

4
29



Universidad Nacional Autónoma
de México

FACULTAD DE QUIMICA

*Construcción y Diseño de un Sistema para Monitoreo
de la Corrosión por el Método de
Resistencia Polarización*



EXAMENES PROFESIONALES
FAC. DE QUIMICA

TESIS MANCOMUNADA

Que para obtener el título de
INGENIERO QUIMICO

presentan

SALVADOR ALANIS LUEBBERT
JAIME WILLIAMS QUINTERO

México, D. F.

1989

TESIS CON
ENLACE DE ORIGEN



Universidad Nacional
Autónoma de México



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 está 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.

INDICE GENERAL

Cap. 1 Introducción.

Cap. 2 Aspectos teóricos de la corrosión.

- 2.1 Teoría de Nernst.
- 2.2 Serie electromotriz.
- 2.3 Serie galvánica.
- 2.4 Pilas galvánicas.
- 2.5 Pilas de concentración.
- 2.6 Corrosión electroquímica.
- 2.7 Pilas de corrosión.
- 2.8 Causas de formación de pilas de corrosión.
- 2.9 Diversos tipos de corrosión electroquímica.
 - 2.9.1 Por fluidos.
 - 2.9.1.1 Corrosión uniforme.
 - 2.9.1.2 Corrosión galvánica o bimetalica.
 - 2.9.1.3 Corrosión en grietas.
 - 2.9.1.4 Corrosión por picaduras.
 - 2.9.1.5 Corrosión intergranular y por soldadura.
 - 2.9.2 Por efectos mecánicos.
 - 2.9.2.1 Corrosión bajo tensión.
 - 2.9.2.1.1 Factores del agrietamiento.
 - 2.9.2.1.2 Mecanismo del deterioro.
 - 2.9.2.1.3 Métodos de prevención.
 - 2.9.2.2 Corrosión fatiga.
 - 2.9.2.2.1 Factores que influyen sobre la resistencia a la fatiga.
 - 2.9.2.2.2 Mecanismo del agrietamiento.
 - 2.9.2.2.3 Prevención de la corrosión fatiga
 - 2.9.2.3 Agrietamiento por Hidrógeno.
 - 2.9.2.3.1 Prevención.
 - 2.9.2.4 Corrosión por erosión.
 - 2.9.2.4.1 Factores que influyen sobre la corrosión por erosión.
 - 2.9.2.5 Corrosión por turbulencia y por choque.
 - 2.9.2.5.1 Prevención del deterioro.
 - 2.9.2.6 Corrosión por cavitación.
 - 2.9.2.6.1 Mecanismo.
 - 2.9.2.6.2 Factores.
 - 2.9.2.6.3 Prevención.
 - 2.9.2.7 Corrosión por frotamiento.
- 2.10 Factores que influyen en la corrosión.
 - 2.10.1 Acidez de la solución.
 - 2.10.2 Agentes oxidantes.
 - 2.10.3 Temperatura.
 - 2.10.4 Velocidad.
 - 2.10.5 Películas.
 - 2.10.6 Otros efectos.

- 2.10.6.1 Concentración.
- 2.10.6.2 Tiempo.
- 2.10.6.3 Impurezas.
- 2.11 Ataque a alta temperatura.
 - 2.11.1 Propiedades físicas.
 - 2.11.2 Propiedades mecánicas.
 - 2.11.3 Resistencia a la corrosión.

Cap.3 Costos de la corrosión.

Cap.4 Control de la corrosión.

- 4.1 Monitoreo de la corrosión.
- 4.2 Técnicas de monitoreo de corrosión.
 - 4.2.1 Inspección visual.
 - 4.2.2 Medición del potencial.
 - 4.2.3 Resistencia eléctrica.
 - 4.2.4 Medición galvánica.
 - 4.2.5 Métodos analíticos.
 - 4.2.6 Emisión acústica.
 - 4.2.7 Ultrasonido.
 - 4.2.8 Hoyos sentinelas.
 - 4.2.9 Probetas testigo.
 - 4.2.10 Radiografías.
 - 4.2.11 Termografía.
 - 4.2.12 Corrientes paquete.
 - 4.2.13 Con instrumentos de ayuda óptica.
 - 4.2.14 Método de resistencia polarización.

Cap.5 Desarrollo experimental.

- 5.1 Objetivo del circuito.
- 5.2 Especificaciones del circuito.
- 5.3 Un ejemplo de control de corrosión usando resistencia de polarización.

Cap.6 Aplicaciones del sistema diseñado.

- 6.1 Para realizar ensayos con inhibidores de corrosión.
- 6.2 Para pruebas de sistemas de control de corrosión.
- 6.3 Para realizar ensayos de selección de materiales.
- 6.4 Para realizar diversos ensayos destinados a la investigación y el desarrollo del control de la corrosión.

Cap.7 Conclusiones.

Cap.8 Bibliografía

CAPITULO 1

INTRODUCCION

LA CORROSION.

Es común descubrir que la frecuencia de nuestros problemas los conviertan en algo que lejos de ser evitado, pertenecen a nuestra cotidaneidad y llegan al extremo de ser considerados como necesarios. Podemos nombrar asunto de todos los días la asimilación de nuestros males como el tráfico indispensable que retrasa nuestra llegada al trabajo o como la mancha que corona por el centro, nuestra corbata nueva durante aquella comida tan importante. Consideramos que nadie puede negar la naturaleza clásica de las invitaciones de boda en las cuales la hora se adelanta por sistema, a fin de evitar el mal eterno de la impuntualidad de los invitados.

Es común encontrar en la práctica de las actividades industriales, males frecuentes a los que se afronta con una postura correctiva, sin detenernos un momento en las implicaciones de nuestros problemas y borrando cualquier escrúpulo referido a las palabras prevención o control. El anticiparse a los obstáculos que se pueden originar en nuestro proceso, muchas veces queda limitado al remplazamiento de piezas nuevas por viejas, desdeñando las posibles ventajas que se darían bajo los supuestos de una filosofía preventiva, satanizada al ser considerada como exclusiva de países y empresas de alto nivel económico o tecnológico.

El estudio del control y seguimiento de la corrosión es el análisis de cómo evitar esos males frecuentes y que ilusoriamente no podemos hacer a un lado; es el estudio de prácticas que pretenden ser de uso generalizado con el objeto de minimizar los daños de algo que esconde su fuerza en las leyes del equilibrio y la naturaleza. Estudiar el control de la corrosión puede abrir puertas hacia nuevas alternativas de ahorro y optimización de recursos y, por ende, nos sitúa en terrenos que nos conviertan hacia una mayor competitividad en ambientes demandantes.

El presente trabajo tiene como objetivo, presentar un panorama general del estudio de la corrosión y su control, discutir alternativas de bajo costo para la solución de dicho problema, plantear la posibilidad de implementación de uno de los métodos de control de corrosión denominado **método de resistencia de polarización**, así como diseñar y construir un sistema de prueba para el mismo método. Nuestro trabajo también pretende poner a consideración diferentes usos para dicho sistema de prueba.

De ninguna manera es nuestra intención hacer un análisis concienzudo de los alcances e implicaciones de los procesos corrosivos, sin embargo se presentará una breve reflexión acerca de cómo cuantificar los costos de la corrosión en la industria y sociedad, estableciendo un modelo propio derivado de modelos existentes como el usado en Estados Unidos y en Inglaterra.

Por último, es de igual forma nuestro objetivo, someter a juicio una actitud preventiva hacia males que por frecuentes, se hacen a un lado y que representan una valiosa oportunidad para aumentar nuestra productividad.

CAPITULO 2

ASPECTOS TEORICOS DE LA CORROSION

Los metales puros y sus aleaciones tienden a formar compuestos estables similares a los que se encuentran en la naturaleza, proceso contra el cual el hombre interviene, reduciendo para su beneficio la naturalidad misma. Tal atrevimiento humano es severamente reprimido por un mecanismo que llamamos equilibrio: la materia debe avocarse a los estados originales. El resultado de este regreso al equilibrio, a la homeostasis de los metales lo llamaremos corrosión. Cuando se produce una degradación del metal de este tipo, el compuesto que se forma se denomina producto de la corrosión y es entonces cuando se dice que la superficie del metal está corroída.

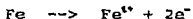
La corrosión es un fenómeno complejo que puede tomar una o varias formas. Por lo común, se limita a la superficie del metal y ésto se conoce como corrosión general; pero hay veces en que tiene lugar a lo largo de límites de granos u otras líneas débiles por diferencias en la resistencia a los ataques o a una acción electrolítica local.

El objetivo de éste capítulo y el siguiente, es definir brevemente lo que es la corrosión y sus diferentes tipos, así como su importancia en el contexto de los procesos industriales y económicos de un país.

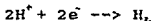
Antes de ahondar en los diferentes tipos de corrosión, cabe hacer un pequeño preámbulo con algunas nociones de electroquímica.

Las reacciones electroquímicas consisten sustancialmente en transferencias de electrones, es decir, reacciones en las que tienen lugar simultáneamente una oxidación y una reducción. Esta combinación complementaria de transferencia electrónica, merece una reflexión un poco más detallada. Empecemos definiendo las partes del fenómeno con el siguiente ejemplo:

Reacción de Oxidación:



Reacción de Reducción:



El proceso por medio del cual una molécula, o un ión que reacciona pierde electrones, se denomina oxidación, cuando la especie que reacciona adquiere electrones, el proceso se llama reducción.

Un oxidante es una especie que acepta electrones, es decir, que se reduce, ejemplo:



Un reductor es una especie que cede electrones, es decir, se oxida, ejemplo:



Estas dos ecuaciones representan las reacciones son las parciales de un proceso total llamado "redox". En este ejemplo:



según el proceso electroquímico, la reacción completa de corrosión se divide en una porción anódica y otra catódica que se producen en puntos discretos sobre las superficies metálicas.

2.1 Teoría de Nernst

Para explicar el comportamiento de los metales puestos en contacto con una disolución electrolítica de sus iones, Nernst emitió una teoría la cual, aunque es anticuada por los conceptos que usa, tiene un indudable valor pedagógico. Según ésta teoría, los metales y el gas hidrógeno tienen una determinada tendencia a pasar a la disolución en forma de iones positivos (presión de disolución). Esta presión tiene para cada metal un valor determinado, el cual varía de metal a metal entre amplios márgenes.

Algunos metales tienen una tendencia muy pronunciada a transformarse en cationes, mientras que otros la poseen muy pequeña. Debido a este proceso de oxidación el metal queda cargado negativamente, ya que los electrones cedidos por el metal quedan retenidos en el retículo del metal.

A esta presión de disolución la solución opone la tendencia inversa de depositar los iones sobre el metal en forma de átomos

neutros (presión osmótica: ésta es directamente proporcional a la concentración de los iones, $\pi = c.R.T.$ donde π es la presión osmótica, c es la concentración, R es una constante, y T es la temperatura. En este proceso de reducción el metal adquiere carga positiva, puesto que el ión que se reduce tiene que captar los electrones de la red cristalina del metal.

Cuando se sumerge una pieza de hierro en una solución de sus iones se realizan ambos procesos simultáneamente (fig.2.1). Muy pronto se llega a un equilibrio dinámico en que las dos reacciones se verifican a la misma velocidad: se ha llegado al equilibrio de la "doble capa", la cual tiene un espesor muy reducido (alrededor de 10 \AA). Es en realidad una interfase electrificada con un gradiente de potencial enorme (del orden de 10^7 V/cm).

Si la presión de disolución del metal es mayor que la presión osmótica de la solución, la velocidad de oxidación es mayor que la de reducción (véase fig.2.1). Cuando la concentración de los iones positivos haya crecido en la doble capa de tal manera que la presión osmótica sea igual a la presión de disolución, se habrá llegado al equilibrio. En cambio, cuando la presión osmótica de la disolución supera a la presión de disolución del metal, el proceso de depósito es más rápido que el de disolución.

La concentración de cationes en la doble capa disminuye hasta que la presión osmótica iguale a la presión de disolución. Una vez alcanzado el equilibrio, el metal ha adquirido su potencial frente a la disolución.

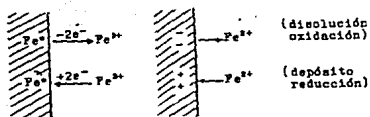


Fig. 2.1 Procesos de transferencia electrónica en la doble capa de una pieza de hierro en contacto con una solución.

Según el metal de que se trate y según la concentración de cationes que se encuentren en la solución antes de introducir el electrodo, pueden darse tres casos simbolizados en la figura 2.2.

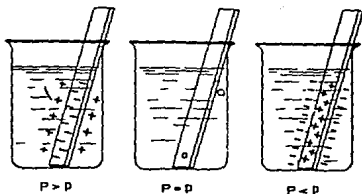


Fig. 2.2 - Potenciales reversibles de electrodo (P = presión de disolución; p = presión osmótica).

- a) $P > p$: La velocidad del proceso de disolución supera a la del proceso del depósito, se producen más iones positivos que los existentes inicialmente y el

electrodo se carga negativamente frente a la solución positiva (exceso de cationes frente a los aniones presentes).

b) $P = p$: Las velocidades de ambos procesos son iguales: no se establece diferencia de potencial.

c) $P < p$: La velocidad de depósito es mayor que la de disolución, se depositan más iones que los que se producen por disolución y el electrodo adquiere carga positiva frente a la solución cargada ahora negativamente (exceso de aniones frente a los cationes que han quedado).

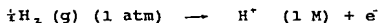
El equilibrio se alcanza cuando p ha llegado a igualar a P .

2.2 Serie Electromotriz

La medida directa de la diferencia de potencial que se establece en la doble capa ofrece dificultades prácticamente insuperables. Por ello, en lugar de operar con potenciales absolutos, se miden potenciales relativos con respecto a un electrodo de referencia, es decir, se miden diferencias de potencial entre los electrodos en cuestión y un electrodo estándar. El electrodo tipo escogido es el electrodo normal de hidrógeno. Como se indica en la figura 2.3 a, este electrodo se compone de un trozo de platino recubierto con platino finamente dividido, que se denomina negro de platino, sumergido en una

solución que contiene iones de hidrógeno uno molar y gas H_2 a 1 atm de presión, que se burbujea continuamente a través de la solución, por encima del negro de platino.

El platino no participa en la reacción química, sino que sirve simplemente como colaborador en la transferencia de electrones. La reacción que se produce en la superficie del electrodo es



Dependiendo de la mitad de celda a la que esté conectado, el electrodo puede actuar como cátodo o como ánodo. Cuando actúa como ánodo, se produce una oxidación y se registra la reacción que antes se menciona, tal y como se escribió. Cuando actúa como cátodo, se produce una reducción y se efectúa dicha reacción en sentido inverso.

Puesto que el potencial del electrodo depende de la concentración de los iones hidrógeno, se deben especificar la temperatura y la presión del gas H_2 . En las condiciones de H^+ 1 M y 1 atm de presión del gas H_2 , el potencial que se asigna arbitrariamente a la media reacción del electrodo de hidrógeno es cero volts a todas las temperaturas.

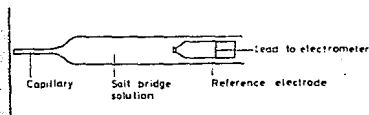


Fig. 2.3 a - Un electrodo de hidrógeno.

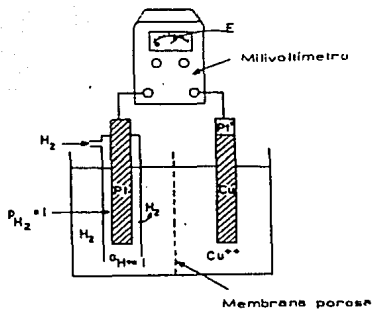


Fig. 2.3 - Potencial de un electrodo con respecto al electrodo standard de hidrógeno.

Si se mide, por ejemplo, la diferencia de potencial entre un electrodo metálico de cobre y el de referencia (fig.2.3), el milivoltímetro marcará justo el potencial del electrodo de cobre, puesto que el potencial del electrodo de hidrógeno se toma como cero. Téngase presente que estas diferencias de potencial se miden en circuito abierto (sin paso de corriente). El valor de este potencial (a 25° C) se calcula por la fórmula:

$$E = E_0 + \frac{0,059}{n} \log [Me^{n+}]$$

donde E_0 = potencial normal, n = valencia del ion metálico y $[Me^{n+}]$ = concentración en moles/litro del ion metálico Me^{n+} .

El electrodo de cobre adquiere un potencial positivo frente al de hidrógeno, mientras que otros metales, como por ejemplo el cinc, lo presentan negativo.

El potencial de los electrodos depende no sólo del metal de que están constituidos, sino también de la solución en que están sumergidos. Esta solución puede contener o no cationes del mismo metal del electrodo, puede ser agua de río, agua salobre, agua marina, etc. En cada caso el potencial del electrodo varía.

El potencial que adquiere un metal puro determinado frente al electrodo de hidrógeno en contacto con una solución 1 molar de sus iones se llama potencial normal.

Por convenio de la IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry), a los electrodos que frente al electrodo de hidrógeno se cargan negativamente se les asigna un potencial negativo, y a los que se cargan positivamente, un potencial positivo.

Si se ordenan los metales conforme a sus potenciales normales, empezando con el de potencial más negativo y terminando con el de potencial más positivo, se obtiene la serie electromotriz. Los primeros metales en la serie son los más activos y se oxidan fácilmente. A medida que se desciende en la serie, disminuye la tendencia a oxidarse, y los últimos son ya metales nobles que se oxidan difícilmente.

TABLA I.

POTENCIALES NORMALES DE ALGUNAS REACCIONES DE REDUCCION ELECTROQUIMICAS A 25°C

ECUACION QUE REPRESENTA LA REACCION ELECTRODICA	POTENCIAL (VOLTS)	ECUACION QUE REPRESENTA LA REACCION ELECTRODICA	POTENCIAL (VOLTS)
$\text{Li}^+ + e^- \rightleftharpoons \text{Li}$	-3.01	$\text{Cd}^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Cd}$	-0.40
$\text{Rb}^+ + e^- \rightleftharpoons \text{Rb}$	-2.98	$\text{In}^{3+} + 3e^- \rightleftharpoons \text{In}$	-0.34
$\text{Cs}^+ + e^- \rightleftharpoons \text{Cs}$	-2.92	$\text{Tl}^+ + e^- \rightleftharpoons \text{Tl}$	-0.34
$\text{K}^+ + e^- \rightleftharpoons \text{K}$	-2.92	$\text{Co}^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Co}$	-0.27
$\text{Ba}^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Ba}$	-2.92	$\text{Ni}^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Ni}$	-0.23
$\text{Sr}^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Sr}$	-2.89	$\text{Sn}^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Sn}$	-0.14
$\text{Ca}^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Ca}$	-2.84	$\text{Pb}^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Pb}$	-0.13
$\text{Na}^+ + e^- \rightleftharpoons \text{Na}$	-2.71	$\text{D}^+ + e^- \rightleftharpoons \text{D}$	-0.003
$\text{Mg}^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Mg}$	-2.38	$\text{H}^+ + e^- \rightleftharpoons \text{H}$	0.000
$\text{Ti}^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Ti}$	-1.75	$\text{Cu}^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Cu}$	0.34
$\text{Be}^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Be}$	-1.70	$\text{O}^+ + \text{H}_2\text{O} + 2e^- \rightleftharpoons 2\text{OH}^-$	0.40
$\text{Al}^{3+} + 3e^- \rightleftharpoons \text{Al}$	-1.66	$\text{Cu}^+ + e^- \rightleftharpoons \text{Cu}$	0.52
$\text{V}^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons \text{V}$	-1.5	$\text{Hg}^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons 2\text{Hg}$	0.80
$\text{Mn}^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Mn}$	-1.05	$\text{Ag}^+ + e^- \rightleftharpoons \text{Ag}$	0.80
$\text{Zn}^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Zn}$	-0.76	$\text{Pd}^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Pd}$	0.83
$\text{Ga}^{3+} + 3e^- \rightleftharpoons \text{Ga}$	-0.52	$\text{Ir}^{3+} + 3e^- \rightleftharpoons \text{Ir}$	1.00
$\text{Fe}^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Fe}$	-0.44	$\text{O} + 4\text{H}^+ + 4e^- \rightleftharpoons 2\text{H}_2\text{O}$	1.23

2.3 Serie Galvánica.

En la práctica se usan con mayor frecuencia aleaciones que metales puros. Además, las soluciones, con las cuales los metales o las aleaciones están en contacto, por lo general no contienen los cationes de dichos metales en concentraciones apreciables. Por ello son de mayor interés las series galvánicas, en las cuales se ordenan los metales y aleaciones según los potenciales que adquieren en diferentes soluciones. En la tabla II se presenta la serie galvánica correspondiente al agua de mar.

En otras aguas (aguas fluviales, subterráneas, etc.), la ordenación relativa de las aleaciones puede variar, aunque no de manera notable. Si el agua marina está en movimiento, no sólo se desplazan los potenciales a valores más positivos, sino que se presentan inversiones dentro de la serie galvánica, encontrándose por debajo del titanio (a potenciales más positivos) el acero inoxidable 18/8, Hastelloy C, Monel y acero inoxidable 18/8 con 3% Mo.

Las aleaciones comprendidas entre los paréntesis tienen potenciales semejantes, de manera que el peligro de corrosión al acoplarse entre sí es poco pronunciado.

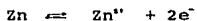
2.4 Pilas Galvánicas.

Se obtiene una pila galvánica cuando se conectan entre sí dos electrodos de diferente potencial, sea por contacto directo, o mediante un conductor metálico (como en la fig.2.4), cuidando

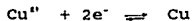
de que simultáneamente se establezca también un contacto entre las soluciones que mojan a los electrodos, por medio de un puente salino o de un diafragma.

En la figura 2.4 se han conectado entre sí un electrodo de cinc (que posee un potencial negativo frente al electrodo de hidrógeno) y uno de cobre. El cinc presenta una presión de disolución muy superior a la del cobre y en éste prevalece el proceso de disolución, cargándose el electrodo negativamente. En cambio, en la semipila del cobre la presión osmótica de los iones cúpricos supera a la presión de disolución del metal y se deposita cobre metálico sobre el electrodo, cargándose el electrodo positivamente.

En el electrodo de cinc tiene lugar una reacción parcial de oxidación:



y en el electrodo de cobre se produce una reacción parcial de reducción:



Los electrones que dejan tras sí los iones Zn^{2+} , suben por la barra de cinc y se dirigen por el conductor externo hacia la barra de cobre, por la que bajan para ser captados por los iones Cu^{2+} que pasan a cobre metal. La reacción "redox" total se representa por :



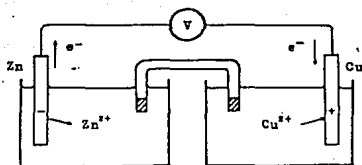


Fig. 2.4 - Esquema de una pila galvánica.

El puente salino que se muestra en la figura 2.4, es por lo general un tubo en U invertido, lleno con una solución concentrada de KCl o NH_4NO_3 . El puente salino permite establecer un contacto eléctrico entre las soluciones, por medio de la conductancia iónica, a la vez que evita la mezcla de las soluciones, lo cual podría ocasionar efectos complejos en la celda galvánica.

El electrodo en que se verifica la oxidación se llama ánodo (salen los electrones) y el electrodo donde se realiza la reducción se denomina cátodo (llegan los electrones). El proceso de una pila galvánica es espontáneo, es decir, que tiene lugar con una variación negativa de la energía libre.

Podemos resumir lo dicho anteriormente de la siguiente manera:

PILA GALVANICA ($\Delta G = -$)	
ANODO	CATODO
e^- oxidación (-)	e^- reducción (+)

Como regla general, si se conectan dos electrodos de potenciales diferentes, el de potencial más negativo hará de ánodo y el de potencial menos negativo (o más positivo) hará de cátodo. Así, por ejemplo, si se unen entre sí un electrodo de cadmio y uno de níquel (véase la tabla I), el de cadmio sufrirá una oxidación (ánodo) y en el de níquel se reducirán iones Ni^{2+} (cátodo).

Cuando la solución que baña al cátodo no contiene iones de este electrodo, se reducirán otros iones que pueden estar presentes, los cuales tienen que ser oxidantes (capaces de captar electrones), como por ejemplo H^+ . Con frecuencia se reduce el oxígeno gaseoso disuelto en agua. También en este caso, de los dos metales interconectados hará de cátodo (permanecerá inatacado) el de potencial más positivo, y hará de ánodo (se corroerá) el de potencial menos positivo (o más negativo). Por ejemplo, el titanio hará de cátodo frente al cuproníquel, que se corroerá como ánodo (véase tabla II).

TABLA II.

SERIE GALVANICA DE METALES Y ALEACIONES EN AGUA DE MAR.

Magnesio y aleaciones de magnesio
Cinc (hierro galvanizado)
Aluminio
Cadmio
Aleaciones de aluminio (ejemplo, con 4,5 Cu, 1,5 Mg, 0,6 Mn)
Fundición gris
Acero al carbono
Acero inoxidable al cromo (17%) (estado activo)
Fundición Ni-Resist (20% Ni)
Acero inoxidable al cromo (13%) (activo)
Fundición Ni-Resist (30% Ni)
Fundición Ni-Resist (20% Ni + Cu)
Acero inoxidable 18/8 (activo)
Soldadura de Pb-Sn
Plomo
Estaño
Níquel (activo)
Inconel (activo)
Hastelloy B (60 Ni, 30 Mo, 6 Fe, 1 Mn)
Latón amarillo
Cobre
Latón rojo
Bronces (de Al y de Sn)
Cuproníquel (60-90 Cu, 40-10 Ni)
Monel (70 Ni, 30 Cu)
Soldadura de plata
Níquel (pasivo)
Inconel (80 Ni, 13 Cr, 7 Fe) (pasivo)
Acero inoxidable al cromo (pasivo)
Acero inoxidable 18/8 (pasivo)
Acero inoxidable 18/8 con 3% Mo (pasivo)
Hastelloy C (62 Ni, 17 Cr, 15 Mo)
Chlorimet 3 (62 Ni, 18 Cr, 18 Mo)
Plata
Titanio
Grafito
Oro
Platino

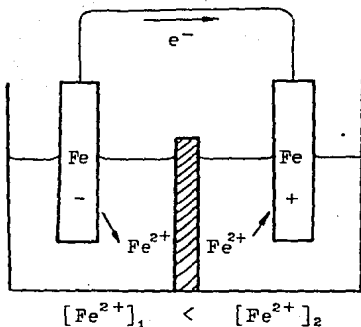


Fig. 2.5 - Esquema de una pila de concentración.

2.5 Pilas de Concentración

Cuando los dos electrodos unidos entre sí son del mismo material, pueden constituir una pila, con tal de que estén en contacto con disoluciones del mismo ión, de concentración diferente. Un ejemplo sería una pila con dos electrodos de hierro en contacto con soluciones distintas de iones Fe^{2+} (fig.2.5). La pila funcionaría debido a que hay una tendencia a igualar las concentraciones: la semipila con la concentración $[Fe^{2+}]$ menor hará de ánodo, mientras que la otra semipila con concentración $[Fe^{2+}]$ mayor hará de cátodo. Es decir, que el electrodo que está en contacto con la solución menos concentrada se corroe.

No hace falta que los iones en disolución sean del mismo metal que el de los electrodos, como sucede en el caso representado en la fig. 2.5. Cualquier ión o molécula oxidante que se encuentre en concentraciones distintas puede originar una

pila de concentración. Por ejemplo, si el oxígeno disuelto en el agua se encuentra en concentraciones distintas en las dos semipilas, habrá una diferencia de potencial que pone en marcha una reacción de oxidación (disolución del metal) en la semipila de menor concentración (ánodo) y una reacción de reducción (del oxígeno gaseoso) en la semipila de mayor concentración (cátodo). De nuevo se produce corrosión (disolución del metal) en el ánodo. Este tipo de pilas de concentración es de sumo interés para el estudio de la corrosión, como se verá más adelante.

2.6 CORROSION ELECTROQUIMICA

Concepto de corrosión electroquímica

La corrosión electroquímica es un proceso espontáneo que supone la existencia de pilas galvánicas o de concentración en la superficie del metal, produciéndose el deterioro en las zonas anódicas. Para este tipo de corrosión se requiere la presencia de un electrolito en contacto con la superficie metálica (agua, soluciones salinas o simplemente humedad).

A diferencia de la oxidación (corrosión a elevadas temperaturas) que se extiende uniformemente a toda la superficie metálica, la corrosión electroquímica casi siempre es más pronunciada en unas zonas de la superficie que en otras. Las zonas atacadas corresponderán preferentemente a las regiones anódicas superficiales.

Otra diferencia notable entre la oxidación seca y la

corrosión húmeda consiste en el mayor o menor grado de protección que aportan los productos de la corrosión. En la oxidación se forma una capa que, por lo general, establece una barrera de separación entre el metal y el medio corrosivo. En cambio, en la corrosión electroquímica los productos de la corrosión pasan a la solución, y aunque se formen compuestos insolubles, éstos pueden precipitar a alguna distancia de la superficie metálica. Aún en el caso de cubrir la superficie del metal, son mucho menos compactos y adherentes que las películas y capas producidas por oxidación. Esto quiere decir que, por lo general, los daños causados por la corrosión electroquímica son francamente superiores a los originados por la oxidación directa.

De lo expuesto, se deduce que la condición indispensable para que se dé la corrosión electroquímica es que el metal esté en contacto con un líquido o con una atmósfera húmeda, debiendo ser la humedad relativa superior al 50% (posibilidad de condensación del vapor a temperatura ambiente).

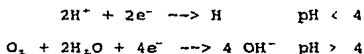
2.7 Pilas de corrosión

Las pilas responsables de la corrosión húmeda son o bien pilas galvánicas, o bien pilas de concentración, o bien una combinación de las dos. Sólo en el ánodo (o en las zonas anódicas) se da corrosión, que consiste fundamentalmente en el paso del metal a forma iónica:



En cambio, en el cátodo (o en las zonas catódicas) el metal no se deteriora. Las dos reacciones más comunes que suelen tener

lugar en la región catódica, según el pH de la disolución, son:



2.8 Causas de Formación de Pilas de Corrosión

En este apartado se enumeran brevemente las causas que originan la formación de las pilas de corrosión enunciadas en el apartado anterior en segundo y tercer lugar (las pilas de corrosión bimetalica lógicamente no pueden provenir más que de uniones entre dos metales o dos aleaciones distintas).

Las pilas de concentración se deben a diferencias de concentración, ya sea de oxígeno (pilas de aireación diferencial), ya sea de iones H^+ (variación de pH del medio), ya sea de sales disueltas. En la corrosión metálica de los medios naturales (corrosión marina y subterránea) juega un papel decisivo la aereación diferencial, mientras que en las industrias químicas las variaciones del pH o el gradiente de concentración de sales pueden ser los causantes del ataque.

El campo más importante lo constituyen las pilas de corrosión galvánica por heterogeneidades superficiales. Son muchas las causas de estas diferencias estructurales de la superficie. Ya se mencionaron las fases dispersas en la matriz metálica. En el mismo sentido actúan las segregaciones (regiones de mayor concentración de aleantes o impurezas en la pieza metálica), que se presentan en las piezas moldeadas, cuando un proceso térmico inadecuado ha impedido una buena homogeneización de la fase sólida.

Como causas de un orden más directamente cristalográfico, se pueden citar: la anisotropía de los granos cristalinos (las distintas caras que asoman a la superficie poseen potenciales diferentes), los bordes de grano (por su configuración cristalina menos ordenada y por las segregaciones de impurezas o aleantes), las dislocaciones que salen a la superficie (tienen una estructura menos compacta y, por tanto, más atacable que el resto de la red metálica) y las zonas deformadas en frío (por presentar una red cristalina muy desorganizada suelen actuar de ánodos frente al resto de la superficie metálica).

Otra causa muy corriente de las pilas de corrosión son las discontinuidades o poros que presentan películas de óxidos, hidróxidos o sales que se forman durante el proceso de corrosión. Generalmente, los óxidos tienen un potencial más positivo que el metal puro y, cuando presentan poros, aceleran la corrosión de una manera semejante a como lo hace un metal más noble que el metal base (véase fig. 2.6 c). En las figuras 2.6a y 2.6b, el fenómeno de corrosión es obvio, se tienen dos metales distintos, en contacto por una conexión eléctrica o en contacto directo, y sumergidos en una solución.

Finalmente, conviene nombrar algunas causas externas que pueden ocasionar un ataque corrosivo, aún en el caso de que el metal y el medio líquido sean perfectamente homogéneos, como son las diferencias de temperatura (las regiones más calientes actúan de ánodos) o campos eléctricos originados por corrientes vagabundas (que pueden causar efectos desastrosos en estructuras,

o tuberías enterradas) o el movimiento del medio líquido el cual por lo general acaba por dar lugar a gradientes de concentración.

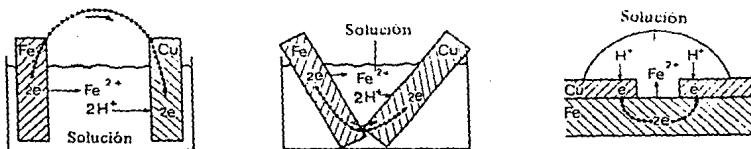


Fig. 2.6 -Diversas formas de corrosión galvánica (bimetalica) :
a) Unión por conductor externo. b) contacto directo.
c) Recubrimiento poroso de cobre.

2.9 DIVERSOS TIPOS DE CORROSION ELECTROQUIMICA

2.9.1 Por Fluidos

2.9.1.1 Corrosión Uniforme

Este tipo de corrosión ocurre cuando el ataque se extienda casi por igual por toda la superficie. Es el caso de piezas de acero en contacto con soluciones diluidas de ácidos o expuestas a los agentes atmosféricos normales. Es el tipo de corrosión menos peligroso, puesto que con ensayos sencillos se puede predecir el tiempo de servicio de la pieza. El remedio contra esta corrosión consiste en la selección de un material más resistente al ataque, en un recubrimiento apropiado o en la protección catódica.

2.9.1.2 Corrosión Galvánica o Bimetálica

Siempre que se unan dos metales (o aleaciones) diversos se corroe el más electronegativo (activo) de los dos y tanto más intensamente cuanto más distanciados se encuentren ambos metales en la serie galvánica.

A este tipo de corrosión se le llama corrosión galvánica o bimetálica, y tiene su fundamento en el flujo de electrones por la diferencia de electronegatividad de los materiales en contacto. Este proceso de corrosión tiene una velocidad por encima de lo normal, debido al flujo natural de electrones ya mencionado. Se trata de una operación de equilibrio similar a los procesos de equilibrio químico. Como toda operación de búsqueda de equilibrio, su fuerza y sentido radican en un gradiente motor (en este caso definido por la serie electromotriz). A fin de cuentas, la corrosión galvánica procede de igual forma que cualquier proceso de transición entre dos estadios diferentes (Fig. 2.7).

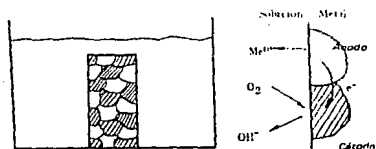


Fig. 2.7 - Corrosión por micropilas superficiales: a) Visión de conjunto b) Detalle de una micropila.

Cuando se utilizan metales distintos en contacto unos con otros y se exponen a una solución conductora de la electricidad, se tienen que escoger combinaciones de metales que se acerquen todo lo que sea posible en la serie galvánica. En general, el acoplamiento de dos metales muy separados en esa serie, producirá un ataque acelerado en el metal más activo. No obstante, con mucha frecuencia, las películas protectoras de óxido y otros efectos, tenderán a reducir la corrosión galvánica. Por supuesto, la corrosión galvánica se puede evitar, aislando los metales uno del otro. Por ejemplo, cuando se atornillan placas juntas, se pueden utilizar arandelas de plástico diseñadas especialmente.

Un detalle muy a tener en cuenta es la relación de las áreas anódica y catódica. Sumamente perjudicial es una relación de gran área catódica frente a un área anódica pequeña, como la que se da cuando planchas de un determinado metal están unidas mediante remaches de un metal menos noble. Estos remaches se corroerán rápidamente. En cambio, si los remaches son de un metal más noble que las planchas, apenas se observa corrosión. Por tanto, siempre que se unan dos metales electroquímicamente distantes entre sí habrá que evitar que el metal más noble ofrezca un área grande frente al metal que hace de ánodo.

Por ello, cuando hay que usar dos metales distintos para piezas que deben acoplarse, éstos deberán aislarse en cuanto sea posible con un material dieléctrico (plástico, o caucho), para impedir el contacto directo entre ambos metales. En estos casos deben aislarse también los elementos de unión, como remaches o

tornillos, mediante casquillos y arandelas (fig.2.8).

Una aplicación beneficiosa de la corrosión galvánica es la protección catódica por ánodos de sacrificio. La protección catódica consiste en transformar toda la pieza a proteger en un cátodo de una pila galvánica, haciendo de ánodo un metal menos noble. Así, el hierro galvanizado (recubierto de cinc) actúa de cátodo frente al cinc. Este metal se corroe (hace de ánodo de sacrificio), protegiendo así el acero.

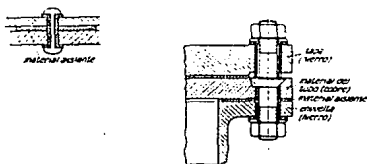


Fig. 2.8 - Unión de dos metales distintos a) Mediante remache aislado. b) Brida atornillada con aislamiento.

En la figura 2.9 puede apreciarse el distinto efecto de la corrosión galvánica sobre el acero recubierto con estaño (hojalata) y con cinc (hierro galvanizado).



Fig. 2.9 - Corrosión galvánica: a) de la hojalata (el acero es más electronegativo); b) del hierro galvanizado (el cinc es más electronegativo).

2.9.1.3 Corrosión en grietas

Se presenta en las uniones de piezas metálicas (por ejemplo, tuberías), en rendijas debajo de arandelas, tuercas o remaches, en juntas solapadas o debajo de depósitos (de óxidos, impurezas) u objetos localizados sobre la superficie metálica. Siempre que en las rendijas o resquicios indicados se dan condiciones de estancamiento, se observa un ataque corrosivo, que es especialmente intenso cuando la solución lleva iones Cl^- .

Materiales no metálicos, como madera, plásticos, caucho, cemento o asbesto, en contacto con superficies metálicas, pueden originar corrosión, con tal de que la rendija entre ambas superficies sea lo suficientemente estrecha (inferior a 1 mm) para causar el estancamiento del líquido. Con frecuencia son las materias que lleva el líquido en suspensión las que, al depositarse sobre la superficie metálica caliente, ocasiona depósitos, bajo los cuales se dan las condiciones óptimas de estancamiento del líquido.

Hasta hace unos años se admitía que la causa del ataque era simplemente una pila de concentración (menor concentración de oxígeno en las grietas que sobre el resto de la superficie). Pero el mecanismo de oxidación es en muchos casos más complicado. En la figura 2.10 queda ilustrado el proceso de corrosión en el resquicio que deja un remache en contacto con una solución marina (NaCl). Al comienzo toda la superficie es atacada por igual, pero bien pronto disminuirá la concentración de oxígeno en la grieta.

Aquí seguirán produciéndose iones metálicos M^+ , cuya carga positiva no queda neutralizada por iones OH^- .

Este exceso de cargas positivas provoca la difusión de iones Cl^- negativos hacia la grieta, formándose una solución concentrada del cloruro metálico. Aquí se produce entonces una hidrólisis ácida (todas las sales de metales pesados dan hidrólisis en agua) debido a la cual se tiene en la grieta una solución diluida de ácido clorhídrico, que favorece enormemente la corrosión (el ión Cl^- es un típico agente de corrosión anódica, especialmente en medio ácido).

Al aumentar la velocidad de corrosión en la hendidura, se incrementa también la reducción de O_2 en las superficies metálicas adyacentes (que estarán catódicamente protegidas).

Para prevenir este tipo de corrosión conviene sustituir los remaches y pinturas, por soldaduras, eliminar los sólidos en suspensión dentro del líquido y de los depósitos superficiales y evitar en el diseño de los recipientes recodos agudos u otras zonas de estancamiento.

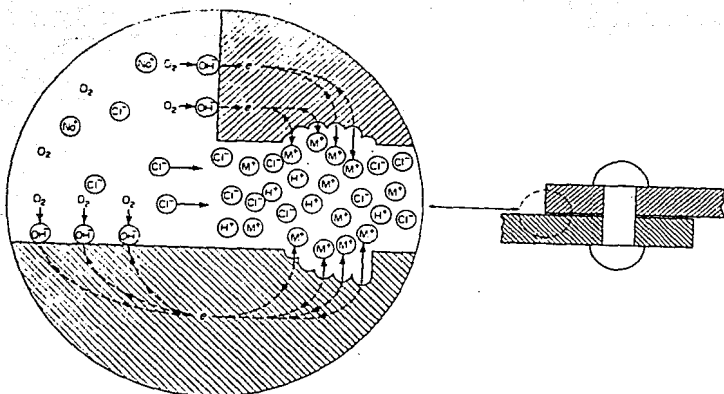


Fig. 2.10 - Proceso de corrosión en grietas.

2.9.1.4 Corrosión por Picaduras

Consiste en un ataque muy localizado y profundo. Frecuentemente es difícil de descubrir, dado el pequeño diámetro de las perforaciones y por que las bocas de estas perforaciones están recubiertas no rara vez con productos de corrosión. Por lo general se requieren meses o años para que los agujeros lleguen a perforar el metal, pero el ataque puede ser también mucho más rápido.

Muy propensos a este tipo de corrosión son los aceros inoxidables expuestos a soluciones aireadas que contienen iones cloruro o bromuro, debido a que la capa de óxido protectora (de potencial más noble) es perforada por los iones Cl^- o Br^- , dejando al descubierto el metal (más electronegativo) con una desfavorable relación de áreas catódica/anódica (cátodo muy

extenso frente a ánodos pequeños). También el aluminio y a veces el cobre sufren ataque corrosivo por picaduras.

Los medios corrosivos más peligrosos son los que contienen, además de los iones cloruro, iones metálicos oxidantes como Fe^{3+} y Cu^{2+} . Así, las soluciones de $FeCl_3$ o $CuCl_2$ son muy agresivas aún en ausencia de oxígeno. Los iones Fe^{3+} y Cu^{2+} , como oxidantes fuertes, activan la reacción catódica y aceleran simultáneamente la oxidación anódica.

El mecanismo de este proceso de corrosión es parecido al de la corrosión en grietas. El comienzo es distinto, puesto que tiene que iniciarse la formación de hendiduras por ruptura de películas protectoras de óxido. Pero una vez iniciada una perforación el proceso es autocatalítico, ya que se provoca una difusión de iones Cl^- hacia la picadura, generándose por hidrólisis una solución ácida que facilita cada vez más la disolución del metal (fig. 2.11).

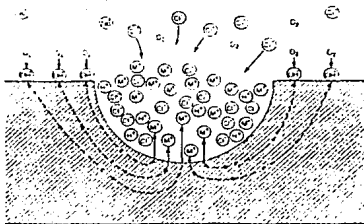


Fig. 2.11 - Proceso autocatalítico de corrosión en las picaduras

Interesante es la observación de que las picaduras se producen en mayor abundancia en el fondo de los recipientes o tuberías, en menor número en las paredes verticales y en pequeña cantidad en las partes superiores. Es decir, que las picaduras crecen en el sentido del campo gravitatorio, lo cual es lógico, puesto que la solución concentrada de cloruro metálico (del fondo de las picaduras) es más densa que el resto del medio líquido.

Para prevenir esta clase de corrosión conviene tener en cuenta lo dicho en el apartado de la corrosión en grietas. Si existe peligro de corrosión por picaduras no deben usarse materiales propensos a ella, como aceros inoxidable. La adición de un 2% de molibdeno al acero inoxidable mejora enormemente la resistencia de ese material. Aleaciones más resistentes todavía son Hastelloy F, Nionel, Hastelloy C y Titanio. A veces será mejor emplear para determinadas instalaciones acero normal, que sufre un ataque que se extiende a toda la superficie y que por lo mismo es menos peligroso que la corrosión muy localizada y profunda.

2.9.1.5 Corrosión Intergranular y por Soldadura

La corrosión selectiva en los límites de los granos de un metal o de una aleación sin ataques apreciables a los granos o a los cristales mismos, se denomina corrosión intergranular.

Los bordes de grano son más propensos al ataque no sólo por que en ellos los átomos metálicos están más débilmente

empaquetados en la red cristalina, sino también por las impurezas y segregaciones que se acumulan allí. También puede darse en los bordes de grano un enriquecimiento o un empobrecimiento de uno de los aleantes de una aleación. El ataque se presenta cuando el borde de grano es anódico respecto al grano (pequeña área anódica frente al área extensa catódica). Se trata de una corrosión muy localizada.

Cuando es fuerte, este ataque produce una pérdida de resistencia y ductibilidad fuera de proporción con la cantidad de metal que destruye realmente la corrosión.

Cuando se aplica un tratamiento térmico inadecuado, algunas aleaciones de aluminio y cobre se hacen propensas a los ataques selectivos en los límites de los granos. Esta forma de ataque se atribuye a la precipitación de partículas relativamente grandes del constituyente de CuAl_2 en los límites de los granos, lo cual da como resultado el agotamiento del cobre en los límites de los granos de los materiales adyacentes de solución sólida de aluminio y cobre. El agotamiento del cobre en el material del límite de los granos hace que el metal afectado se vuelva anódico tanto hacia el precipitado de CuAl_2 como hacia la solución sólida de Al-Cu y se producirá una corrosión intergranular en algunos ambientes, por la conducta galvánica.

Cuando se temple adecuadamente el cobre estará en solución sólida o bien, cuando se endurezca adecuadamente por envejecimiento el constituyente de CuAl_2 que se forma se

encontrará en un estado finamente dividido, de tal modo que, en cualquier caso, el desempeño será sustancialmente el de una aleación de fase simple.

2.9.2 Por Efectos Mecánicos

El deterioro provocado en un material metálico por un medio agresivo, cuando el metal está sometido simultáneamente a un esfuerzo mecánico, suele ser por lo general mucho más pronunciado y más rápido que si sólo sufre corrosión electroquímica o química. Las sollicitaciones mecánicas pueden ser de tipo continuo: tensiones, compresiones, flexiones externamente aplicadas a la pieza metálica o interna (residuales) o de tipo discontinuo: esfuerzos cíclicos alternantes, vibraciones, choques o golpes del líquido sobre la superficie metálica. Pueden consistir también en la abrasión originada por el medio líquido en movimiento rápido.

Según el tipo de sollicitación mecánica, el mecanismo de corrosión procede y se propaga de manera distinta. Lo normal es que los diversos factores causantes de la corrosión se refuercen mutuamente, pero a veces sucede que no habría corrosión si no actuara el esfuerzo mecánico (rompiendo películas pasivantes), o por el contrario no se daría deterioro mecánico sin una corrosión electroquímica previa o simultánea (produciendo grietas o hendiduras). La acción simultánea de ambas causas puede, por consiguiente, ocasionar daños muy superiores a los que permite preveer su acción destructiva por separado.

Estudiaremos en primer lugar los tres tipos de corrosión que dan lugar a la formación de grietas (agrietamiento por corrosión bajo tensión, fatiga con corrosión, agrietamiento por hidrógeno) para tratar después los otros tipos de corrosión que dejan marcada la superficie metálica con cavidades, ranuras, estrías (corrosión por erosión, por cavitación y por frotamiento).

2.9.2.1 Agrietamiento por Corrosión Bajo Tensión

Consiste en la formación de grietas profundas que se originan y propagan por un ataque electroquímico ayudado por una fuerza tensora mecánica, que puede ser aplicada o residual. Entre las tensiones externas (o aplicadas) cabe citar las presiones y esfuerzos que se presentan en las uniones o empalmes de estructuras, en los puntos que soportan mayor carga, en las sujeciones rígidas, en los resquicios donde se acumulan impurezas o productos de corrosión.

Las tensiones internas (residuales) provienen muchas veces de deformaciones plásticas del material sufridas durante el trabajo en frío. Por ello muchas piezas metálicas, que se han fabricado sin darles un tratamiento térmico posterior adecuado (recocido), presentarán en su interior tensiones de tracción y compresión.

Para que se dé el agrietamiento típico, del que aquí tratamos, se requiere la presencia de un medio corrosivo específico para cada metal o aleación. Dos casos característicos

son el agrietamiento intergranular que sufren los latones en contacto con soluciones o atmósferas que contienen amoniaco, ión amonio o aminas (como las que proceden de la descomposición de materia orgánica), y la "fragilidad cáustica" que se presenta en los aceros en contacto con soluciones alcalinas, por ejemplo, en calderas y equipos químicos, cuyas aguas de alimentación han sido sometidas a un tratamiento alcalinizante. En los resquicios y cavidades se podría dar entonces una concentración notable de álcali que originarí el ataque.

En la tabla III se enumeran, para algunos materiales metálicos, algunos medios agresivos que pueden causar el agrietamiento por corrosión bajo tensión. El que de hecho se produzcan las grietas dependerá de la intensidad del esfuerzo mecánico, de la temperatura, del tiempo, del estado superficial del metal. A continuación se enumeran algunos de estos factores influyentes.

2.9.2.1.1 Factores que influyen sobre el agrietamiento

Además de la composición del medio agresivo (véase tabla III), la tensión ejerce un influjo decisivo sobre la aparición y el rápido progreso de las grietas.

Cuanto mayor es la tensión, menor es el periodo de tiempo necesario para la ruptura del material. En cada caso concreto (de un metal frente a un medio corrosivo) hay que sobrepasar un valor determinado que puede ser alguna vez tan bajo como el 10% del límite de elasticidad. Otras veces habrá que llegar hasta el 70%

del límite de elasticidad. Téngase en cuenta que en las inmediaciones de las soldaduras pueden existir tensiones cercanas al límite de elasticidad y que los productos de corrosión acumulados en resquicios pueden llegar a ejercer tensiones de 700 kPa/cm².

Otro factor muy importante es la temperatura. A medida que se incrementa, se acorta el tiempo necesario para producir la fractura. En muchas de las aleaciones que pueden tensofisurarse se requieren temperaturas superiores a 100°C para que se produzca la ruptura en un intervalo no demasiado largo. Esto no quiere decir que a temperaturas inferiores no se presenten grietas, pero al tiempo de incubación aumentará enormemente.

La presencia de oxidantes, como O₂, en el líquido es a veces el factor decisivo. Así, en el caso de los aceros inoxidables no se presenta la fractura por agrietamiento, aún estando en contacto con soluciones cloruradas, si se ha eliminado el gas oxígeno disuelto.

TABLA III.

**MEDIOS CORROSIVOS QUE PUEDEN PROVOCAR AGRIETAMIENTO POR
CORROSION BAJO TENSION**

MATERIALES	MEDIO CORROSIVO
Aceros Normales.	Soluciones de sosa, o sosa y silicato de sodio; de nitrato cálcico, amónico y sódico. Mezcla de ácidos (sulfúrico y nítrico). Soluciones de HCN. Soluciones de ácido sulfhídrico. Soluciones fundidas de Pb-Na.
Aceros Inoxidables.	Soluciones ácidas de cloruros. (MgCl ₂ , BaCl ₂). Soluciones de NaCl y H ₂ O . Agua de mar. Agua de condensación de soluciones cloruradas. Soluciones sosa y ácido sulfhídrico.
Aleaciones de Aluminio.	Soluciones de NaCl - H ₂ O . Soluciones de NaCl. Agua de mar. Aire, vapor de agua.
Aleaciones de Cobre.	Vapores y soluciones amoniacales. Aminas Agua, vapor de agua.
Aleaciones de Magnesio.	Soluciones de NaCl - CrO ₂ K ₂ . Atmósferas rurales y marinas. Agua destilada.
Aleaciones de Titanio.	Acido nítrico fumante rojo. Agua de mar N ₂ O ₄ . Metanol-ácido clorhídrico.
Níquel.	Sosa cáustica fundida.
Plomo.	Soluciones de acetato de plomo.
Inconel.	Soluciones de sosa cáustica.
Monel.	Sosa cáustica fundida. Acido fluorhídrico, ácido fluosilícico.

Las condiciones atmosféricas alternantes húmedas y secas suelen ser perniciosas para los aceros inoxidables, cuando la atmósfera contiene cloruros.

Muy importantes son también los factores metalúrgicos (orientación preferencial de los granos, composición y distribución de los precipitados, interacción entre las dislocaciones, existencia y transformación de fases). Así, un acero inoxidable con 18% de Cr ofrece buena resistencia al agrietamiento, pero si se le adiciona níquel se debe pasar del 40% de este aleante para conseguir la resistencia inicial. También los aceros bajos en carbono (0,04 a 0,16%) son muy susceptibles al agrietamiento, mientras que un porcentaje de 0.22 ya asegura una buena resistencia.

2.9.2.1.2 Mecanismo del deterioro

A pesar de los múltiples trabajos de investigación realizados, no se conoce todavía a fondo el mecanismo que rige la corrosión bajo tensión. En todo caso se pueden observar claramente dos periodos: el de incubación de las grietas y el de propagación de las fisuras hasta la ruptura.

a) Periodo de incubación

Se requiere un tiempo determinado para que aparezcan las primeras microfisuras, las cuales se inician de ordinario en picaduras. Estas se producen preferentemente en las irregularidades que presenta la superficie metálica (inclusiones, dislocaciones, bordes de grano, o marcas de mecanizado).

La tensión aplicada puede provocar deslizamientos que proceden del interior del material y que rompen muy localizadamente la película del óxido (fig.2.12). Pero puede ser también que en primer lugar se forme la picadura por corrosión y que a continuación se produzca el germen de la fisura en el fondo de la picadura (fig. 2.14).

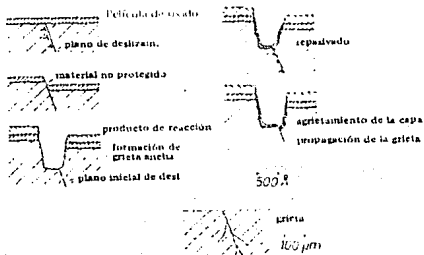


Fig. 2.12 - Comienzo y propagación de las fisuras en el agrietamiento por corrosión bajo tensión.

b) Propagación de las grietas

En el fondo de las grietas iniciales se da el llamado efecto de entalla, que consiste en una concentración de los esfuerzos precisamente en el fondo de la entalla.

Una vez iniciada la fisura se puede imaginar el mecanismo de propagación como debido a una acción sucesiva y alternante corrosiva y mecánica. Primero se produce por corrosión la

entalladura, en las que se concentran las tensiones que provocan una mayor abertura de la grieta. Después de avanzar una distancia determinada, la fisura se detiene y de nuevo comienza la corrosión, etc.

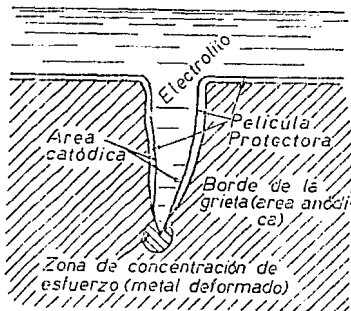


Fig. 2.13 - Progreso de una grieta por corrosión bajo tensión.

Pero en numerosos casos parece que el progreso de las grietas se debe preponderantemente a un ataque electroquímico incrementado por las tensiones existentes. En la punta de la grieta, debido a la concentración de tensiones, se produce una deformación plástica que tiene un potencial electroquímico más negativo que el resto del metal (fig2.13). La superficie quebrada del fondo de la grieta facilita la extracción de cationes de la red metálica. Sin la tensión, la velocidad de corrosión sería mucho menor, y sin el ataque electroquímico "activado" en la punta de la grieta, la tensión mecánica no bastaría para hacer progresar la grieta.

El agrietamiento puede transcurrir por bordes de grano o transcristalinamente. Según sea el metal pasivable o activo, las grietas serán apenas perceptibles en la superficie o se apreciarán profundas picaduras a partir de las cuales se propagan las grietas (fig.2.14). Las grietas se propagan generalmente en dirección perpendicular a las tensiones aplicadas y con frecuencia (aunque no siempre) presentan ramificaciones laterales.



Fig. 2.14 - Diversos tipos de agrietamiento por corrosión bajo tensión en aceros austeníticos al cromo-níquel (en estado pasivo y activo) en contacto con soluciones acuosas de cloruros.

2.9.2.1.3 Métodos de prevención

Como la naturaleza del ataque de corrosión bajo tensión sólo se conoce imperfectamente, los métodos de prevención son más bien de carácter general o deben basarse en ensayos empíricos.

En todo caso, deben disminuirse las tensiones por un conveniente tratamiento térmico o reduciendo la carga a que está sometida la pieza.

Otras veces convendrá eliminar los oxidantes del medio líquido o añadir inhibidores (por ejemplo, fosfatos en medios ligeramente corrosivos) en cantidad suficiente para evitar la

corrosión por picaduras. Muchas veces la única solución consistirá en seleccionar una aleación más resistente, por ejemplo Inconel, cuando el acero inoxidable no se comporta satisfactoriamente. La protección catódica sólo puede aplicarse cuando consta que el agrietamiento no se debe a fragilización por hidrógeno.

2.9.2.2 Fatiga con Corrosión

La fatiga es la tendencia que tienen los metales a desarrollar grietas hasta la fractura, cuando se les somete a esfuerzos repetidos o cíclicos. De ordinario bastan tensiones notablemente inferiores a la carga de ruptura bajo un esfuerzo estático, para provocar la ruptura en un metal expuesto al proceso de fatiga.

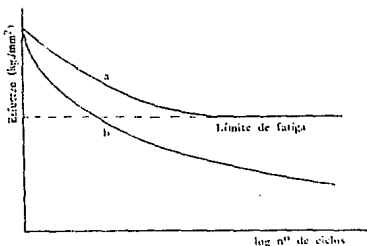


Fig. 2.15 - Curvas de resistencia de la fatiga: a) curva de Whóler (sin corrosión); b) curva de resistencia a la fatiga con corrosión.

Si en un diagrama se lleva en ordenadas la intensidad del esfuerzo y en abscisas, el logaritmo del número de veces que hay

que aplicar el esfuerzo para que se dé la fractura, se obtiene para cada metal la típica curva de Wöhler (fig.2.15a). Si el esfuerzo aplicado cíclicamente se mantiene por debajo de un determinado valor, llamado "límite de fatiga", el metal no sufre fractura por más tiempo que actúen los esfuerzos fluctuantes.

Pero si a la sollicitación mecánica alternante se junta el ataque corrosivo del medio, se obtiene la curva b (fig. 2.15). Ya no hay límite de fátiga y la ruptura se puede presentar aún con pequeños esfuerzos y a veces después de espacios relativamente breves.

La diferencia entre la fatiga con corrosión y el agrietamiento por corrosión bajo tensión consiste, sobre todo, en el hecho de que para la fractura por fatiga con corrosión no se requiere para cada metal o aleación un medio específico propio, sino que cualquier medio agresivo, en particular si ocasiona un ataque localizado, es suficiente para ocasionar el fallo por fatiga. De aquí se deduce que el comportammiento normal a la fatiga (sin corrosión) no se puede deducir la vida previsible de una pieza sometida simultáneamente a un ataque corrosivo.

2.9.2.2.1 Factores que influyen sobre la resistencia a la fatiga

Sobre el proceso de fatiga ordinaria (sin corrosión) no influye la frecuencia con que la tensión se aplica. En cambio, en las piezas sometidas a la fatiga con corrosión la frecuencia del ciclo tiene mucha importancia, aumentando la sensibilidad de la

fatiga al disminuir la frecuencia, ya que entonces se permite un contacto más prolongado entre el metal y el medio corrosivo.

Otro factor importante es la composición del medio corrosivo (pH, contenido en oxígeno, presencia de iones Cl^- , temperatura).

Así, los aceros ordinarios, los aceros inoxidable y los bronce de aluminio ofrecen buena resistencia a la fatiga en agua normal. Pero en agua marina los bronce de aluminio y los aceros inoxidable austeníticos sólo retienen un 70-80% de su resistencia a la fatiga, y las aleaciones altas en cromo sólo un 30-40%.

2.9.2.2.2 Mecanismo del Agrietamiento

En la figura 2.16 se pueden apreciar los diversos mecanismos de formación y propagación de grietas, según que el metal sea activo o pasivable, según sufra corrosión por picaduras o intercrystalina.

De ordinario, las grietas suelen ser lisas y no presentan las ramificaciones típicas del agrietamiento por corrosión bajo tensión.

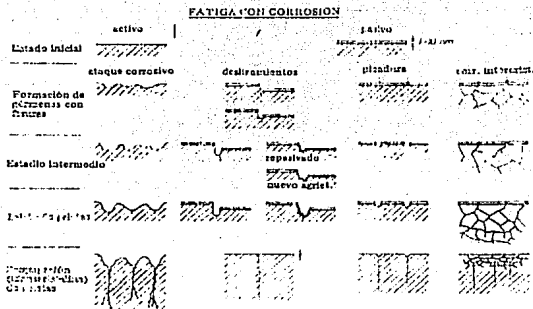


Fig. 2.16 - Mecanismos de agrietamiento en la fatiga con corrosión (ver páginas 43 y 44).

2.9.2.2.3 Prevención de la Fatiga con Corrosión

Muchas piezas metálicas están sometidas a esfuerzos fluctuantes, como bombas, rotores, álabes de turbinas, árboles de transmisión de una hélice de barco, cigueñales y otras piezas de los motores de explosión, y equipos metálicos sometidos a fluctuaciones térmicas.

El método de prevenir la fatiga con corrosión de estas piezas no puede consistir en la selección de un material muy resistente a la fatiga (sin corrosión), puesto que estos metales, una vez iniciada la grieta, suelen atacarse más rápidamente que otros metales menos resistentes a la fatiga. La solución estará sobretodo en cambiar el medio corrosivo o al menos disminuir su agresividad (eliminación de O₂, o adición de inhibidores). En la superficie del metal deben evitarse las muescas, marcas de

herramientas, acabados imperfectos, y cambios bruscos de espesor, que favorecen la concentración de tensiones. Un chorreado con granalla esférica somete a la superficie a un esfuerzo de compresión (que mantendrá las microfisuras cerradas). Si se aplican electrodeposiciones hay que cuidar de no introducir esfuerzos tensores en las capas protectoras.

2.9.2.3 Agrietamiento por Hidrógeno

Las grietas o fisuras pueden ser también debidas al hidrógeno atómico. A temperatura ambiente y a temperaturas no demasiado altas se puede producir, por influjo del hidrógeno, o bien la formación de ampollas, o bien el agrietamiento. Este tipo de corrosión se presenta en metales que están en contacto con petróleo, en procesos químicos en los que puede liberarse hidrógeno, durante el decapado o la soldadura o sencillamente como efecto de la corrosión en medios ácidos.

La formación de las ampollas parece debida a una difusión del hidrógeno atómico (el hidrógeno molecular H_2 no se difunde) por la red metálica hasta hoquedades en las cuales se combina para dar hidrógeno gaseoso, que a elevadas presiones originará la deformación del metal (ampollas) (véase fig.2.17).

Las causas del agrietamiento por hidrógeno son menos conocidas. A veces puede haber una reacción entre el hidrógeno y el metal (formación de hidruros) o impurezas. En todo caso, el hidrógeno ocluido deforma a la red metálica fragilizándola. Se supone que el hidrógeno se acumula preferentemente en las dislocaciones y en las vacantes.

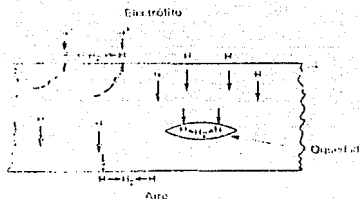


Fig. 2.17 - Mecanismo de la formación de ampollas por hidrógeno en las paredes de un tanque que contiene un electrolito ácido y está expuesto al aire.

Siempre que la pieza metálica hace de cátodo existe el peligro de agrietamiento por hidrógeno:

La punta de la grieta hará de cátodo, endureciéndose y fragilizándose la red metálica, que cederá fácilmente a los esfuerzos tensores, con lo cual la grieta progresará rápidamente. En la figura 2.18 se pueden comparar el mecanismo anódico del agrietamiento por corrosión bajo tensión con el mecanismo catódico del agrietamiento por hidrógeno.

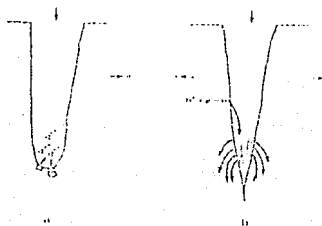


Fig. 2.18 - Comparación entre el agrietamiento por corrosión bajo tensión (a) y por hidrógeno (b).

2.9.2.3.1 Prevención del agrietamiento por hidrógeno

La formación de ampollas puede prevenirse no usando aceros semicalmados (con bastantes inclusiones de oxígeno), sino aceros desgasificados, empleando recubrimientos inorgánicos u orgánicos impermeables al hidrógeno (níquel, caucho, plásticos), eliminando compuestos que fomentan el desprendimiento del hidrógeno (sulfuros, cianuros, compuestos arsenicosos, iones que contienen fósforo, dichos compuestos se presentan en el petróleo) añadiendo inhibidores en sistemas cerrados o finalmente sustituyendo el metal por una aleación resistente a la difusión de hidrógeno (aceros al níquel, aleaciones de níquel).

El agrietamiento puede obviarse si se lleva cuidado en las operaciones en las cuales puede desprenderse hidrógeno: en el decapado, en la soldadura oxiacética, en el electroplateado. A veces bastará un recocido a bajas temperaturas (100-150° C). Otras veces habrá que acudir a aleaciones resistentes a este ataque: aleaciones con níquel o molibdeno, evitando usar aceros muy tenaces, que son muy sensibles al agrietamiento por hidrógeno.

2.9.2.4 Corrosión por Erosión

Bajo esta denominación se incluye el deterioro causado por líquidos en rápido movimiento de tipo laminar y el originado por el choque de masas de agua (en régimen turbulento) sobre superficies metálicas.

Si el líquido lleva en suspensión partículas sólidas, se producirá al mismo tiempo una abrasión y desgaste. Las películas de óxido protectoras son dañadas o arrancadas y el metal cubierto (que hará de ánodo frente a la parte cubierta) se corroerá rápidamente (fig.2.19).

Las zonas dañadas presentan formas típicas de surcos, excavaciones, ondulaciones, huecos redondeados y orientados en la dirección del flujo.

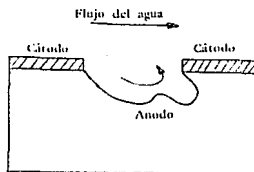


Fig.2.19 Corrosión por erosión en la pared de un tubo de condensador.

La mayoría de los metales y aleaciones son susceptibles a esta forma de corrosión. La resistencia dependerá sobre todo de la capacidad del metal de formar películas pasivantes adherentes. Por ello, metales blandos, como plomo y cobre, son muy poco resistentes a la corrosión por erosión.

Numerosos medios corrosivos pueden provocar este deterioro: soluciones acuosas, líquidos orgánicos y hasta gases calientes. Están expuestos a la corrosión por erosión todos los equipos que están en contacto con líquidos en movimiento: bombas, válvulas, compresores, centrifugas, hélices, agitadores, tubos de intercambiadores de calor, condensadores, álabes de turbinas y toberas.

2.9.2.4.1 Factores que influyen sobre el ataque corrosivo por erosión

Influye, sin duda, la constitución física y química de la película superficial protectora. Si es muy adherente y estable, el metal quedará protegido, como sucede con el titanio, que se recubre de una película de TiO_2 , muy estable, resistente aún en medios tan corrosivos como el agua de mar y ácido nítrico fumante. En cambio, el acero inoxidable (18 Cr, 8 Ni, 2 Mo), tan resistente en contacto con ácido sulfúrico, sufre grave corrosión, cuando con él se construye, por ejemplo, una bomba para impeler una suspensión de fango de sulfato ferroso en ácido sulfúrico. En el caso de acero al carbono se ha comprobado que capas de $Fe(OH)_2$ y $Fe(OH)_3$ son mucho más protectoras que las de Fe_2O_3 (de naturaleza granular).

A su vez, el latón resiste mejor que el cobre puro la corrosión cuando el líquido en movimiento rápido es una solución aireada de iones Cl^- , debido a que sobre el latón se forma una película gris oscuro de CuO , mucho más protectora que la película amarillo-marrón de Cu Cl_2 que aparece sobre el cobre.

La velocidad del líquido es quizá el factor de mayor influjo. Materiales que a baja velocidad del medio líquido (por ejemplo, 1,5 m/s) no muestran deterioro, pueden sufrir un severo ataque a elevadas velocidades (9 m/s), como sucede por ejemplo, con el cuproníquel (70-30 con 0,5 % Fe) en agua de mar.

De ordinario, al aumentar la velocidad del medio, aumenta también la corrosión, debiendo alcanzarse una "velocidad crítica" por encima de la cual el ataque se acelera enormemente. Pero puede suceder que el líquido en movimiento elimine de la superficie metálica los productos que podrían causar corrosión. En este caso la velocidad mejorará la resistencia a la corrosión, como le ocurre al acero inoxidable en contacto con agua de mar o con ácido nítrico fumante (eliminación de los iones Cl^- en el primer caso y del ácido nitroso que se forma en el segundo caso).

De influjo pernicioso resulta el efecto galvánico, que se presenta cuando se conectan dos metales de potencial electroquímico bastante diferente. Con frecuencia sucede que en condiciones estáticas no se aprecia este efecto galvánico, pero sí a elevadas velocidades del líquido, como se ha observado en un acoplamiento plomo-acero inoxidable (18 Cr, 8 Ni, 2 Mo) en

contacto con ácido sulfúrico. Otro ejemplo se presenta en el acero normal conectado en agua marina con níquel o cobre: a pequeñas velocidades del líquido apenas se da corrosión galvánica; en cambio, a elevadas velocidades el ataque se hace sensible.

La naturaleza de la aleación juega evidentemente un papel importantísimo. En igualdad de circunstancias, cuanto más pasivable sea la aleación frente a un medio corrosivo determinado, mejor será su resistencia a la corrosión por erosión. Por ello el cuproníquel resiste mejor que los latones. Con frecuencia la adición de un tercer elemento mejora la resistencia. Así, al añadir hierro al cuproníquel, aumenta sensiblemente la resistencia. Lo mismo sucede con la adición de molibdeno a los aceros inoxidables o de aluminio a los latones.

Para aguas de mar son especialmente buenas las siguientes aleaciones: Monel, Hastelloy C, titanio, acero inoxidable (18/8 con 2 Mo), Ni-resist tipo 3 (fundición con 30 Ni y 3 Cr). En muchos medios corrosivos ha mostrado sus buenas propiedades el Durimet 20 (30 Ni, 20 Cr, 3,5 Cu, 2 Mo).

Los materiales duros, en general, ofrecen mejor resistencia. Pero si el endurecimiento se ha conseguido por un tratamiento térmico, los cambios originados en la microestructura y la heterogeneidad cristalina harán al metal menos resistente a la corrosión por erosión.

2.9.2.5 Corrosión por turbulencia y por choque

Cuando se pasa de un flujo laminar a un flujo turbulento se incrementa la capacidad del líquido para destruir películas protectoras. Un caso típico de este ataque por turbulencia se tiene en los tubos de entrada de los condensadores, donde se pasa abruptamente de un diámetro grande (flujo laminar) a un diámetro pequeño. La turbulencia se extiende por el primer tramo del tubo de entrada y allí es donde se observa una corrosión intensa. El mismo fenómeno se presenta cuando existen otros obstáculos que impiden el flujo laminar: grietas, depósitos, cambios bruscos en la sección, entre otros.

El ataque por choque se da cuando el líquido es obligado a cambiar bruscamente de dirección o cuando un chorro de líquido incide con fuerza sobre una superficie, como sucede en los tubos curvados, en los álabes de turbinas, en ciclones, en válvulas, en entradas de intercambiadores de calor enfriados por agua de mar.

Especialmente peligroso es el ataque, cuando el líquido contiene burbujas de gas o lleva sólidos en suspensión.

En estas condiciones las películas protectoras son arrastradas con facilidad y el metal al descubierto hace de ánodo frente al resto de la superficie. Si el líquido está bien aireado (burbujas de aire), se dan las condiciones óptimas para una corrosión electroquímica intensa.

2.9.2.5.1 Prevención del deterioro

En orden de importancia, los métodos más aptos para minimizar la corrosión por erosión son: 1) Selección de una aleación de buena resistencia a la corrosión por erosión. 2) Un diseño apropiado de la instalación para disminuir la velocidad del flujo y los cambios bruscos de dirección y sección (muchas veces convendrá diseñar el equipo con piezas fácilmente intercambiables o con piezas protectoras en las zonas sometidas a mayor ataque). 3) Cambio del medio líquido (desaeración, filtración de materia sólida en suspensión, adición de inhibidores, disminución de la temperatura). 4) Recubrimientos adecuados (por ejemplo, revestimientos soldados sobre el metal base). 5) Protección catódica (con ánodos de sacrificio de cinc, por ejemplo, en bombas).

2.9.2.6 Corrosión por cavitación.

La cavitación consiste fundamentalmente en la formación de cavidades o burbujas de vapor del líquido. Se produce cavitación cuando el fluido llega a tener en algunos puntos una presión inferior a su tensión de vapor, es decir, cuando se da vaporización en el seno del líquido. Tales burbujas de vapor suelen tener una existencia muy corta, ya que penetran fácilmente en zonas del fluido, donde la presión supera de nuevo la tensión de vapor. La cavitación propiamente dicha consiste precisamente en la rápida sucesión de formación e implosión de burbujas de vapor (las cuales pueden contener también gases como O_2 y N_2).

En la implosión de las cavidades se producen presiones puntuales de hasta varias decenas de miles de atmósferas. Si la implosión de las cavidades se verifica en la superficie del metal, se produce un martilleo de finos chorros de líquido sobre la superficie metálica. Debido a ello aparecen deterioros superficiales parecidos a los que produce la corrosión por picaduras.

La cavitación puede ser de flujo y vibracional. La cavitación de flujo se presenta cuando la disminución de la presión del líquido se debe a un incremento de velocidad, como sucede en las hélices de barco, en las turbinas, en los agitadores rápidos, en las válvulas, en las compuertas de esclusas, etc.

La cavitación vibracional se da cuando la presión hidrostática del líquido cae por debajo de la tensión de vapor debido a vibraciones de superficies metálicas en contacto con el fluido. Deterioros debidos a este tipo de cavitación se presentan en emisores de ultrasonidos y en el cárter y camisas de refrigeración de los motores Diesel.

Si al efecto mecánico del martilleo del líquido sobre la superficie metálica se junta el ataque corrosivo del medio, el destrozo es mucho más grave.

2.9.2.6.1 Mecanismo de la corrosión por cavitación

En la fig.2.20 se distinguen bien los diferentes pasos. La burbuja de vapor formada en (1) implosiona y rompe la película protectora (2), por corrosión se forma una nueva película de óxido (3); en la huella anterior se forma una nueva burbuja (4), la cual, al implosionar, destruye de nuevo la película (5), la cual es regenerada por corrosión (6). Se forman así huecos profundos.



Fig. 2.20 - Mecanismo del ataque de corrosión por cavitación.

Las superficies totalmente lisas son menos propensas al ataque. Pero una vez que la superficie se ha vuelto rugosa, la cavitación procede a ritmo acelerado, puesto que las irregularidades superficiales hacen de núcleos de formación de burbujas.

2.9.2.6.2 Factores que influyen sobre la corrosión por cavitación.

Al incrementar la temperatura del líquido va aumentando el desgaste por cavitación hasta un máximo que se encuentra entre 50

y 60° C. Esto se debe a que al aumentar la temperatura por una parte se acelera la corrosión, pero por otra parte la solubilidad del oxígeno disminuye mientras va aumentando la presión del vapor líquido, con lo que disminuye la diferencia entre esta presión y la presión atmosférica. Como la energía de implosión de las burbujas cavitacionales depende de esta diferencia de presiones, se explica que a partir de 60° C decrezca el efecto de cavitación.

Según la velocidad y temperatura del fluido en movimiento será la energía de implosión de las burbujas. Lógicamente, a medida que esta energía se hace mayor, aumenta el deterioro del material.

Los gases disueltos en el líquido se incorporarán a las burbujas cavitacionales y harán que al producirse la implosión no desaparezcan totalmente las burbujas, produciéndose un efecto colchón, que aminora la energía del impacto del líquido sobre la superficie metálica.

También es importante la composición del medio líquido, las sales disueltas (especialmente las que contienen iones Cl^-) y el pH. La presencia de iones cloruro y el pH bajo son perjudiciales, como era de esperar. Aceites anticorrosivos ayudan, por una parte, a disminuir la acción corrosiva del medio, y por otra parte forman sobre la superficie metálica una película oleaginosa que atempera las ondas cavitacionales. Como es lógico, los aceites anticorrosivos sólo tienen aplicación en la cavitación vibracional.

Finalmente, juega un papel preponderante la constitución física y química del metal. Entre las propiedades físicas, la de mayor importancia es la dureza. Pero deben concurrir otra serie de cualidades para obtener un metal resistente: ductilidad, plasticidad, homogeneidad de la estructura cristalina. En cambio, la acritud, las tensiones internas, la heterogeneidad, la configuración irregular de la superficie y la estructura de grano grueso son factores de influjo negativo. El material debe mostrar al mismo tiempo una buena resistencia a la corrosión electroquímica. Buenos materiales son los aceros inoxidables, los aceros al cromo (12%), el bronce de aluminio (83 Cu, 12 Al, 4 Fe) y las stellitas (aleaciones de Co y Cr).

2.9.2.6.3 Prevención de la corrosión por cavitación.

Se conseguirá disminuir los daños seleccionando un material apropiado, duro, tenaz y resistente a la corrosión, diseñando adecuadamente las piezas (hélices de los barcos, álabes de las turbinas) para evitar en lo posible la aparición de burbujas de cavitación. A veces resulta aceptable el recubrimiento con elastómeros o plásticos. Muchas veces se ha mostrado muy eficaz la protección catódica,, no sólo por que suprime la corrosión electroquímica, sino también por el efecto colchón de las burbujas de hidrógeno que se forman.

2.9.2.7 Corrosión por Frotamiento

La corrosión por frotamiento es en realidad un tipo especial de corrosión por erosión. Es el deterioro que se produce en las áreas de contacto entre dos materiales sometidos a un pequeño movimiento relativo de deslizamiento o vibratorio. Las superficies resultan desgastadas y recubiertas de un óxido finamente dividido.

Se presentan estos deterioros en maquinarias o vehículos sujetos a vibraciones o esfuerzos mecánicos pequeños repetidos y se han observado repetidas veces en el transporte de automóviles por ferrocarril. Los movimientos relativos necesarios para producir corrosión por frotamiento no son pronunciados; basta un desplazamiento tan pequeño como 10^{-1} cm para que ya se produzca un desgaste.

Una teoría explicativa del fenómeno supone como causa principal el desgaste por fricción, siendo la oxidación un proceso consecutivo (fig. 2.21).

Se admite que las superficies en contacto bajo las cargas se sueldan en frío y que estos puntos de contacto se rompen por la vibración. Las partículas de metal se oxidan inmediatamente debida al calor de fricción, y se vuelve a repetir el proceso.



Fig. 2.21 Mecanismo de la corrosión por frotamiento: teoría del desgaste por fricción y oxidación subsiguiente.

Otra teoría, supone la existencia inicial de una película de óxido que se rompe por la vibración o deslizamiento. El metal descubierto se vuelve a oxidar y el proceso se repite. Las partículas de óxido hacen de abrasivo y el desgaste aumenta (fig. 2.22).

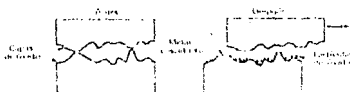


Fig. 2.22 - Mecanismo de corrosión por frotamiento: teoría de la oxidación y subsiguiente desgaste.

Ambas teorías se complementan y explican que las superficies de contacto estén desgastadas y se acumulen allí finas partículas de óxido.

Los materiales duros son de ordinario menos susceptibles a la corrosión por frotamiento, aunque haya que tener muy en cuenta la dureza relativa del polvo de óxido y del metal. Influyen sobre

el desgaste el oxígeno y la humedad.

Para prevenir el daño por frotamiento el método más eficaz suele ser el uso de un lubricante o grasa que favorezca un suave deslizamiento relativo de las superficies e impida simultáneamente el acceso de oxígeno. A veces la solución consiste en interponer entre las superficies una membrana de caucho. Un buen método consiste en aumentar la dureza de uno o de ambos materiales en contacto. Así, el acero de herramienta duro, en contacto con acero de herramienta o dos piezas de acero laminado en frío, no sufren ninguna corrosión por frotamiento.

2.10 Factores que Influyen en la Corrosión

2.10.1 Acidez de la solución

Puesto que la descarga de iones de hidrógeno tiene lugar en la mayoría de las reacciones de la corrosión, un factor sumamente importante es la acidez de una solución representada por la concentración de iones de hidrógeno (pH). Asimismo, por regla general, las soluciones ácidas (bajo pH) son más corrosivas que las neutras (pH=7) o las alcalinas (pH elevado). En el caso del acero y el hierro ordinario, la línea divisoria entre la corrosión rápida en las soluciones ácidas y la moderada o lenta, en las soluciones casi neutras o alcalinas, se produce a, aproximadamente, un pH de 4.5. Con los metales anfotéricos como el aluminio y el zinc, las soluciones muy alcalinas (pH elevado) pueden ser todavía más corrosivas que las ácidas.

La tendencia que tienen los metales a corroerse mediante el desplazamiento de iones de hidrógeno de soluciones, se indica de modo general por sus posiciones en la serie electromotriz que se muestra en la TABLA I. Los valores potenciales que se dan en esta tabla se aplican sólo a las condiciones en que el metal está en contacto con una solución en la cual la actividad del ion indicado es de un mol/1 000 g de agua. En cualquier otra solución, se pueden desarrollar valores diferentes para los potenciales.

Los metales por encima del hidrógeno, en esta serie, desplazan al hidrógeno con mayor facilidad que los que se encuentran por debajo del hidrógeno; una disminución de la concentración del ión hidrógeno (acidez) tiende a hacer ascender el hidrógeno en relación con los metales, mientras que un aumento en la concentración del ión metálico tiende a desplazar los metales hacia abajo, en relación al hidrógeno.

Si se produce o no una evolución de hidrógeno en cualquier caso, se determina por varios otros factores, además de las concentraciones de los iones metálicos y de hidrógeno. Entre esos otros factores se incluye el fenómeno de sobrevoltaje de hidrógeno.

2.10.2 Agentes oxidantes

En algunos procesos de corrosión, como la solución de zinc en ácido clorhídrico, puede evolucionar hidrógeno como gas. En otros, como la solución relativamente lenta del cobre en cloruro de sodio, la remoción de hidrógeno, que se tiene que producir para que se lleve a cabo la corrosión, se efectúa mediante una reacción entre el hidrógeno y algún producto químico oxidante, como el oxígeno para formar agua. Debido a los índices elevados de corrosión que suelen acompañar a la evolución de hidrógeno, es raro que se usen metales en soluciones donde evoluciona hidrógeno a un índice apreciable. Como resultado, la mayor parte de la corrosión observada en la práctica se produce en condiciones en que la oxidación del hidrógeno para formar agua es una parte necesaria para el proceso de corrosión. Por esta razón, los agentes oxidantes son con frecuencia aceleradores poderosos de la corrosión y, en muchos casos, el poder oxidante de una solución es su propiedad simple más importante, en lo que se refiere a la corrosión.

Los agentes oxidantes que aceleran la corrosión de algunos materiales pueden retrasar también la corrosión de otros, mediante la formación en su superficie de óxidos o capas de oxígeno adsorbidos, que los hacen más resistentes a los ataques químicos. Esta propiedad del cromo fue la base de las principales características de resistencia a la corrosión que tienen los aceros inoxidable.

De esto se desprende que las sustancias oxidantes, como el aire disuelto, pueden acelerar la corrosión de una clase de materiales y retrasar la de otros. En el último caso, la conducta del material representa por lo común un equilibrio entre el poder de los compuestos oxidantes para preservar una película de protección y su tendencia a acelerar la corrosión, cuando los agentes causantes de la ruptura de la película de protección pueden destruir las películas.

2.10.3 Temperatura

El índice de corrosión tiende a aumentar conforme se eleva la temperatura. La temperatura tiene también efectos secundarios, mediante su influencia sobre la solubilidad del aire (oxígeno), que es la sustancia oxidante que influye más comúnmente en la corrosión. Si se expulsa por ebullición todo el aire disuelto de una solución diluida de ácido sulfúrico, el índice de corrosión de las aleaciones con base de cobre, que no dependen del mantenimiento de una película de óxido para su protección, se reducirá considerablemente. Por otra parte, el índice de corrosión de los aceros inoxidable aumentará mucho debido a la pérdida de sustancia oxidante (oxígeno disuelto), que se necesita para mantener su película protectora.

2.10.4 Velocidad

Un aumento de la velocidad del movimiento relativo de una solución corrosiva y una superficie metálica tiende a acelerar la corrosión. Este efecto se debe a que los productos químicos

corrosivos tienen un contacto más brusco con la superficie que se corroe, y por otro lado, los productos de corrosión que se pueden acumular en la superficie, y disminuir la corrosión misma, se retiran. Cuanto mayor sea la velocidad, tanto más delgadas serán las películas a través de las cuales deben penetrar las sustancias corrosivas y por las cuales se tienen que difundir los productos solubles de corrosión.

Siempre que se produce resistencia a la corrosión, debido a la acumulación de capas de productos insolubles de corrosión en la superficie metálica, el efecto de la alta velocidad puede evitar su formación normal o retirarlos después que de se forman. Cualquiera de esos efectos permite que la corrosión siga adelante sin obstáculos. Esto sucede con frecuencia en los tubos o las tuberías de diámetro pequeño, por los cuales pueden circular líquidos corrosivos con altas velocidades (por ejemplo, tubos condensadores y evaporadores); en las cercanías de codos en las líneas de tuberías y en hélices, agitadores y bombas centrífugas, se asocian efectos similares a la erosión por cavitación.

2.10.5 Películas

Una vez que se inicia la corrosión, su avance se ve controlado con mucha frecuencia por la naturaleza de las películas, como las pasivas, que se pueden formar o acumular en la superficie metálica. El ejemplo clásico es la delgada película de óxido que se forma en los aceros inoxidables.

Los productos insolubles de la corrosión pueden ser completamente impermeables al líquido corrosivo y por tanto, ser completamente protectores, o bien, pueden ser totalmente impermeables y permitir la corrosión local o general, sin obstáculos. Las películas no continuas o no uniformes pueden presentar tendencia a localizar la corrosión en zonas dadas o a inducir una corrosión acelerada en algunos puntos, mediante la iniciación de efectos electrolíticos del tipo de celda de concentración. Las películas pueden tener tendencia a retener o absorber humedad y, en esa forma, a retrasar el tiempo de desecación, incrementar la amplitud de la corrosión resultante de la exposición a la atmósfera o a los vapores corrosivos.

En general, se acepta que las características de las películas de herrumbre que se forman en los aceros determinan su resistencia a la corrosión atmosférica. Las películas de herrumbre que se forman en los aceros de aleaciones bajas son más protectoras que las de los aceros sin aleación.

Además de las películas que, al menos en parte, se originan en el metal que se corroe, hay otras que se deben a la solución corrosiva. Entre ellos se incluyen varias sales, como carbonatos y sulfatos que se pueden precipitar en soluciones calentadas y compuestas insolubles, como la "piedra de cerveza", que se forma en las superficies metálicas en contacto con algunos productos específicos. Además, hay películas de aceites y grasas que pueden proteger un material contra el contacto directo con sustancias corrosivas. Esas películas de aceite se pueden aplicar

intencionalmente o presentarse en forma natural, como en el caso de los metales sumergidos en aguas negras o los equipos utilizados para el procesamiento de sustancias aceitosas.

2.10.6 Otros Efectos

2.10.6.1 Concentración

La concentración de los fluidos puede tener efectos importantes sobre los índices de corrosión. Desgraciadamente, es raro que los índices de corrosión sean lineales con la concentración en gamas amplias. En equipos como columnas de destilación, reactores y evaporadores, la concentración puede cambiar continuamente, haciendo que sea difícil la predicción de los índices de corrosión. Como ejemplo de la complejidad de este efecto, el acero inoxidable del tipo 304 puede tener un índice máximo de corrosión a una concentración de ácido de 40%, a concentraciones más altas, el índice puede disminuir hasta un valor constante de, aproximadamente, 90%. La concentración es importante durante el paro de una planta; la presencia de humedad que se recoge durante el enfriamiento puede convertir a productos químicos inocuos en corrosivos y peligrosos.

2.10.6.2 Tiempo

En lo que se refiere al efecto del tiempo, no hay ninguna ley universal que rijan la reacción para todos los metales. Algunos índices de corrosión permanecen constantes con el tiempo en gamas amplias, otros disminuyen con el tiempo y algunas aleaciones

tienen índices distintos de corrosión respecto al tiempo. Se pueden desarrollar situaciones en que el índice de corrosión puede seguir una combinación de estas trayectorias. Por consiguiente, la extrapolación de los datos de corrosión y los índices de corrosión se debe hacer con sumo cuidado.

2.10.6.3 Impurezas

Las impurezas en un material corrosivo pueden ser buenas o malas, desde el punto de vista de la corrosión. Una impureza en una corriente puede actuar como inhibidor y retrasar en realidad la corrosión; sin embargo, si se retira esta impureza por algún cambio de proceso o mejoramiento, el resultado puede ser una elevación marcada de los índices de corrosión. Por supuesto, otras impurezas pueden tener efectos perjudiciales sobre los materiales. El ión cloruro es un buen ejemplo: las cantidades pequeñas de cloruros en una corriente de procesamiento pueden dañar la película de óxidos pasivos en los aceros inoxidable. Los efectos de las impurezas son variados y complejos. Es preciso estar concientes de lo que son, qué cantidades están presentes y de dónde proceden, antes de tratar de recomendar un material particular de construcción.

2.11 Ataque a alta Temperatura

2.11.1 Propiedades físicas Lo adecuado para una aleación para servicios a altas temperaturas (800 a 20 000° F) depende de las propiedades inherentes en la composición de la aleación y en las condiciones de aplicación. La estructura cristalina, la densidad,

la conductividad térmica, la resistividad eléctrica, la expansividad térmica, la estabilidad estructural, la gama de temperaturas de fusión y la presión de vapor son propiedades físicas básicas para las composiciones de aleaciones individuales e inherentes a ellas.

En este grupo de propiedades, la **expansividad** suele tener una importancia relativamente elevada. Un número sorprendentemente grande de fallas de metales a temperaturas elevadas es el resultado de esfuerzos térmicos excesivos que se deben a la constricción del metal durante el calentamiento o el enfriamiento. Esa constricción, en el caso de la contracción obstaculizada, puede provocar una ruptura.

Otra propiedad física importante es la **estabilidad estructural** de la aleación. Esto significa libertad desde la formación de las nuevas fases, o un reacomodo drástico de aquellas que se encuentran presentes dentro de la estructura metálica, como resultado de la influencia térmica. Tales cambios pueden tener un efecto nocivo sobre la resistencia a los esfuerzos, a la corrosión, o ambas.

2.11.2 Propiedades Mecánicas Las propiedades mecánicas de interés amplio incluyen el corrimiento, la ruptura y las resistencias de corta duración, varias formas de ductilidad, así como también la resistencia a los impactos y los esfuerzos de fatiga. La resistencia de corrimiento y la ruptura por esfuerzo suelen tener el mayor interés para los diseñadores de equipos estacionarios, como recipientes y hornos.

2.11.3 Resistencia a la Corrosión Quizás tenga mayor importancia que las propiedades mecánicas y físicas la capacidad de una composición química de una aleación para resistir la acción corrosiva de diversos ambientes calientes. Las formas de corrosión a altas temperaturas en que se ha hecho más hincapié son la oxidación y la escamación.

El cromo es un constituyente esencial en las aleaciones que se van a utilizar por encima de 1 000° F, ya que se difunde con rapidez y se acumula en la superficie del acero, proporcionando una película de óxido sumamente adhesiva, que retrasa materialmente el proceso de la oxidación. El silicio es un elemento útil para darle al acero resistencia a la oxidación. Realza los efectos convenientes del cromo. Asimismo, para un nivel dado de cromo, la experiencia ha demostrado que la resistencia a la oxidación mejora al incrementarse el contenido de níquel.

El aluminio no se puede utilizar como elemento de aleación en el acero para mejorar la resistencia a la oxidación, puesto que la cantidad que se requiere interfiere tanto con las propiedades de resistencia a altas temperaturas como las posibilidades de trabajo. Sin embargo, el desarrollo de capas superficiales de alto contenido de aluminio por diversos métodos, incluyendo el rociamiento, la inmersión y el cementado, es un medio factible de mejoramiento de la resistencia térmica de los aceros de bajas aleaciones.

CAPITULO 3

COSTOS DE LA CORROSION

La corrosión como un problema económico, ha sido ampliamente estudiada por los países desarrollados. Estados Unidos, Inglaterra, Japón y España entre otros, han presentado informes valiosos al respecto, en los cuales mencionan el impacto que los costos por concepto de corrosión tienen en sus economías internas. Basta con hablar de cifras como las reportadas en el estudio del Departamento de Comercio de los Estados Unidos y el National Bureau of Standards llamado "Economic Effects of Metallic Corrosion in the United States", que refiere costos de corrosión dentro de la industria norteamericana equivalentes al 4.9% del Producto Interno Bruto de este país, de los cuales el 40%, o sea el 2.9% del Producto Interno Bruto, pudieron evitarse con un mayor cuidado y uso de métodos de control de la corrosión, en el año de 1975. De igual forma, el Reino Unido reporta en el Informe Hoar, una pérdida del 3.5% del Producto Interno Bruto en el año de 1971, debido a costos de la corrosión.

Para poder comprender a fondo las cifras reportadas por los países que se caracterizan por altos niveles tecnológicos, y poder hacer una extrapolación a nuestra realidad mexicana, consideramos necesario detenernos a analizar tanto el significado de los costos de la corrosión en sí, como también la metodología seguida para la determinación de dichos costos.

Entendamos en primera instancia el concepto de la corrosión, tal como la hemos venido manejando desde el principio de nuestra tesis. Así pues, la corrosión es una degradación de los

materiales metálicos, en la que interviene un proceso electroquímico. Tal y como lo hemos señalado anteriormente, el medio puede o no intervenir en dicha degradación y sus causas son múltiples.

Lo que es inevitable señalar, es que la corrosión es definitivamente una forma de desperdicio. Un desperdicio que el tiempo, la costumbre y el habitual matiz de los sucesos cotidianos, nos han enseñado a soportar tranquilamente. Y es esa tranquilidad lo que convierte a esos desperdicios fatales en peligros cuya potencia queda disfrazada por su cotidianeidad misma. La corrosión es un desperdicio al que se mira de reojo, con la conciencia casi tranquila, y que refleja la tendencia de la naturaleza a volver a los estados originales. Podemos comparar el proceso de la corrosión con la enfermedad en el hombre o la ineficiencia en términos de energía: son condiciones que limitan el desarrollo y minan el desempeño.

La tendencia al máximo aprovechamiento de los factores de la producción (materias primas, trabajo, tecnología y terreno), así como el uso racional de la energía, nos lleva a señalar a la corrosión como un proceso contrario a dicha tendencia; tendencia que se nos presenta como un imperativo lógico de nuestra época. El desperdicio nos cuesta cada día más.

Hablando de la corrosión como ese desperdicio, podemos establecer un paralelismo aplicable a todos los desperdicios; hay desperdicios evitables e inevitables. Cabe señalar, que en el contexto de la corrosión, la reducción del desperdicio evitable

requiere aplicar tecnología disponible; mientras que la reducción del desperdicio que ahora llamamos inevitable, implica el desarrollo de tecnología avanzada.

A fin de llevar a cabo programas de reducción racional de costos por desperdicios de corrosión, encontramos esencial el determinar la magnitud de dichos costos, así como la distribución de éstos en los diferentes segmentos de la economía.

Ahora bien, definamos como costos de corrosión a aquel incremento en los costos totales de la producción que se derivan de la existencia del fenómeno de la corrosión. Este incremento impacta la economía de una forma indirecta, ya que el gasto hecho por contrarrestar dicho incremento, pudiera ser reflejado en el uso alternativo de trabajo, energía, materiales y tecnología que aumentarían la eficiencia de nuestros procesos. A este respecto nos gustaría indicar como una diferencia arrojada por los estudios antes señalados, que los costos significativamente más altos se dejan ver en los renglones de asesoría técnica y pérdidas en la fuerza de trabajo que, sumados, equivalen a diez veces las pérdidas en materiales.

Los costos de la corrosión pueden ser de tres tipos, a saber:

- a) Costos inherentes al proceso mismo, que repercuten en gastos fijos.
- b) Costos de operación.
- c) Costos de reemplazo.

Para efectos de cuantificación se debe de tomar en cuenta que hay costos que son atribuibles ciento por ciento a la corrosión misma y otros que no deben considerarse totalmente bajo este concepto. Tomemos el ejemplo del recubrimiento de un tanque con pintura. En este caso, la razón práctica del gasto realizado es el evitar la corrosión, por lo cual, el cien por ciento del gasto deberá de ser considerado como costo de la corrosión. Por otro lado, la pintura de la carrocería de los automóviles tiene tanto una función de protección como una estética, por lo que deberá cuantificarse en un porcentaje menor a los costos de la corrosión. Como referencia en el estudio de costos de corrosión del National Bureau of Standards de los Estados Unidos, dichos costos tienen una función doble, fueron cuantificados en el cálculo del costo de la corrosión en un 50%.

Tratando de esquematizar la metodología del cálculo del costo de la corrosión, hemos desarrollado el siguiente cuadro que, para efectos prácticos, representa una interesante guía a seguir en este tipo de estudios:

CAPITAL DE PRODUCCION
(PLANTAS Y EQUIPOS)

CAPITAL SOCIAL

DETERMINACION DE PUNTOS Y
OBJETOS SUSCEPTIBLES A LA
CORROSION.

MEDICION DEL NIVEL DE DESGASTE
O DESPERDICIO DE CADA UNO DE
LOS PUNTOS DE CORROSION.
MANTENIMIENTO, REPARACION,
PREVENCION, CONTROL, VIDA DE LOS
EQUIPOS, Y EXCESO DE CAPACIDAD.

ASOCIACION DE UN ELEMENTO DE
COSTO PARA EL DESPERDICIO.

TRADUCCION DEL COSTO EN EL USO
ALTERNATIVO, (TRABAJO, ASESORIA,
MATERIAS PRIMAS Y ENERGIA.

HACER UN BALANCE FINAL CONSIDERANDO
IMPLICACIONES A LARGO
PLAZO.

Específicamente, este método parte del conocimiento de qué es lo que se corroe, punto esencial de partida para cualquier sistema de estudio. Reflejar en un listado correcto los puntos sensibles a nuestro problema nos ayuda a definirlo. Así pues, debemos comprender en nuestra enumeración todo lo referente a medios de producción como elementos de uso común que sean atacados por la corrosión.

Para evaluar sistemáticamente el nivel de desgaste o desperdicio en los puntos susceptibles a sufrir corrosión, proponemos los siguientes elementos a considerar, basados en la experiencia de los estudios antes mencionados.

1. Reemplazo de equipo y edificaciones. Comprende cualquier reemplazo de equipo y edificios debido a corrosión, uso y desuso del mismo, donde sea evidente la disminución de la vida normal de los objetos de reemplazo, entendiéndose como vida normal, al tiempo de uso en ausencia de la corrosión. Conceptualmente, el valor de la vida normal es el promedio del número de años de uso del producto antes de ser reemplazado, y puede variar de una industria a otra.

2. Pérdida de producto. Incluye pérdidas medibles de producto debidas a fugas en el equipo, contaminación por productos del proceso corrosivo en sustancias que requieren alta pureza, y desperdicio en el almacenamiento o embarque de productos corrosivos.

3. Reparación y mantenimiento. Tomando en cuenta como causa de ellos la corrosión, ya sean programados o no programados.

4. Exceso en la capacidad de planta. Sólo se consideran los casos en que el exceso responde, en operaciones continuas, o ineficiencias debido a la corrosión.

5. Equipos en exceso. Comprende equipo de repuesto que se usa alternativamente mientras el que normalmente está en uso se encuentra en mantenimiento por corrosión.

6. Costos de control de corrosión. Comprende inhibidores, recubrimientos, protección catódica y anódica.

7. Asesoría especializada. Incluye investigación, desarrollo, e ingeniería.

8. Diseño. Comprende el incremento en los costos por selección de materiales y diseño, tomando como referencia el caso en que la corrosión no interviniera en el proceso.

9. Seguros. Tomando en cuenta sólo los que aseguren pérdidas por corrosión.

10. Inventario de partes y equipo. Comprende solamente los costos de almacenamiento de equipo de repuesto, excluyendo los costos del equipo en sí.

Esta metodología es aplicable a cualquier sistema y en el balance final podremos obtener una perspectiva suficientemente amplia para el cálculo de los costos de corrosión, que puede ser resumida en tres escenarios comparables:

a) Situación económica que existe como tal, sin modificación alguna (a).

b) Situación económica hipotética, sin tomar en cuenta los costos debidos a la corrosión (b).

c) Situación objetiva, en la que se resume el costo de la corrosión si se llevan a cabo los métodos de control más apropiados y disponibles (c).

Siendo más específicos, el primer escenario al ser comparado contra el segundo, nos dará el costo total de la corrosión:

$$\text{COSTO TOTAL CORROSION} = (a) - (b)$$

De tal modo que el índice total de corrosión será:

$$\text{INDICE TOTAL CORROSION} = \frac{\text{Costo Total Corrosión}}{(a)} * 100$$

De forma análoga, la comparación entre el primer escenario con el tercero, nos dará como resultado la evaluación de los costos evitables de la corrosión:

$$\text{COSTOS EVITABLES} = (a) - (c)$$

$$\text{INDICE DE EVITABLES} = \frac{\text{Costo evitables}}{(a)} * 100$$

Al obtener el balance de estos tres puntos (y sólo al obtenerlo), se podrá tomar una decisión correcta sobre el gasto necesario que debemos hacer en nuestro sistema (llámese planta, hogar, nación), para aplicar los medios correctivos al desperdicio de la corrosión.

En nuestro país, dicha metodología no ha sido aplicada para la medición de los daños por corrosión. Aun más, los estudios sobre la cuantificación de los gastos son escasos y con un grado muy bajo de confiabilidad, debido principalmente a políticas de confiabilidad en gastos de mantenimiento de diferentes empresas y a una evidente falta de interés en investigar al respecto. No es motivo de este capítulo polemizar sobre ésto, más sin embargo quisiéramos decir que hay problemas que, al no conocerlos con la precisión necesaria, se escapan de nuestras manos y nos llevan a tomar decisiones apresuradas que, las más de las veces, son

erróneas. Mientras no sepamos cuál es el tamaño del sapo, nunca podremos determinar cuál es la piedra necesaria y continuaremos con una postura de corrección, en lugar de prevenir problemas futuros.

CAPITULO 4

CONTROL DE LA CORROSION

Todo método de control de corrosión se basa en un diagnóstico adecuado. Cualquier método correctivo tiene su fundamento en la detección del problema. De igual forma, el control de la corrosión empieza por la detección de aquellos puntos del proceso en donde el desgaste es crítico, basándonos en la experiencia, o en un diagrama de flujo de nuestro proceso. Sobra decir, que es conveniente determinar lo crítico de éstos puntos y evaluar la gravedad que tendría, en términos de la economía del proceso, una falla en los lugares de alto riesgo.

Ya que tenemos un panorama de los problemas que se pueden presentar a partir de la corrosión en nuestro equipo, nosotros podemos controlar la corrosión de dos formas:

1. Seleccionando los materiales idóneos para nuestro proceso, en equipo y tuberías a fin de que el desgaste sea mínimo, tomando en cuenta condiciones de operación, substancias a manejar, y medio ambiente.

2. Evaluando la velocidad a la que se desgastan los materiales para poder escoger la técnica correctiva adecuada.

Detengámonos un momento a analizar la naturaleza de éstas dos formas de control de la corrosión. Podría resultar redundante señalar que la primera basa toda su efectividad en un diseño correcto y, la segunda, la basa en el control que tengamos sobre el proceso y su operación. Sin embargo nos pareció importante aclararlo ya que esta diferencia es lo que va a marcar las ventajas y aplicación de cada una de ellas.

La selección de materiales comienza en el papel y en el número. Denota una planeación correcta y resulta ser el método de control más efectivo. Comienza por el conocimiento a priori de la resistencia a la corrosión de un determinado metal o aleación en un ambiente específico. Este conocimiento se obtiene por medio de lo que llamamos ensayos de corrosión que se pueden englobar en dos grandes categorías: a) ensayos acelerados realizados en el laboratorio; b) ensayos de larga duración efectuados en medios naturales.

Por lo que se refiere a la determinación de la velocidad de corrosión como segundo método de control, podemos decir que nace de la práctica, de una planta ya instalada, del problema con el que nos habíamos topado día a día y para el que no habíamos encontrado respuesta. Aunque no es el método de control idóneo ya que, como dijimos, la selección de materiales resulta ser lo más adecuado, si es, en cambio, el método más recurrido ya que no siempre tenemos la oportunidad de diseñar las plantas en las que trabajamos. Los métodos para determinar la velocidad de corrosión varían desde la evaluación de la velocidad por medio de la medición de la pérdida de peso del material o la evaluación del cambio de las propiedades mecánicas del mismo.

El primer método se aplica a lo que en el capítulo anterior llamamos corrosión generalizada, la cual es fácilmente medible por la pérdida de peso del material. Sin embargo, en el caso de la corrosión localizada es mucho más difícil determinar su avance por la pérdida de peso ya que la corrosión localizada supone una

pérdida mínima de material, aún cuando altera drásticamente sus propiedades mecánicas. Por tanto, la evaluación de la variación de dichas propiedades mecánicas puede poner de manifiesto el avance del proceso corrosivo.

La demostrada naturaleza electroquímica de los procesos de corrosión, especialmente de aquellos que se llevan a cabo a la temperatura ambiente, o a temperaturas inferiores a los cien grados centígrados, han permitido la aplicación de los métodos electroquímicos modernos al estudio de la corrosión de los metales y en consecuencia a la medición de la velocidad de corrosión.

Todas las técnicas electroquímicas modernas están basadas en el desarrollo y desempeño de un aparato que se le conoce con el nombre de potencióstato. El potencióstato es un instrumento electrónico que permite imponer a una muestra metálica colocada en un medio líquido conductor, un potencial constante o variable, positivo o negativo con respecto a un electrodo de referencia. Este electrodo de referencia no forma parte del circuito de la electrólisis y por el mismo no circula corriente alguna. Su presencia se debe exclusivamente a que sirve de referencia para poner a prueba en todo momento el potencial de la probeta metálica que se está ensayando.

Para cerrar el circuito de la electrólisis se utiliza un tercer electrodo, por lo general de un material inatacable por el medio en el que se realiza la experiencia, platino o grafito, por ejemplo.

De una manera sencilla podemos entender el funcionamiento del potencióstato. Tomemos al hierro como metal de prueba. Si una solución, por ejemplo un ácido mineral, es muy agresiva con el hierro, el ataque del metal producirá un paso importante de electrones en forma de iones de hierro cargados positivamente, a la solución. Esta producción de electrones es la responsable del alto potencial negativo de disolución del hierro en un medio agresivo. Se puede entender fácilmente por medio de una fuente externa de corriente, como será posible acelerar o frenar esta emisión de electrones y por consiguiente aumentar o detener la corrosión del hierro por la modificación de su potencial.

Si a partir del valor del potencial de corrosión y mediante la fuente externa de potencial aumentamos éste en la dirección positiva anódica, podemos llegar a obtener el llamado diagrama o curva de polarización potencióstática, la cual es de mucha utilidad para preveer y predecir el comportamiento de los materiales metálicos en unas condiciones dadas.

Básicamente todos los métodos que existen para lograr controlar la corrosión de los materiales metálicos son intentos de interferir con el mecanismo de corrosión de tal manera que se pueda hacer que éste sea lo más ineficiente posible. Esto se logra con la eliminación de uno de los componentes de la pila o celda de corrosión, sea el cátodo, ánodo, conductor metálico o solución conductora. Hay tres maneras de eliminar estos componentes de las pilas de corrosión:

1. Aislamiento eléctrico del material, que se puede lograr por medio de pinturas, resinas, depósitos metálicos de espesor suficiente, como en el caso del aluminio, o con la aplicación de recubrimientos diversos.

2. Cambiando el sentido de la corriente de la pila de corrosión, que es el principio de la protección catódica.

3. Polarización del mecanismo electroquímico que se puede lograr eliminando el oxígeno disuelto o con la adición al medio agresivo de ciertas sustancias llamadas inhibidores, las cuales pueden llegar a polarizar uno de los electrodos de la pila de corrosión, y por lo tanto, llegar a detener, o cuando menos a disminuir sus efectos.

Es fundamental que antes de escoger algún método correctivo, se llegue a la determinación teórica de la técnica adecuada para solucionarlo, eliminando todos aquellos métodos que interfieran con el proceso.

Posteriormente, para seleccionar un método correctivo adecuado se deberá hacer un cálculo aproximado de cuándo el lugar afectado estará en su punto crítico sin aplicar ningún control a la corrosión. Es conveniente también hacer un cálculo del tiempo obviamente mayor, en el cual el sistema llegará a ese mismo punto crítico habiendo aplicado el método de control. Este cálculo del tiempo que durará el equipo, se hace con base en el desgaste que tenga con respecto al tiempo, tomando en cuenta toda la información histórica disponible.

Cabe preguntarse cuales son las ventajas de dichas determinaciones de gradientes de tiempo. La ventajas son las siguientes:

1. Podemos evaluar si vale la pena aplicar el método correctivo en términos de economía.

2. Podemos determinar la velocidad de respuesta que requerimos de nuestro método de control, factor, sin lugar a duda, fundamental en estos procesos.

Para determinar la velocidad de corrosión y hacer la planeación adecuada de los cambios que tendremos que hacer al sistema para corregir nuestros problemas de corrosión, se aplica lo que comúnmente se llama monitoreo de corrosión (corrosion monitoring, entiéndase por monitoreo de la corrosión, al seguimiento y control de la corrosión).

4.1 MONITOREO DE LA CORROSION

Se puede definir el monitoreo de la corrosión, como un seguimiento de una medición sistemática de la corrosión o degradación de un metal, El monitoreo puede tener diferentes niveles, que van desde la simple inspección visual hasta la sofisticación de termografías para equipo y líneas de tubería.

Antes de ocuparnos de todos estos métodos hagamos un breve resumen. Para controlar la corrosión debemos diagnosticarla, evaluarla y corregirla. La necesidad de que haya un monitoreo de la corrosión se basa en los siguientes puntos:

1. Las empresas que tienen grandes problemas de corrosión que

han utilizado técnicas de monitoreo, han reducido notablemente sus costos por pérdidas.

2. Las técnicas de monitoreo nos indican cuales son las soluciones mas viables a nuestros problemas.

3. El monitoreo es una herramienta muy importante para detectar y planear a futuro problemas de corrosión en el proceso.

4. El monitoreo de la corrosión nos da una retroalimentación tecnológica confiable que producirá en nuestra empresa efectos económicos positivos. Esta retroalimentación vá desde el terreno de desarrollo tecnológico, hasta la capacitación de nuestros empleados y la determinación de los mejores métodos de control.

Ahora que hemos hablado de los métodos de monitoreo de corrosión, hagamos un análisis un poco más detenido de éstos. Para mayor referencia, dirigirse a la tabla 4.1.

4.2 TECNICAS DE MONITOREO DE LA CORROSION

4.2.1 Inspección visual.

La inspección visual es el monitoreo de corrosión en su nivel más primitivo, y por tanto es el más común. Consiste principalmente en revisar visualmente el estado de nuestro equipo y tuberías. Proporciona el criterio para determinar la distribución del ataque por corrosión con una velocidad de respuesta al cambio bastante baja. Sólomente permite medir la

TABLA COMPARATIVA DE TECNICAS DE MONITOREO DE LA CORROSION
TABLA 4.1

TECNICAS	TIEMPO DE MEDICION	TIPO DE INFORMACION	VEL. RESPUESTA AL CAMBIO	POSIBLE AMBIENTE	TIPO DE CORROSION	FACILIDAD INTERPRETACION	CULTURA TECNOLÓGICA
RESISTENCIA ELECTRICA	INSTANTANEO	CORROSION INTEGRADA	MODERADA	TODOS	GENERAL	NORMALMENTE FACIL	RELATIVAMENTE SIMPLE
RESISTENCIA POLARIZACION	INSTANTANEO	VELOCIDAD	RAPIDA	ELECTROLITO	GENERAL	NORMALMENTE FACIL	RELATIVAMENTE SIMPLE
MEDICION DEL POTENCIAL	INSTANTANEO	ESTADO CORROSION Y VEL. INDIRECTA	RAPIDA	ELECTROLITO	GENERAL O LOCALIZADA	FACIL CONDC. CORROSION	RELATIVAMENTE SIMPLE
MEDICION GALVANICA	INSTANTANEO	ESTADO CORROSION Y EFECTOS GALVAN.	RAPIDA	ELECTROLITO	GENERAL	FACIL CONDC. CORROSION	RELATIVAMENTE SIMPLE
MÉTODOS ANALÍTICOS	NORMALMENTE RAPIDOS	ESTADO CORROSION CORROSION TOTAL	NORMALMENTE RAPIDA	TODOS	GENERAL	FACIL CONDC. SOBRE PLANTA	MODERADA
EMISION ACUSTICA	INSTANTANEO	GRIETAS CAVITACION DEFECC.FUGAS DISTRIBUCION DEL ATAQUE	RAPIDA	TODOS CAVITACION	GRIETAS, FUGAS Y CAVITACION	NORMALMENTE FACIL	GRIETAS, ESPEC. OTROS: SIMPLE
TERMÓGRAFIAS	RELATIVAMENTE RAPIDO	DISTRIBUCION DEL ATAQUE	POBRE	TODOS CALIENTE	LOCALIZADA	FACIL	ESPECIALIZADO DIFÍCIL
AYUDA OPTICA	RAPIDO CUANDO ACCESO FACIL	DISTRIBUCION DEL ATAQUE	POBRE	TODOS	LOCALIZADA	FACIL	RELATIVAMENTE SIMPLE
INSPECCION VISUAL	LENTO, REQUIERE PARI TEMPORAL	DIST. ATAQUE VEL. CORROS.	POBRE	TODOS	GENERAL O LOCALIZADA	FACIL	REL. SIMPLE EXPERIENCIA
PROBETAS TESTIGU	LARGA DURACION DE EXPOSICION	VEL. CORROS. PROMEDIO TIPO	POBRE	TODOS	GENERAL O LOCALIZADA	FACIL	SIMPLE
ULTRASONIDO	RELATIVAMENTE RAPIDO	GROSOR REMANENTE GRIETAS Y PICADURAS	MEDIANAMENTE POBRE	TODOS	GENERAL O LOCALIZADA	FACIL	SIMPLE
PROBETAS HIDROGENO	INSTANTANEO	CORROSION TOTAL	MEDIANAMENTE POBRE	NO EN OXID. NI EN GASES CAL.	GENERAL	FACIL	SIMPLE
HOYOS SENTINELAS	LENTO	GROSOR REMANENTE	POBRE	TODOS, PREFERIBLE EN GASES Y VAPORES	GENERAL	FACIL	RELATIVAMENTE SIMPLE
RADIOGRAFIAS	RELATIVAMENTE LENTO	DISTRIBUCION DE CORROSION	POBRE	TODOS	PICADURAS, Y POSIB. GRIETAS	FACIL	SIMPLE, ESPECIAL. EN RADIACION

corrosión en superficies que sean accesibles y su interpretación es simple pero muy ambigua para ojos poco experimentados. Cabe señalar que es el método de monitoreo más arriesgado y menos exacto. La inspección visual más que un monitoreo, nos delata los problemas cuando ya no tienen solución alguna y los procesos de corrosión localizada son verdaderamente difíciles de ser detectados por este método. Puntos del proceso donde el material utilizado no tiene un mayor riesgo, el método de control visual, aunque no es lo más adecuado, no causa mayores problemas. Sin embargo, en puntos del proceso en donde los materiales utilizados son peligrosos o tóxicos, el método de inspección visual resulta no sólo ser poco efectivo sino también peligroso. Resulta alarmante saber que es el método más empleado por un número mayor de empresas.

4.2.2 Medición del potencial.

Se basa en el cambio de potencial de metales o aleaciones con respecto a un electrodo de referencia. Su medición es instantánea y nos da condiciones de corrosión en un determinado punto, como también una determinación indirecta de la velocidad. Tiene un uso regular en la determinación de corrosión por picaduras, corrosión fatiga y sitúa a nuestra planta en una región de potencial específica, ya sea de activación o pasivación. Este método nos da una fotografía instantánea del estado o de la velocidad de nuestra corrosión y su velocidad de respuesta al cambio de las condiciones es bastante rápida. La medición se puede hacer por medio de probetas en la planta en

general y se necesita un ambiente electrolítico para hacer la medición. La interpretación de los resultados leídos es normalmente fácil pero requiere del conocimiento de los procesos de corrosión y posiblemente necesite de la experiencia de un experto. De igual forma el desarrollo tecnológico requerido es relativamente sencillo.

4.2.3 Resistencia eléctrica.

Es un método instantáneo basado en la medición del metal perdido por el cambio en su resistencia debido a la corrosión. Este principio está basado en la Ley de Ohm. Se usa en metales o aleaciones, ya sea con líquido o con vapor. Tiene una respuesta moderadamente rápida y mide corrosión generalizada principalmente. Su interpretación es sencilla y su nivel tecnológico requerido es muy accesible.

4.2.4 Medición galvánica.

La medición galvánica mide el estado de corrosión por sus efectos galvánicos de una forma instantánea y con alta respuesta al cambio en un medio electrolítico. Su interpretación es fácil pero requiere de conocimientos acerca del proceso de la corrosión. Se instala comúnmente en probetas u ocasionalmente en la planta en general.

4.2.5 Métodos analíticos.

Los métodos analíticos son métodos que nos permiten medir el estado de corrosión de la planta o estado de corrosión de algún sistema o elemento que se este corroyendo. Su medición es

normalmente rápida y su respuesta al cambio es alta. Se mide directamente sobre la planta en general y puede medirse en cualquier tipo de ambientes, ya sean electrolíticos o no electrolíticos. Comúnmente miden corrosión generalizada y aunque son relativamente sencillos de medir necesitan de un conocimiento detallado de las características de la planta. El nivel tecnológico que requieren va desde moderado hasta muy elevado. Normalmente los métodos analíticos son de tres tipos:

a) Se basa en la concentración de iones del metal corroído o de la concentración de inhibidor que se utiliza para equipo y tuberías.

b) Por medio de la medición del pH a fin de evitar corrientes ácidas que provoquen niveles de corrosión severos. Este es de uso muy frecuente.

c) Se basa en una medición de la concentración de oxígeno.

El problema generalmente de estos métodos recae en las vías de análisis, que no siempre son las más adecuadas.

Podemos incluir entre estos métodos a la probeta de hidrógeno, la cual nos da una lectura rápida o instantánea de la corrosión total del sistema. Este método de monitoreo tiene una velocidad de respuesta al cambio bastante pobre y se mide en algún punto de la planta o en una probeta. Se necesita un ambiente electrolítico no oxidante o de gases en altas temperaturas. El tipo de corrosión que mide es generalizada. Es fácil de interpretar y el nivel tecnológico requerido es bastante sencillo.

4.2.6 Emisión acústica.

Mide la propagación de grietas, colapso de burbujas de cavitación y también el nivel de vibración del equipo por medio de la emisión de ondas acústicas las cuales son analizadas según sea su sonido al retorno. Es un método instantáneo que puede ser usado en toda la planta en general y es relativamente sencillo excepto en el caso de propagación de grietas. No es muy usado ya que aparte de ser una técnica relativamente nueva, no se considera estrictamente como una herramienta para el monitoreo.

4.2.7 Ultrasonido.

Este método es muy similar al método de emisiones acústicas con la diferencia de que las ondas emitidas son ultrasónicas, lo cual nos permite medir el espesor de la pared del metal y la presencia de grietas o picaduras. Se utiliza principalmente para medir corrosión localizada en una sección del equipo. Trabaja por medio de cambios en la respuesta de las ondas. Su velocidad de respuesta al cambio es bastante pobre. Trabaja en cualquier tipo de ambiente y el nivel tecnológico requerido para implementar este método es sencillo.

4.2.8 Hoyos centinelas.

No se necesita un nivel tecnológico muy elevado para utilizar este método. Se basa en taladrar pequeños hoyos en la pared de la tubería para eliminar el exceso de espesor que tiene la misma, límite para soportar la presión del diseño. El espesor de

la tubería nos indica el exceso para protección de la corrosión. De esta forma podemos establecer límites de espesor de la tubería en los que podríamos esperar una fuga. Estos límites se les llama límites de trabajo y nos indican el momento en que debemos cambiar la tubería para evitar problemas mas serios. El uso de los hoyos centinelas no es muy frecuente ya que el tiempo de medición es bastante bajo y su velocidad de respuesta al cambio es bastante pobre. Se puede medir en cualquier tipo de ambiente, ya sea gaseoso o vapor y nos mide corrosión generalizada. Debemos tomar en cuenta, de igual forma, que supone niveles de corrosión uniformes a lo largo de toda la pared de la tubería. Es muy fácil de interpretar.

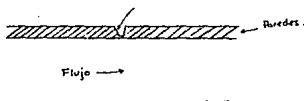


Fig. 4.1 Un hoyo centinela.

4.2.9 Probetas testigo.

El método de probetas testigo consiste en insertar en la tubería un trozo del mismo metal al que se desea proteger totalmente aislado de la tubería, pero sumergido en el sistema, y con un peso inicial conocido. Al cabo de cierto tiempo medido se

saca y se vuelve a pesar, midiendo así, una pérdida de peso por unidad de tiempo. Con esta información se puede estimar una vida útil del equipo. Es poco recomendado porque no es un método de control continuo y en caso de trabajar en condiciones extremas se ha dado el caso de que desaparece completamente el trozo de metal y se pierde todo el seguimiento sin tener estimaciones para el sistema. La velocidad de respuesta al cambio que presenta es bastante baja y solamente mide corrosión generalizada, sin embargo es un método de un fácil nivel de interpretación. Este es uno de los métodos de monitoreo que han tenido una mayor difusión en la actualidad.

4.2.10 Radiografías.

Este método es relativamente lento y muy caro, en el cual se mide principalmente la distribución de la corrosión. Con él se miden niveles de corrosión en puntos previamente establecidos de la planta. También podemos medir, por medio de este método, la corrosión por picaduras y por grietas. El nivel tecnológico requerido es bastante alto, ya que es siempre delicado manejar radiación debido al daño potencial que tiene. Su nivel de interpretación es bastante sencillo.

4.2.11 Termografía.

En este método, lo que se hace es tomar termografías, que son sensibles a los cambios de temperatura en distintas zonas. A su vez estos cambios se producen por irregularidades en la

superficie interna del equipo. Al variar la superficie, varía el coeficiente de transferencia de calor haciendo variar la temperatura de la superficie. Su aplicación es localizada en la planta. Requiere de un nivel tecnológico considerable. Aunque la medición es instantánea, su capacidad de respuesta al cambio es bastante baja.

4.2.12 Corrientes inducidas.

En este método se genera una corriente, la cual se transmite de forma intermitente, produciéndose un campo magnético con el que se monitorea la superficie del metal. Este método mide básicamente irregularidades, como grietas y picaduras, y últimamente ha sido muy usado.

4.2.13 Con instrumentos de ayuda óptica.

(Circuito cerrado de televisión, ó tubos luminosos).

Esta es una variante de la inspección visual en donde nos ayudamos de instrumentos especiales para determinar el nivel de corrosión localizada en el sistema. Es un método de monitoreo con velocidad de respuesta bastante baja aunque su medición es relativamente rápida cuando el acceso es sencillo. El tipo de información que obtenemos del monitoreo es la distribución del ataque por corrosión en algún punto de la planta. Su interpretación es bastante fácil y el nivel tecnológico requerido para implementarlo es bastante sencillo.

4.2.14 Método de Resistencia de Polarización.

Este método es muy interesante por lo que consideramos que debemos describirlo con más detenimiento.

El potencial de corrosión como tal no nos da información acerca de la velocidad de corrosión. Para solucionar este problema, Stern y sus colaboradores introdujeron el término llamado polarización lineal, a fin de describir la relación lineal de la curva de sobrepotencial contra corriente, en la región cercana al potencial de corrosión ($E_{corr.}$). La pendiente de dicha curva está definida por la relación: $\Delta E/\Delta i$ a la que se llama resistencia de polarización (R_p), cuyas unidades están dadas en ohms.

Fig. 4.2 Curva Sobrepotencial vs. Corriente

Stern y Geary, en base a un análisis detallado de las curvas de polarización de las reacciones anódicas y catódicas involucradas en la corrosión, llegaron a la siguiente expresión.

Donde R_p es la resistencia polarización determinada a potenciales cercanos a E_{corr} , b_a y b_c son las pendientes de Tafel anódicas y catódicas respectivamente. Hay que notar que el signo negativo de b_c no se considera como tal.

Hablando un poco más claro, lo que en la expresión de Stern y Geary se postula, es que la velocidad de corrosión, dada como i_{corr} , es inversamente proporcional a la resistencia de polarización; para los valores de potencial cercanos al potencial de corrosión. Esto es aproximadamente 10 mV.

A continuación presentaremos el desarrollo necesario para llegar a dicha expresión de velocidad de corrosión.

Debemos partir de los siguientes supuestos:

1. La corriente de corrosión, i_{corr} , se localiza en un valor no comprendido en la region de Tafel. Tambien se supone que el área del metal es un cm^2 , así que $i_{corr} = I_{corr}$.

2. El potencial de corrosión está apartado de los potenciales de equilibrio reversibles de las regiones de las reacciones anódica y catódica.

3. La caída óhmica en la medición del potencial polarizado es despreciable.

Segun Oldham y Mansfeld:

$$\left(\frac{di}{dE}\right)_{i_{corr}} = i_{corr} \left[\frac{1}{b_a} + \frac{1}{b_c} \right]$$

donde b_a y b_c son las pendientes de Tafel anódica y catódica, constituyendo la reacción total de corrosión.

A cualquier potencial E , la corriente neta está dada por:

$$i = \bar{i}_1 - (|\bar{i}_1| + |\bar{i}_2| - \bar{i}_2)$$

donde \bar{i}_1 es la corriente anódica para la disolución del metal e \bar{i}_1 es la corriente opuesta catódica; \bar{i}_2 es la corriente catódica para la reducción del cátodo reactivo y por otro lado, \bar{i}_1 será la corriente anódica opuesta correspondiente.

$$\bar{i}_1 = i_{0,1} \exp \left\{ \frac{E - E_{r,1}}{b_a} \right\}$$

La velocidad de la reacción anódica a un potencial E esta dada por:

$$|\bar{i}_2| - i_2 = i_{0,1} \exp \left\{ \frac{E_{r,1} - E}{b_c} \right\}$$

donde $E_{r,1}$ es el potencial reversible para la reacción anódica de disolución, b_a es la pendiente de Tafel e $i_{0,1}$ es la densidad de corriente de intercambio. Similarmente para la reacción catódica:

$$i = i_{0,1} \exp \left\{ \frac{E - E_{r,1}}{b_a} \right\}$$

Expresiones similares se pueden escribir para las velocidades parciales opuestas, \bar{i}_1 e \bar{i}_2 , pero bajo las condiciones supuestas aquí son despreciables. Así pues:

$$i = i_{o,1} \exp \left\{ \frac{E - E_{r,1}}{b_a} \right\} - i_{o,2} \exp \left\{ \frac{E_{r,2} - E}{b_c} \right\}$$

Al potencial de corrosión E_{corr} , la corriente neta, i , se vuelve cero, ya que $\bar{i}_1 = \bar{i}_2$. Como los dos términos del lado derecho de la ecuación pasada son iguales el uno al otro, e iguales a la densidad de corrosión (i_{corr}), se puede reemplazar E en la ecuación anterior por E_{corr} , obteniéndose:

$$i_{corr} = i_{o,1} \exp \left\{ \frac{E_{corr} - E_{r,1}}{b_a} \right\} = i_{o,2} \exp \left\{ \frac{E_{r,2} - E_{corr}}{b_c} \right\}$$

Derivando con respecto a E

$$\frac{di}{dE} = \frac{i_{o,1}}{b_a} \exp \left\{ \frac{E - E_{r,1}}{b_a} \right\} + \frac{i_{o,2}}{b_c} \exp \left\{ \frac{E_{r,2} - E}{b_c} \right\}$$

donde $E = E_{corr}$ se vuelve

$$\left(\frac{di}{dE} \right)_{E_{corr}} = \frac{i_{o,1}}{b_a} \exp \left\{ \frac{E_{corr} - E_{r,1}}{b_a} \right\} + \frac{i_{o,2}}{b_c} \exp \left\{ \frac{E_{r,2} - E_{corr}}{b_c} \right\}$$

Combinando la anterior ecuación con la precedente nos dá la ecuación de Stern Geary por simple álgebra. Aun así, Oldham y Mansfeld señalaron que la derivada de la ecuación precedente se obtendría la ecuación:

$$\frac{d^2i}{dE^2} = \frac{i_{0,1}}{b_a} \exp \left\{ \frac{E - E_{r,1}}{b_a} \right\} - \frac{i_{0,2}}{b_c} \exp \left\{ \frac{E_{r,2} - E}{b_c} \right\}$$

ecuación que demuestra que sólo hay un punto (un punto de inflexión correspondiente a una pendiente mínima), en la cual la curva i - dE es una línea recta, por lo que:

$$\left(\frac{d^2i}{dE^2} \right)_{E_{corr}} = \frac{i_{0,1}}{b_a^2} \exp \left\{ \frac{E_{corr} - E_{r,1}}{b_a} \right\} - \frac{i_{0,2}}{b_c^2} \exp \left\{ \frac{E_{r,2} - E_{corr}}{b_c} \right\}$$

y sustituyendo

$$\left(\frac{d^2i}{dE^2} \right)_{E_{corr}} = i_{cor} \left[\frac{1}{b_a^2} - \frac{1}{b_c^2} \right]$$

Si graficamos E vs i , será lineal a E_{corr}

$$\left(\frac{d^2i}{dE^2} \right)_{E_{corr}}$$

la cual debe de ser cero si $b_a = b_c$.

Después de todo este planteamiento teórico del método de resistencia de polarización, debemos hablar de cuales son sus ventajas en la aplicación.

El método tiene un número considerable de ventajas en su aplicación, como un método rápido de monitoreo de corrosión instantáneo. Entre otras cosas tiene la ventaja que pequeños cambios en el potencial requerido para la determinación, no causan perturbaciones significativas al sistema. El método puede medir velocidades de corrosión muy altas y muy pequeñas con exactitud y puede ser usado tanto en el laboratorio como importante herramienta en la investigación, como en el trabajo de campo en una planta.

El método puede ser valioso en la determinación del efecto de los cambios en el ambiente (composición, temperatura, velocidad), en la composición de aleaciones y en la velocidad para evaluar inhibidores. Es confiable tanto para corrosión generalizada como para localizada y por picaduras.

Se ha utilizado con puentes de Jones para compensar errores de caída óhmica, obteniendo valores adecuados de velocidad de corrosión en aguas de alta temperatura y pureza en reactores nucleares. La gran ventaja de éste método es tanto la disponibilidad comercial del mismo, como la gran sencillez de su lectura y su rapidez de respuesta al cambio de condiciones.

La forma de implementar este método es por medio de probetas, que sólo pueden ser utilizadas en electrolitos que además deben cumplir ciertos requerimientos de conductividad.

Las probetas tienen la ventaja de dar mediciones instantáneas y se prestan para conectarlas a señales de alarma y control. Los

valores numéricos para corrosión por picadura no pueden ser cuantificados por razones obvias, pero sí relacionados a un coeficiente por picadura, que es por lo general evaluada por comparación con la velocidad de corrosión generalizada, la cual se determina con el promedio de las dos lecturas obtenidas con cada electrodo. La corrosión generalizada, el coeficiente por picadura o una combinación de los dos parametros, se pueden utilizar para alarma y control.

Las probetas se encuentran en el mercado en forma de dos y de tres electrodos. Las de tres electrodos tienen una mayor capacidad de resolución en soluciones de mayor resistividad. Aún así, el más comunmente usado es el de dos electrodos.

Se pueden encontrar probetas con diseños atornillables o ajustables de diversas formas. Las presentaciones de los medidores van desde los portátiles, los equipos de control y centrales estacionarias grabando muchos canales. Las unidades disponibles pueden combinar medidas de corrosión con medidas de pH y sólidos totales disueltos. Estos instrumentos pueden controlar automáticamente la adición del inhibidor de la corrosión, nivel de acido o purga. En lo que respecta a sistemas de tratamiento de aguas, otras aplicaciones industriales están creciendo. Tal es el caso de las grandes plantas desalinizadoras de agua en multietapas, detección de fugas de agua en reacciones orgánicas anhídras, control de inhibición en sistemas de monoetanolamina, emulsiones de extracción de petróleo y en refinerías.

Fig. 4.3 Probeta para medición electroquímica, de tres electrodos atornillables.

El método de resistencia de polarización es una opción interesante para el monitoreo y control de la corrosión, debido a las amplias ventajas que ofrece, y a su posible automatización por medio de una computadora. Además los costos del método son accesibles en donde los costos por pérdidas por corrosión son considerables.

CAPITULO 5

DESARROLLO EXPERIMENTAL

Diseño y construcción de un circuito cerrado para ensayos de corrosión a nivel industrial.

5.1 OBJETIVO DEL CIRCUITO

El sistema tiene como objetivo principal, el de correr pruebas de medición de la velocidad de corrosión por la técnica de Resistencia de Polarización Lineal, usando materiales y condiciones industriales de operación durante las mismas.

5.2 ESPECIFICACIONES DEL CIRCUITO

Actualmente se tiene información sobre pruebas de Resistencia de Polarización realizadas a nivel laboratorio, sin embargo existe un fuerte interés por realizar ensayos en condiciones más parecidas a lo que el problema de corrosión a nivel industrial representa. Para llevar a cabo mediciones de éste tipo, se necesita desarrollar un sistema en el cual se simulen ciertas condiciones.

Asímismo, es necesario que para que en este circuito se puedan hacer mediciones lo más fidedignas posible, se cumpla con ciertos requisitos que van normados de acuerdo a cómo se deben conectar los aparatos de medición, bajo qué condiciones son menos erróneas las mediciones y cómo se aplica el método de Resistencia de Polarización Lineal.

Los métodos en los que puede ser usada la Resistencia de Polarización Lineal, se dividen a grosso-modo en dos grupos:

a) Métodos estacionarios, en los que se mide la respuesta del sistema a una determinada perturbación en condiciones estacionarias.

b) Métodos No estacionarios, en los cuales se obtiene la respuesta del sistema bajo condiciones de perturbación del mismo, dinámicas.

Definitivamente los métodos que tienen mayor fundamentación teórica son los estacionarios, sin embargo son los que se usan sólo a nivel de laboratorio. Por otro lado, los que tienen mayor aplicación a nivel industrial, son los No estacionarios.

Por ensayos efectuados se conoce que, en el caso de una tubería de acero al carbón, con agua que no contenga sustancias que le originen una tendencia corrosiva fuerte o aún agua de mar, el estado estacionario en la medición del potencial de corrosión se alcanza muy rápidamente. Hay una gran cantidad de sistemas en los que el potencial de corrosión tarda mucho tiempo en estabilizarse, y en otros tantos jamás se estabiliza, por lo que es recomendable definir muy bien la técnica a usar antes de empezar con las mediciones.

Dado que este tipo de mediciones requieren en la mayoría de los casos intervalos de tiempo considerables, se requiere de un flujo constante de la solución, el cual puede ser proporcionado por una motobomba para uso exclusivo de este

circuito, debiéndose contar con instalaciones robustas que no den problemas de operación.

Este circuito, a pesar de estar diseñado para pruebas no estacionarias, es necesario que sea probado en su funcionamiento tanto hidráulico como electroquímico; al respecto se efectuaron pruebas hidráulicas del sistema, y pruebas de determinación del potencial de corrosión. Más adelante se mostrará un ejemplo de medición para una aplicación estacionaria.

Al realizar mediciones con barridos muy precisos de potencial, es imperativo el que se elimine el mayor número de interferencias en el proceso de medición, como ruidos electrónicos, tierras innecesarias en la tuberías y alta concentración de iones hierro en la solución. Es sabido que en pruebas realizadas en otros países, los periodos de tiempo en los que se han corrido pruebas similares duran varios meses, y mientras más tiempo se tiene el sistema trabajando, es más fácil corroborar los resultados. Cabe mencionar que es de suma importancia el que se registren durante las mediciones, las variaciones que las diferentes condiciones puedan presentar; de otra manera sería imposible explicar los resultados que se van obteniendo en el graficador.

Como ayuda para eliminar las interferencias mencionadas con anterioridad, un sistema fabricado de PVC sería lo ideal, dejando sólo de metal las probetas a las que se les medirá la velocidad de corrosión. Es importante no caer en respuestas de corriente menores a 1 microamperio, ya que el límite de sensibilidad de la mayoría de los potencióstatos es de algunos microamperios y se

confundirían los resultados obtenidos de nuestras mediciones, con el ruido eléctrico del aparato.

Arbitrariamente se escogió que la tubería por la que el fluido se transportase, tuviese un diámetro de 2 pulgadas y una cédula número 40. Este tipo de tubo es ampliamente usado en la industria y por lo tanto pueden ser más representativos los resultados. Por otro lado, un diámetro menor complicaría considerablemente la instalación del electrodo auxiliar, dentro de la misma.

Una condición que es importante mencionar, es la velocidad del fluido, la cual es recomendable que fluctúe entre 1 y 2 metros por segundo. Una tubería de estas características puede llegar a manejar 5.77 metros por segundo, sin embargo para efectos de monitoreo, un flujo mayor al recomendado nos provocaría errores en las mediciones por variación en la continuidad del electrolito.

Realmente nuestra única base de cálculo para la bomba es que maneje el flujo deseado en la tubería de 2 pulgadas, ya que las caídas de presión debidas a alturas y longitud de tubería son muy reducidas. Estamos hablando de que para montar el circuito basta con elevar 1.5 metros una sección corta para una probeta vertical y tener una longitud total de 6 metros.

Es necesario hacer algunos cálculos sencillos para definir nuestras necesidades de bomba:

DIAMETRO INTERNO TUBERIA 2" = 4.8 CMS
AREA INTERNA DE TUBERIA 2 "PVC = 18.09 CMS²

VELOCIDAD MINIMA REQUERIDA = 1 METRO / SEGUNDO

VELOCIDAD MAXIMA = 2 METROS / SEGUNDO

Relacionando al area multiplicada por la velocidad, obtenemos el gasto requerido para nuestro ámbito de trabajo, de tal manera que:

GASTO MINIMO REQUERIDO = 28 GALONES POR MINUTO

GASTO MAXIMO REQUERIDO = 57 GALONES POR MINUTO

Dicha bomba cuenta con las siguientes características:

- 220 volts, trifásica.
- impulsor de 6 5/8 "
- succión de 1 1/2 " y descarga de 1 1/4 "
- motor de 1 Caballo de Potencia
- 1750 Revoluciones por minuto
- marca Picsa Aurora
- 12 metros de carga
- 190 litros por minuto

A continuación se muestra la curva de la bomba que se ha escogido (figura 5.1).

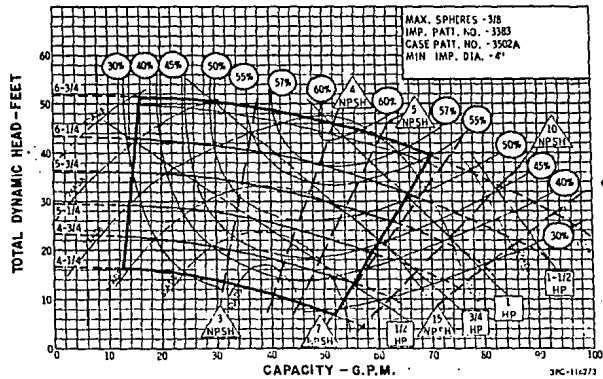
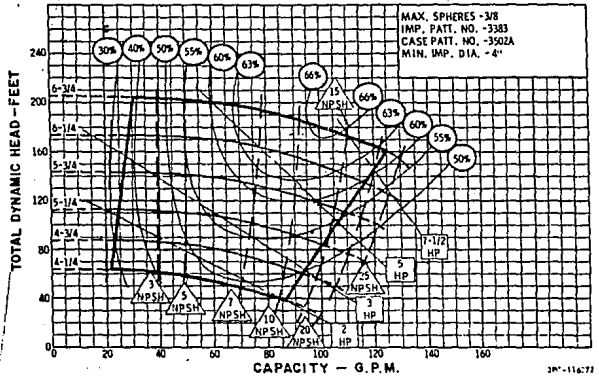
Fig. 41

1-1/4 x 1-1/2 x 7 SERIES 340 OR 360

SECTION 340 PAGE 401

ENCLOSED IMPELLER

DATED FEBRUARY 1969



AURORA PUMP
 A UNIT OF GENERAL SIGNAL CORPORATION
 AURORA - ILLINOIS

CURV 431

Esta bomba se ha escogido con motor trifásico, ya que presenta varias ventajas sobre el monofásico:

a) Por costos de operación. Como el sistema está diseñado para realizar ensayos continuos y en largos periodos de tiempo, es importante tomar en cuenta el consumo de energía que tendrá la bomba. Se compararon motores similares en capacidad, sin embargo, se encontró que el motor trifásico consumiría, a su régimen de carga normal, 9.9 amperios, mientras que uno monofásico consumiría 13 amperios de corriente bajo las mismas condiciones de trabajo.

b) El consumo de energía en el momento del arranque del motor, deberá ser el mínimo posible, ya que las variaciones considerables de voltaje, pueden afectar al potencióstato u otros aparatos electrónicos que se encuentren conectados a la misma red. La corriente de arranque para el motor trifásico es de 23.1 amperios, mientras que la del motor monofásico es de 91 amperios. La descarga de 91 amperios ocasionará que la línea de alimentación al laboratorio se sobrecargase en el momento de arranque, además de que provocaría una disminución sustancial en el voltaje del lugar.

c) No varían los costos de material para instalación, ya que el motor trifásico utiliza 3 cables calibre 14, mientras que el monofásico necesitaría 2 cables calibre 12.

Esta bomba Picsa Aurora, requiere que se le dé mantenimiento a sus baleros, cuando cumpla aproximadamente 2 años de trabajo continuo.

Como veremos más adelante, el sistema está diseñado con una sección vertical que tiene una altura aproximada de 1.5 metros, sin embargo también baja la tubería esa distancia, formándose un sifón y manteniendo así nuestra carga por columna de agua en tan sólo unos cuantos centímetros. La caída de presión es despreciable, así que la bomba puede durar bastante tiempo trabajando sin problemas de mantenimiento en los baleros.

El circuito en sí se describirá más adelante; por ahora hablaremos de las probetas electroquímicas y de la probeta gravimétrica.

Las probetas electroquímicas que se utilizarán son de tres electrodos, y tienen una complicación, la cual radica en hacer una conexión eléctrica dentro de un sistema hidráulico y que ésta salga a la superficie sin derramar solución ni tener contacto directo con la misma.

Para lograr estas conexiones se han diseñado unos tapones que se maquinaron especialmente a partir de una barra de aluminio sólido, (fig 5.2) con los cuales se sostiene el electrodo de referencia dentro de la tubería, y se atornillan a la pared en un par de coples de PVC que se encuentran en los extremos de cada probeta.

El electrodo auxiliar (grafito) va colocado en el interior del tubo de acero (electrodo de trabajo), y se sujeta en sus extremos con una unión de hule, a un tubo doblado a 90 grados, de plástico

el cual sale a la superficie, y es sellado con los tapones de aluminio.

Los tapones están fabricados en dos partes , con un sello intermedio (fig.5.3 K) y con estructura cónica; así que al roscar una sección contra la otra (fig. 5.3 J), el sello se comprimirá ajustándose al tubo que trae la conexión eléctrica (fig.5.3 g), impidiendo el paso de agua a la superficie del sistema (ver figuras 5.3 y 5.4).

Del mismo modo se sujeta el grafito en su extremo contrario. A diferencia de la primera unión, ésta otra lleva un cable eléctrico de cobre en su interior (fig. 5.3 H), que hace contacto abrazando al grafito, se sujeta con la conexión de hule (fig.5.3 F), y sale al exterior por la parte interna del tubo de plástico, o vidrio, doblado a 90 grados (fig.5.3 G). Es así como éste tapón funciona como sostén para el grafito, y como protección del cable eléctrico con el agua. Este tubo sella con el "O ring" situado entre los tapones de aluminio.

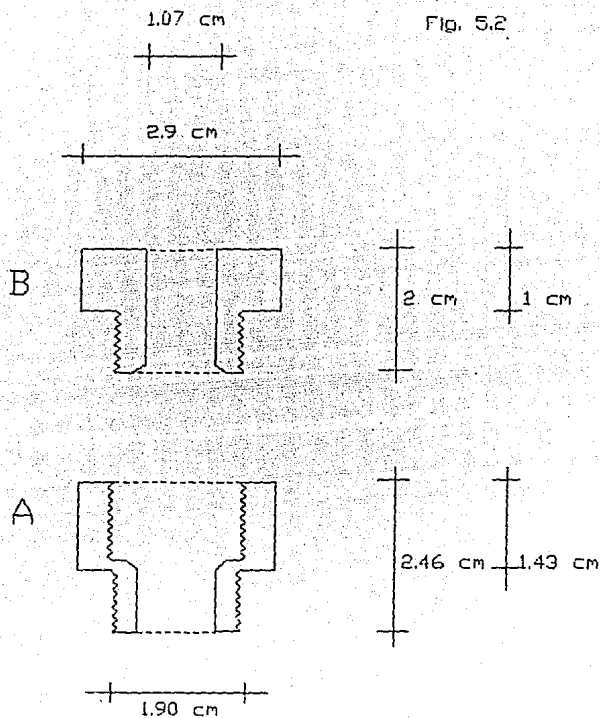
El tercer tapón roscado al cople de PVC es una conexión hidráulica para el electrodo de referencia, el cual no es más que un pequeño trozo de tubo de vidrio que se sella con tapones de aluminio similares, y permite que el fluido que circula por el sistema, salga a la superficie. Esta corriente se debe dirigir al recipiente que contenga el electrodo de referencia, y la recirculación del líquido se regrese a uno de los tanques de almacenamiento de agua.

El contacto eléctrico entre el potencióstato y el electrodo de trabajo (tubería de acero) se hace con una abrazadera, en la cual se eliminará la probabilidad de formar un par galvánico entre el acero de la abrazadera y el cobre del cable, siempre y cuando no se moje esa sección. El diagrama de conexiones eléctricas se muestra en la figura 5.5 .

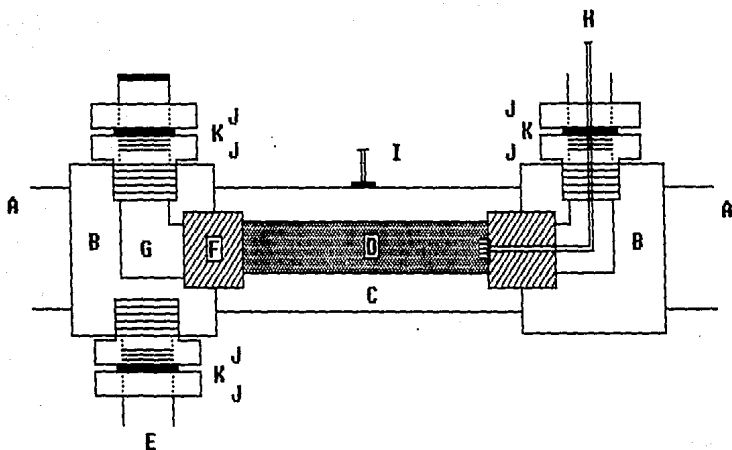
Para conocer nuestras condiciones de trabajo, es importante colocar un termómetro, un rotámetro y un manómetro; de ésta manera podemos registrar temperatura, flujo y presión de operación respectivamente.

Con anterioridad se mencionó que este tipo de método es más industrial que de laboratorio; así que a manera de comparación, se ha colocado un testigo por pérdida de peso que nos permite corroborar nuestros resultados gravimétricamente. Esta probeta debe de estar colocada de tal forma que su extracción y su inserción no provoquen que el flujo a través de las probetas electroquímicas se interrumpa. Para ésto se ha diseñado un arreglo en una de las esquinas del circuito, capaz de aislar la probeta del flujo del circuito y poder hacer mediciones cuando se requiera. La figura 5.6 muestra el arreglo que se diseñó en el circuito, para insertar la probeta gravimétrica. Por otro lado, la figura 5.7 muestra la probeta gravimétrica en sí.

Fig. 5.2

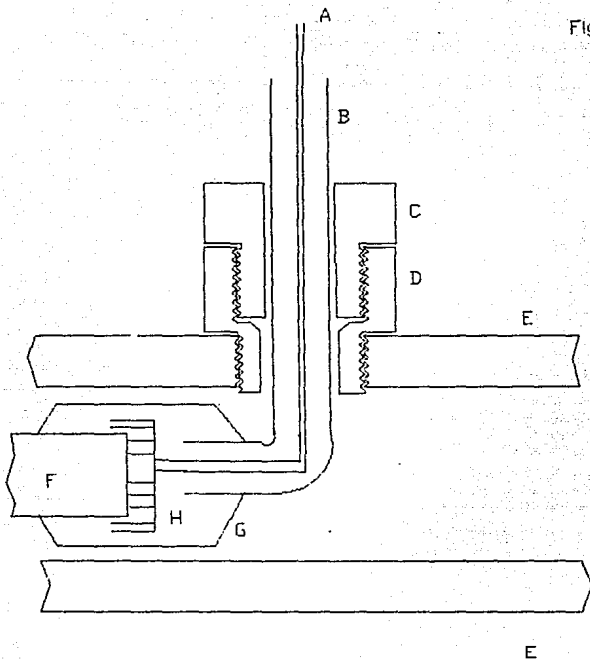


A. TAPON INFERIOR
B. TAPON SUPERIOR



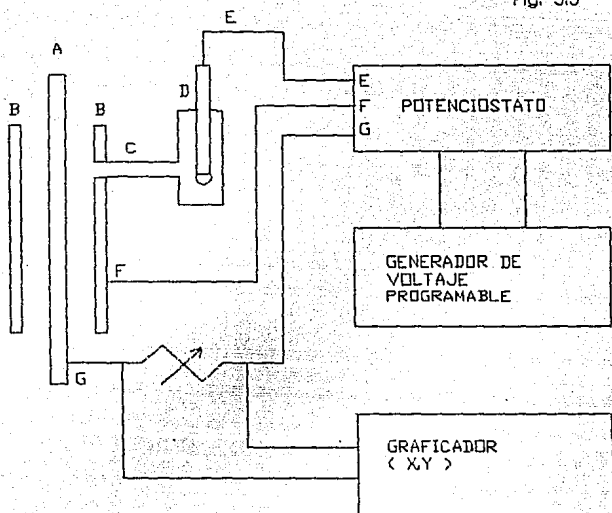
- A. TUBERIA PVC 2"
- B. COPLE PVC 2"
- C. TUBO ACERO AL CARBON 2" (Electrodo trabajo)
- D. GRAFITO (Electrodo auxiliar)
- E. SALIDA HIDRAULICA (Electrodo referencia)
- F. JUNTA HULE SOSTEN PARA GRAFITO
- G. SUJECION GRAFITO A COPLE
- H. CABLE ELECTRICO A POTENCIOSTATO (Electrodo auxiliar)
- I. CABLE ELECTRICO A POTENCIOSTATO (Electrodo trabajo)
- J. TAPONES MAQUINADOS EN ALUMINIO
- K. "O" RING PARA EMPAQUE

Fig.5.4



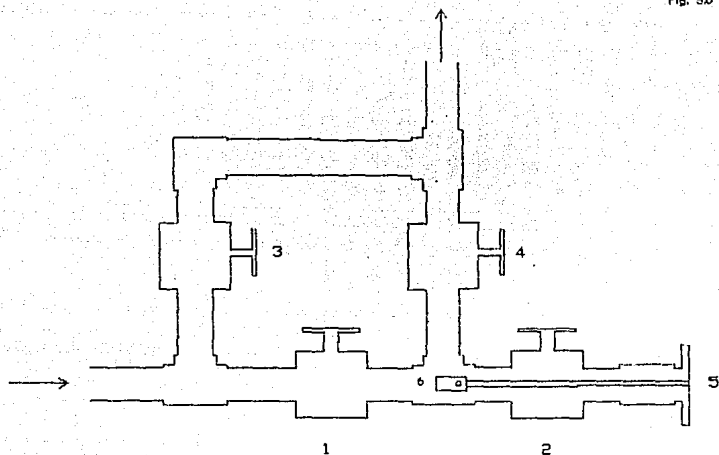
- A. CABLE ELECTRICO
- B. TUBO 1 CM DIAM. EXTERNO
- C. TAPON ALUMINIO SUPERIOR
- D. TAPON ALUMINIO INFERIOR
- E. TUBO DE ACERO 2" DIAM. (ELEC. TRABAJO)
- F. GRAFITO
- G. CONEXION DE HULE LATEX (SELLO)
- H. CONEXION GRAFITO A CABLE

Fig. 5.5



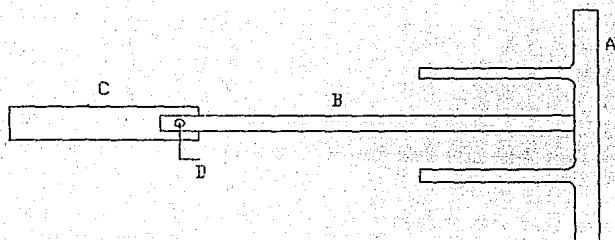
- A. ELECTRODO AUXILIAR (GRAFITO)
- B. ELECTRODO DE TRABAJO
- C. CONEXION HIDRAULICA
- D. ELECTRODO DE REFERENCIA
- E. CONEXION ELECTRODO REFERENCIA
- F. CONEXION ELECTRODO TRABAJO
- G. CONEXION ELECTRODO AUXILIAR

Fig. 56



1. VALVULA DE PASO No. 1
2. VALVULA DE PASO No. 2
3. VALVULA DE PASO No. 3
4. VALVULA DE PASO No. 4
5. TAPON MACHO CON PROBETA GRAVIMETRICA
6. TESTIGO GRAVIMETRICO

Fig. 5.7



- A. TAPON MACHO 2" DIAM. PVC
- B. VARILLA DE PVC ROSCADA A TAPON MACHO Y CON PERFORACION ROSCADA PARA PERNO.
- C. TESTIGO GRAVIMETRICO DE METAL HORADADO.
- D. PERNO DE PVC PARA SUJETAR TESTIGO.

El modo de operar esta probeta gravimétrica, basándose en la figura 5.6 es el siguiente:

Estando en operación el sistema y el testigo por pérdida de peso introducido, para extraerlo es necesario abrir la válvula No. 3 y cerrar las válvulas Nos. 1 y 4, de ésta manera el flujo sólo es desviado y no es interrumpido. Posteriormente, se extrae el tapón macho marcado con el No.5, y se cierra la válvula No. 2. Regresando las válvulas 1, 3, y 4 a su posición original, el sistema operará normalmente, sin probeta gravimétrica.

Los productos de la corrosión que se forman dentro de las tuberías, se pueden sedimentar en las partes horizontales de las mismas, así que podría variar la velocidad de corrosión; la evaluación de ésta diferencia se puede lograr colocando dos probetas, una vertical y una horizontal que estén a la misma distancia de la conexión que las orienta.

Al poner en marcha el sistema se requerirá regular el flujo que deseamos; así que es recomendable poner un retorno del flujo al tanque de succión, a través de una derivación y unas válvulas de paso. Asimismo es muy benéfico que la bomba esté ahogada para evitar su cavitación, ya que si entra aire en suspensión al sistema, nos aumentaría enormemente la velocidad de corrosión.

El material de las válvulas también de PVC, y deben ir colocadas en los puntos que faciliten la operación y mantenimiento del sistema.

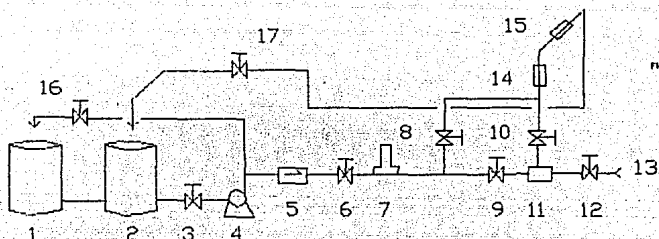
Una vez que se han tomado en cuenta éstos detalles, se procederá a diseñar un tipo de circuito que cumpla con los requisitos antes mencionados.

Para conectar la bomba a la tubería se necesitan colocar tuercas unión, para poder separarla del circuito sin la necesidad de desarmarlo por completo. También es necesario que se instale sólidamente al piso y se nivele para que los baleros no sufran en exceso. Se necesitan válvulas antes y después de la bomba, así como en la derivación del flujo, y a la caída del retorno del fluido del sistema. El rotámetro deberá ir colocado en la sección que tenga el mismo diámetro que las probetas electroquímicas, y deberá instalarse a una distancia mínima de 10 diámetros de tubería, antes y después de algún cambio brusco en el flujo, como lo podría ser una conexión o una válvula, de otro modo tendríamos turbulencias que nos harían variar las mediciones de flujo (ver figura 5.8).

Es importante mencionar que cada vez que se requiera medir la velocidad de corrosión de otros materiales en este sistema, únicamente se deberá conseguir tubería de 2" en ese material e intercambiar los niples por los actuales de acero al carbón.

En nuestro diseño particular del circuito, se utilizó el material y los recursos que se muestran en la tabla No.5.9 y los precios que aparecen, corresponden a los vigentes para el mes de Febrero de 1989.

Así mismo se muestran los planos del circuito, su instalación, dimensiones y detalles a continuación.



1. TANQUE DE ALMACENAMIENTO
 2. TANQUE DE ALMACENAMIENTO
 3. VALVULA SUCCION
 4. MOTOBOMBA
 5. VALVULA CHECK
 6. VALVULA CONTROL FLUJO
 7. ROTAMETRO
 8. VALVULA PASO BYPASS
 9. VALVULA PASO BYPASS
 10. VALVULA PASO BYPASS
 11. PROBETA GRAVIMETRICA
 12. VALVULA ADICION INHIBIDORES
 13. CONEXION ADICION INHIBIDORES
 14. PROBETA ELECTROQUIMICA HORIZONTAL
 15. PROBETA ELECTROQUIMICA VERTICAL
 16. VALVULA FLUJO DE RETORNO
 17. VALVULA REGULACION DE PRESION

Tabla 5.9

MATERIALES Y RECURSOS UTILIZADOS EN EL CIRCUITO.

DESCRIPCION	COSTO		
	CANTIDAD	UNITARIO	SUBTOTAL
Tubería de 1 1/4 " PVC (Mts.)	2.70	\$13,718	\$37,039
Tubería de 1 1/2 " PVC (Mts.)	1.00	\$16,052	\$16,052
Tubería de 2 " PVC (Mts.)	6.00	\$16,139	\$96,834
Tubería acero al carbón 2" Céd 40	0.70	\$11,921	\$8,345
Niples corridos de 1 1/4 " PVC	1.00	\$4,736	\$4,736
Niples corridos de 1 1/2 " PVC	6.00	\$5,225	\$31,350
Niples corridos de 2" PVC	9.00	\$6,200	\$55,800
Niple 15 cms 3/4 " PVC	1.00	\$4,600	\$4,600
Codos 90' 1 1/4 " PVC	3.00	\$10,441	\$31,323
Codos 90' 1 1/2 " PVC	4.00	\$14,347	\$57,388
Codos 90' 2" PVC	7.00	\$22,883	\$160,181
Tuerca unión 1 1/4 " PVC	1.00	\$28,900	\$28,900
Tuerca unión 1 1/2 " PVC	3.00	\$36,345	\$109,035
Tuerca unión 2 " PVC	2.00	\$51,925	\$103,850
Válvula globo 1 1/4 " PVC	2.00	\$55,514	\$111,028
Válvula globo 2 " PVC	4.00	\$89,034	\$356,136
Válvula compuerta 1 1/2 " PVC	2.00	\$22,500	\$45,000
Válvula Check 1 1/2 " PVC	1.00	\$204,620	\$204,620
Coples 2 " PVC	4.00	\$4,874	\$19,496
Reducción bushing 1 1/4" a 1 1/2 "	2.00	\$6,460	\$12,920
Reducción bushing 1 1/4" a 2"	1.00	\$8,321	\$8,321
Reducción bushing 1 1/2" a 3/4"	1.00	\$8,265	\$8,265
tee 2 " PVC	2.00	\$21,550	\$43,100
tee 1 1/4 " PVC	1.00	\$14,354	\$14,354
Tapón macho 2 " PVC	1.00	\$4,615	\$4,615
Tanque lámina 38 cms * 60 cms	2.00	\$153,500	\$307,000
Mesa de trabajo de 2.20 * 1.20 Mts.	1.00	\$135,500	\$135,500
Soportes para tubería a mesa	7.00	\$950	\$6,650
Rotámetro para tubería de 2 "	1.00	\$182,248	\$182,248
Manómetro 0 a / Kgs/cm2	1.00	\$32,500	\$32,500
Maquinado de cuerdas PVC	46.00	\$3,100	\$142,600
Maquinado de cuerdas acero	4.00	\$4,200	\$16,800
Pintura epoxica anticorrosiva (Lts)	7.00	\$23,217	\$162,519
Rollos de cinta teflon	9.00	\$4,500	\$40,500
Latas de sellador	1.00	\$14,000	\$14,000
Cemento para PVC (Lts.)	0.25	\$57,706	\$14,427
Montaje y nivelado de bomba (Hrs.)	7.00	\$5,625	\$39,375
Montaje y armado del circuito (Hrs.):	37.00	\$5,625	\$208,125
SUMA			\$2,875,531
BOMBA PICSA AURORA 1 1/4 * 1 1/2 * 7			\$1,385,459
SUBTOTAL			\$4,260,990
15 % IVA			\$639,148
T U T A L			\$4,900,138

5.3 UN EJEMPLO DE CONTROL DE LA CORROSION USANDO COMO METODO DE MONITOREO, LA RESISTENCIA DE POLARIZACION

El control de la corrosión juega un papel muy importante dentro de la automatización de los procesos. Se conoce de sistemas que reciben señales que provienen de aparatos que miden la concentración general de los sistemas, para arrancar bombas dosificadoras de inhibidores de corrosión.

La figura 5.10 muestra un sistema de enfriamiento de agua. Como es sabido, el agua dentro de los sistemas de enfriamiento se concentra considerablemente, debido a la gran evaporación que se lleva a cabo en las torres de enfriamiento. Es así como las sales disueltas alcanzan proporciones peligrosas para las máquinas.

El agua que contienen esos sistemas, lleva gran cantidad de sales disueltas como las de calcio y el magnesio. Estas sales se encuentran por lo general como carbonatos y bicarbonatos, siendo los segundos, los más comunes. Los sistemas de enfriamiento de este tipo requieren de una gran cantidad de agua para operar y arrojan a la atmósfera grandes cantidades de energía, por lo que el aumento de las concentraciones del agua del sistema adquiere un carácter imperativo. Para favorecer este aumento en las concentraciones, es necesario adicionar un ácido fuerte, ya sea sulfúrico, nítrico, o clorhídrico logrando así la modificación molecular del constituyente de las sales de calcio y magnesio en el sistema. Los carbonatos y bicarbonatos de calcio y magnesio, se transforman en sulfatos, cloruros o nitratos de esas mismas

sales, y formándose dióxido de carbono y agua. La gran circulación de aire a través de las charolas de la torre hace que la concentración de oxígeno disuelto aumente considerablemente.

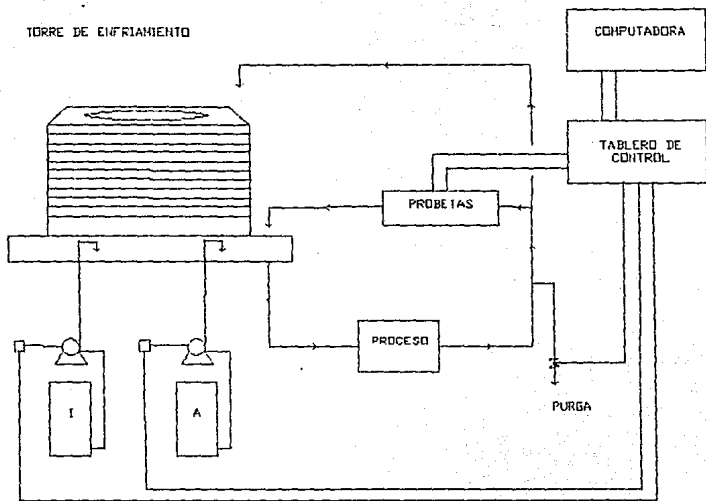
Una vez que se han modificado estas sales, es posible aumentar su concentración en la solución, ya que su solubilidad es mucho mayor que la de los compuestos anteriores. De esta manera, es como se logra ahorrar considerablemente energía y agua en el sistema. Una vez que logramos aumentar la concentración de nuestro sistema, nos encontramos con que para hacerlo, disminuimos la tendencia incrustante del agua, y estando estas características inversamente relacionadas, aumenta la tendencia corrosiva del agua.

Habiendo agregado ácido, se debe agregar un inhibidor de la corrosión a la torre, el cual proteja los componentes de las máquinas en operación.

Para seleccionar los inhibidores de corrosión adecuados para estos sistemas es importante tomar en cuenta que estos deberán ser compuestos que formen una capa monomolecular en la pared de los tubos, siendo dichos compuestos de carácter metalofílico.

Los compuestos del Cromo, Zinc, Molibdeno y los orgánicos a partir de fosfonatos, son muy eficaces como inhibidores de corrosión. Por lo general se toma mucho en cuenta el grado de toxicidad de cada uno de estos compuestos antes de aplicarlos, ya que se arrojan enormes cantidades a los drenajes, a través de las purgas continuas de las torres de enfriamiento.

Fig. 5.10



I. INHIBIDOR DE CORROSION
A. ACIDO

En la figura 5.10 se muestra como las probetas se colocan en la corriente del proceso (agua de enfriamiento en este caso), y al aplicárseles un voltaje, envían una señal al potencióstato, y en el tablero de control se reciben lecturas de potencial vs. corriente en diferentes intervalos de tiempo.

Al aplicar el método de medición ya mencionado, interpretamos la resistencia de polarización como la resistencia que ofrece el metal a disolverse en términos eléctricos, así que podemos hablar de usar para nuestras mediciones una corriente o un voltaje.

Al hacer las mediciones galvanostáticamente (corriente) se disturba el sistema con una corriente y se mide la respuesta que se tiene, en términos de potencial, sin embargo es difícil controlar la corriente. Al hacer mediciones potencióstáticamente, disturbamos el sistema con un voltaje de 10 milivoltios (fácilmente controlables) por arriba y por debajo del potencial de corrosión y recibimos así una corriente como respuesta al potencial aplicado.

Dentro de las técnicas que se pueden emplear para usar un potencióstato se encuentran: la potenciodinámica en la cual se aplican al sistema barridos de milivoltios cuya magnitud fluctúa entre 0.1 y 1 milivoltio; por otro lado, tenemos aquella en la que se aplican pulsos de 10 milivoltios anódicos y como respuesta se obtienen una corriente que se analiza cuando llega al estado estacionario o constante en su curva.

El potencióstato requiere de tres electrodos, el electrodo de trabajo (tubería de acero), el electrodo de referencia (calomel) y el electrodo auxiliar (grafito espectroscópicamente puro).

Para medir un potencial de corrosión es suficiente contar con un electrodo de trabajo, un electrodo de referencia y un potenciómetro. Si al medir nuestro potencial de corrosión, el valor es estable (100 mV), entonces podemos inferir que la probabilidad de usar cualquier método para medir la resistencia de polarización es muy alta. Si el potencial de corrosión es variable, nuestras posibilidades de medición de la velocidad de corrosión por el método de resistencia de polarización lineal (R_p) se resumen a una técnica potenciodinámica en particular.

Para medir la corriente anódica si es necesario un tercer electrodo, el auxiliar. Con la conexión hecha entre el potencióstato y el electrodo de trabajo, se mide y se mandan los pulsos de voltaje, sin embargo para recibir una corriente del sistema, se hace entre el electrodo de trabajo y el electrodo auxiliar.

Las lecturas de corriente que se obtienen de las probetas, se envían a un ordenador, a través de una interfase, y la computadora efectúa los cálculos de la velocidad de corrosión instantánea para cada una de las relaciones potencial-corriente que se le envíen. Los valores de R_p que arroje la computadora, se compararán con los máximos y mínimos permisibles dentro de una simple rutina en el programa diseñado, activando o desactivando la adición del inhibidor de corrosión (ver fig. 5.11 y 5.12).

Fig. 5.11

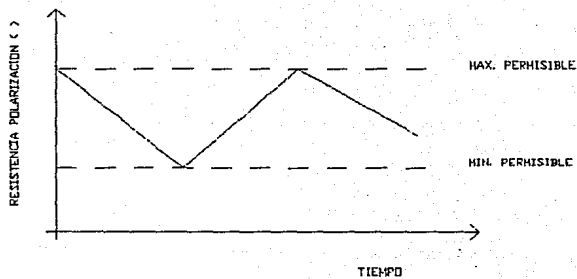
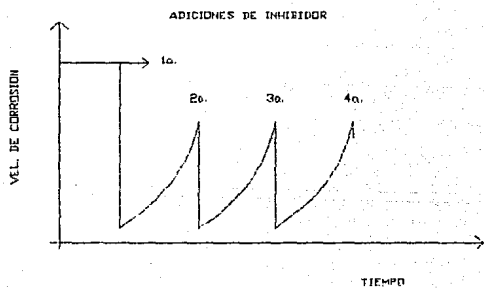


Fig. 5.12



Como se observa en las figuras anteriores, el sistema deberá permanecer entre los valores máximos y mínimos de R_p , ya que es perjudicial el que se salga de esos límites tanto hacia arriba, como hacia abajo. Cuando un sistema trabaja sobreprotegido contra la corrosión, los costos por adición de tratamiento se elevan, pudiéndose inclusive comparar con costos derivados de los productos de corrosión.

La figura 5.12 muestra como la velocidad de corrosión es alta hasta que se abate con la primera adición de inhibidor; así mismo se observa que a pesar de que la dosificación parece ser en pequeños y controlados "choques", la idea principal del control de la corrosión, es el monitorear constantemente y agregar continuamente los inhibidores de corrosión, de esta manera se optimiza tanto el gasto por concepto de consumo de productos químicos, como el cuidado del equipo.

Por otro lado, para valores máximos permisibles de R_p , corresponden valores mínimos de velocidad de corrosión; por lo tanto, debemos interrumpir la dosificación de productos químicos, para no exceder su concentración dentro del sistema.

Por el contrario, para valores mínimos permisibles de R_p , la corrosión se encontrará en su máximo permisible, por lo tanto, la computadora deberá mandar una señal de arranque a la bomba dosificadora de inhibidor de corrosión, tratando de que una vez que se hayan arrancado, sólo se interrumpa su funcionamiento por variación en las condiciones de carga de las máquinas hacia el sistema en refrigeración.

Es muy raro que la calidad del agua de reposición a nuestra torre de enfriamiento cambie, por lo tanto, se puede calcular fácilmente una relación entre las cantidades de ácido e inhibidor dosificadas. Esta relación se puede controlar directamente en el ajuste de las dos bombas dosificadoras, teniendo la misma señal de arranque desde el tablero de control para las dos bombas.

CAPITULO 6

APLICACIONES DEL SISTEMA DISEÑADO.

El circuito que se ha diseñado es una versátil herramienta para correr pruebas de monitoreo de la velocidad instantánea de corrosión. Por esta razón, sus aplicaciones se extienden en base a un sin número de variables con las que se puede alternar al buscar nuestros objetivos finales de medición y control de la corrosión.

6.1 PARA REALIZAR ENSAYOS CON INHIBIDORES DE CORROSION

Diversas pruebas se llevan a cabo día a día en laboratorios, para probar la eficacia de distintos tipos de inhibidores de corrosión, sin embargo existe una gran diferencia entre las mediciones hechas sobre materiales de laboratorio y aquellas hechas sobre materiales y sistemas de tipo industrial.

Se conoce de empresas que realizan ensayos de distintos inhibidores de corrosión sobre probetas gravimétricas, usando vasos de precipitados, agitadores, y pequeños trozos de material similar al del sistema que se quiere proteger. Basándose en estas pruebas, se formula el inhibidor más adecuado posible para proteger al sistema, no siendo sorprendente el encontrarse con la necesidad de reajustar el tratamiento una vez que se adicionó al sistema, debido a la gran diferencia de las condiciones de operación dentro y fuera del laboratorio.

Por otro lado, existen técnicas de monitoreo a nivel laboratorio que simulan de una manera más realista las condiciones dinámicas de sistemas de proceso. Inclusive se conoce

de ensayos con probetas gravimétricas las cuales son sometidas a condiciones puramente dinámicas dentro de fluidos, los cuales quedan lejos de arrojar resultados satisfactorios e instantáneos. Particularmente se encuentran ensayos en los que se introducen testigos de corrosión por pérdida de peso, dentro de envases de vidrio, los cuales contienen una solución con una concentración conocida de inhibidor; estos envases son sometidos a movimientos bruscos por períodos de tiempo determinados.

Una vez que se ha terminado el ensayo, se sacan los testigos de los envases y se pesan; de esta forma se conoce el desgaste que el material tuvo a lo largo de la prueba. Estas pruebas pueden llegar a tomar semanas o meses y no se tiene ningún tipo de información acerca de las variaciones de la velocidad de corrosión durante esos lapsos.

El metal se puede pasivar al cabo de cierto tiempo y los resultados finales al llevar a cabo este tipo de evaluación, representarían una velocidad media de corrosión, quedando ocultas aquellas condiciones extremadamente agresivas al sistema, y por lo tanto no siendo los resultados representativos al querer conocer a fondo la potencialidad del inhibidor de corrosión. No se diga de las pruebas que a menudo se corren directamente sobre los sistemas, mismas que tienen un carácter alarmante.

Existen empresas que prueban distintos inhibidores de corrosión en sus sistemas y analizan el comportamiento de este en base a la concentración de iones metálicos que se encuentran en solución. Este es un buen método cuando se agregan al sistema

productos ya elaborados o formulados por un especialista en el ramo, y además cuando se cuenta con un respaldo tecnológico adecuado para asesoría en cuanto a dosificación y cuidados para mantener bajo control los sistemas.

El circuito que se ha diseñado tiene un alto valor para esas empresas que necesitan desarrollar productos químicos para venta de los mismos a otras empresas, o bien para controlar sus propios sistemas. Por ejemplo, si se quisiera desarrollar un nuevo producto químico para el cual hay que ajustar tanto los componentes a usar como la concentración de los mismos, basta con colocar los tubos del material adecuado en las probetas electroquímicas, conectar debidamente los aparatos de medición, y dosificar el producto a los tanques de recirculación. La velocidad de corrosión se obtiene a partir de las lecturas instantáneas de corriente, valores que inmediatamente nos indicarían la tendencia del sistema a corroerse.

Los costos de investigación y desarrollo de productos se pueden disminuir enormemente al utilizar este circuito que se ha diseñado. Mientras se encuentra la formulación específica del inhibidor, la concentración a la que actúa sobre el sistema además de otras condiciones de operación, las pruebas con testigos gravimétricos nos consumirían una gran cantidad de recursos tan valiosos como el tiempo mismo.

A nivel más industrial, el monitorear la velocidad de corrosión nos permite analizar en el momento de operación del sistema, su tendencia hacia la corrosión, marcándonos esto una

pauta para adicionar oportunamente el tratamiento protector contra la corrosión. Inclusive es posible el llevar bitácoras de las tendencias que se presenten en determinado tiempo en nuestro sistema.

6.2 PARA PRUEBAS DE SISTEMAS DE CONTROL DE LA CORROSION

En lo referente a pruebas de inhibidores de corrosión, existe una definida necesidad de probar productos químicos bajo condiciones que van un poco más lejos que lo que el presupuesto de este sistema ha ido. No sería muy costoso incluir al circuito unas resistencias tubulares de arena sílica compactada, que se mantuviesen sumergidas en los tanques de recirculación, para de esta manera incrementar la temperatura de la solución.

Por otro lado, un gran número de sistemas en la industria son circuitos cerrados, los cuales requieren de un consumo menor de productos químicos para evitar o controlar la corrosión. Mientras el sistema sea hermético y no se permita la entrada o salida de solución, el gasto de productos químicos será mínimo. Cuando haya entradas de oxígeno o de agua sin tratamiento debido a fugas o purgas en el sistema, el consumo de inhibidores aumentará proporcionalmente.

Para hacer del circuito diseñado uno cerrado, basta con añadir tubería desde la descarga hasta la succión de la bomba, adicionar un par de Tees y una válvula. La adición de tratamiento se puede llevar a cabo a través del By-pass de la probeta

gravimétrica.

Hay empresas que cuentan con circuitos, ya sean abiertos o cerrados, en los cuales resulta problemático aplicar inhibidores de corrosión, como por ejemplo los circuitos que ceden calor a recipientes en los que se elaboran medicamentos, o alimentos. algunas veces por ser imperativo el mantener determinada calidad de la corriente del proceso o bien debido a que se tiene contacto directo con productos para consumo humano. Estas compañías deben recurrir a una minuciosa selección de materiales.

6.3 PARA REALIZAR ENSAYOS DE SELECCION DE MATERIALES.

La selección de materiales continúa teniendo un gran desarrollo a nivel mundial y el circuito diseñado se puede aplicar perfectamente para probar no uno, sino varios materiales en un mismo ensayo. Basta con sustituir los tramos de tubería de acero, por tramos de tubo similares en dimensiones y que estén fabricados de la aleación problema. La Resistencia de Polarización nos indicará instantáneamente la velocidad de corrosión de ese sistema con la solución que se le haya proporcionado.

Un claro ejemplo de selección de materiales es el que se presenta en el control de la corrosión en sistemas de distribución de agua, ya que aquí se presentan problemas difíciles en la parte económica de la red y en la parte química del agua.

En los sistemas de distribución municipal de agua, la elección de los productos químicos de tratamiento está limitada ya que el agua tratada debe satisfacer estándares de potabilidad. Muchas plantas industriales tienen el mismo problema, pues el agua potable es, a menudo, tomada del abastecimiento general de la fábrica. Un problema secundario es la selección de un producto químico para el control de la corrosión que no sea dañino o indeseable a ninguno de los usos del agua en la planta. Y una consideración importante es el factor económico, ya que el usuario se resiste a sumar un costo del tratamiento, además del que ya haya pagado por el agua.

A menudo, cuando el agua es corrosiva, pueden seleccionarse materiales especiales para la construcción del sistema de distribución. Estos pueden incluir tubería galvanizada en lugar de la tubería ordinaria de acero; o puede ser necesario el empleo de tubería especial, como una tubería con una capa delgada de acero inoxidable, tubo recubierto o una tubería no metálica.

Antes de hacer una inversión fuerte en tubería para la red de distribución, se podrían correr pruebas de monitoreo de la velocidad de corrosión en el sistema que se ha diseñado, llenando los tanques de agua de la misma calidad que la del suministro para dicha red, y acondicionando los tramos de tubería de las probetas, en cuanto al material y el tamaño adecuado. Basta con correr algunas pruebas de corrosión en este circuito, poder llegar a una decisión un poco más acertada en la selección del material.

La tendencia corrosiva del agua depende de varios factores; en la mayor parte de las instalaciones para la distribución de agua municipal o industrial sólo emplean acero, el cual está sujeto a corrosión a causa del oxígeno disuelto, por tener un índice de estabilidad desfavorable, o por ambas cosas. La corrosión puede ser empeorada por el depósito de sólidos en suspensión que podrían generarse después de la precipitación de un tratamiento con cal o de la actividad biológica.

Para buscar una solución por el lado del agua en este caso, se podría aumentar el calcio, aumentando la alcalinidad hasta un punto en el que la concentración de cal no sea tal que en las zonas de baja velocidad se precipite ocasionando corrosión por pilas de concentración.

También es posible agregar silicatos a la red de distribución ya que éstos forman una película muy fina y dura de penetrar, protegiendo las tuberías contra la corrosión. El circuito diseñado sería de gran utilidad para decidir y analizar las concentraciones de los productos químicos que se aplicarían a la red de distribución.

6.4 PARA REALIZAR DIVERSOS ENSAYOS DESTINADOS A LA INVESTIGACION Y EL DESARROLLO DEL CONTROL DE LA CORROSION.

Es importante mencionar la utilidad de las mediciones instantáneas de la velocidad de corrosión, y su aplicación en el control de sistemas diversos; sin embargo la factibilidad de controlar la corrosión radica en el estrechamiento adecuado, más

no exagerado, de un ámbito de control que nos permita proteger los sistemas además de mantener lo más bajo posible los costos. Cuando empleamos métodos de monitoreo intermitentes, nos encontramos con gastos relativamente pequeños en la fase inicial de nuestro proceso, sin embargo cuando se daña el equipo de nuestro sistema por un mal monitoreo, los costos pueden alcanzar sumas exorbitantes.

El control de la corrosión por adición de inhibidores por lo general se hace de una manera intermitente; la sofisticación de los aditamentos para controlar este fenómeno ha radicado en hacer cada vez más pequeños los intervalos entre el muestreo y la aplicación del producto químico adecuado. Cuando la técnica de monitoreo que se emplea es instantánea, como en el caso de la Resistencia de Polarización Lineal, el estrechamiento en el control del sistema es mucho más fácil de lograr. Inclusive es flexible de acuerdo a los problemas presentados para estabilizar el proceso.

El control de la corrosión juega un papel muy importante dentro de la automatización de los procesos. Se conoce de sistemas que reciben señales que provienen de aparatos que miden la concentración general de los sistemas, para arrancar bombas dosificadoras de inhibidores de corrosión. Un ejemplo de este control es el que se mostró en el capítulo anterior.

El circuito que se presenta en esta tesis, ha sido diseñado para colocar probetas electroquímicas de distintos materiales, para trabajar con distinta calidad de soluciones, para correr

pruebas a distintas velocidades, a distintas presiones, y en todas ellas, hacer mediciones instantáneas de la velocidad de corrosión. Esta versatilidad es de un muy alto valor para los investigadores que desarrollan estudios en esta materia. Hasta ahora, las pruebas de corrosión dinámicas en esta institución se resumían a electrodos montados sobre matraces bola, con agitadores, y utilizando electrodos de trabajo de 1 cm cuadrado, empotrados en un trozo de baquelita (celda ASTM), o bien sumergiendo en la solución, trozos pequeños de tubería o de equipos. Con el circuito actual, se podrán hacer pruebas directamente sobre los materiales que se usan en la industria, obteniéndose así resultados más representativos.

Dentro de las innumerables variaciones que se pueden ensayar en este circuito, también se encuentran las comparaciones entre los métodos de monitoreo mismos. Se puede utilizar para comparar los resultados obtenidos entre mediciones electroquímicas bajo condiciones estacionarias, con aquellas que no sean estacionarias. Por otro lado también se pueden establecer comparaciones entre métodos potenciostáticos y galvanostáticos, manteniendo inclusive, un parámetro gravimétrico de referencia. A la fecha se siguen comparando los métodos electroquímicos y los modelos matemáticos aplicados a ensayos de corrosión, con los resultados obtenidos con las probetas por pérdida de peso.

CAPITULO 7

CONCLUSIONES

Es condición humana la modificación del medio hacia su mayor conveniencia, de forma tal que el aprovechamiento de los materiales desemboque en el mejoramiento de las condiciones de vida y de trabajo. Es también condición humana el sobreponerse a los imperativos de la naturaleza y luchar por obtener los mayores beneficios a partir de los recursos disponibles.

Como transformadores de la naturaleza, no podemos cruzarnos de brazos ante los males que nos aquejan, dando la vuelta a los retos que ellos mismos nos imponen.

El atacar un problema cuya fuerza reside en el equilibrio natural, nunca será una tarea fácil; en el caso de la corrosión metálica, ha sido una tarea que ha llevado mucho tiempo de investigación, pero que actualmente presenta oportunidades promisorias a empresas cuyo nivel económico no es forzosamente alto.

Dentro de todas las alternativas de control, queremos establecer que la selección del método idóneo siempre se debe basar en un diagnóstico adecuado. Será este diagnóstico lo que representará la guía para la optimización de nuestros recursos.

Particularmente, el método de resistencia polarización es una alternativa práctica, económica, de fácil implementación y con un gran potencial en la industria mexicana, en aquellos procesos que requieren un seguimiento del proceso continuo y muy estrecho.

El sistema diseñado es una herramienta muy útil para demostrar los potenciales del método, desarrollar modelos susceptibles de comparación de la velocidad de corrosión en un proceso determinado y para la investigación de selección de materiales en condiciones determinadas.

Dentro del departamento de corrosión de la UNAM, el circuito que se diseñó puede dar lugar a innumerables estudios de maestría en los que se investiguen efectos de inhibidores de corrosión sobre materiales, a la prueba de materiales que se hayan desarrollado, y a la prueba de técnicas de monitoreo de la corrosión.

De igual forma, consideramos que el costo del sistema es despreciable si lo comparamos con los millones de pesos que se gastan en el reemplazo de las piezas dañadas por efectos de la corrosión.

Por último, podemos mencionar que las aplicaciones industriales del método de resistencia de polarización son, en definitiva, amplísimas y que las limitaciones de tales aplicaciones residen únicamente en el medio en que se desarrolla la medición.

Sirva pues este trabajo más que para agotar las implicaciones y detalles de un tema tan vasto, para despertar la inquietud hacia algo que no por frecuente es inevitable.

CAPITULO 8

BIBLIOGRAFIA.

1. Shreir L.L.
"Corrosion"
Tien Wah Press Ltd.
Singapore, 1979.
2. National Association of Corrosion Engineers
"Corrosion Basics"
NACE Publications
USA, 1984.
3. Bard J. Allen & Faulkner Larry
"Electrochemical Methods"
John Wiley & Sons.
USA, 1980.
4. Milazzo Giulio
"Electrochemistry"
Elsiever Publishing Co.
New York, 1963. 1st Ed.
5. Glasstone Samuel
"Elementos de Fisicoquímica"
Editorial Medicoquirúrgica, 1a Edición.
Buenos Aires, Argentina, 1950.
6. Perry Robert & Chilton Cecil
"Manual del Ingeniero Químico"
Editorial Mc.Graw Hill, 5a Edición.
México, D.F. 1982.
7. Uhlig Herbert
"The Corrosion Handbook"
John Wiley & Sons.
USA, 1948.
8. Evans Ulick
"The corrosion & oxidation of Metals:
Scientific Principles, and Practical Applications"
Edward Arnold, Ltd. 5th Edition
United Kingdom, 1977.
9. Scully J.C.
"The Fundamentals of Corrosion"
Pergamon Press Ltd. 1st Edition
United Kingdom, 1966.

AGRADECIMIENTOS

Queremos agradecer el apoyo brindado a este trabajo al Ing. José Luis Siller, al Ing. Jaime Williams Rivera, al Dr. Joan Genesca, a la Profra. Adela Castillejos, a la Profra. Cristina Rock, a Lorena Ballí, a Graciela Alanis Luebbert, y a María Garza.