		
11. Vicente Guerrero	7931.79	169.72	167.27	78.3	77.85	C4
	8020.87	169.26	166.82	77.4		
12. Simón Sarlat	-----	170.39	**	**	--**	--**
	-----	172.69	**	**		
13. Tabasquillo	7960.00	168.56	166.06	80.0	79.30	C4
	8328.00	175.50	172.92	78.6		

Tabla 5.10. (Continuación).

Estación de muestreo	Área de probeta (mm ²)	Peso inicial (g)	Peso final (g)	Veloc. Corros. (μ/año)	Promedio V. Corr. (μ/año)	Clasif. de Corrosión
14. La U. P. La Venta	8123.50	171.44	166.77	146.1	139.65	C5
	8028.96	169.32	165.11	133.2		
15. B. La Venta	7966.72	168.01	164.77	103.4	102.55	C5
	8160.70	172.83	169.56	101.7		
16. R. Tonalá (E. Migración)	7684.60	162.82	158.66	137.6	139.80	C5
	8317.59	172.77	168.12	142.0		
17. Zona Arqueológica	7874.48	162.27	158.61	118.0	115.95	C5
	8231.80	172.96	169.27	113.9		
18. Factoría Agua Dulce	8363.04	176.82	172.40	134.3	133.55	C5
	7967.00	169.32	165.16	132.8		
19. B. Agave	8041.41	169.74	163.03	212.3	192.25	C5
	8488.00	174.88	169.12	172.2		
20. UJAT	8005.75	169.24	166.12	98.0	97.25	C5
	8210.96	175.41	172.29	96.5		
21. M. Pedrero	8140.45	170.47	166.86	112.6	112.05	C5
	7947.40	165.94	162.45	111.5		
22. Hueso de Puerco	8034.00	173.03	170.43	82.1	79.20	C4
	8034.18	168.83	166.42	76.3		
23. B. Samaria II	7990.06	166.58	145.22	679.3	657.00	**
	7883.96	164.73	145.04	634.7		
24. P. Inyección A.S.	8600.64	180.13	175.98	122.7	122.20	C5
	8182.26	170.12	166.19	122.0		
25. Archivo Muerto	8240.00	173.18	169.34	118.4	120.00	C5
	7602.85	160.62	156.94	121.6		
26. E. Compresión II	7869.15	162.81	159.08	120.4	119.20	C5
	8404.20	175.64	171.74	118.0		
27. B. Cunduacán	8181.36	170.43	166.32	127.9	127.25	C5
	7821.00	163.35	159.45	126.6		
28. Cárdenas (La Parisina)	7972.20	169.74	166.52	102.5	99.35	C5
	8247.60	170.82	167.69	96.2		
29. PEP Frontera	8051.68	171.79	19.22	81.0	80.75	C5
	8339.10	173.53	170.89	80.5		
30. P. E. Zapata	8387.25	173.66	171.89	56.6	56.80	C4
	8211.42	170.10	168.26	57.0		
31. Of. Codezpet.	8083.04	170.59	168.11	77.9	77.35	C4
	8069.12	170.43	167.99	76.8		

* La probeta original se perdió por lo que éstas fueron expuestas durante 4 meses.

--** Probetas no recuperadas al final del estudio.

** Fuera de los límites de la norma.

5.4 CONTRASTACION DE LA CORROSION ATMOSFERICA POR PARAMETROS AMBIENTALES Y POR PARAMETROS DE CORROSION

La tabla 5.11, muestra las clasificaciones del grado de corrosividad obtenidos de acuerdo a los parámetros de contaminación y de velocidades de corrosión.

Como se puede observar en la tabla, la clasificación de corrosividad proporcionados por los parámetros ambientales y de velocidades de corrosión en probetas de acero no coinciden, por lo que entonces se puede deducir que los contaminantes que afectaron al proceso de corrosión de las probetas expuestas no fueron únicamente los considerados en el estudio (SO₂ y NaCl) sino que existen otros parámetros de contaminación que ejercen un gran efecto sobre los materiales.

Tabla 5.11. Clasificación de la corrosión atmosférica de acuerdo a los diferentes criterios existentes.

No. Estación de muestreo	Parámetros Ambientales	Corrosión Acero
1. Ciudad Pemex	C3	C5*
2. J. Colomo	C3	C5
3. Aquiles Serdán	C3	C5
4. Vernet	C3	C5
5. Belén	C3	C5
6. El Golpe	C3	C5
7. Carlos Greene	C3	C5
8. Tecolutilla	C3	C5
9. Puerto Ceiba	C4	C5
10. B. Pijije	C4	C5
11. Vicente Guerrero	C3	C4
12. Simón Sarlat	C3	...**
13. Tabasquillo	C3	C4
14. La U. P. La Venta	C3	C5
15. B. La Venta	C3	C5
16. R. Tonalá (E. Migración)	C3	C5
17. Zona Arqueológica	C3	C5
18. Factoría Agua Dulce	C3	C5
19. B. Agave	C4	C5
20. UJAT	C3	C5
21. M. Pedrero	C3	C5
22. Hueso de Puerco	C3	C4

Tabla 5.11. (Continuación).

<i>No. Estación de muestreo</i>	<i>Parámetros Ambientales</i>	<i>Corrosión Acero</i>
23. B. Samaria II	C5	**
24. P. Inyección A.S.	C3	C5
25. Archivo Muerto	C3	C5
26. E. Compresión II	C3	C5
27. B. Cunduacán	C3	C5
28. Cárdenas (La Parisina)	C3	C5
29. PEP Frontera	C4	C5
30. P. E. Zapata	C3	C4
31. Of. Codezpet.	C3	C4

- * La probeta original se perdió por lo que éstas fueron expuestas durante 4 meses.
 ...** Probetas extraviadas.
 ** Fuera de los límites de la norma.

5.4.1 Análisis de las probetas de cobre para una determinación cualitativa de los productos de corrosión

Por lo anterior, para identificar qué otros contaminantes están presentes en la atmósfera de Tabasco, fueron utilizadas las probetas de cobre para realizarles un análisis a los productos de corrosión formados sobre las superficie expuesta (pátinas) por medio de rayos X y así conocer los elementos presentes sobre la superficie del metal.

La tabla 5.12, muestra los valores del peso inicial y final de cada probeta así como su porcentaje de ganancia de peso al final del estudio. Este último, se representa gráficamente con respecto a las distancias de los focos emisores en la figura 5.14.

Tabla 5.12. Porcentajes de ganancia de peso en probetas de cobre.

No. Estación de muestreo	Peso Inicial (g)	Cobre Peso Final (g)	Ganancia de Peso (%)
1. Ciudad Pemex	*22.13	22.48	1.604
2. J. Colomo	94.48	94.78	0.319
3. Aquiles Serdán	94.6211	94.81	0.204
4. Vernet	158.53	158.62	0.058
5. Belén	94.75	4.95	0.211
6. El Golpe	94.32	**	**
7. Carlos Greene	94.03	94.25	0.24
8. Tecolutilla	162.64	162.68	0.02
9. Puerto Ceiba	155.90	156.02	0.08
10. B. Pijije	94.47	94.72	0.26
11. Vicente Guerrero	94.97	95.22	0.26
12. Simón Sarlat	165.79	162.68	0.05
13. Tabasquillo	165.72	156.02	0.06
14. La U. P. La Venta	94.47	94.31	0.27
15. B. La Venta	94.97	91.50	0.25
16. R. Tonalá (E. Migración)	165.79	94.34	0.32
17. Zona Arqueológica	*38.06	38.37	0.82
18. Factoría Agua Dulce	90.81	91.06	0.27
19. B. Agave	94.17	94.87	0.73
20. UJAT	95.10	95.34	0.25
21. M. Pedrero	159.14	159.27	0.07
22. Hueso de Puerco	95.18	95.39	0.21
23. B. Samaria II	93.41	94.95	1.64
24. P. Inyección A.S.	94.40	94.67	0.29
25. Archivo Muerto	94.24	94.51	0.28
26. E. Compresión II	94.57	94.83	0.27
27. B. Cunduacán	168.93	169.11	0.10
28. Cárdenas (La Parisina)	94.34	94.54	0.21
29. PEP Frontera	164.01	164.06	0.03
30. P. E. Zapata	94.88	95.07	0.20
31. Of. Codezpet.	94.62	94.83	0.21

* La probeta original se perdió por lo que éstas fueron expuestas durante 4 meses.

** Probetas no recuperadas al final del estudio.

Las pátinas del cobre son ricas en diversidad de elementos químicos. Ellas contienen un número de especies insolubles o poco solubles, el cual da a la pátina su apariencia y su calidad de protectividad.

Los compuestos que se han encontrado presentes en las pátinas del cobre son óxidos y sulfuros de cobre, sales inorgánicas de cobre (cloruros, nitrato, carbonatos, otros sulfatos), sales orgánicas de cobre y otros componentes como partículas atmosféricas.

El análisis de los productos de corrosión de las probetas de cobre expuestas fue realizado mediante la técnica de rayos X por dispersión de energía, EDAX, por medio de la cual se puede establecer una determinación semicuantitativa del porcentaje en peso de cada elemento presente en los productos de corrosión. La tabla 5.13 muestra los elementos presentes así como su porcentaje en peso para cada estación en la que se ubicó la probeta metálica.

5.13. Elementos presentes en las probetas de cobre.

No. Estación de muestreo	Porcentaje en peso de los elementos presentes en los productos de corrosión del cobre.					
	S	Cl	Si	P	Ca	Cu
1. Ciudad Pemex	*1.22	0.22	---	---	---	98.56
2. J. Colomo						
3. Aquiles Serdán	0.09	0.13	0.33	---	---	99.45
4. Vernet	0.62	0.17	---	---	---	99.21
5. Belén	0.13	0.08	0.01	---	---	99.78
6. El Golpe	*--	*--	*--	*--	*--	*--
7. Carlos Greene	0.54	0.12	---	---	---	99.33
8. Tecolutilla	0.71	0.19	0.02	---	---	99.08
9. Puerto Ceiba	0.85	0.36	---	---	---	98.79
10. B. Pijije	1.07	0.21	---	---	---	98.73
11. Vicente Guerrero	0.21	0.22	---	---	---	99.57
12. Simón Sarlat	0.88	---	---	---	---	99.12
13. Tabasquillo	0.57	---	---	0.04	0.31	99.08
14. La U. P. La Venta	0.47	0.16	---	---	---	99.37
15. B. La Venta	0.30	0.19	---	---	---	99.51
16. R. Tonalá (E. Migración)	1.08	0.14	0.07	---	---	98.71
	*0.23	0.18	---	---	---	99.59
17. Zona Arqueológica	0.24	0.37	---	---	---	99.39
18. Factoría Agua Dulce						
19. B. Agave	3.34	---	---	---	---	96.66
20. UJAT	0.61	---	---	---	---	99.39
21. M. Pedrero	0.90	---	---	---	---	99.10
22. Hueso de Puerco	0.20	0.09	---	---	---	99.71

Tabla 5.13. (Continuación).

No. Estación de muestreo	Porcentaje en peso de los elementos presentes en los productos de corrosión del cobre.					
	S	Cl	Si	P	Ca	Cu
23. B. Samaria II	4.89	---	---	---	---	95.11
24. P. Inyección A.S.	2.10	0.17	---	---	---	97.73
25. Archivo Muerto	0.82	0.06	---	---	---	99.12
26. E. Compresión II	0.88	0.08	---	---	---	99.04
27. B. Cunduacán	2.25	0.10	---	---	---	97.65
28. Cárdenas (La Parisina)	0.19	0.11	---	---	---	99.70
29. PEP Frontera	0.23	0.22	---	---	---	99.56
30. P. E. Zapata	0.10	0.09	---	---	---	99.81
31. Of. Codezpet.	0.48	0.06	---	---	---	99.46

- * La probeta original se perdió por lo que éstas fueron expuestas durante 4 meses.
 *-- La probeta se extravió durante el periodo de estudio.

Como se puede observar, en todas las estaciones se encontró azufre (S), presente generalmente en la atmósfera como dióxido de azufre (SO₂) y especialmente como ácido sulfhídrico (H₂S), el cual al entrar en contacto con agua o humedad se toma muy agresivo para materiales como el cobre dando lugar a la formación de sulfuro cúprico (CuS) sobre su superficie, el cual es un producto negro, insoluble, denso, muy poroso, poco protector, expuesto húmedo al aire, se oxida lentamente y pasa a sulfato. La presencia de este contaminante es debido a las petroquímicas existentes en las que se llevan a cabo procesos de separación de hidrocarburos que emiten estos compuestos azufrados a través de quemadores y válvulas de presión-vacío de los tanques de almacenamiento de techo fijo y, además, por la gran cantidad de zonas pantanosas ubicadas en la región que debido a la actividad microbiana que ocurre en la degradación de materia orgánica realizada dentro de ellas, también originan emisiones de este tipo de contaminante.

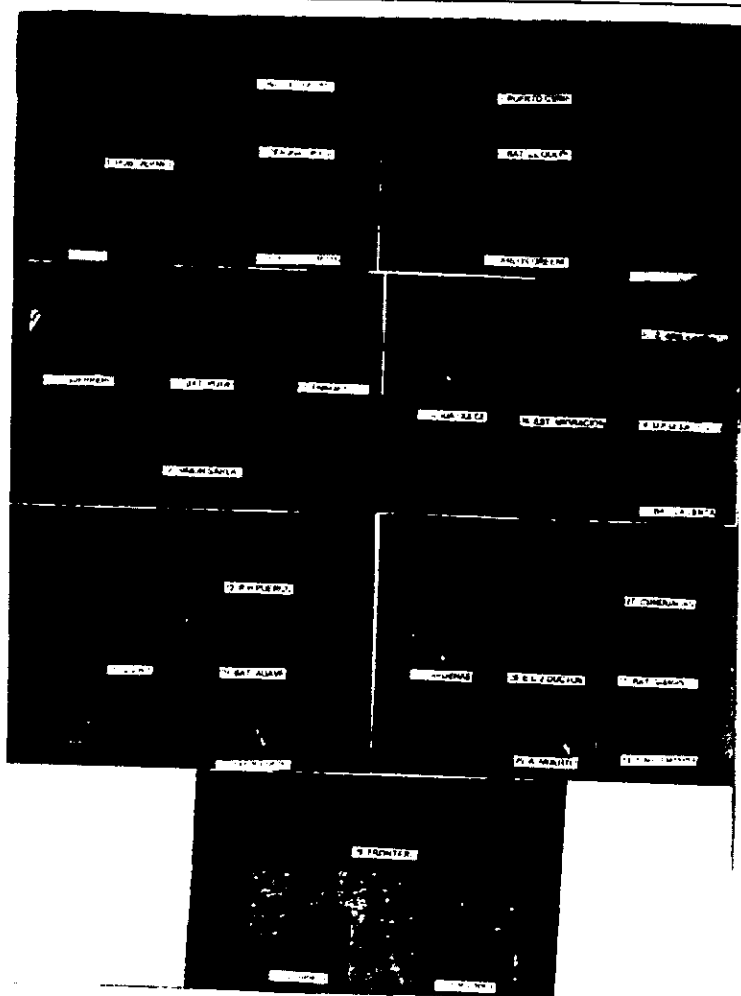
Así, por ejemplo, en la estación No 1, Cd Pemex, existe un valor mayor de azufre que en la estación No 30, E. Zapata, catalogada como una estación ubicada dentro de una atmósfera rural; pues la primera se encuentra en las inmediaciones de las instalaciones donde se lleva a cabo el proceso de endulzamiento de gas, originando emisiones azufrosas y la segunda está alejada de petroquímicas o de pantanos que propicien valores altos de azufre.

En las estaciones de Batería Agave y Batería Samaria existen niveles altos de azufre debido a que son focos emisores en los que se realizan separaciones de hidrocarburos que originan la emisión de SO_2 y H_2S . Así éste último, al entrar en contacto con la humedad de la atmósfera se torna muy agresivo y origina en el cobre la formación de CuS , manifestándose como un producto de corrosión con coloración negra (ver fotografías de las probetas de cobre expuestas).

En cuanto al cloro, éste se encuentra presente en la mayoría de las estaciones, excepto en seis (12. S. Sarlat, 13. Tabasquillo, 19. B. Agave, 20. UJAT, 21. M. Pedrero y 23. B. Samaria), lo que indica que en todas las estaciones restantes se debieron de haber colocado dispositivos para su medición (candelas húmedas) y no solamente en las cercanas a la costa como se hizo en este estudio.

En las estaciones No. 3, 5, 8 y 16 se detectó la presencia del elemento silicio el cual seguramente proviene de la arena de los alrededores. Un caso especial, lo constituye la estación No. 13, Tabasquillo, en donde además de azufre, existe fósforo y calcio, elementos que probablemente provengan de fertilizantes o de sales presentes únicamente en esta área. En la siguiente página se presentan las fotografías de las probetas de cobre que fueron expuestas, agrupadas de acuerdo a sus sitios de exposición.

Como se puede observar en las fotografías mostradas en la lámina 1, las probetas presentan diferentes colocaciones proporcionadas por los contaminantes presentes en las diversas regiones de estudio, destacándose el color negro (por ejemplo, en la probeta de Batería Samaria, Batería Agave) que indica la presencia de sulfuro de cobre como consecuencia del H_2S emanado por las instalaciones petroquímicas.

**LAMINA 1**

Las figuras 5.3 y 5.4, muestran el porcentaje en peso de azufre y cloro presentes en los productos de corrosión de las probetas de cobre.

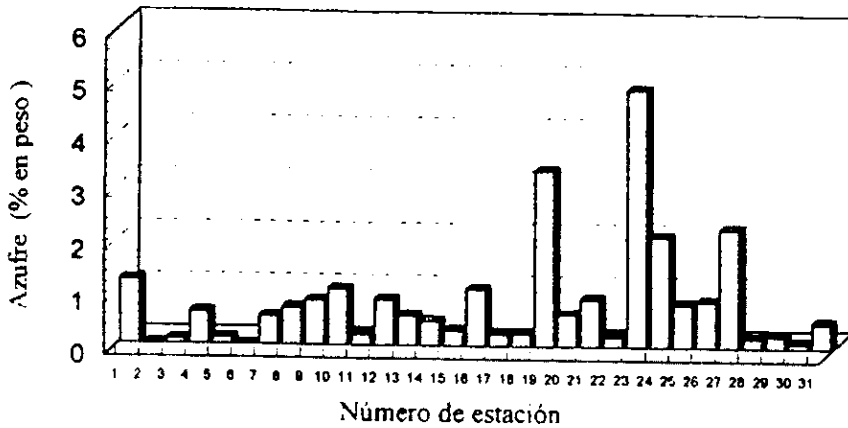


Figura 5.3. Azufre presente en los productos de corrosión en las probetas de cobre.

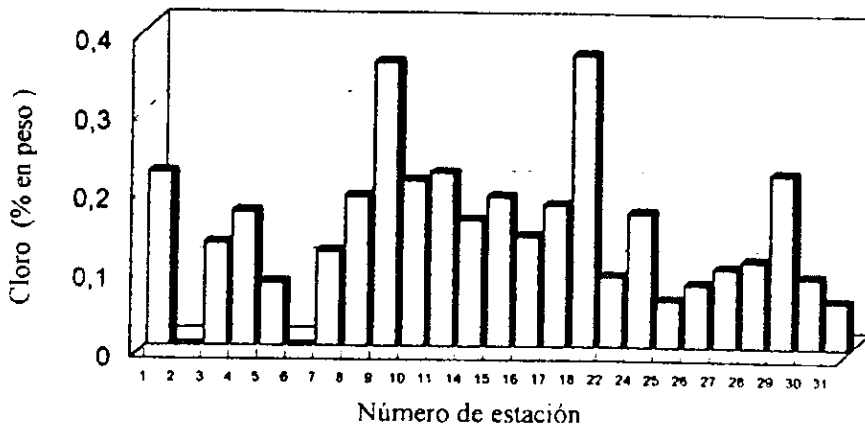


Figura 5.4. Cloro presente en los productos de corrosión de las probetas de cobre.

5.5 INSPECCION VISUAL

En el capítulo 1 se mencionó que el método de inspección visual es una guía cualitativa (no muy precisa) para conocer la intensidad con que el proceso de corrosión va afectando los materiales metálicos. El objetivo del presente apartado es presentar los resultados obtenidos con la aplicación de este método a las probetas de acero y galvanizado.

5.5.1 Inspección visual a las probetas de acero

Durante el período de exposición de las muestras se realizaron las observaciones relacionadas al porcentaje de área superficial afectada por este proceso en las probetas de acero. Dichas observaciones fueron efectuadas durante cada visita a las estaciones de ensayo, por lo que se realizaron con un intervalo de tiempo de aproximadamente 30 días.

Las figuras 5.5 a 5.11 presentan el porcentaje de avance de la intensidad de la corrosión por unidad de superficie en este metal en función del tiempo de exposición para todas las estaciones de monitoreo, mismas que para su presentación gráfica, fueron agrupadas en diferentes zonas de acuerdo a su localización geográfica.

Como se puede observar en la zona 1 (figura 5.5), la corrosión más acelerada se observó en el complejo petroquímico de Cd. Pemex seguido por Vernet y José Colomo, mientras que las probetas del resto de las estaciones alcanzaron el 100% de su superficie corroída hasta el mes de noviembre.

La zona 2 (figura 5.6), demuestra ser una zona muy contaminada ya que las probetas alcanzaron el 100% de su corrosión superficial en el mes de septiembre, debido a que estos meses, las concentraciones de SO_2 fueron altas en comparación con las de los meses posteriores.

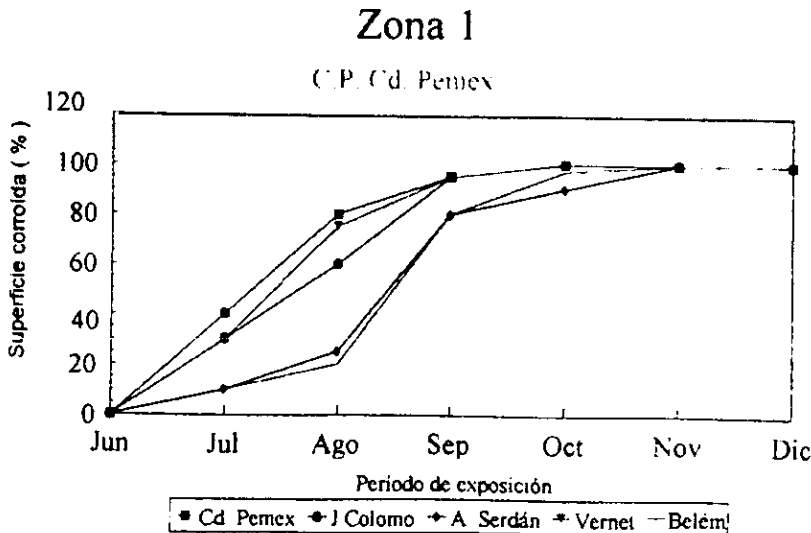


Figura 5.5. Resultados de inspección visual de las probetas de acero en la zona de Ciudad. Pemex.

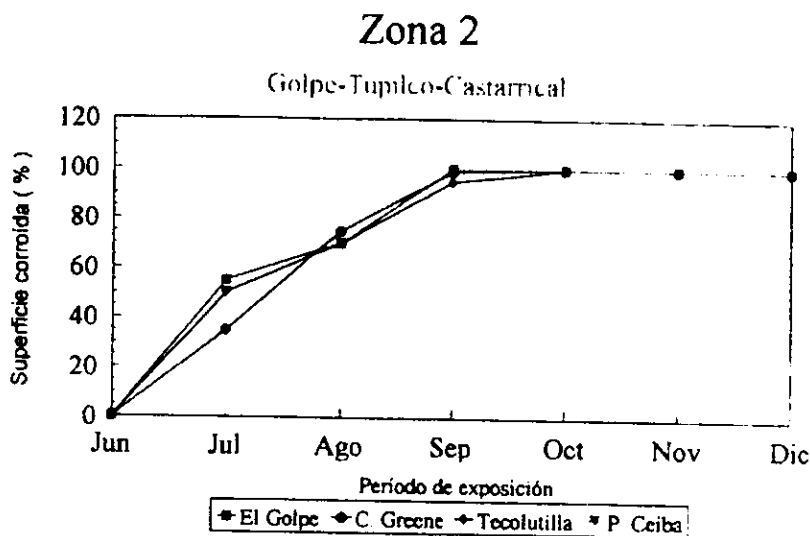


Figura 5.6. Resultados de inspección visual a las probetas de acero en la zona de El Golpe-Tupilco y Catarriscal.

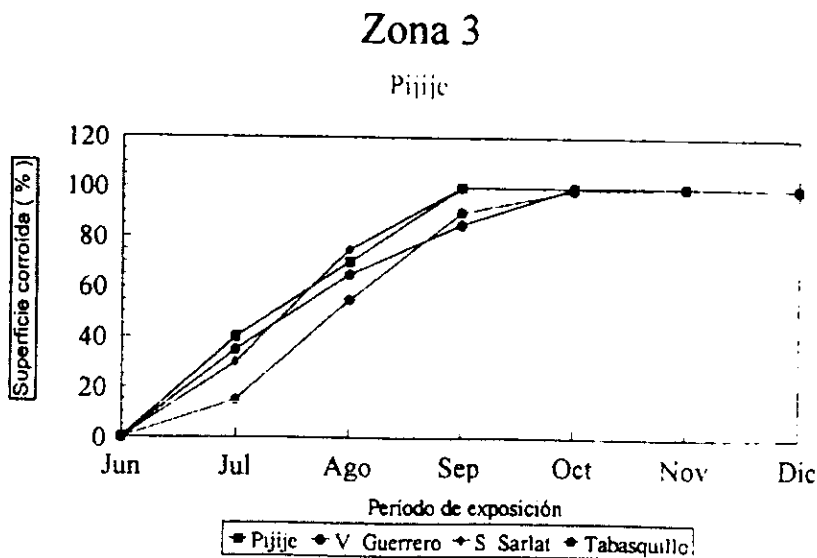


Figura 5.7. Resultados de la inspección visual de las probetas de acero en la zona de Pijije.

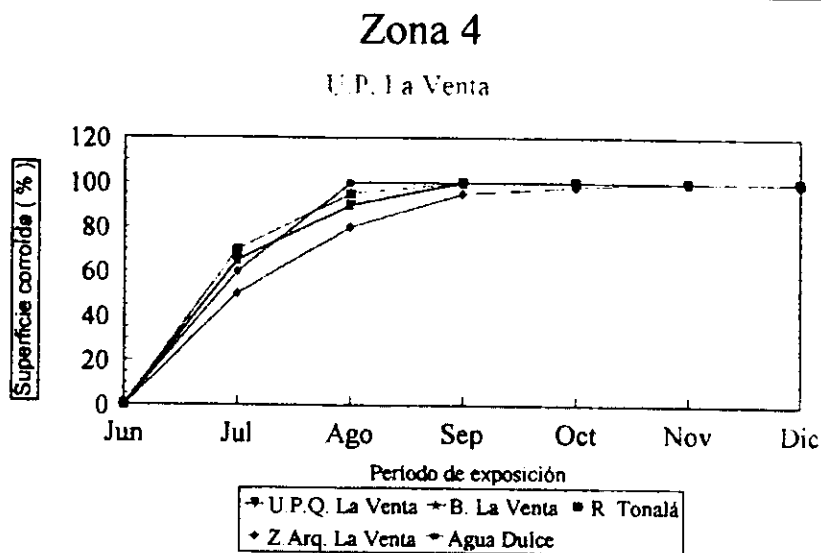


Figura 5.8. Resultados de inspección visual a las probetas de acero en la zona de U.P. La Venta.

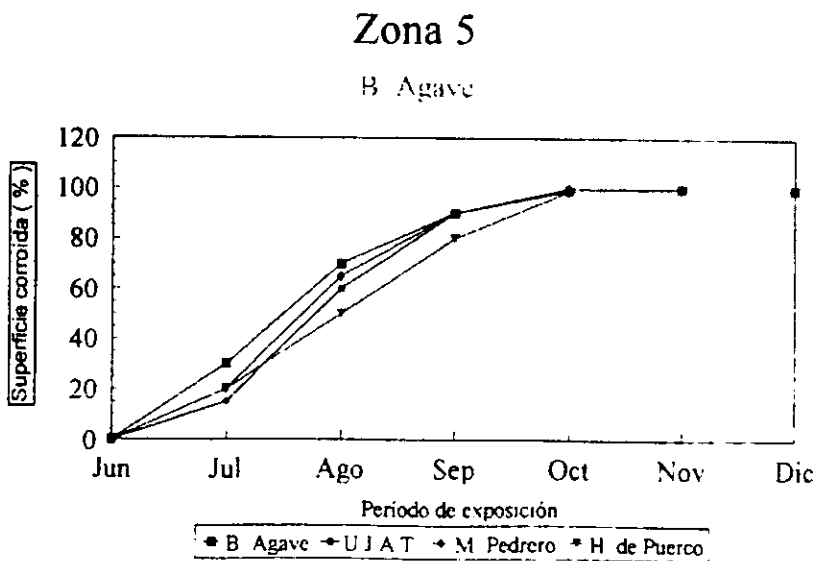


Figura 5.9. Resultados de inspección visual en la zona de Batería Agave.

Zona 6

Samaria-Iride-Cunduacán

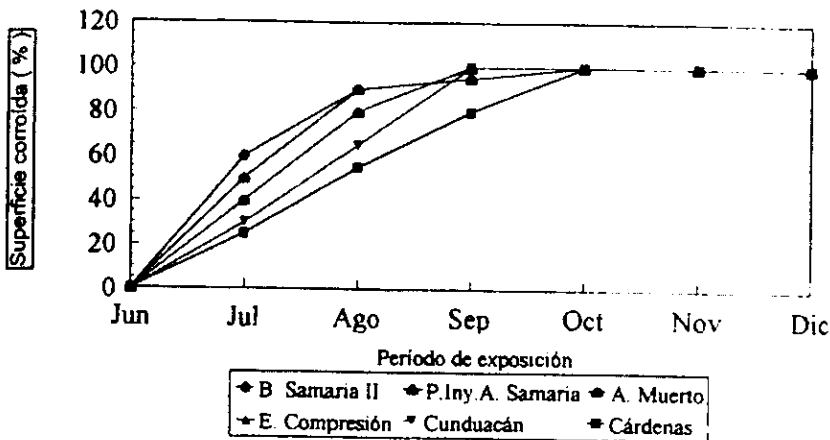


Figura 5.10. Resultados de inspección visual en la zona de Batería Zamaria-Iride y Cunduacán.

Zona 7

Grupo de control

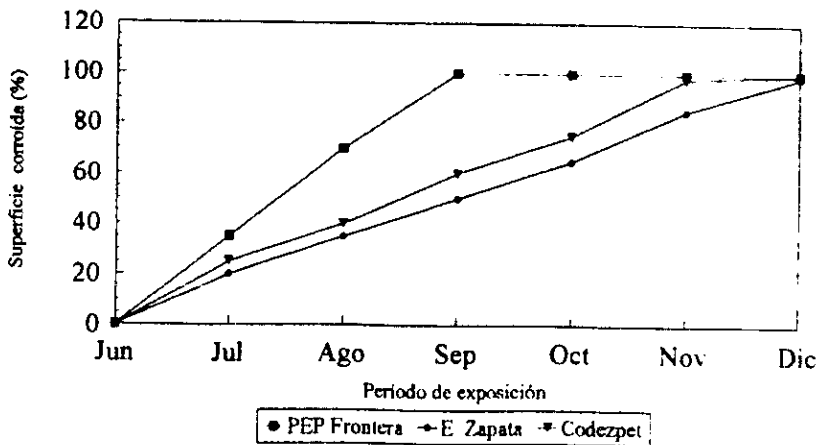


Figura 5.11. Resultados de inspección visual en la zona de las estaciones de control.

En la figura 5.7 que presenta el comportamiento para la zona 3, se puede observar que la velocidad de corrosión es grande en Tabasquillo (zona rural), esto puede deberse a la presencia del H_2S como contaminante, el cual puede surgir como producto de algunos pantanos localizados en la zona ya que las concentraciones encontradas de SO_2 fueron relativamente bajas. Exceptuando a esta estación, puede decirse que todas las de la zona siguen aproximadamente el mismo comportamiento, alcanzaron el 100% de su superficie corroída en el mes de septiembre, aunque no es el caso de Vicente Guerrero, ya que aquí la velocidad del ataque es menor probablemente debido a la influencia de los vientos. En estas estaciones se presenta una mezcla de contaminantes atmosféricos como cloruros y SO_4 , debido a que se trata de una zona costera.

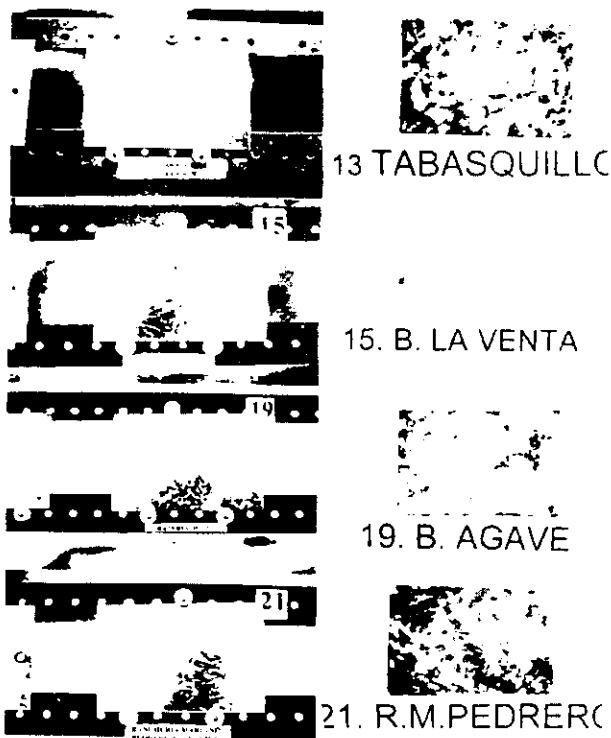
De las estaciones incluidas en la zona 4 (figura 5.8), Agua Dulce fue la primera en alcanzar el 100% de su superficie corroída (mes de agosto), esto es, seguramente debido a la alta concentración de cloruros presentes en esta zona costera, que aunque en ella no se realizaron análisis de cloruros por el método de la candela húmeda, los resultados del estudio de los rayos X para los productos de corrosión del cobre (ver figura 5.4) muestran que Agua Dulce posee entre las estaciones estudiadas, la mayor concentración de cloruros en la atmósfera. En Río Tonalá, en el mes de agosto, las probetas ya se encontraban con un 95% de su superficie corroída, este comportamiento es influenciado por la presencia del H_2S como contaminante atmosférico. Respecto al resto de las estaciones, estas muestran en la gráfica una pendiente mayor en el periodo de junio-julio, en el que la concentración de SO_2 era mayor, lo que explica una mayor velocidad en el ataque corrosivo, que disminuye en los siguientes meses al verse disminuida también la concentración de este contaminante.

En la zona 5 (figura 5.9), existe un comportamiento parecido entre las estaciones, exceptuando a Hueso de Puerco que difiere por ser rural, y a que la estación se encontraba localizada bajo algunos árboles y sobre el piso lo que le sirvió de protección, y a la Batería Agave que presenta altas concentraciones de H_2S y SO_2 atmosférico.

La zona 6 (figura 5.10) permite observar diferentes comportamientos dependientes de los tipos de atmósferas, por ejemplo, Cárdenas tiene una atmósfera urbana y la intensidad con que el proceso de corrosión fue afectando los materiales es suave. Cunduacán tiene una atmósfera urbana que casi puede considerarse como industrial debido

a las concentraciones existentes de SO_2 ; Batería Samaria y Planta de inyección de agua Samaria deben su comportamiento al H_2S atmosférico, y para el caso de Ductos y Archivo Muerto, el comportamiento presentado es intermedio entre Cunduacán (atmósfera con SO_2) y Samaria (atmósfera con H_2S) debido a que geográficamente se encuentran situadas en medio.

La figura 5.11 presenta las estaciones de control, donde se observa el comportamiento de la velocidad del proceso corrosivo para una atmósfera rural (E. Zapata), una atmósfera urbana (Codezpet) y una marina (Frontera).



LAMINA 2

5.5.2 Inspección visual a las probetas de cinc

En cuanto a las probetas de galvanizado, éstas presentaron una alta resistencia al fenómeno de la corrosión, ya que al final de su periodo de exposición se encontraron en

buenas condiciones, con excepción de algunas que mostraron productos de corrosión (puntos blancos) en una pequeña área de la superficie expuesta; en la lámina 2 son mostradas algunas fotografías representativas del comportamiento de este material tanto al inicio como al final de su exposición.

5.6 IMPACTO AMBIENTAL DE LA CORROSION ATMOSFERICA SOBRE LOS MATERIALES EN FUNCION DE SU DISTANCIA AL FOCO EMISOR.

En la tabla 5.5 se presentan los valores de depositación de SO_2 para todas las estaciones durante el periodo de exposición, se puede observar que dichos valores presentan una gran variabilidad mes a mes y de estación a estación. Esto es debido a la influencia de los parámetros meteorológicos que inciden directamente en el comportamiento de los contaminantes. En este apartado se considera otro factor influyente en el efecto de éstos sobre los materiales, como lo es la distancia en que estos se encuentran del foco emisor.

Para observar con mayor claridad el efecto de la agresividad atmosférica sobre los metales en función de su distancia al foco emisor, se graficaron los datos obtenidos del estudio, con lo que se obtuvo una gráfica para el promedio total de la velocidad de depositación del SO_2 (en $\text{mg}/\text{m}^2 \cdot \text{dia}$), una gráfica para la velocidad de corrosión del acero (en $\mu\text{m}/\text{año}$) y otra para la ganancia en peso (%) de las probetas de cobre expuestas, todas ellas en función de la distancia al foco emisor.

En la figura 5.12 se presentan las velocidades de depositación de SO_2 para cada estación de ensayo, en función de su distancia a los focos emisores.

La gráfica (a) incluye todas las estaciones, en ella se puede observar cierta dispersión que existe en los valores correspondientes a las estaciones fuera de los focos emisores. Su aproximación es una ligera curva.

La gráfica (b) presenta la tendencia de los valores de la velocidad de depositación de SO_2 de todas las estaciones (exceptuando los focos emisores) en función de su distancia a

los focos emisores. Los datos presentan dispersión pero de acuerdo a la tendencia, el nivel de una atmósfera rural se alcanza alrededor de los 30 km.

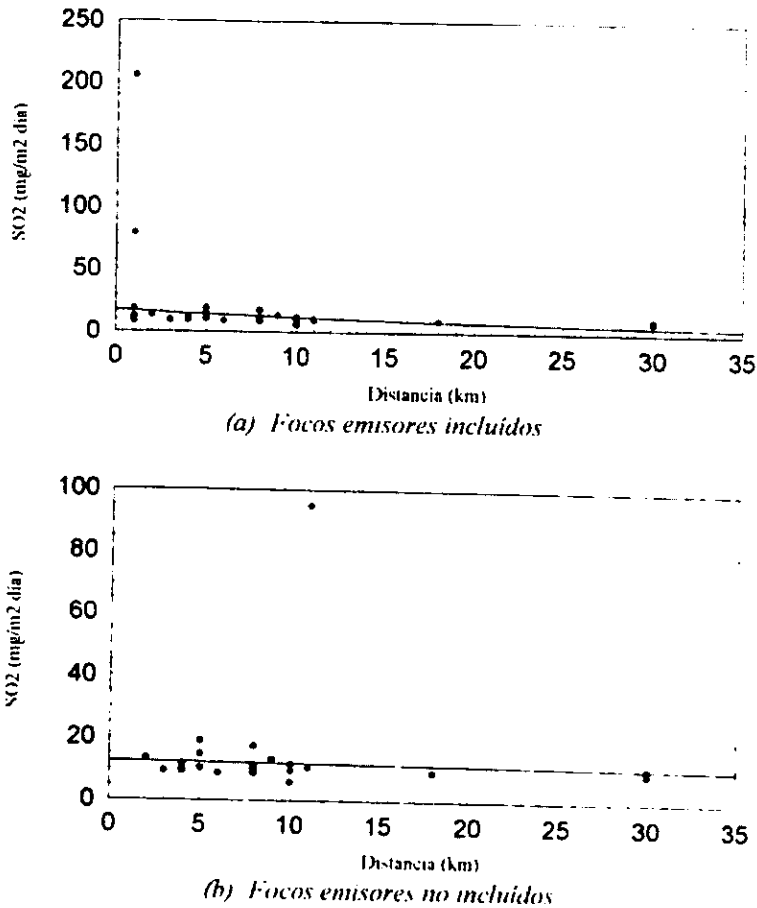
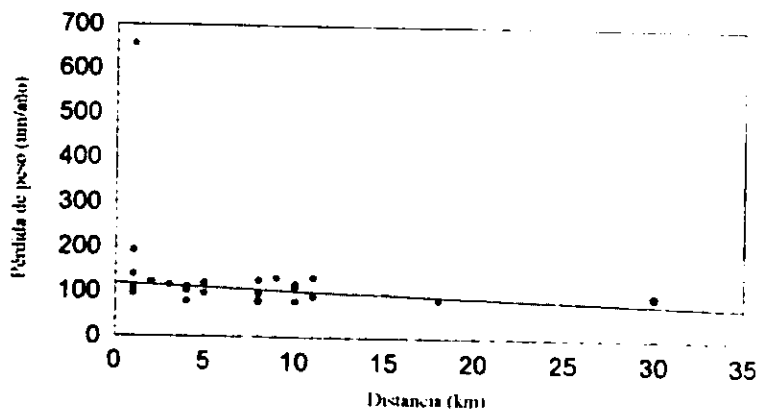


Figura 5.12. Velocidad de depositación de SO₂ en función de la distancia del foco emisor*.

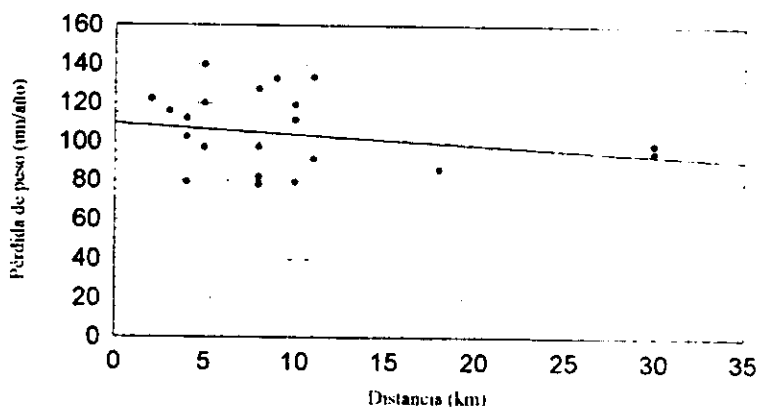
La figura 5.13 presenta la velocidad de corrosión del acero en función de la distancia al foco emisor. Como en la gráfica anterior, la gráfica (a) que incluye los focos emisores presenta un comportamiento similar. La gráfica (b) que solo considera los valores de pérdida de peso de los sitios receptores, presenta una cierta tendencia a disminuir con la

* Ver datos en las tablas 4.2 y 5.5.

distancia. Sin embargo esta tendencia se ubica por encima del rango C5 (muy alta), aunque como ya fue observado, algunos de los valores se ubican por debajo de este rango.



(a) Focos emisores incluidos

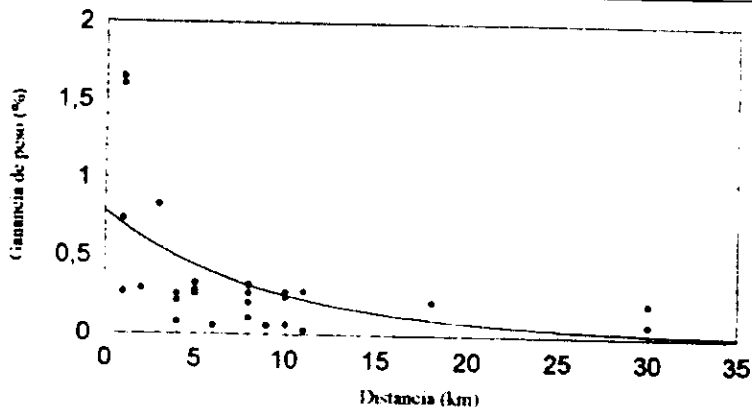


(b) Focos emisores no incluidos

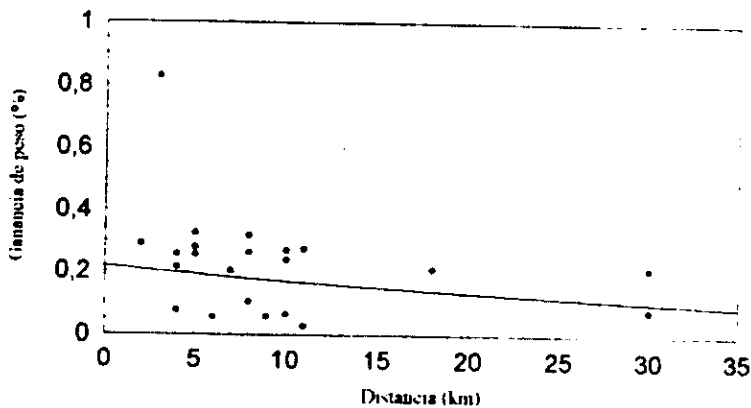
Figura 5.13. Velocidad de corrosión del acero en función de la distancia del foco emisor*.

La figura 5.14 presenta los porcentajes de ganancia en peso correspondientes a las probetas de cobre en función de su distancia al foco emisor. Su comportamiento es el de una función hiperbólica, gráfica (a) Se puede observar una cierta tendencia a disminuir el porcentaje de ganancia a medida que se alejan los sitios de los focos emisores, gráfica (b).

* Ver datos en las tablas 4.2 y 5.10.



(a) Focos emisores incluidos



(b) Focos emisores no incluidos

Figura 5.14. Ganancia en peso del cobre en función de la distancia del foco emisor*.

La curva exponencial obtenida en la figura 5.14 (a) corresponde al modelo matemático:

$$G = 0.87e^{-0.1D} \dots\dots\dots(5.1)$$

en donde:

G = ganancia de peso, expresada en %.

D = distancia en km, (Vázquez de la Cerda, A., comunicación personal).

* Ver datos en las tablas 4.2 y 5.12.

CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES*

CONCLUSIONES

Las conclusiones de este trabajo, de acuerdo a los resultados obtenidos de las estaciones de corrosión son los siguientes:

1. En relación a la hipótesis, la investigación presentó la caracterización de la agresividad ambiental del Estado de Tabasco utilizando parámetros climáticos y de contaminación en la corrosión de los materiales.
2. Asimismo, en la corrosión atmosférica contribuyen a intensificar este proceso, no solo los contaminantes atmosféricos si no otros factores como son:
 - a) Humedad relativa.- al tener una humedad relativa alta en el medio ambiente, se corre el riesgo que con un ligero descenso en la temperatura se forme una película de agua sobre las probetas.
 - b) Tiempo de humectación.- son periodos de tiempo en el cual esta recubierto la probeta por la película de agua.
 - c) Dirección de los vientos.- Provoca el arrastre de los contaminates de los focos emisores a varios kilómetros de distancia.
3. Los principales contaminantes atmosféricos presentes en el Estado de Tabasco son dióxido de azufre, ácido sulfhídrico y cloruros (determinados por platos de sulfatación y candelas húmedas). Además las instalaciones de Petróleos

* Tanto las conclusiones como las recomendaciones son para todo el trabajo de investigación, por lo que, no solo incluyen los capítulos correspondientes, sino que, también los anexos (que son muy importantes para el desarrollo del mismo).

Mexicanos contribuyen al incremento del dióxido de azufre y del ácido sulfhídrico, por lo que deterioran a los materiales con mayor rapidez, en comparación con el proceso corrosivo de forma natural.

4. Las zonas de mayor corrosión atmosférica son la zona uno (Cd. Pemex), zona cinco (Batería Agave), zona seis (Batería Samaria II); en donde se presentan altos niveles de dióxido de azufre y ácido sulfhídrico, también se encontró cloro en la mayoría de las estaciones de corrosión (25 de éstas) excepto en seis (S. Sarlat, Tabasquillo, Batería Agave, UJAT, M. Pedrero Y Batería Samaria II).
5. La concentración de los contaminantes atmosféricos disminuye con el incremento de la distancia a partir del foco emisor.

RECOMENDACIONES

1. Se recomienda la continuación del estudio durante un periodo más largo para obtener una caracterización más aproximada de la corrosividad atmosférica del estado de Tabasco.
2. Si se continúa con el estudio, se recomienda:
 - a) La instalación de dispositivos para la captación de cloruros en todas las estaciones (si se requiere de economizar, se podrían exceptuar las estaciones número 12, 13, 19, 20, 21 y 23 ya que en el análisis de rayos X no se les detectó Cl a los productos de corrosión de sus probetas).
 - b) Cambiar de lugar el pupitre de la estación Ranchería Hueso de Puerco a otro sitio donde no esté a nivel de piso y no exista vegetación que proteja a las probetas del efecto de los contaminantes atmosféricos.

- c) La instalación de estaciones meteorológicas en todas las zonas de estudio o en las que sea posible.
 - d) La instalación de un número mayor de estaciones de muestreo estratégicamente distribuidas.
 - e) Realizar una investigación sobre el origen del ácido sulfhídrico atmosférico para tratar de evitar, o por lo menos disminuir, sus emisiones.
3. En las zonas cercanas a la costa donde la afectación de los materiales debido a la acción de los cloruros atmosféricos es muy grande, se recomienda la sustitución de estos materiales por otros más resistentes a la corrosión o aplicarles un recubrimiento protector.
 4. Debido a la alta corrosividad que sufren los metales que son expuestos a la atmósfera de Tabasco, se recomienda llevar un buen control en el mantenimiento de piezas o equipos, con el fin de evitar ineficiencia en la operación, algún tipo de daño o pérdidas económicas.
 5. En cada caso, hacer una evaluación profunda de un análisis de riesgos por cualquiera de los métodos existentes y que se pueden utilizar para este fin.

INDICE DE FIGURAS

Figura	Página
- CAPITULO I Generalidades	
1.1	Proceso de corrosión electroquímica 11
1.2	Diagramas de Pourbaix para el hierro en contacto con el agua 17
1.3	Corrientes de corrosión (ánodo hierro y cátodo hidrógeno) 19
1.4	Densidad de corriente vs. Diferencia de potencial 19
1.5	Polarización 21
1.6	Pasivación 22
1.7	Representación de la doble capa eléctrica 25
-CAPITULO II Corrosión en el ambiente	
2.1	Electrodeposición 33
2.2	Celda galvánica (Zn-Cu) 34
2.3	Electrodo de hidrógeno 36
2.4	Diferencia de potencial (Fe vs. H ₂) 36
2.5	Diferencia de potencial (H ₂ vs. Ag) 36
2.6	Formación de oxhídridos en el cátodo 39
2.7	Formación de óxido (Herrumbre) 40
2.8	Cuatro posibles mecanismos de oxidación del metal 42
2.9	Caída lineal en la concentración de oxígeno a través del espesor de una película 43
2.10	Comparación de la cinética de crecimiento de la película para las leyes de crecimiento lineal y parabólico 44
2.11	Celda de concentración 46
2.12	Ejemplo de un problema real de corrosión debido a una celda de concentración iónica 48
2.13	Celda galvánica entre dos metales diferentes 49

Figura	Página
2.14 Un remache de acero en una placa de bronce crea una celda galvánica	50
2.15 Acero galvanizado	52
2.16 Placa de estaño	52
2.17 Una celda galvánica puede producirse a escala microscópica	53
2.18 Microceldas y corrosión	54
2.19 Endurecimiento por añejamiento y corrosión	55
2.20 Celda de concentración de oxígeno	56
2.21 Celdas de oxidación	57
2.22 Corrosión en la frontera de grano	58
2.23 Celdas de esfuerzo	58
2.24 Espectro de la radiación electromagnética	60
2.25 Esquema de la secuencia de los desplazamientos atómicos en una estructura de cristal metálica	61
2.26 Solubilidad del carbono en acero inoxidable austenítico	69
2.27 Precipitación de carburo en las fronteras de grano	69
2.28 Agotamiento del cromo adyacente a la frontera de grano	70
2.29 Corrosión intergranular	70
2.30 Anodos de sacrificio	72
2.31 Voltaje aplicado	72
- CAPITULO III Consideraciones Teóricas	
3.1 Datos de corrosión del cinc frente a contaminación por SO ₂ en atmósferas de diferentes puntos de Europa	87
3.2 Variación de la corrosión anual del acero con el grado de contaminación por SO ₂	89
3.3 Variación de la corrosión anual del acero en función de la salinidad de la atmósfera	92
3.4 Diagrama de nivel de energía para un átomo de carbono	95

Figura		Página
3.5	El mecanismo para producir un fotón de rayos x para el análisis químico de un átomo de carbono	96
3.6	El mecanismo para producir un electrón característico para el Análisis químico de un átomo de carbono	97
3.7	Análisis microestructural típico	98
3.8	Escala de corrosión en función de la superficie oxidada	99
- CAPITULO IV Procedimiento experimental		
4.1	Estado de Tabasco dividido en seis regiones para la determinación de contaminantes y tres regiones de control	105
4.2	Pupitre utilizado para el muestreo atmosférico que muestra la exposición de las probetas metálicas y de los platos de sulfatación	108
4.3	Masa de las probetas después de varios ciclos de limpieza	112
- CAPITULO V Resultados y Discusión		
5.1	Curva de calibración de sulfatos	117
5.2	Curva de calibración de cloruros	127
	LAMINA 1	139
5.3	Azufre presente en los productos de corrosión en las probetas de cobre	140
5.4	Cloro presente en los productos de corrosión en las probetas de cobre	140
5.5	Resultados de inspección visual de las probetas de acero en la zona de Ciudad Pemex	141
5.6	Resultados de inspección visual a las probetas de acero en la zona de El Golpe-Tupilco y Catarriscal	142
5.7	Resultados de la inspección visual de las probetas de acero en la zona de Pijije	142

Figura		Página
5.8	Resultados de inspección visual a las probetas de acero en la zona de U.P. La Venta	143
5.9	Resultados de inspección visual en la zona de Batería Agave	143
5.10	Resultados de inspección visual en la zona de Batería Zamaría Iride y Cunduacán	144
5.11	Resultados de inspección visual en la zona de las estaciones de control	144
	LAMINA 2	146
5.12	Velocidad de depositación de SO ₂ en función de la distancia del foco emisor	148
5.13	Velocidad de corrosión del acero en función de la distancia del foco emisor	149
5.14	Ganancia en peso del cobre en función de la distancia del foco emisor	150
	- ANEXOS	
1	Datos de dirección y velocidad del viento, humedad relativa y la hora del registro de la estación meteorológica del IMP	161
2	Dispositivo para la medición de contaminantes, (a) candela húmeda y (b) plato de sulfatación	165

INDICE DE TABLAS

Tabla	Página
- CAPITULO I Generalidades	
1.1 Serie de fuerza electromotriz	14
1.2 Serie galvánica de metales y aleaciones en agua de mar	15
- CAPITULO II Corrosión en el ambiente	
2.1 Serie de fuerza electromotriz	37
2.2 Razón de Pilling-Bedworth para varios óxidos	45
2.3 Serie galvánica en agua de mar	51
2.4 Formas comunes de radiación	60
2.5 Valores del coeficiente de desgaste (k) para varias combinaciones de deslizamiento	63
2.6 Comparación de los recubrimientos protectores inertes	66
2.7 Serie galvánica de las aleaciones comunes	67
- CAPITULO III Consideraciones teóricas	
3.1 Efecto del clima en la corrosión atmosférica	80
3.2 Clasificación del tiempo de humectación de superficies metálicas	82
3.3 Clasificación de la contaminación por el nivel de SO ₂	82
3.4 Clasificación de la contaminación por NaCl	83
3.5 Categorías de corrosividad de la atmósfera	83
3.6 Velocidad de corrosión para el primer año de exposición en diferentes categorías de corrosividad	83
3.7 Categorías de corrosividad atmosférica para diferentes materiales	84
3.8 Vida útil predicha para una hoja de acero galvanizado con un recubrimiento de 53 micrómetros y HR de 65%	87

Tabla	Página
3.9 Variación de la corrosión del cinc con la salinidad atmosférica, según datos de diferentes autores de la India	91
- CAPITULO IV Procedimiento experimental	
4.1 Estudios previos de concentración de SO ₂ en zonas aledañas a Instalaciones de Pemex	103
4.2 Zonas de estudio y estaciones de muestreo	107
- CAPITULO V Resultados y discusión	
5.1 Humedad relativa mensual media de Tabasco	116
5.2 Parámetros meteorológicos en el estado de Tabasco	116
5.3 Datos para la obtención de la curva de calibración para sulfatos	118
5.4 Tiempo de exposición y valores de transmitancia de los platos de sulfatación	118
5.5 Depositación de SO ₂ (mg/m ² * día)	122
5.6 Datos para la obtención de la curva de calibración de cloruros	126
5.7 Tiempo de exposición, volumen de las soluciones y valores de respuesta en voltaje de las candelas húmedas	127
5.8 Depositación de cloruros (mg Cl/m ² * día)	129
5.9 Clasificación de la agresividad atmosférica de acuerdo a niveles de contaminantes	130
5.10 Velocidades de corrosión en probetas de acero y su clasificación de corrosividad	131
5.11 Clasificación de la corrosión atmosférica de acuerdo a los diferentes criterios existentes	133
5.12 Porcentajes de ganancia de peso en probetas de cobre	135
5.13 Elementos presentes en las probetas de cobre	136

ANEXOS

1. RECOPIACION DE DATOS METEOROLOGICOS

Como se mencionó, el proceso de corrosión atmosférica depende de diversos factores, entre los principales se encuentran los de tipo meteorológico: velocidad y dirección del viento, tiempo de humectación, humedad relativa y precipitación pluvial.

En el estudio realizado no se instalaron equipos para la medición de estos parámetros, sino que estos datos fueron proporcionados a través de reportes de Petróleos Mexicanos (1992) obtenidos de una estación meteorológica perteneciente al Instituto Mexicano del Petróleo (IMP) ubicada en Ciudad Pemex, así como de datos históricos del Sistema Meteorológico Nacional (SMN) y del Instituto Nacional de Geografía e Informática (INEGI).

La estación meteorológica del IMP registra los datos de dirección y velocidad del viento, humedad relativa y la hora de registro de acuerdo al formato presentado en la figura 1.

2. PREPARACION DE MUESTRAS

Para la realización de la investigación, se recurrió a una serie de procedimientos basados en normas internacionales que indican la metodología que se debe seguir en la preparación de los dispositivos utilizados en la medición de contaminantes.

2.1 Medición del dióxido de azufre atmosférico (Método de los platos de sulfatación).

El grado de contaminación por anhídrido sulfuroso (SO_2) se determinó por el método del peróxido de plomo basado en la norma ISO 9225 (1992), utilizando platos de sulfatación.

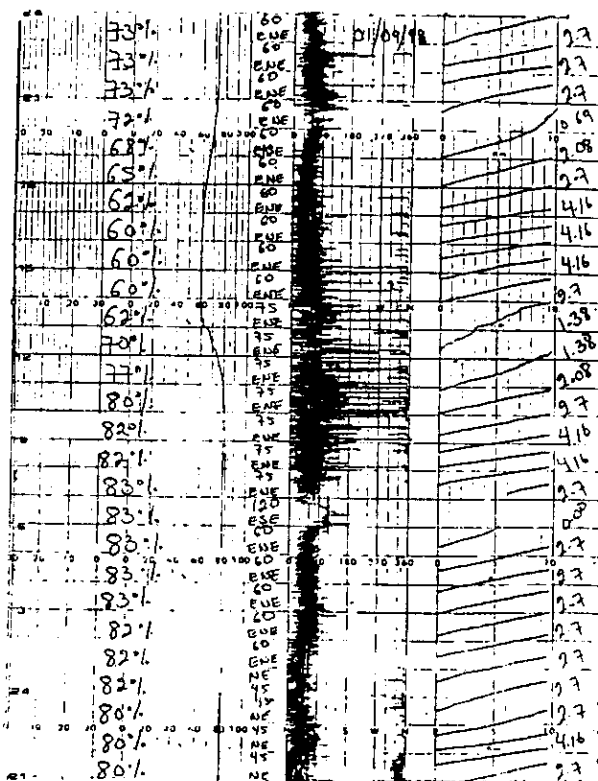


Figura 1.

2.1.1 Preparación de los platos de sulfatación:

Reactivos (8 platos)

- 1.16 g Goma de tragacanto
- 1.16 g Papel filtro Whatman (finamente picado)
- 36.50 g Dióxido de plomo
- 300 ml Agua destilada
- 8 Cajas Petri de plástico
- 8 Papel filtro Whatman núm. 2 (9.0 cm de diámetro)
- Acetona

Equipo

Parrilla eléctrica

Estufa (horno de secado)

Desecador

Balanza analítica

Material

1 Vaso de precipitados (700 ml)

1 Probeta graduada (50 ml)

1 Cucharilla de metal

1 Vaso de precipitados (100 ml)

2 Pizetas

1 Agitador magnético

Cinta adhesiva

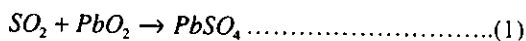
Procedimiento:

1. En el vaso de precipitados de 700 ml se colocaron 300 ml de agua destilada y se agregaron 1.16 g de papel filtro finamente picado.
2. La mezcla se agitó constantemente durante 1 hora.
3. Posteriormente, se añadió la goma de tragacanto y se continué agitando durante tres horas.
4. Durante el tiempo en que se agitó la mezcla, se prepararon las cajas Petri adhiriendo los círculos de papel filtro en el fondo de los platos y bañándolos con acetona hasta que el papel se saturara, presionando firmemente el papel con la cucharilla de metal con el fin de que todas las partes del papel hicieran contacto con el plato (para evitar que quedara aire atrapado).
5. Después de agitar durante tres horas la mezcla, se apartaron 60 ml de la misma para utilizarla posteriormente.
6. Se agregó el dióxido de plomo y se agitó durante 2 o 3 min.
7. La mezcla se repartió entre los ocho platos, aproximadamente 30 ml por plato, los cuales ya se encontraban secos debido a la evaporación de la acetona.

8. Los restos de la pasta adheridos al vaso se enjuagaron con los 60 ml extraídos anteriormente y se repartió en los platos proporcionalmente.
9. Los platos se colocaron en el horno de secado (previamente calentado y estabilizado a una temperatura no mayor de 40 °C) y se dejaron durante 24 horas o secado completo.
10. Ya secos, se taparon y sellaron con cinta adhesiva. Se guardaron en un desecador quedando preparados para su exposición.

Mensualmente se preparaban 98 platos de sulfatación: 5 platos testigos y 3 platos por estación. Los platos, para su exposición, se colocaron en posición invertida para minimizar la captura de dióxido de azufre proveniente de precipitación ácida o aerosoles de ácido sulfúrico.

El mecanismo en que se basa esta técnica, es la reacción química del dióxido de azufre atmosférico con el dióxido de plomo, que se encuentra en el plato de sulfatación, produciéndose sulfato de plomo. Esto se representa mediante la siguiente reacción:



Este método determina un nivel medio efectivo de dióxido de azufre en la atmósfera a lo largo de un intervalo de 30 días y tiene la ventaja de ser relativamente económico.

2.2 Medición de la salinidad (Método de la candela húmeda).

La salinidad está compuesta principalmente por cloruros, por lo que la determinación analítica de este ión suministra un índice del grado de contaminación salina de la atmósfera. La captación de cloruros se realizó basados en la norma ISO 9225 (1992), utilizando el método de la candela húmeda:

2.2.1 Preparación de mechas para la captación de cloruros:

Reactivos (4 mechas)

200 ml	Glicerina
800 ml	Agua destilada
1 g	Ácido benzoico

Material

- 4 Recipientes de plástico (500 ml)
- 4 Tubos de ensayo (de preferencia núm. 9800)
- 4 Tapones de hule (de tamaño acorde a la boca del recipiente de plástico)
- Guantes desechables de polietileno
- Gasa de poro ancho (de preferencia marca PROTEC de 9 cm x 4.57 m)
- Agitador magnético
- Parrilla eléctrica
- Aguja
- Hilo
- Tijeras

Procedimiento:

1. Se cortaron cuatro tramos de gasa cuya longitud era la de los tubos más la de los recipientes de plástico.
2. Utilizando guantes, en cada tubo se colocó la gasa doble y se envolvió hasta que quedara cubierto. Las gasas fueron cosidas partiendo de la boca del tubo (parte inferior) hacia la punta del mismo (parte superior), evitando que quedaran hilos salientes.
3. Una vez cosida, la gasa sobrante de la parte inferior de los tubos, se cortó longitudinalmente por la mitad hasta el borde del mismo.
4. Los tapones de hule se perforaron de acuerdo al tamaño de los tubos, de modo que éstos no pasaran completamente a través de ellos y se mantuvieron erguidos; además en los tapones se perforaron dos ranuras a los lados para permitir el paso de la gasa.
5. Preparación de la solución.

En un vaso de precipitados se colocaron 800 ml de agua destilada, 200 ml de glicerina y el ácido benzoico (para evitar la formación de hongos), la mezcla se agitó hasta que presentara una consistencia homogénea.

6. La solución se repartió en los cuatro recipientes de plástico (250 ml en cada uno). Los frascos se cerraron y quedaron así preparados para su exposición.
7. En el lugar de exposición, utilizando guantes, se colocó la parte inferior del tubo dentro del tapón (sellándolo con el sobrante del mismo) y se hicieron pasar las gasas de la mecha a través de los pequeños orificios hechos en el tapón. El recipiente se tapó con este arreglo, introduciendo la gasa de la mecha en la solución. De esta manera quedó preparada la mecha para su exposición. Se colocaron 3 mechas por estación y se guardó un testigo para cada una de ellas, es decir, tres testigos.

Esta técnica fue aplicada solamente en tres estaciones de muestreo: Frontera, Pijije y Puerto Ceiba, debido a que se localizan en regiones cercanas a la costa, ya que la concentración de cloruros disminuye en función de la distancia a ella.

La figura 2 muestra los dispositivos utilizados para capturar el dióxido de azufre y los cloruros atmosféricos.

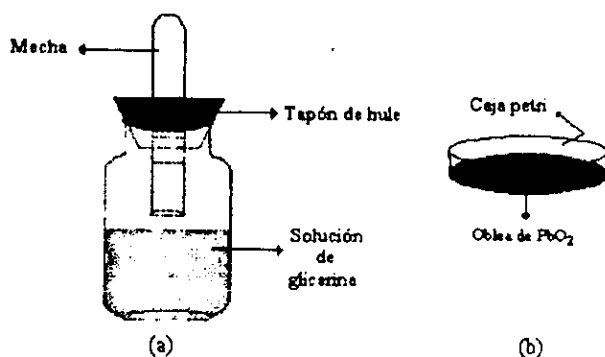


Figura 2. Dispositivos para medición de contaminantes, (a) candela húmeda, (b) plato de sulfatación.

3. ANALISIS DE LAS MUESTRAS

A continuación se describe la técnica aplicada para la determinación de las concentraciones de SO_2 y de cloruros en los platos de sulfatación y candelas húmedas respectivamente al final de su periodo de exposición.

3.1 Determinación de SO_2

Después de un mes de exposición se retiraron los platos tapándolos y sellándolos para transportarlos hacia el lugar de análisis (Laboratorio de Corrosión Electroquímica del Instituto de Investigaciones Eléctricas). La determinación del contenido de sulfatos en los platos de sulfatación se debe realizar utilizando una técnica de análisis cuantitativo. El método empleado para realizar esta determinación es conocido como *método turbidimétrico*, establecido en la norma ISO 9225 (1992).

En el método citado, se realizan mediciones en el espectrofotómetro expresadas como porcentajes de transmitancia, por lo cual es necesario establecer una relación entre este porcentaje y la concentración de sulfatos presentes en el plato, denominada *curva de calibración*.

3.1.1 Preparación de la curva de calibración

Reactivos

Cloruro de Bario (BaCl_2)	3-5 g
Agua destilada	2 lts.
Sulfato de sodio (Na_2SO_4)	0.1479 g
Solución reforzadora:	
Alcohol etílico ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$)	100 ml
Glicerina ($\text{CH}_2\text{OHCHOHCH}_2\text{OH}$)	50 ml
Cloruro de sodio (NaCl)	75 g
Ácido clorhídrico (HCl)	80 ml (36-38%)

Equipo

Espectrofotómetro

pHmetro

Balanza analítica

Parrilla eléctrica

Material

10 Matraces aforados 100 ml

1 Pipeta graduada 1 ml

2 Pipetas graduadas 10 ml

2 Perillas

10 Vasos de precipitados 100 ml

2 Vasos de precipitados 1000 ml

1 Pizeta

1 Agitador magnético

Procedimiento

* Preparación de la solución reforzadora

1. En un vaso de precipitados (1000 ml) se colocaron 300 ml de agua destilada.
2. Se agregaron 75 g de cloruro de sodio, agitándose hasta su disolución.
3. Posteriormente se añadieron 100 ml de alcohol etílico y se continué agitando.
4. A esta solución se agregó el ácido clorhídrico.
5. Finalmente, se añadieron los 50 ml de glicerina y se agitó hasta su homogeneización.

* Obtención de datos para la curva

1. Se prepararon 10 soluciones de sulfato de sodio con concentraciones de 10 a 100 ppm de sulfatos en los matraces aforados de 100 ml.

2. El espectrofotómetro se ajustó a 420 nm de longitud de onda y se encendió de 30 a 60 minutos antes de realizar las mediciones para su calentamiento y estabilización a cero de transmitancia.
3. Se prepararon 250 ml de agua destilada adicionándole solución reforzadora hasta ajustar al pH de trabajo (pH 3.0).
4. Para la calibración del espectrofotómetro, a 20 ml del agua destilada preparada se le agregaron 0.3 g de cloruro de bario, fue agitada y colocada en la celda correspondiente para ajustar el espectrofotómetro a 100% de transmitancia.
5. De cada solución de sulfato de sodio se extrajeron 10 ml y se colocaron en un vaso de precipitados.
6. Se ajustaron a pH 3.0 utilizando la cantidad necesaria de solución reforzadora y completando a 20 ml con el agua destilada anteriormente preparada.
7. A cada nueva solución se añadió 0.3 g de cloruro de bario, se agitó y fue medida su transmitancia en el espectrofotómetro.

* Construcción de la curva de calibración

1. Con los datos obtenidos en el punto anterior, se construyó la curva de calibración graficando los porcentajes de transmitancia vs. las concentraciones de las soluciones preparadas de sulfato de sodio, (figura 5. 1).

3.1.2 Análisis de los platos de sulfatación

El método turbidimétrico se basa en la remoción y disolución del contenido de los platos de sulfatación empleando una solución de carbonato de sodio. El sulfato es precipitado con el ión bario (proveniente del BaCl_2) y medido turbidimétricamente.

Reactivos (para análisis de aproximadamente 100 platos)

Carbonato de sodio (Na_2CO_3)	50 g/lit
Agua destilada	
Cloruro de bario	30 g
Solución reforzadora	

Equipo

Espectrofotómetro

Bomba de vacío

Parrilla eléctrica

Balanza analítica

Materia

2 Cucharillas de metal

2 Pipetas graduadas 10 ml

1 Pipeta graduada 1 ml

1 Matraz aforado 1 lt

20 Vasos de precipitados 100 ml

1 Matraz kitazato 500 ml

1 Embudo de plástico (adecuado para el matraz kitazato)

2 Pizetas

2 Perillas

Recipientes de plástico 150 ml

Matraces aforados 100 ml

Guantes de plástico (para su uso durante el procedimiento)

Papel filtro Whatman núm. 2 (diámetro adecuado al embudo de plástico)

Recipiente para Baño María

Procedimiento

1. Se prepararon dos litros de una solución de carbonato de sodio al 5% peso.
2. Utilizando las cucharillas de metal, se desprendieron las obleas de los platos, raspándolos y lavando con 10 ml de la solución de carbonato de sodio y depositando esta pasta en los recipientes de plástico donde se adicionaron 10 ml más de dicha solución.
3. Los recipientes fueron tapados y marcados para su identificación.
4. Se dejaron reposar durante 3 horas con agitaciones periódicas.
5. Los recipientes fueron destapados y colocados en baño María durante 30 min.

6. Al retirarlos del baño, se taparon y dejaron enfriar a temperatura ambiente.
7. Se prepararon 250 ml de agua destilada a pH 3.0 utilizando solución reforzadora.
8. Posteriormente, las pastas fueron filtradas añadiendo un poco de agua destilada normal para enjuagar los recipientes en los que se encontraban, sin que esta cantidad rebasara los 60 ml, y se aforaron a 100 ml (eliminación de carbonato de plomo).
9. De cada solución, ahora de sulfato de sodio, se extrajeron 10 ml y se ajustaron a pH 3.0 con solución reforzadora. Se completó a 20 ml con agua destilada a pH 3.0.
10. A cada nueva solución fueron añadidos 0.3 g de cloruro de bario, se agitó y se procedió a la medición de su porcentaje de transmitancia en el espectrofotómetro.

Esta técnica fue aplicada tanto a los platos expuestos como a los platos testigos o blancos. Es importante mencionar que durante las mediciones se presentaron tres casos:

- a) Valores altos en transmitancia, aprox. 96-100%, (pocos sulfatos). En estos casos, se midieron 10 ml de la muestra y acidularon al pH de trabajo con la solución reforzadora, después se agregaron 5 ml de una solución de sulfato de sodio de concentración conocida (100 ppm) y se completó a un total de 20 ml con agua destilada y acidulada al pH de trabajo. Fue agregado el cloruro de bario, agitado y entonces realizada la medición.
- b) Valores bajos en transmitancia, de 1-35% aprox., (muchos sulfatos). Cuando esto se presentó, se midieron 5 ml de la solución problema y se ajustó al pH de trabajo con solución reforzadora, se completo a un volumen de 20 ml con agua destilada acidulada y se agregaron 0.3 g de cloruro de bario. Se realizó la lectura del porcentaje de transmitancia.
- c) Valores intermedios, se les aplicó el procedimiento descrito inicialmente.

Las muestras que presentaron valores bajos de transmitancia fueron las pertenecientes a las estaciones Batería Agave y Batería Samaria; y las de Tabasquillo

mostraron valores altos de transmitancia; el resto presento valores intermedios y no hubo que aplicarles procedimientos especiales.

3.1.3 Expresión de resultados

Una vez obtenidos los datos de iones sulfato presentes en los platos de sulfatación expuestos y en los blancos o testigos, y convertidos a unidades de partes por millón, se determinó la velocidad de depositación de SO_2 en unidades de $\text{mg} / \text{m}^2 * \text{día}$ a través de la siguiente fórmula (Aviles 1990):

$$R = \left[\left(\frac{S_m - S_t}{At} \right) \left(\frac{64}{96} \right) \right] \dots\dots\dots(2)$$

en donde:

- S_m = cantidad de iones sulfato en la muestra expuesta (mg)
- S_t = cantidad de iones sulfato en la muestra testigo o blanco (mg)
- A = área de exposición en el plato de sulfatación (0.00541060 m^2)
- t = tiempo de exposición (días)
- $(64/96)$ = factor de conversión de iones sulfato a iones sulfito.
- R = velocidad de depositación de SO_2 ($\text{mg} / \text{m}^2 * \text{día}$)

3.2 Determinación de cloruros

Después de un mes de exposición, se retiraron las candelas. Las mechas fueron enjuagadas con agua destilada, vertiendo el agua de lavado dentro del mismo recipiente así como las gasas que cubrían los tubos, lo anterior se realizó utilizando guantes. Estos recipientes fueron tapados y sellados para su transporte hacia el lugar de análisis.

La técnica empleada para la determinación de los niveles de cloruros, *método del ión selectivo*, requiere del establecimiento de una relación entre concentraciones de los mismos y valores de mV, proporcionados por un pH metro analógico y un electrodo de combinación de cloruros, por lo que fue necesario desarrollar una *curva de calibración*.

3.2.1 Preparación de la curva de calibración

Reactivos

Agua destilada

Solución ISA:

Nitrato de sodio (NaNO_3) 42.5 g

Cloruro de sodio (NaCl) 0.5844 g

Equipo

Balanza analítica

pHmetro analógico (Mod. 301)

Electrodo de combinación de cloruros

Material

- 12 Matraces aforados 100 ml
- 1 Cucharilla de metal
- 1 Pipeta graduada 1 ml
- 1 Pipeta graduada 10 ml
- 1 Perilla
- 2 Vasos de precipitados 150 ml

* Calibración del pHmetro o potenciómetro

1. Se prepararon 100 ml de una solución 0.1 M de cloruro de sodio.
2. La denominada solución ISA fue preparada con el nitrato de sodio y aforada a 100 ml para obtener una concentración 5M.
3. En un vaso de precipitados de 150 ml, se colocaron 100 ml de agua destilada y 2 ml de solución ISA.
4. El electrodo fue sumergido en esta solución y el pHmetro ajustado a cero, permaneciendo en estas condiciones para su estabilización durante aproximadamente 30 min.

5. A la solución mencionada en el punto 3, se le agregó 1 ml de la solución 0.1 M de cloruro de sodio.
6. La lectura fue tomada con previa agitación de la solución.
7. A esta solución le fueron agregados 10 ml de la solución de cloruro de sodio 0.1 M, fue agitada y después se le tomó la lectura correspondiente.
8. La diferencia entre la primera y segunda lectura se encontraba dentro del rango de 57 ± 2 mV, por lo que se consideró al equipo calibrado, según su instructivo de manejo.

* Obtención de datos para la curva

1. Se prepararon 10 soluciones de cloruro de sodio de 10 a 100 ppm de cloruros en los matraces aforados de 100 ml.
2. De cada solución fueron extraídos 50 ml y les fue agregado 1 ml de solución ISA.
3. Utilizando el pHmetro y el electrodo se midieron cada una de estas soluciones y fueron registrados los valores obtenidos para la construcción de la curva de calibración.

* Construcción de la curva de calibración

Con los datos obtenidos en el punto anterior se construyó la curva graficando los valores de concentración de cloruros vs. las lecturas expresadas en mV, (figura 5.2).

3.2.2 Análisis de las candelas

Reactivos

Agua destilada

Solución ISA

Solución 0.1 M de cloruro de sodio

Equipo

Balanza analítica

pHmetro analógico (Mod 301)

Electrodo de combinación de cloruros

Bomba de vacío

Material

10 Recipientes de plástico 500 ml

1 Matraz kitazato

1 Embudo de plástico (adecuado para el matraz kitazato)

1 Probeta 500 ml

1 Pizeta

Papel filtro Whatman núm.2 (adecuado para el embudo de plástico)

5 Vasos de precipitados 150 ml

Procedimiento

1. Las soluciones expuestas fueron filtradas para eliminar residuos que pudieran presentar.
2. En la probeta se midió el volumen de cada una de estas soluciones.
3. Fueron medidos 50 ml de cada una de las soluciones expuestas al ambiente y se les agregó 1 ml de solución ISA.
4. Se midieron los valores de estas soluciones, con previa agitación, utilizando el equipo calibrado anteriormente.
5. Finalmente, se obtuvieron los datos de concentración de cloruros sustituyendo los valores en mV de las soluciones expuestas en la curva de calibración.

3.2.3 Expresión de resultados

Una vez obtenidos los datos de concentración de cloruros presentes en las mechas expuestas y en las testigos o blancos se procedió a determinar la velocidad de depositación de cloruros a través de las siguientes ecuaciones:

$$R = \frac{W - W_0}{At} \dots\dots\dots(3)$$

$$W = CV, W_0 = C_0V_0 \dots\dots\dots(4)$$

en donde

- W = peso de cloruros en la mecha expuesta (mg)
- W₀ = peso de cloruros en la mecha testigo (mg)
- C = concentración de cloruros en la mecha expuesta (mg / lt)
- C₀ = concentración de cloruros en la mecha testigo (mg / lt)
- V = volumen de la solución en la mecha expuesta (lt)
- V₀ = volumen de la solución en la mecha testigo (lt)
- A = área de exposición de la mecha (0.01021 m²)
- t = tiempo de exposición de la mecha (días)
- R = velocidad de depositación de cloruros (mg Cl⁻ / m² * día)

BIBLIOGRAFÍA

1. Avila M. J.; Genesca Ll. J.; Más allá de la Herrumbre. La ciencia No. 9 desde México, SEP - Fondo de Cultura Económica - CONACYT, 1986.
2. Avila M. J.; Genesca Ll. J.; Más allá de la Herrumbre II. La ciencia No. 79 desde México, SEP - Fondo de Cultura Económica - CONACYT, 1989.
3. James F. Shackelford; Ciencia de Materiales para Ingenieros. Tercera edición, Prentice Hall Hispanoamericana.
4. Laurence H. Van Vlack; Materiales para Ingeniería, Compañía Editorial Continental, S.A. de C.V., México
5. González F. J.; Teoría y Práctica de la lucha contra la Corrosión. Consejo Superior de Investigaciones Científicas, Madrid, 1984.
6. Newman T. R.; Classifications of Corrosion Failures. Corrosión Source Book, American Society for Metals and National Association Engineers, USA, 1984.
7. Fontana Mars G.; Corrosion Engineering. Third Edition, Mc Graw Hill, 1987.
8. Evans U. R.; Corrosiones Metálicas. Editorial Reverté, España, 1987.
9. West J. M.; Corrosión y Oxidación, Fundamentos. Editorial Limusa, México 1986.
10. Newman T. R.; Classifications of corrosion failures. Nalco Chemical Company, 1979 Corrosion Source Book, American Society for Metals and National Association Engineers, USA, 1979.
11. Uruchurtu Ch. J.; Termodinámica y Cinética de un Proceso Irreversible. El caso de la corrosión. Artículo interno IIE, Cuernavaca, Morelos.
12. Morcillo M.; Felius S.; Mapas de España de Corrosividad Atmosférica. Editorial Morcillo y Feliu, Programa CYTED, España, 1993.
13. Uruchurtu Ch. J.; Evaluación de la Agresividad Atmosférica sobre Materiales Metálicos. Informe Interno IIE/12/10058/J 01/F, Cuernavaca, Morelos, 1985.
14. Felius S.; Morcillo M.; Corrosión y Protección de los Metales en la Atmósfera. Editorial Ballotera, S.A., España, 1982.

-
15. Breviario de Términos y Conceptos sobre Ecología y Protección Ambiental. Petróleos Mexicanos, Subdirección Técnica Administrativa. Gerencia de Protección Ambiental.
 16. Rozenfeld I.L.; Atmospheric Corrosion of Metals. NACE. Editorial E. C. Greco, USA 1973
 17. Treartha T. G.; An Introduction to Climate. Fourth Edition Mc Graw Hill Book Company, USA 1968.
 18. Morcillo M.; Mapa Iberoamericano de Corrosividad Atmosférica (MICAT). Primeros Resultados, Madrid, España.
 19. Chovin P.; Rousell A.; La polución Atmosférica. Serie Muy Interesante.
 20. Haynie F. H.; Uphan J. B.; Effects of Atmospheric Sulfur Dioxide on the Corrosion of Zinc. Corrosion Source Book, Compiled by American Society for Metals and National Association of Corrosion Engineers, USA 1984.
 21. Kellogg W. W.; Cadle R. D.; Allen E. R.; Larzus A. L.; Martell E. A.; The Sulfur Cycle. Science, Volumen 175, No. 4022, 1972.
 22. Uruchurtu Ch. J.; Técnicas Electroquímicas Aplicadas al Control y Seguimiento de la Corrosión. IMICORR (Instituto mexicano de Investigaciones de la Corrosión), México, 1990.
 23. Dean S. W.; Electrochemical Methods of Corrosion Testing. Electrochemical Techniques for Corrosion Engineering, Editorial R. Baboian, An official NACE Publication, USA, 1986.
 24. Jones A. D.; Principles and Prevention of Corrosion. Macmillan Publishing Company, USA, 1992.
 25. Mariaca R. L.; Monitoreo de la Corrosión Atmosférica. IIE, Cuernavaca, Morelos, 1993.
 26. Morcillo M.; Atmospheric Corrosion in Iberoamerica. MICAT Project.
 27. Scully J.; Copper Patina Formation Special Issue. An Official Journal of the Institution of Corrosion Science and Technology and Cebalcor. Pergamon Press, USA, 1987.
 28. Ugh H. H.; Revie W. R.; Corrosion and Corrosion Control. And Introduction to Corrosion Science and Engineering. Third Edition, A Wiley Interscience Publication, John Wiley and Sons, USA, 1985.
 29. Norma ASTM D-516-90; Standard Test Method for Sulfate Ion in Water.
 30. Norma ISO-8565; Metals and Alloys-Atmospheric Corrosion Testing-General Requirements for Field Test. First Edition, 1992-02-01.
-

-
31. Norma ISO-8407; Corrosion of Metals and Alloys-Removal of corrosion Products From Corrosion Test Specimens. First Edition, 1991-07-01.
 32. Norma ISO-9223; Corrosion of Metals and Alloys-Corrosivity of Atmospheres-Classification. First Edition, 1992-02-15.
 33. Norma ISO-9224; Corrosion of Metals and Alloys-Corrosivity of Atmospheres-Guiding Values for the Corrosivity Categories. First Edition, 1992-02-15.
 34. Norma ISO-9225; Corrosion of Metals and Alloys-Corrosivity of Atmospheres-Measurement of Pollution. First Edition, 1992-02-15.
 35. Norma ISO-9226; Corrosion of Metals and Alloys-Corrosivity of Atmospheres-determination of Corrosion Rate of Standard Specimens for the Evaluation of Corrosivity. First Edition, 1992-02-15.