

15  
2ej



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA

“CORROSION ATMOSFERICA. DETECCION  
TIEMPO DE HUMECTACION”

**T E S I S**

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:  
INGENIERO QUIMICO METALURGICO

PRESENTA:  
SAUL ORTIZ HERBERT

**TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN**

MEXICO, D. F.



EXAMENES PROFESIONALES  
FAC. DE QUIMICA

1988



Universidad Nacional  
Autónoma de México

UNAM



## **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

	Pag.
I. INTRODUCCION	1
II. GENERALIDADES SOBRE LA CORROSION ATMOSFERICA	5
II.1 LA ATMOSFERA	5
II.2 CLASIFICACION DE LA CORROSION ATMOSFERICA	5
II.2.1 OXIDACION SECA	5
II.2.2 CORROSION HUMEDA	6
II.2.3 CORROSION POR MOJADO	6
II.3 COMPOSICION DE LA ATMOSFERA	8
II.4 CONTAMINANTES ATMOSFERICOS	10
II.4.1 OXIDOS DE AZUFRE	10
II.4.2 SULFURO DE HIDROGENO	12
II.4.3 COMPUESTOS NITROGENADOS	12
II.4.4 PARTICULAS SALINAS	12
II.4.5 OTRAS PARTICULAS LLEVADAS POR EL AIRE	13
II.5 FORMACION DE LA SOLUCION DE ELECTROLITO	13
II.5.1 HUMECTACION DE LA SUPERFICIE DE UN METAL	13
II.5.2 HUMEDAD RELATIVA CRITICA	19
II.5.3 PRECIPITACION DE HUMEDAD	19
II.5.4 CONDENSACION POR CAPILARIDAD	20
II.5.5 CONDENSACION QUIMICA	20
II.6 ELECTROQUIMICA DE LA CORROSION ATMOSFERICA	21
II.7 EFECTO DE LOS PRODUCTOS DE CORROSION SOBRE LA VELOCIDAD DE CORROSION	22
III. DETECCION TIEMPO DE HUMECTACION	23
IV. METODO EXPERIMENTAL	30
V. RESULTADOS EXPERIMENTALES	34
VI. DISCUSION DE RESULTADOS	40

Pag.

VII. CONCLUSIONES

65

VIII. BIBLIOGRAFIA

66

I

INTRODUCCION

En una encuesta reciente realizada en México (1) sobre la corrosión y la protección en la industria química mexicana, la segunda causa más frecuente de corrosión para las empresas que contestaron la encuesta resultó ser la corrosión provocada por la atmósfera.

La acción agresiva de las atmósferas sobre los metales constituye un capítulo muy importante dentro de los problemas derivados de la corrosión en general. Su importancia se deduce al considerar que la mitad, aproximadamente, de los gastos de protección, se invierten en medidas contra la corrosión atmosférica.

De una manera aproximada se ha hecho la estimación de que un 43% de los costos totales de la lucha anticorrosiva pueden estar empleados en la atenuación de los problemas derivados de la corrosión atmosférica.

Para un empleo correcto de los metales, es esencial el conocimiento de su comportamiento, así, es de mucha utilidad el disponer de cifras sobre la corrosividad atmosférica en orden a seleccionar el material metálico, recubrimiento protector óptimo o el esquema más económico de pintado para una determinada vida en servicio de una instalación dada.

En la práctica de la selección de materiales, deben de tenerse en cuenta toda una serie de factores, los más importantes de los cuales se presentan en la Figura 1.

Ello implica que los materiales mayormente utilizados en la práctica industrial, especialmente los que se emplean en contacto con la atmósfera, acero estructural, Zn, Cu y Al, no tengan una especialmente buena resistencia a la corrosión en el medio atmosférico; así, estos metales se hallan recubiertos de una película a veces muy delgada de óxido. Por lo resu

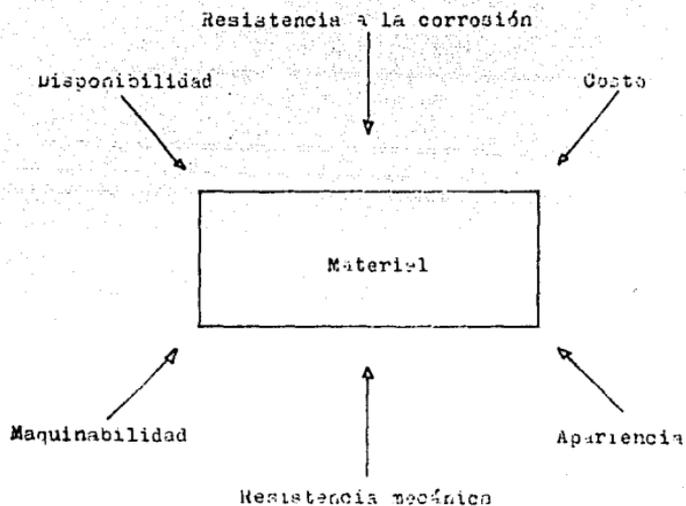


Figura 1

lar, ésta alcanza un espesor límite, aunque son también abundantes los casos, especialmente en atmósferas contaminadas, en que la película sobre metales y aleaciones continúa creciendo a temperatura ambiente. El grado de humedad y la composición de la atmósfera constituyen dos factores importantes que determinan la magnitud de la corrosión atmosférica.

Existe generalmente una humedad crítica, correspondiente a condiciones de condensación, a partir de la cual la corrosión atmosférica aumenta de modo muy considerable. Cuanto mayor sea la contaminación atmosférica, tanto más agresiva será la película de humedad condensada.

Las atmósferas contaminadas contienen frecuentemente azufre y sus óxidos. Los gases están disueltos en la humedad, y algunas superficies metálicas catalizan la oxidación del azufre desde el estado tetravalente al hexavalente. El producto final consiste principalmente en ácido sulfúrico. Muchas películas que empañan el metal, formadas en la atmósfera, contienen una gran proporción de iones sulfato. El azufre y productos de azufre no oxidados pueden reaccionar con la superficie metálica para formar sulfuros que o son parcialmente oxidados a sulfato o estimulan la reacción anódica, de modo, que aumenta la velocidad de corrosión. Los sulfuros tienen una estructura más imperfecta que los óxidos, por lo cual crecen a mayor velocidad.

La concentración de cloruros en la atmósfera disminuye rápidamente a partir de los altos niveles existentes sobre la misma costa, a menos que haya un viento dominante que los arrastre hacia el interior. Los cloruros muestran una gran propensión a iniciar focos de corrosión localizada en la superficie de metales normalmente resistentes, por ejemplo, aluminio o un recubrimiento de cromo, y pueden producir con el tiempo profundas

picaduras en la pieza metálica.

Debido al carácter variable de la contaminación y humedad de la atmósfera, y puesto que algunas de las reacciones en la su perficie están condicionadas en gran medida por el óxido formado en el aire y por la reacción del metal con el anión, es difícil generalizar acerca de las reacciones de metales y aleaciones en las atmósferas.

## II

### GENERALIDADES SOBRE LA CORROSION ATMOSFERICA

## II.1 LA ATMOSFERA

Los metales son más frecuentemente expuestos a la atmósfera que a cualquiera de los otros medios corrosivos.

La corrosión atmosférica es uno de los más antiguos problemas de corrosión conocidos por la humanidad. Sin embargo, todavía no está completamente entendida. La principal razón de esta paradoja yace en la complejidad de las variables que determinan la cinética de las reacciones de corrosión. Así, la velocidad de corrosión varía de lugar a lugar, de hora en hora y de estación en estación.

## II.2 CLASIFICACION DE LA CORROSION ATMOSFERICA

La corrosión atmosférica puede ser convenientemente clasificada como sigue:

- a) Oxidación seca
- b) Corrosión húmeda
- c) Corrosión por mojado

### II.2.1 OXIDACION SECA

Esta se lleva a cabo en la atmósfera con todos los metales que tienen una energía libre de formación de óxidos negativa. Aquí el vapor de agua atmosférico está virtualmente ausente. En la ausencia de contaminantes atmosféricos todos los metales comunes desarrollan películas de óxido que son invisibles a temperatura ordinaria, aunque pueden ser notables a temperatura elevada. El oro no se oxida y sus propiedades son útiles en el recubrimiento de componentes electrónicos donde las capas delgadas de productos de corrosión no pueden ser toleradas. Para metales que forman óxidos no porosos las películas rápidamente alcanzan un espesor límite ya que la difusión del

ión en la red del óxido es extremadamente lenta a temperatura ambiente. El deslustre de cobre y plata en aire seco conteniendo trazas de sulfuro de hidrógeno (Tabla I) es un ejemplo de películas que crecen por difusión del ión a través de la red del óxido a temperatura ambiente.

### II.2.2 CORROSION HUMEDA

Requiere de la humedad atmosférica, y subitamente llega a ser más seria cuando la humedad excede a un valor crítico, frecuentemente por encima de 70% (33).

Se favorece por la presencia de sustancias ácidas volátiles en el aire y, particularmente en el caso de hierro y acero por la presencia de ciertas partículas sólidas dispersas. La corrosión es más severa en aquellos casos donde una sustancia higroscópica está presente sobre la superficie del metal; ésta es algunas veces un producto de corrosión.

### II.2.3 CORROSION POR MOJADO

Necesita exposición a la lluvia u otras fuentes de agua (rocío, niebla, nieve, etc.). Cuando un material está expuesto a la lluvia, el mecanismo de ataque llega a ser casi igual a aquel desarrollado bajo condiciones de inmersión. Los productos de corrosión pueden ser solubles o insolubles. Si son insolubles generalmente reducen la velocidad de corrosión por aislamiento del sustrato metálico del medio corrosivo. Los productos de corrosión solubles incrementan la velocidad de corrosión de dos maneras. Primeramente, incrementan la conductividad del electrólito y así disminuye la resistencia interna de la celda de corrosión. En segundo lugar, estos actúan higroscópicamente y retienen más humedad en contacto con la

Tabla I Concentración típica de impurezas en la atmósfera

Impurezas	Concentración ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	
Dióxido de azufre	Región industrial:	invierno 350 verano 100
	Región rural:	invierno 100 verano 40
Trióxido de azufre	Aproximadamente 1% del contenido de dióxido de azufre	
Sulfuro de hidrógeno	Región industrial:	1.5-90 valores
	Región urbana:	0.5-1.7 medidos en
	Región rural:	0.15-0.4 primavera
Amoniaco	Región industrial:	4.8
	Región rural:	2.1
Cloruros (muestreado en aire)	Región industrial:	invierno 8.2 verano 2.7
	Costa rural:	promedio anual 5.4
Cloruros (muestreados en lluvia)	Región industrial:	invierno 7.9 verano 5.3
	Costa rural:	invierno 57 verano 18
Partículas de humo	Región industrial:	invierno 250 verano 100
	Región rural:	invierno 60 verano 15

superficie metálica.

### II.3 COMPOSICION DE LA ATMOSFERA

La composición dada en la Tabla II es global y, para la mayoría de los componentes es razonablemente constante para todas las localizaciones, pero el contenido de vapor de agua varía de acuerdo a la región climática, estación del año, etc. Sin embargo, solamente el oxígeno, dióxido de carbono y vapor de agua son considerados en el contexto de la corrosión atmosférica.

El vapor de agua es esencial en la formación de un electrolito que soportara las reacciones de corrosión electroquímicas, y su concentración en la atmósfera es generalmente expresada en términos de la humedad relativa (H.R.). Esta es definida como la relación entre la presión de vapor de agua en la atmósfera, comparada con aquella que saturaría la atmósfera a la misma temperatura. Alternativamente, la diferencia de temperaturas entre la ambiental y aquella a la cual tendría que enfriarse la atmósfera antes de que condensara humedad de ella, se utiliza también como una medida del contenido de humedad. Esta diferencia de temperaturas es llamada la depresión del punto de rocío. Esta temperatura, en la que la condensación tiene lugar, es conocida como el punto de rocío. La humedad relativa es expresada como:

$$\%HR = \frac{\text{Presión de vapor saturada de H}_2\text{O en el punto de rocío}}{\text{Presión de vapor saturada de H}_2\text{O a temperatura ambiente}}$$

El oxígeno de la atmósfera disuelto en el electrolito provee la reacción catódica en los procesos de corrosión. Ya que el electrolito está en la forma de película delgada o gotas, la difusión de oxígeno en la interfase atmósfera/electrolito ha-

Tabla II Composición aproximada de la atmósfera a 10 °C y 100 kN/m<sup>2</sup> (excluyendo impurezas)

Constituyentes	g/m <sup>3</sup>	Peso (%)
Aire	1172	100
Nitrógeno	879	75
Oxígeno	269	23
Argón	15	1.26
Vapor de agua	8	0.70
Dióxido de carbono	0.5	0.04
Constituyentes	mg/m <sup>3</sup>	p.p.m.
Neón	14	12
Criptón	4	3
Helio	0.8	0.7
Xenón	0.5	0.4
Hidrógeno	0.05	0.04

cia la interfase solución/metal es rápida. El oxígeno puede también oxidar productos de corrosión solubles a unos menos solubles que forman barreras protectoras, por ejemplo, la oxidación de especies ferrosas a férricas menos solubles en la oxidación del hierro y el acero.

#### II.4 CONTAMINANTES ATMOSFERICOS

En un cierto sentido esta subdivisión de la composición de la atmósfera es arbitraria ya que algunos de los así llamados contaminantes son derivados en parte o enteramente de fuentes naturales. Sin embargo, su concentración varía apreciablemente de acuerdo al límite geográfico; éstos son distinguidos del contenido de la Tabla II (con la posible excepción del vapor de agua). La Tabla I lista aquellos contaminantes que son importantes desde el punto de vista de la corrosión, excluyendo los contaminantes que son encontrados en localizaciones muy específicas, por ejemplo, en la vecindad de plantas químicas. Las concentraciones dadas son solamente para indicar los niveles generales en la clasificación usual y no define un medio en particular.

##### II.4.1 OXIDOS DE AZUFRE

Estos (el óxido más frecuentemente encontrado es el  $\text{SO}_2$ ) son fuertes estimuladores de la corrosión atmosférica, y particularmente para el acero y el cinc la correlación entre los niveles de contaminación de  $\text{SO}_2$  y la velocidad de corrosión es alta (17). Sin embargo, en medios marinos, notablemente en el caso del cinc, la contaminación por cloruros tiene un mejor coeficiente de correlación que con el contenido  $\text{SO}_2$ .

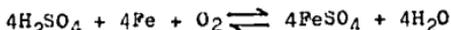
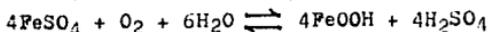
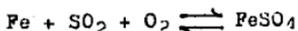
El  $\text{SO}_2$  de la atmósfera proviene de dos fuentes. Primeramente,

de la oxidación en el aire del  $H_2S$  producido naturalmente y en segunda de la combustión de combustibles fósiles que contienen azufre. En países industriales la segunda fuente predomina, pero en escala global la mitad del total de la contaminación de azufre es derivada de la actividad humana. El dióxido de azufre juega un importante papel en la corrosión de metales en atmósferas de países industrializados. Para todos los metales, el  $SO_2$  es adsorbido de la atmósfera, para el aluminio menos que para otros metales, y para la oxidación del acero es cuantitativamente adsorbido en condiciones de aire seco a  $0\text{ }^\circ\text{C}$ . Bajo condiciones de humedad, se forma ácido sulfúrico ( $H_2SO_4$ ) por la oxidación del  $SO_2$  a  $SO_3$ , siendo catalizado por metales y por óxidos metálicos.

Para algunos metales no ferrosos (cobre, plomo, níquel) el ataque por ácido sulfúrico es directo con la formación de sulfatos. El sulfato de plomo es apenas soluble y da buena protección. Los sulfatos de cobre y níquel son frágiles pero son gradualmente convertidos en sulfatos básicos insolubles, por ejemplo,  $\{Cu(OH)_2\}_3 CuSO_4$ , volviéndose protectores después de un período de corrosión activa. Los sulfatos de cinc y cadmio se forman en invierno en condiciones de contaminación, mientras que en atmósferas puras del verano los productos de corrosión implican considerables cantidades de óxidos y carbonatos básicos.

Así para metales no ferrosos, el  $SO_2$  es consumido en las reacciones de corrosión, mientras que en la oxidación del hierro y acero los sulfatos ferrosos son hidrolizados formando óxidos y regenerando el ácido sulfúrico.

Estas reacciones son resumidas como sigue:



Aquí el  $\text{SO}_2$  puede actuar como despolarizador del proceso catódico(23).

#### II.4.2 SULFURO DE HIDROGENO

Este es producido por la putrefacción de compuestos orgánicos de azufre o por la acción de bacterias sulfato reductoras en Condiciones anaeróbicas. Es el responsable del deslustre de cobre y plata y otros metales no ferrosos en concentraciones atmosféricas normales.

#### II.4.3 COMPUESTOS NITROGENADOS

Estos también provienen de dos fuentes, naturales y sintéticas. El amoníaco es formado durante tormentas eléctricas, pero el incremento en la concentración de iones amonio en agua de lluvia es atribuido al uso de fertilizantes artificiales. Los derivados del amoníaco en solución incrementan la humectabilidad de un metal(24).

#### II.4.4 PARTICULAS SALINAS

Hay de dos tipos. La primera es sulfato de amonio en áreas muy industrializadas donde existen concentraciones apreciables de amoníaco y  $\text{SO}_3$  o de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  que coexisten en aerosol. Son fuertes estimuladores de la iniciación de la corrosión, siendo higroscópicas y acidificadoras. La segunda son sales marinas, principalmente cloruro de sodio, pero cantidades apreciables de iones potasio, magnesio, calcio, etc. han sido

detectadas en agua de lluvias (30). Los cloruros son también producidos en áreas industriales, son higroscópicos y altamente agresivos para algunos metales, por ejemplo, acero inoxidable.

#### II.4.5 OTRAS PARTICULAS LLEVADAS POR EL AIRE

Se dividen en dos grupos. Primeramente, partículas inertes no absorbentes, generalmente silicio, que tiene efectos de corrosión solamente por procesos de aereación diferencial en el punto de contacto. En segunda, partículas absorbentes tales como carbón de leña y ollin que son intrínsecamente inertes pero tienen superficies que adsorben  $SO_2$ , y por coadsorción de vapor de agua o condensación de agua en la estructura, catalizan la formación de un electrólito ácido corrosivo.

#### II.5 FORMACION DE LA SOLUCION DE ELECTROLITO

##### II.5.1 HUMECTACION DE LA SUPERFICIE DE UN METAL

El tiempo de humectación de la superficie de un metal es una composición de variables excesivamente complejas, pero es el factor más importante, ya que determina la duración del proceso de corrosión electroquímica. En primer lugar implica todos los medios por los cuales un electrólito puede formarse en contacto con la superficie metálica. En segundo lugar, las condiciones bajo las cuales esta solución es estable con respecto al ambiente atmosférico y finalmente la velocidad de evaporación de la solución cuando los cambios en las condiciones atmosféricas hacen que su existencia sea inestable.

Se ha encontrado que la humectación es la causa principal para que un material se corroa; entonces dependiendo de que un material se encuentre o no mojado va a sufrir corrosión o no

de aquí la importancia de medir el tiempo de humectación de materiales a la intemperie. Debido a esto, el trabajo de un gran número de investigadores se ha encaminado al diseño de sensores electroquímicos como un método alternativo a los ensayos gravimétricos clásicos de estudio de la corrosión atmosférica. La humectación de materiales a la intemperie es causada en parte por la condensación de agua de la atmósfera, que reconocemos como rocío. La lluvia es el origen de parte de la humectación, así como también la nieve y la niebla.

Aunque la humedad relativa es un parámetro importante en la condensación del vapor de agua del aire en la superficie metálica, es importante destacar que la humedad relativa por sí sola no promueve la condensación. Es necesario que exista un intercambio de calor entre la superficie expuesta a la intemperie y el medio atmosférico.

Para demostrar esto, se hace un experimento en el cual se compara la alta humedad relativa sin flujo de calor, con humedad con flujo de calor de acuerdo a la Figura 2.

Una placa de acero colgando dentro de la cámara y colocada de tal manera que no pueda ocurrir en ella transferencia de calor se oxidara muy lentamente. Otra placa situada sobre la pared de la cámara de prueba calentada, en las mismas condiciones de humedad, así como flujo de calor tiene como consecuencia un aumento de condensación; aquí los procesos de corrosión proceden del agua líquida y la oxidación se presenta rápidamente. Por lo tanto es evidente que la humedad relativa por sí misma, no es un buen indicador de las condiciones de humectación de una superficie metálica. con estos antecedentes, se puede ahora seguir con el estudio del como y el porque estas condiciones estan

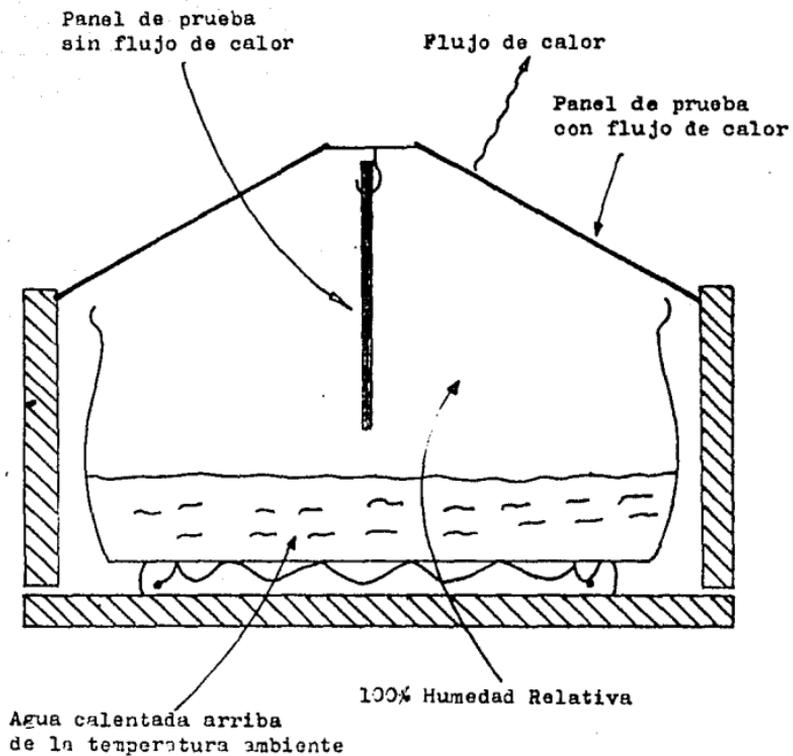


Figura 2

ocurriendo. Las fuerzas enfriantes que causan la condensación ocurren a la intemperie en el cielo frío durante las horas de la noche. Las superficies localizadas a la intemperie en la noche irradian calor y llegan a ser enfriadas por el aire. En la superficie del material hay una película de aire que frecuentemente hace que la parte de abajo esté más fría que el punto de rocío, con lo que con el tiempo, el proceso continuo de intercambio de calor comienza a condensar agua sobre la superficie. La humedad puede presentarse como gotas invisibles, como película en la superficie, como humectación de óxidos en la superficie, o como la humectación de materias particulares sobre la superficie.

Para demostrar las fuerzas enfriantes del cielo frío, se puede construir un panel de prueba como se ilustra en la Figura 3. El termómetro localizado abajo del panel mide la temperatura aproximada del mismo. Un segundo termómetro colocado justamente abajo de la caja aislada, mide la temperatura ambiente. La diferencia de temperaturas entre el panel y el ambiente se mide a la intemperie, durante el período de la noche. La máxima diferencia de temperaturas observadas sobre un panel horizontal fué de 8 °C sin viento y con un cielo despejado. La presencia de viento o nubes reducen el diferencial de temperaturas. Los ciclos de temperatura del panel pueden observarse diariamente. Hay un punto de enlace en la tarde antes de que se oculte el sol cuando el panel comienza a ser enfriado por el aire. Este es el punto cuando comienza el potencial de humectación. Si la humedad relativa se acerca al 100%, la humectación puede comenzar en ese tiempo. Generalmente las condiciones de enfriamiento de las horas de la noche causaran que la temperatura del panel disminuya lentamente; la humecta---

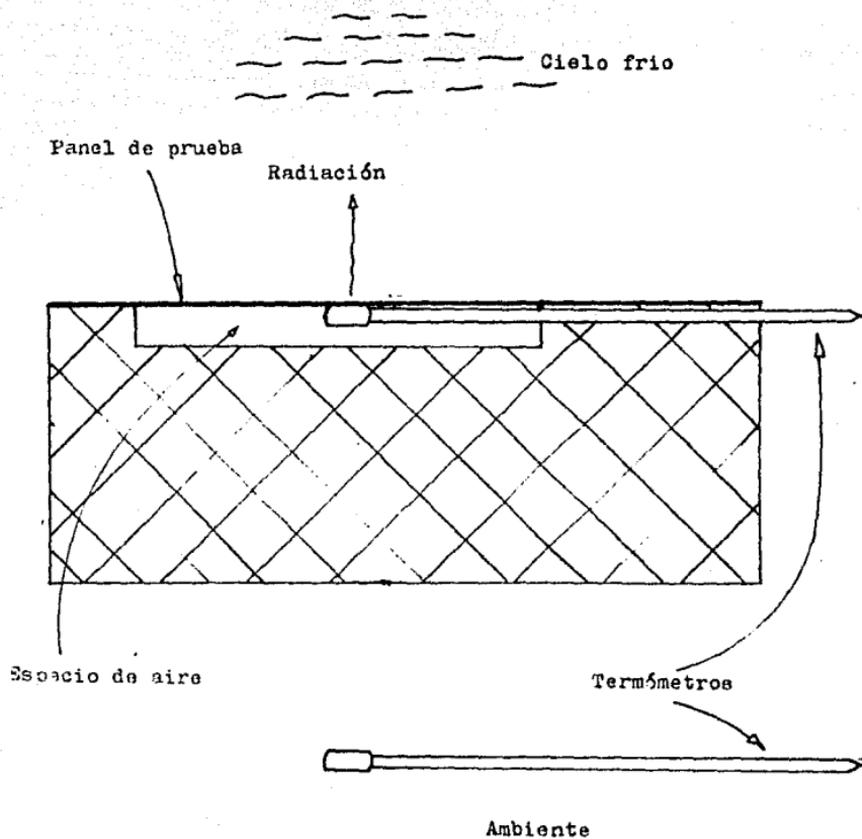


Figura 3

ción comenzara más tarde en la noche, dependiendo del punto de rocío del aire sobre la superficie del panel. La temperatura del período de humectación está bastante cercana a la temperatura mínima del día.

## II.5.2 HUMEDAD RELATIVA CRITICA

El valor primario de la humedad relativa crítica denota aquella humedad abajo de la cual un metal en cuestión no se corroe (29). Sin embargo, es importante saber si ésta se refiere a la superficie de un metal limpio o uno cubierto con productos de corrosión. En este caso una humedad crítica secundaria es generalmente encontrada en la cual la velocidad de corrosión se incrementa marcadamente (33). Esto es atribuido a la naturaleza higroscópica de los productos de corrosión. En el caso del hierro y el acero aparece que allí puede igualmente ser una humedad crítica terciaria. Así, sobre una humedad relativa del 60%, la oxidación comienza a una velocidad muy lenta (valor primario); para humedades relativas del 75-80% hay un incremento en la velocidad de corrosión atribuido a la condensación capilar en el óxido. Para humedades relativas del 90% hay un fuerte incremento en la velocidad de oxidación correspondiendo a la presión de vapor de solución saturada de sulfato ferroso; el sulfato ferroso es identificado en la herrumbre de agregados cristalinos. La humedad relativa crítica primaria para superficies metálicas sin corroerse es virtualmente la misma para todos los metales, pero el valor secundario varía ampliamente.

## II.5.3 PRECIPITACION DE HUMEDAD

Aparte de la humectación por la brisa del mar, la humedad es depositada sobre una superficie metálica por lluvia o formación de rocío. El último caso de formación de electrólito es aquel en el cual existe un equilibrio con el aire en una humedad relativa abajo de 100%.

#### II.5.4 CONDENSACION POR CAPILARIDAD

Esta sucede cuando la presión de vapor arriba de un menisco cóncavo de agua es menor que aquella en equilibrio con una superficie de agua plana. Es por lo tanto posible condensar humedad en capilares angostos en una atmósfera de menos de 100% de humedad relativa.

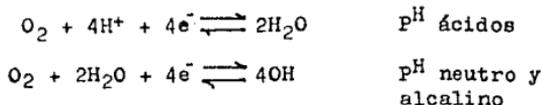
#### II.5.5 CONDENSACION QUIMICA

Esta ocurre cuando los productos de corrosión solubles o contaminantes atmosféricos están presentes sobre la superficie del metal. Cuando la humedad excede la de equilibrio con una solución saturada de las especies solubles, una solución, inicialmente saturada se forma hasta establecerse el equilibrio con la humedad ambiental. Los contaminantes ya han sido detallados y los productos de corrosión, obviamente sulfatos, cloruros y carbonatos son más importantes en este contexto. Sin embargo, hay en algunos casos una carencia del dato de confiabilidad sobre la presión de vapor ejercida por soluciones saturadas de probables productos de corrosión. En la práctica, sin embargo, los componentes solubles son frecuentemente contenidos en una matriz del producto insoluble y la formación del electrólito por ambas, capilarmente y condensación química, puede ocurrir en el mismo rango de humedad.

## II.6 ELECTROQUIMICA DE LA CORROSION ATMOSFERICA

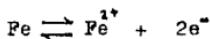
Se ha encontrado que la velocidad de corrosión alcanza un máximo cuando la película de humedad tiene un espesor alrededor de 150  $\mu\text{m}$ .

El proceso catódico en corrosión atmosférica es frecuentemente la reducción de oxígeno, y realmente en muchos casos la evidencia es que éste es:

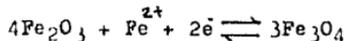


La reducción del protón puede también jugar un papel en medio contaminado donde el  $\text{pH}$  del electrolito es bajo. Sin embargo, se ha probado que la despolarización por oxígeno es mucho más eficiente en películas de humedad que en soluciones y por lo tanto la reducción del protón no es importante en la velocidad de corrosión (23).

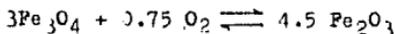
En la oxidación del hierro y el acero la reacción anódica



es balanceada por la reducción catódica de óxido férrico (hematita) a magnetita en condiciones húmedas cuando el acceso de oxígeno es limitado:



A medida que el óxido se seca y es penetrado por oxígeno, la magnetita es reoxidada a óxido con una ganancia neta de 0.5  $\text{Fe}_2\text{O}_3$



## II.7 EFECTO DE LOS PRODUCTOS DE CORROSION SOBRE LA VELOCIDAD DE CORROSION

El cambio en la velocidad de corrosión con el tiempo varía para los diferentes metales, debido a la diferencia en el grado de protección conferida por los productos de corrosión. Plomo, aluminio y cobre se corroen inicialmente pero forman películas protectoras. El níquel en atmósferas urbanas no forma una película completamente protectora; la curva corrosión/tiempo es casi parabólica. La velocidad de corrosión de cinc llega a ser lineal después de un período inicial de disminución de la velocidad de corrosión.

El comportamiento del acero depende mucho de los elementos aleantes presentes para un medio dado. Así, la disminución en la velocidad de corrosión con el tiempo para aceros de bajo carbono es mucho más lenta que para aceros de baja aleación. Esto puede ser atribuido a la naturaleza mucho más compacta del óxido formado sobre este tipo de acero.

### III

#### DETECCION TIEMPO DE HUMECTACION

Para el estudio de la corrosión atmosférica se han desarrollado sensores que permiten la determinación del tiempo de humectación de una superficie metálica. Estos sensores detectan la presencia de agua líquida sobre su superficie, por medio de una diferencia de potencial generada por un par galvánico entre electrodos de metales disimilares. Se ha encontrado que por encima de una humedad relativa crítica, la corrosión de un material expuesto a la atmósfera puede tener lugar (33). Por esto es importante la medición del tiempo en el cual esta humedad crítica es excedida. Se ha concluido que el tiempo de humectación corresponde al período durante el cual la humedad relativa excede 86.5% (15).

El tiempo de humectación se define arbitrariamente como el período durante el cual el voltaje de una corriente galvánica a través de una resistencia de  $10 \times 10^6$  Ohms excede 0.2 Volts (26). Un contador del tiempo es activado cuando la diferencia de potencial excede 0.2 Volts, y el tiempo de humectación total es registrado en un período de prueba dado. Estas aproximaciones son útiles, pero no permiten continuar monitoreando el comportamiento de la corrosión de un metal expuesto a las condiciones atmosféricas. Sin embargo, se han hecho algunos progresos en esta dirección por el desarrollo de técnicas electroquímicas que pueden ser usadas para monitorear la velocidad de corrosión atmosférica (18). Se utilizan celdas galvánicas o una celda electrolítica y un registrador de la corriente de celda durante la exposición. En la celda galvánica se colocan un amperímetro de resistencia cero (ARC) y un equipo electrónico adicional que permiten continuar registrando arriba de 3 meses en exposiciones a la intemperie (19). Estos instrumentos pueden distinguir entre períodos húmedos, cuando

la corriente galvánica ( $I_g$ ) es alta como resultado de la humedad sobre la superficie debido a lluvia, rocío, niebla o nieve, y períodos secos cuando la corriente de celda es baja (18). Un buen número de pares galvánicos han sido usados para la construcción de los monitores de corrosión atmosférica (MCA) (Figura 4), tales como Cu/acero, Cu/Zn, acero/Zn, y Al/Zn. Para estudios de exposición a la intemperie, los MCA Cu/acero y Cu/Zn se ha encontrado que son los más útiles ya que presentan una gran variación de la corriente entre períodos húmedos y períodos secos (21). Tales monitores han sido expuestos durante períodos de  $4\frac{1}{2}$  meses con un monitoreo continuo de la corriente galvánica. Debido a la variación de  $I_g$  entre  $10^{-2}$  y  $10^3$   $\mu A$ , ha sido necesario utilizar convertidores logarítmicos entre la salida del amperímetro de resistencia cero y el registrador gráfico que es usado para la medición de la corriente galvánica. De esta manera se puede obtener una gráfica directa de  $\log I_g$  vs el tiempo (t). El arreglo eléctrico se muestra en la Figura 5. La corriente galvánica es medida por el ARC (A1), la salida del cual ( $V_g = I_g R_m$ ) es alimentada dentro del convertidor logarítmico (A2). En Enero de 1975, se inicio un programa por algunos investigadores en el cual dos monitores fueron expuestos a la atmósfera y suministraron un registro continuo de corrosión atmosférica en un período de dos años. Simultáneamente, probetas de acero galvanizado fueron expuestas, las cuales fueron removidas en diferentes tiempos para proveer una correlación entre las lecturas del MCA y el comportamiento de la corrosión. En Octubre de 1975, la humedad relativa y la temperatura fueron también monitoreadas en los sitios donde se expusieron los MCA.

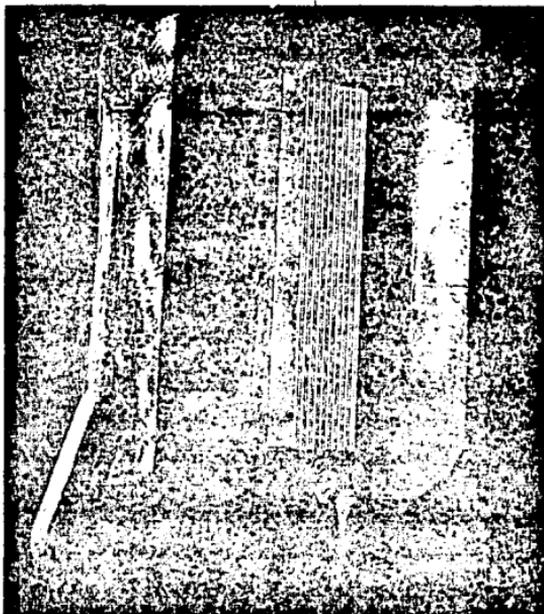


Figura 4 Monitor de Corrosión Atmosferica (MCA)

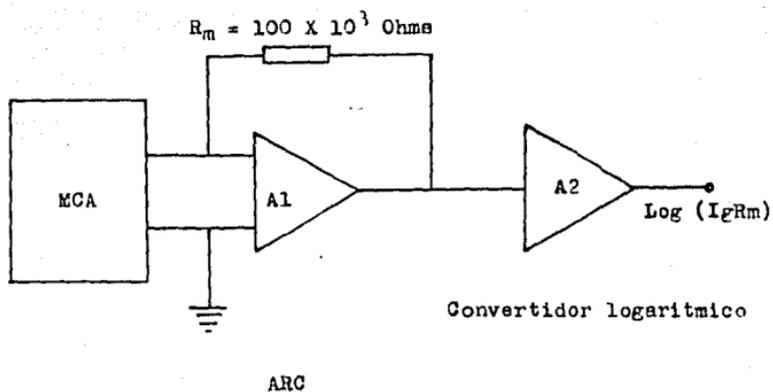


Figura 5 Arreglo Eléctrico

La figura 6 muestra los resultados obtenidos para dos MCA de Cu/acero en Julio de 1975, expuestos un ángulo de  $30^{\circ}$  en un período de 24 hrs. El propósito del experimento (Figura 6) fué encontrar si la duración de la exposición influye en los resultados obtenidos con los monitores.

Los MCA de la Figura 6 se expusieron por 32 y 105 días, respectivamente, con solamente trazas de lluvia registradas durante este período de tiempo. Debido a que en la noche hay rocío, ambos sensores formaron capas delgadas de óxido. Las curvas de la Figura 6 muestran que ambos monitores tienen registros muy similares. Las corrientes galvánicas aumentan desde las primeras horas de la noche y decrecen de manera brusca en las mañanas. Estos resultados muestran que los MCA dan resultados similares independientemente del tiempo, una vez que las capas de productos de corrosión han sido formadas y en las cuales una capa de electrólito puede ser formada a valores de H.R.  $< 100\%$ . En los monitores recién pulidos muestran picos de menor corriente en las primeras 24 horas de exposición.

La Figura 7 muestra corrientes galvánicas, humedad relativa y temperatura medidas en un período de 20 días entre Octubre 27, de 1975 y Noviembre 16, de 1975 utilizando un MCA Cu/acero, el cual fué primeramente expuesto en Julio de 1975. Durante éste período hubo lluvia solamente un día (Octubre 30, de 1975). Los picos altos de la corriente galvánica ocurrieron todas las noches debido a la condensación de rocío, excepto en un período de 3 días, desde Noviembre 11 a Noviembre 13, de 1975. La curva corriente galvánica vs tiempo es, en la mayoría de los casos, similar a la que se muestra con detalle en la Figura 6.

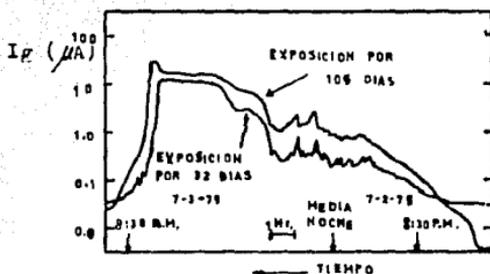


Figura 6 Corriente galvánica ( $I_g$ ) - tiempo para dos monitores Cu-acero expuestos en diferentes periodos de tiempo

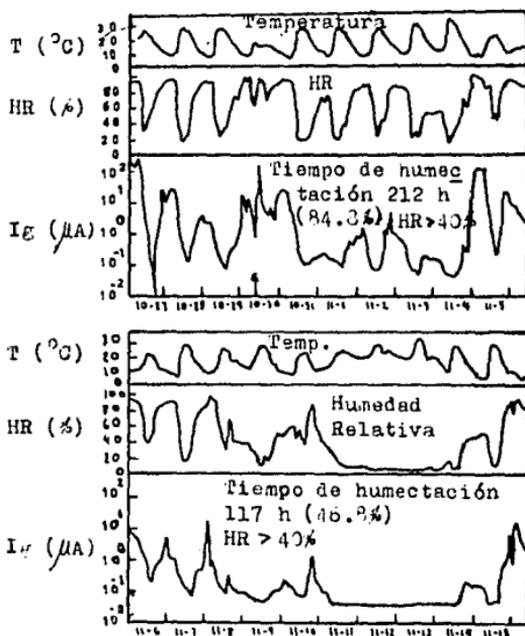


Figura 7 Corriente galvánica ( $I_g$ ), humedad relativa (HR) y temperatura (T) registrada para un periodo de 20 días

Hay una extraordinaria correlación entre  $I_g$  y valores de H.R. como una función del tiempo; máximos y mínimos de  $I_g$  corresponden a máximos y mínimos de H.R. respectivamente. Hay también una correlación entre H.R. y temperatura; en este caso un máximo en la temperatura corresponde a un mínimo de H.R. La correlación entre temperatura y H.R. en el período de Noviembre 11, de 1975 y Noviembre 13, de 1975 no tuvo lugar, debido a las condiciones de viento que hicieron que la H.R. estuviera abajo de 20% y no fueron observadas señales en los MCA.

Si se da por supuesto que la superficie de prueba es humectada y la corrosión ocurre cuando la corriente galvánica excede  $0.1 \mu A$ , entonces la superficie de los MCA de Cu/acero usados en la Figura 7, resultó humeada durante 212 horas o 84.8% de los días totales entre Octubre 27, de 1975 y Noviembre 5, de 1975 y por 117 horas o 46.8% del tiempo total entre Noviembre 6, de 1975 y Noviembre 15, de 1975. Si se comparan los cambios de  $I_g$  y H.R. en la Figura 7 se encuentra que los valores de  $I_g$  exceden el valor de  $0.1 \mu A$  durante los períodos en que la H.R. excede 40%; también muestra una correlación entre el tiempo de humectación y H.R.  $> 40\%$ . Este descubrimiento sugiere que la humedad crítica generalmente aceptada de 60 a 70% (33) es muy alta, probablemente porque no toma en cuenta el efecto de contaminantes sobre las capas de productos de corrosión que causan la condensación del electrólito. La conclusión acerca de que el tiempo de humectación corresponde a H.R.  $> 36.5\%$  (15) es sorprendente a la luz de los resultados presentados aquí. Es posible que en un lugar que este relativamente libre de contaminantes atmosféricos, los productos de corrosión que se forman condensan humedad solamente a H.R. altas.

#### **IV**

### **METODO EXPERIMENTAL**

Para la realización de las medidas del tiempo de humectación se construyó una celda multilaminar con 10 y 10 láminas metálicas idénticas en composición y dimensiones, separadas por otras aislantes de plástico de 170 micras de espesor. Las láminas metálicas funcionan alternativamente como ánodos y cátodos en el momento de efectuar las medidas, cortocircuitando los pares entre sí en un extremo de la celda y los impares en el extremo opuesto.

El conjunto de chapas de metal separadas entre sí por las láminas aislantes, se montan en una resina autoendurecible, puliendo una de las caras del paralelepípedo resultante, a fin de exponer al medio ambiente los cantos metálicos. Las innumerables pilas que se forman en la superficie metálica, responsables de la corrosión atmosférica quedan representadas aquí con los ánodos y cátodos geoméricamente bien delimitados (los bordes alternativos de las chapas metálicas).

La Figura 8 muestra detalles de las celdas electroquímicas y la disposición de los elementos en la misma.

La longitud activa del canto es de 8 cm (aunque la total de las láminas metálicas es de 10 cm), siendo la superficie total expuesta de  $8 \text{ cm}^2$  (20 láminas de 8 cm X 0.05 cm).

La celda solo se activa, permitiendo las medidas, cuando un electrólito superficial, bien sea adsorbido, precipitado o condensado, hace posible la conducción iónica entre chapas contiguas, salvando el aislante intermedio, es decir, cuando las condiciones son tales que hacen posible el funcionamiento de las pilas locales de corrosión.

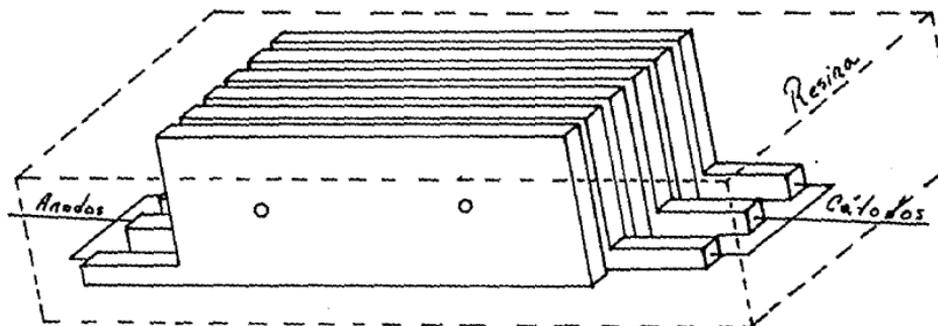
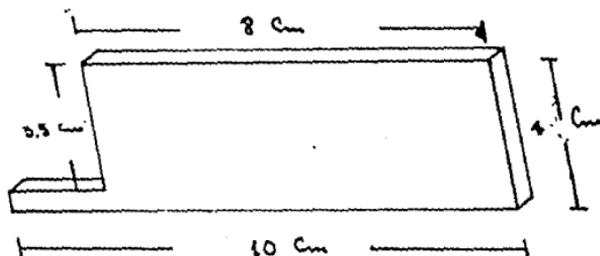
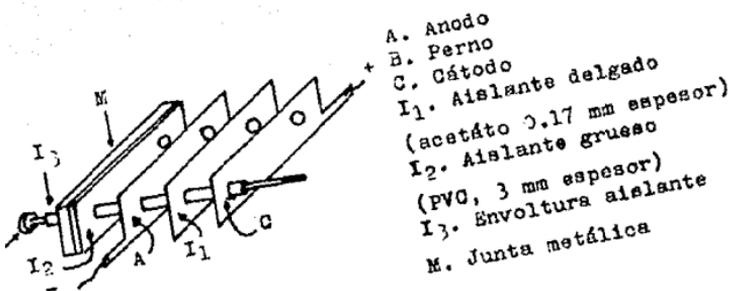


Figura 3 Esquema de la disposición de elementos del detector del tiempo de humectación

La Figura 9 muestra más detalles de la construcción de una celda electroquímica.

Las láminas aislantes están prolongadas unos cuantos mm. como se muestra en la Figura 9, para evitar la condensación de humedad en el resquicio entre la resina, el extremo de las chapas metálicas y las láminas aislantes, favorecida por fenómenos de capilaridad.

A continuación se da el nombre comercial de la resina auto---endurecible de colada en frío, y material utilizado para la construcción del detector del tiempo de humectación.

**Sistema epóxico:**

Araldit M	100 partes en peso
Endurecedor HY956	20 partes en peso
Agente desmoldante QZ13	

**Material:**

Lámina de cinc como ánodo (0.05 cm de espesor)

Lámina de cobre como cátodo (0.05 cm de espesor)

Aislante intercalado entre ánodos y cátodos:

Plástico de polietileno de alta densidad (0.17 mm de espesor)

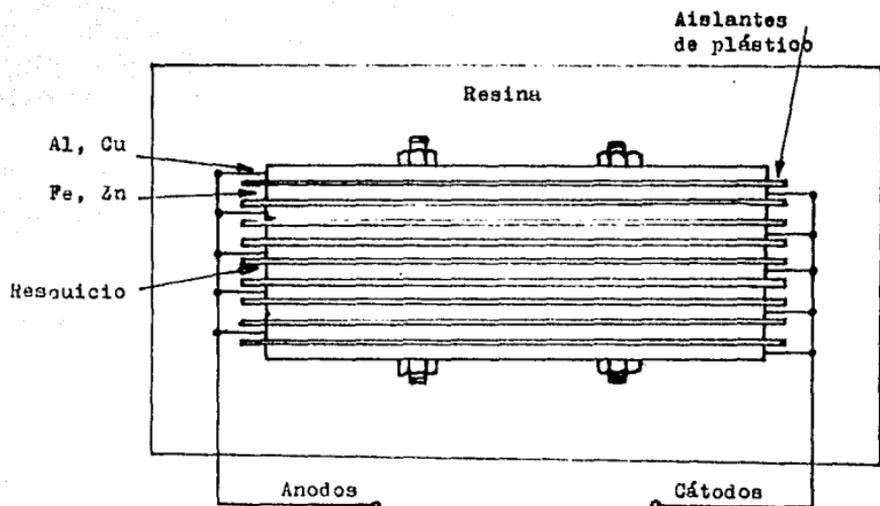


Figura 3 Celda electroquímica

**RESULTADOS EXPERIMENTALES**

Se presentan en forma de tabla, los valores de potencial obtenidos por la celda multilaminar de Cu-Zn expuesta a la atmósfera, frente a los cambios meteorológicos en el período de prueba.

Las mediciones se efectuaron en Ciudad Universitaria, en la azotea del edificio "D" de la Facultad de Química durante un período de 12 horas, durante el mes de Septiembre, de 1987.

La celda multilaminar que sirvió para determinar el tiempo de humectación se colocó con una inclinación de  $30^{\circ}$  respecto a la horizontal, de acuerdo a (21). El detector se conectó a un voltímetro mediante dos hilos conductores de Cu de suficiente longitud. En la Figura 14 se presenta un esquema simplificado del dispositivo utilizado y en la Figura 15, se representan gráficamente los resultados obtenidos.

TIEMPO (Min)	POTENCIAL (Volts)	OBSERVACIONES
12:00	0.280	Cielo nublado sin lluvia
12:05	0.280	
12:10	0.280	
12:15	0.280	
12:20	0.280	
12:25	0.280	
12:30	0.820	Inicia lluvia
12:35	0.850	
12:40	0.850	
12:45	0.821	Deja de llover
12:50	0.738	
12:55	0.717	
13:00	0.700	
13:05	0.692	
13:10	0.710	Llovizna muy fina
13:15	0.707	
13:20	0.702	
13:25	0.693	
13:30	0.769	Inicia lluvia
13:35	0.746	
13:40	0.742	
13:50	0.695	Deja de llover
13:55	0.685	
14:00	0.674	
14:05	0.664	
14:10	0.648	
14:15	0.627	

TIEMPO (Min)	POTENCIAL (Volts)	OBSERVACIONES
14:20	0.620	
14:25	0.598	Sale el sol y aire
14:30	0.580	
14:35	0.559	
14:40	0.507	
14:45	0.432	
14:50	0.418	
14:55	0.397	
15:00	0.380	
15:05	0.367	
15:10	0.357	
15:15	0.352	
15:20	0.347	
15:25	0.342	
15:30	0.337	
15:35	0.333	
15:40	0.328	
15:45	0.323	
15:50	0.321	
15:55	0.317	
16:00	0.315	
16:05	0.314	
16:10	0.314	
16:15	0.311	
16:20	0.308	
16:25	0.305	
16:30	0.304	

TIEMPO (Min)	POTENCIAL (Volts)	OBSERVACIONES
16:35	0.302	
16:40	0.302	
16:45	0.302	
16:50	0.301	
16:55	0.297	
17:00	0.290	
17:05	0.289	
17:10	0.289	
17:15	0.288	
17:20	0.288	
17:25	0.288	
17:30	0.287	
17:35	0.286	
17:40	0.284	
17:45	0.284	
17:50	0.283	
17:55	0.282	
18:00	0.280	
18:05	0.280	
18:10	0.275	
18:15	0.275	
18:20	0.275	
18:25	0.276	
18:30	0.276	
18:35	0.276	
18:40	0.276	
18:45	0.276	

TIEMPO (Min)	POTENCIAL (Volts)	OBSERVACIONES
18:50	0.277	
18:55	0.277	
19:00	0.277	
19:05	0.280	
19:10	0.281	
19:15	0.281	
19:20	0.284	
19:25	0.285	
19:30	0.289	
19:35	0.299	
19:40	0.299	
19:45	0.300	
19:50	0.308	Inicia lluvia
19:55	0.492	
20:00	0.583	
20:05	0.706	
20:10	0.730	
20:15	0.733	
20:20	0.739	
20:25	0.720	
20:30	0.682	
20:35	0.674	
20:40	0.678	
20:45	0.694	Llovizna
20:50	0.741	
20:55	0.734	
21:00	0.712	

TIEMPO (Min)	POTENCIAL (Volts)	OBSERVACIONES
21:05	0.703	
21:10	0.698	
21:15	0.705	Arrencia lluvia
21:20	0.705	
21:25	0.710	
21:30	0.678	Deja de llover
21:35	0.650	
21:40	0.650	Llovizna muy fina
21:45	0.650	" " "
21:50	0.649	" " "
21:55	0.645	" " "
22:00	0.644	" " "
22:05	0.635	" " "
22:10	0.637	" " "
22:15	0.631	" " "
22:20	0.632	" " "
		Al termino de la exposición, aparición de un depósito blanco sobre las láminas de cinc, una vez evaporado el electrólito

## VI

### DISCUSION DE RESULTADOS

A temperatura ambiente y en una atmósfera perfectamente seca, la corrosión metálica progresa a velocidad prácticamente nula, de modo que a efectos prácticos, puede ignorarse. En cambio, adquiere especial importancia sobre superficies humedecidas. El mecanismo es electroquímico. El electrólito está constituido por una película de humedad extremadamente delgada o una película acuosa, cuando el metal aparece perceptiblemente mojado. La magnitud de la corrosión depende del tiempo durante el cual la superficie permanece húmeda.

Una buena recopilación de datos meteorológicos para México que comprende el período 1921 - 1960, se puede encontrar en las tablas editadas por la Organización Meteorológica Mundial (5) en las cuales se encuentran los datos de temperatura, humedad relativa (HR) y precipitación (mm de lluvia) promediados para todos los meses del año. en la Tabla III se presentan estos datos.

A continuación se discutirán los siguientes puntos:

- A). Humedad Relativa del Aire
- B). Humectación de la Superficie Metálica
- C). Determinación del Tiempo de Humectación

A). Humedad Relativa del Aire.- La humedad relativa (HR), por ser un dato de fácil obtención, es uno de los más manejados en los estudios sobre Corrosión Atmosférica.

La HR repercute en la frecuencia y duración de los períodos de lluvia, rocío y niebla, durante los cuales, las superficies metálicas aparecen visiblemente mojadas, y en los que las micropilas de corrosión desarrollan plenamente su actividad. Sin embargo, no está claro que tipo de relaciones puedan plantearse entre HR media anual y tiempos totales de lluvia, rocío o nie-

TABLA III

ESTACION	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X	XI	XII	I-XII
Temperatura (°C)													
Mazatlán, Sin.	19.8	19.7	20.2	21.8	24.4	26.9	28.0	28.0	27.8	27.0	24.0	21.2	24.1
Zacatecas, Zac.	9.5	10.8	12.9	15.1	16.7	16.1	14.5	14.8	13.8	13.1	11.4	10.0	13.2
Tampico, Tamps.	18.9	20.3	22.0	24.7	26.8	28.0	28.0	28.3	26.5	25.6	22.0	19.7	24.2
Guanajuato, Gto.	14.1	15.8	18.2	20.2	21.2	20.2	18.9	19.0	18.4	17.6	16.1	14.7	17.9
Mérida, Yuc.	23.0	23.8	25.7	27.2	27.9	27.7	27.3	27.4	27.1	26.0	24.2	23.1	25.8
Morelia, Mich.	13.5	15.9	18.0	19.7	20.7	17.9	18.5	18.4	18.2	17.4	15.8	14.5	17.5
Tacubaya, D.F.	12.1	13.8	16.1	17.1	17.4	17.0	15.9	15.9	15.6	14.7	13.3	12.2	15.1
Veracruz, Ver.	21.1	22.2	23.4	25.3	27.1	27.6	27.5	27.8	27.3	26.3	24.0	22.3	25.1
Acapulco, Gro.	26.1	26.1	26.6	27.2	28.5	28.6	28.7	28.7	28.7	28.0	27.5	26.6	27.6
Salina Cruz, Oax.	25.4	25.7	26.7	28.2	29.2	28.0	28.5	28.4	27.4	26.5	26.5	27.2	27.2
Humedad Relativa (%)													
Mazatlán, Sin.	76	76	78	78	78	77	78	79	81	77	75	75	76
Zacatecas, Zac.	44	39	32	30	39	59	69	67	73	61	54	50	51
Tampico, Tamps.	81	80	80	80	81	81	80	80	81	79	77	78	80
Guanajuato, Gto.	48	41	36	33	41	55	62	62	63	56	53	52	50
Mérida, Yuc.	74	70	66	64	68	72	76	77	80	78	75	75	73
Morelia, Mich.	58	52	46	44	51	67	73	74	74	69	66	61	61
Tacubaya, D.F.	55	49	45	46	55	67	73	73	75	69	64	60	61
Veracruz, Ver.	83	83	83	83	82	82	82	81	81	79	80	82	82
Acapulco, Gro.	75	75	75	75	74	77	77	77	80	79	77	75	76
Salina Cruz, Oax.	61	63	67	66	67	75	70	70	75	66	61	69	66
Cantidad de lluvia (mm)													
Mazatlán, Sin.	12	8	3	0	1	34	174	215	250	63	17	27	805
Zacatecas, Zac.	7	3	2	3	14	50	69	62	60	23	13	7	313
Tampico, Tamps.	38	19	13	19	49	143	151	130	297	146	48	30	1083
Guanajuato, GTO.	12	5	6	14	31	130	144	132	130	46	18	13	683
Mérida, Yuc.	31	23	17	21	82	141	133	143	173	97	34	32	930
Morelia, Mich.	13	6	7	15	42	135	171	153	134	59	19	9	763
Tacubaya, D.F.	8	5	10	23	55	118	160	145	129	49	17	6	725
Veracruz, Ver.	22	16	14	19	65	263	358	283	353	175	76	26	1672
Acapulco, Gro.	8	1	0	1	36	325	230	236	353	170	30	9	1401
Salina Cruz, Oax.	4	3	1	3	56	266	166	153	246	94	8	2	1003

bla al año. La complejidad del problema es muy elevada y el número de variables a tener en cuenta muy grande.

Sin embargo y en principio, parece lógico admitir que cuanto mayor sea la HR media de un determinado lugar, tanto mayor debe ser la probabilidad de que se manifieste alguno de los fenómenos mencionados. En la Tabla III, se recogen los valores medios mensuales durante el período comprendido entre 1921 - 1960 de la HR del aire, correspondiente a 10 estaciones meteorológicas repartidas por toda la República y por tanto, representativas de las diferentes atmósferas.

Por tratarse de valores medios referidos a 40 años, pueden ser plenamente representativos del comportamiento general de cada estación.

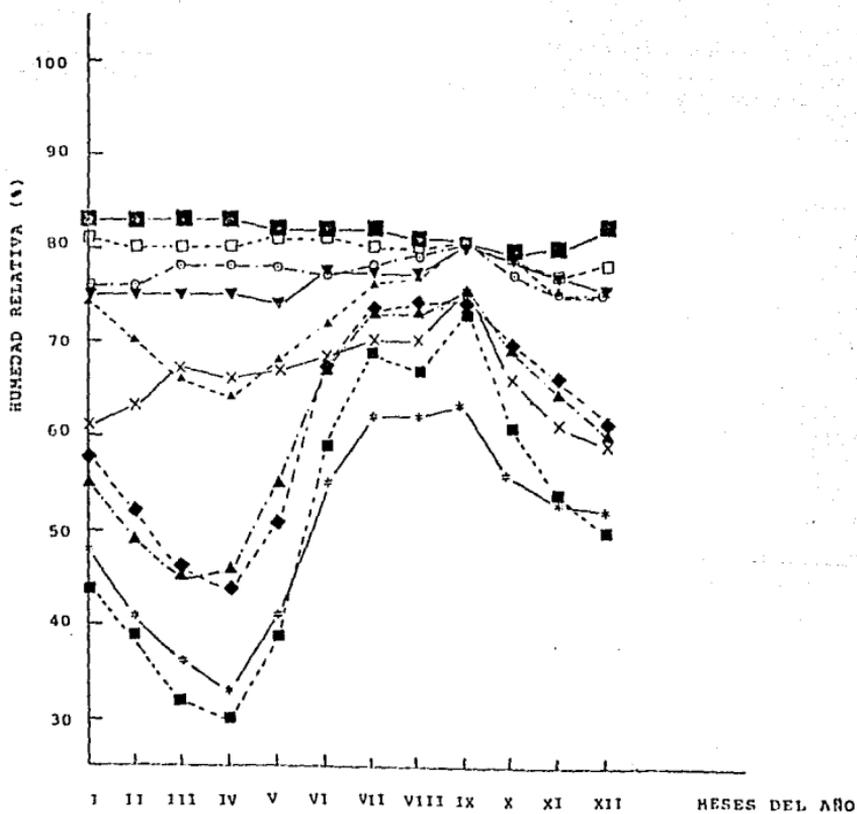
De acuerdo con la Tabla III, las HR medias mensuales oscilan grandemente a lo largo de los diferentes meses del año, como ya era de preveer, a excepción de las ciudades costeras. Para una mayor facilidad, en la Figura 10 se da una representación gráfica de la Tabla III.

Se ha comentado que la HR ejerce un papel decisivo en la Corrosión Atmosférica. Por debajo de un determinado nivel de HR no es probable la corrosión, pues no existe una película apreciable de electrólito sobre el metal. Generalmente, la corrosión del hierro y otros metales, es insignificante para valores de la HR por debajo del 60 - 70%. Sin embargo, aún cuando la HR exceda este nivel, para que la velocidad de corrosión sea realmente importante, la atmósfera debe estar además, contaminada.

Una parte considerable de los daños ocasionados por la corrosión a estructuras y equipos en la atmósfera debe de atribuirse a la condensación de humedad durante el enfriamiento periódico

Figura 10, Construida a partir de la Tabla III .

- VERACRUZ
- TAMPICO
- HAZATLAN
- ▼ ACAPULCO
- ▲ MERIDA
- × SALINA CRUZ
- ◆ MORELIA
- ▲ MEXICO D.F. (TACUBAYA)
- + GUANAJUATO
- ZACATECAS



dico del aire. A este respecto puede ser interesante examinar el proceso de formación de rocío, es decir considerar las propiedades psicrométricas del aire, como se muestran en la Tabla IV, obtenidas, basándose en el experimento de la Figura 3.

TABLA IV.- CONDICIONES DE FORMACION DE ROCIO

HR (%) (temperatura aire: 10°C)	Diferencial de temperatura para provocar condensación (°C)
100	0
90	1.6
80	3.9
70	5.4
60	7.4

Así, por ejemplo, si existe un diferencial de temperatura entre una superficie metálica expuesta y el ambiente de 5.4 °C, cuando la HR sea superior a un 70%, tendrá lugar una condensación de vapor de agua en la superficie. En la Tabla IV se presentan otros diferenciales de temperatura para otros valores de la HR.

El efecto del viento también puede determinarse a partir del coeficiente de transferencia de calor superficie metálica/aire (14), tal como se muestra en la Tabla V.

TABLA V.- EFECTO DE LA VELOCIDAD DEL VIENTO EN LA CONDENSACION

Velocidad viento, Km/h	0	8	16
Coefficiente transferencia de calor	1.6	3.2	6.0
Diferencial de temperatura superficie - aire (°C)	5	2.5	1.3
HR (%) cuando empieza la condensación	70	85	92

Como señala la Tabla V, con un diferencial de 5 °C, la condensación puede ocurrir con un 70% de HR del aire. Con una velocidad del viento de 8 Km/h, la transferencia de calor entre el metal y el aire aumenta, y el diferencial de temperatura es sólo de 2.5 °C. La condensación no empezará sino hasta que la HR sea superior a un 85%.

Pero también en atmósferas relativamente secas y, por consiguiente, no saturadas de vapor, puede producirse condensación de agua sobre los metales, a causa de los fenómenos de condensación capilar y condensación química.

La condensación capilar es posible siempre que las superficies se hallen cubiertas por productos de corrosión o depósitos de partículas sólidas que formen poros y resquicios capilares y ello como consecuencia del hecho de que la presión de saturación y, por tanto, la HR local, es función del radio de curvatura del menisco (cóncavo) del líquido dentro del capilar.

En cuanto a la condensación química, impurificando con sales

superficies metálicas limpias, la corrosión aparece cuando la HR del ambiente supera la de equilibrio sobre soluciones saturadas de tales sales, es decir, cuando éstas captan humedad del ambiente. Si el electrólito no es agresivo ( si está inhibido ), no aparece la corrosión simultáneamente a la capa de humedad. La Tabla VI que recoge los valores de la HR crítica para diversas sales, confirma lo anterior (9).

B). Humectación de la Superficie Metálica.- Existe una numerosa evidencia experimental de que la corrosión avanza principalmente durante los períodos de humectación visible de la superficie metálica. Diversos autores han comprobado, con pulverizaciones periódicas de agua sobre probetas de acero, el importantísimo efecto estimulador del mojado de la superficie metálica sobre la velocidad de corrosión.

En la Tabla VII, tomada de la referencia (10) se recogen datos comparativos entre la corrosión con capas de humedad visible y adsorbida. Puede observarse que la presencia visible de electrólito multiplica el ataque, con frecuencia, por factores superiores a 10. La situación se hace más compleja si los grados de humidificación y contaminación se consideran conjuntamente.

C). Determinación del Tiempo de Humectación.- El tiempo durante el cual la superficie de un metal permanece húmeda puede conocerse de diferentes maneras. Una primera posibilidad, método A, es su determinación directa por medio de equipos especiales que detectan la presencia de la capa de humedad. Otra posibilidad, método B, estriba en sumar los períodos en que ha habido precipitación de lluvia, rocío y niebla, incrementando el resultado con los períodos de secado de las super



TABLA VII.1

Comparación entre la corrosión en presencia de capas acuosas visibles y de humedad adsorbida para atmósferas sin contaminación

METAL	A) Corrosión bajo capa acuosa visible		B) Corrosión bajo capa de humedad adsorbida.		RELACION A/B
	Condiciones	Corrosión	Condiciones	Corrosión	
Fe .....	Niebla	80 $\mu\text{m/año}$	80% HR	3,5 $\mu\text{m/año}$	23
Fe precorroído en atmósfera de $\text{SO}_2$ .....	Pulverización acuosa	-	85% HR 100% HR	-	40 10
Zn .....	Niebla	4,9 $\mu\text{m/año}$	80% HR	0,52 $\mu\text{m/año}$	9,4
Zn .....	Atmósfera rural	4,8 $\mu\text{m/año}$	Atmósfera rural	1,0 $\mu\text{m/año}$	4,8
Al .....	12,5°C	0,16 $\mu\text{m/año}$	12,5°C	0,036 $\mu\text{m/año}$	4,4
Al .....	2,5°C	0,136 $\mu\text{m/año}$	2,5°C	0,138 $\mu\text{m/año}$	1,0
Fe .....	30°C	266 $\mu\text{m/año}$	30°C	9,2 $\mu\text{m/año}$	29
Zn .....	Capa de agua de 100 $\mu\text{m}$	32,9 $\mu\text{m/año}$	100% HR	3,3 $\mu\text{m/año}$	10
Cu .....		1,9 $\mu\text{m/año}$		0,5 $\mu\text{m/año}$	3,8
Al .....		18,2 $\mu\text{m/año}$		1,6 $\mu\text{m/año}$	11,4

TABLA VII.2

Comparación entre la corrosión sufrida en presencia de capa acuosa visible y de películas adsorbidas de humedad para probetas recubiertas de productos de corrosión formados bajo - el efecto de distintos contaminantes.

METAL	A) Corrosión bajo capa acuosa visible.		B) Corrosión bajo capa de humedad adsorbida.		RELACION A/B
	Condiciones	Corrosión	Condiciones	Corrosión	
Fe .....	Sin contamina- ción. Capa de H <sub>2</sub> O de 100 µm.	266 µm/año	Sin contamina- ción.	9,2 µm/año	29
Zn .....		32,9 µ		3,3 µm/año	10
Cu .....		1,9 µm/año		0,5 µm/año	3,8
Al .....		18,2 µm/año		1,6 µm/año	11,4
Fe .....	100 mg/m <sup>2</sup> día de SO <sub>2</sub> . Capa de H <sub>2</sub> O de 100 µm	491 µm/año	100 mg/m <sup>2</sup> . día de SO <sub>2</sub> 100% HR.	207 µm/año	2,4
Zn .....		14,6 µm/año		10,1 µm/año	1,4
Cu .....		39 µm/año		15,7 µm/año	2,5
Al .....		10,1 µm/año		18,3 µm/año	0,6
Fe .....	100 mg/m <sup>2</sup> día de NaCl. Capa de H <sub>2</sub> O de 100 µm.	640 µm/año	100 mg/m <sup>2</sup> . día de NaCl 100% HR.	327 µm/año	2,0
Zn .....		57,5 µm/año		31,9 µm/año	1,8
Cu .....		9,2 µm/año		15,8 µm/año	0,6
Al .....		29,5 µm/año		24,8 µm/año	1,2
Fe .....	100 mg/m <sup>2</sup> día de SO <sub>2</sub> y NaCl. Capa de H <sub>2</sub> O de 100 µm	667 µm/año	100 mg/m <sup>2</sup> . día de SO <sub>2</sub> y NaCl 100% HR.	579 µm/año	1,2
Zn .....		40,7 µm/año		50,9 µm/año	0,8
Cu .....		20,1 µm/año		14,6 µm/año	1,4
Al .....		22,3 µm/año		8,3 µm/año	2,7

ficies mojadas.

Por fin, cabe el recurso, método C, de establecer indirectamente el tiempo de humectación sirviéndose de la HR media o del número de horas en que la HR supera un determinado nivel. El método A supone la utilización de los llamados "detectores de humedad". De estos, existen distintos modelos, aunque su fundamento sea siempre el mismo: la determinación del tiempo durante el cual la corriente fluye a través de una pila galvánica o célula electrolítica en la que el electrolito es la capa de humedad superficial, producto de la precipitación o condensación atmosférica. En las diferentes pilas galvánicas utilizadas se ha recurrido a pares del tipo Pt-Fe, Pt-Cu, Fe-Cu, Fe-Zn, Cu-Zn, etc. (Figura 4). El tiempo de humectación medido con estos dispositivos corresponde, en general, a la presencia de un depósito visible sobre el metal, que es cuando se produce la mayor parte del deterioro metálico a la intemperie.

En el caso, concreto de México y al igual que ocurre en otros países, los datos meteorológicos disponibles no incluyen por lo general, la duración de los períodos de lluvia, rocío o niebla, lo que imposibilita la estimación cuantitativa del tiempo de humectación (método B). Tampoco se poseen prácticamente, datos obtenidos con pilas bimetálicas (método A). Precisamente el principal objetivo de este trabajo es la construcción de un modelo de "detector de humedad" utilizando como pila galvánica el par Cu-Zn.

Lo único factible es servirse de los datos de HR recopilados (método C). En este sentido, una alternativa sería partir simplemente del dato de la HR media anual, para llevarlo a la representación de Guttman (15) o Feliu (7) y deducir el tiempo

de humectación probable. Otra alternativa sería determinar el número de horas anuales en que se haya alcanzado o superado cierto nivel de HR.

En este trabajo se ha escogido la primera alternativa, al disponer de datos de HR que abarcan el período comprendido entre 1921 y 1960 (5). En la Figura 11, se representan gráficamente los valores de la HR media anual frente a las horas anuales de  $HR \geq 80\%$  y  $HR \geq 85\%$  deducidas de la gráfica propuesta por Feliu (7). La relación que aparece sugiere la posibilidad de deducir los valores aproximados del tiempo de humectación en México con solo conocer la HR media anual del lugar de exposición.

Como una primera aproximación, se presenta en la Tabla VIII los valores de los tiempos probables de humectación, a partir de las HR medias anuales para el período 1921 - 1960, de las 10 estaciones meteorológicas de las cuales se disponen datos (5).

Se puede comprobar que, a partir de valores medios anuales de la HR de un 70%, empieza a ser significativo el tiempo probable de humectación, o sea el período durante el cual podría permanecer una película acuosa sobre el metal.

Como ya se ha indicado, lo anterior es válido en ausencia de contaminantes, o sea en una atmósfera pura, cuya agresividad se deba únicamente a la presencia del electrólito.

Tomando como referencia la Figura 10, puede afirmarse que sólo las estaciones situadas en zonas costeras, Veracruz, Tampico, Acapulco, Mazatlán y Mérida, serían potencialmente agresivas en ausencia de contaminantes. Precisamente las estaciones marinas tendrán, además, un elevado índice de agresividad debido a la presencia de cloruros,  $Cl^-$  (aerosoles marinos).

**Figura 11.- Representación de la Humedad Relativa media anual frente al número de horas en que la humedad relativa alcanza o supera el nivel del 80%, con los datos relativos a diferentes poblaciones mexicanas.**

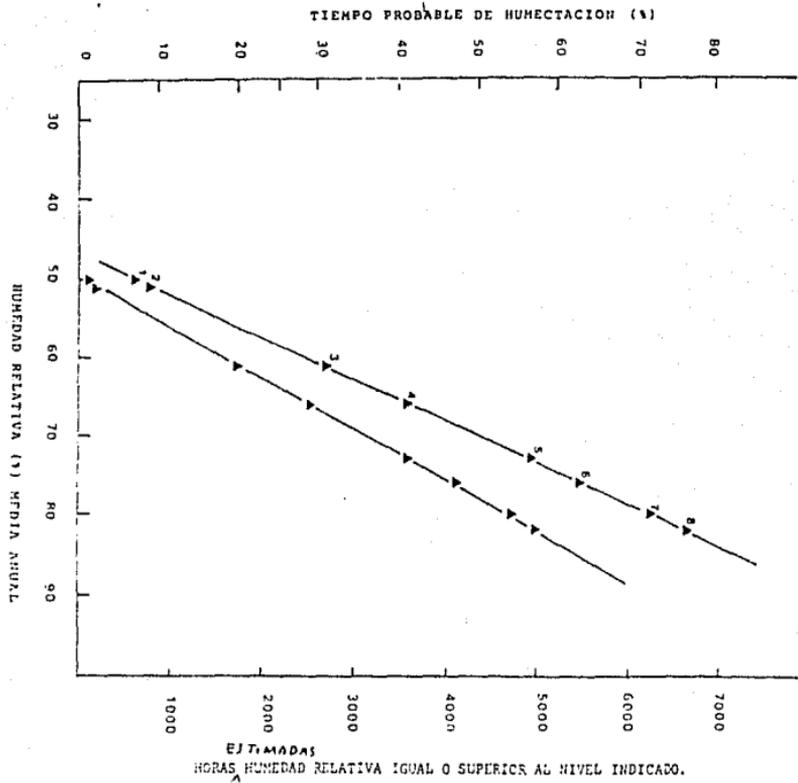


TABLA -VIII

Estimación de los Tiempos Probables de Humectación.

Estación	HR (%) media anual	Horas con HR		Fracción tiempo total exposición.	
		≥ 80%	≥ 85%	≥ 80%	≥ 85%
Mazatlán	76	5500	4100	62.8	46.8
Zacatecas	51	800	200	9.1	2.3
Tampico	80	6250	4750	71.3	54.2
Guanajuato	50	650	100	7.4	1.1
Mérida	73	4950	3600	56.5	41.1
Morelia	61	2700	1750	30.8	20.0
Tacubaya	61	2700	1750	30.8	20.0
Veracruz	82	6650	5000	75.9	57.1
Acapulco	76	5500	4100	62.8	46.8
Salina Cruz	66	3600	2550	41.1	29.1

Por lo que hace referencia al Distrito Federal, el período crítico será precisamente la época de lluvias, sin olvidar que durante los meses de Noviembre a Febrero, y debido a las oscilaciones térmicas que se presentan de las horas diurnas a las nocturnas, pueden tener lugar períodos de mojado de las superficies metálicas por condensación de rocío.

Para obtener una información buena y precisa al respecto, será necesario disponer de los datos de corrosión de las probetas sometidas a exposición o bien disponer de detectores de humedad (16). No hay que olvidar tampoco que aún cuando la atmósfera pueda presentar niveles de HR bajos, la presencia de productos de corrosión de características higroscópicas, puede retener la humedad necesaria para que continúe el proceso corrosivo.

Para demostrar que, incluso en presencia de niveles de HR bajos, la presencia de contaminantes, como el  $SO_2$ , puede aumentar drásticamente la agresividad de una atmósfera en términos de corrosión, y aún cuando este tema no se tratara en este trabajo, se presenta un ejemplo sobre la influencia conjunta del tiempo de humectación y el grado de contaminación por  $SO_2$ . Guttman (15) propone la siguiente ecuación empírica para la corrosión del Zn:

$$Y = 0.005461 (A)^{0.8152} \cdot (B + 0.02889)$$

donde:

Y = pérdida por corrosión, g, para probetas de 3 X 5 pulgadas

A = tiempo de humectación, h

B = contaminación  $SO_2$ , ppm.

que deduce a partir de los ensayos realizados en la estación

de Birchbank, Canada. Una representación gráfica de la misma se encuentra en la Figura 12.

A partir de esta figura, y teniendo en cuenta que, según datos publicados por Bravo y colaboradores (4), el nivel promedio de  $SO_2$  en la atmósfera de México D.F. es de 0.057 ppm, es posible deducir la influencia de dicho contaminante en el D.F. A tal fin, se tomará la curva relativa al nivel de 0.057 ppm de  $SO_2$  y los datos del tiempo de humectación estimados de los de HR de la estación de Tacubaya (véase Tabla VIII).

Como punto final cabría añadir que de acuerdo al tiempo de humectación de las superficies metálicas, se han construido mapas de corrosividad potencial de las atmósferas de diversos países y regiones, como es el caso de la Unión Soviética (8). Con los datos de 99 estaciones meteorológicas repartidas por todo el territorio a lo largo de un período comprendido entre 10 y 30 años de observación, se determinaron las duraciones medias anuales de los períodos de lluvia y de niebla para cada estación y con los datos relativos a un período de tres años, se calculó el número de días de rocío y su duración. El período de deshielo, durante el cual es posible la corrosión (prácticamente no existe el fenómeno bajo una capa estable de hielo) se estimó equivalente al número de días en que la temperatura del aire se halla comprendida entre +1 y -1 y se admitió, asimismo, que en las regiones meridionales, donde no se forman capas estables de hielo, los días de deshielo y por lo tanto de corrosión, se extienden a toda la estación invernal. El total de estos tiempos configuró la cifra total del tiempo de humectación, durante el cual la superficie metálica se mantiene recubierta por una capa de humedad. Con el conjunto de tiempos se construyó el mapa de humectación que se muestra en la

**Figura 12.- Influencia del contenido en SO<sub>2</sub> de la atmósfera  
en la velocidad de corrosión del Zn.**

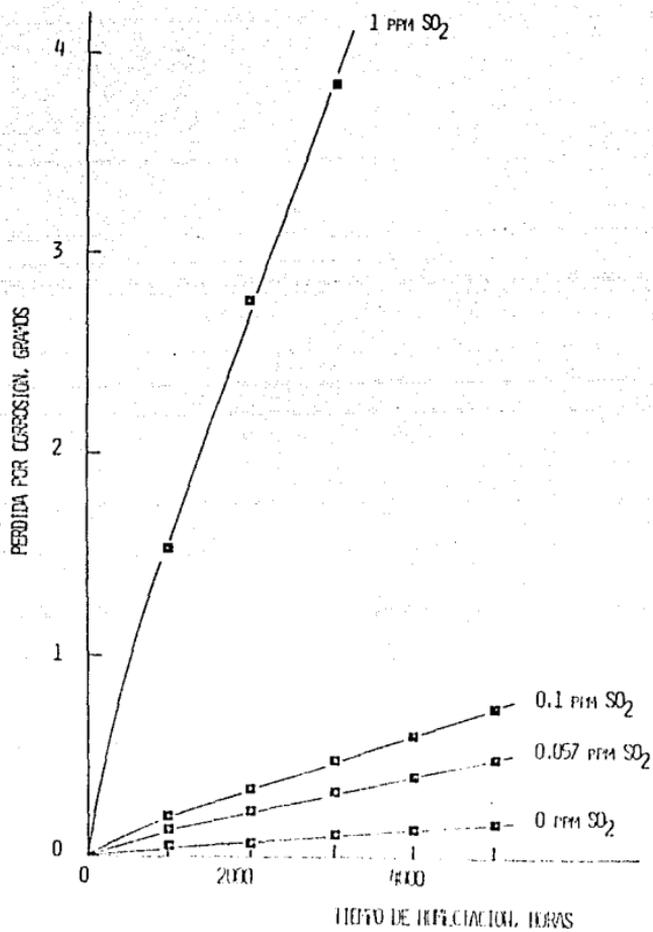


Figura 13, en la que la totalidad del territorio de la Unión Soviética aparece dividido en once zonas, de acuerdo con los tiempos de permanencia de la capa de humedad sobre el metal. Como se ha indicado, los detectores de humedad son la mejor alternativa para una determinación confiable del tiempo de humectación y por tanto de conocer el período durante el cual una superficie metálica puede permanecer húmeda.

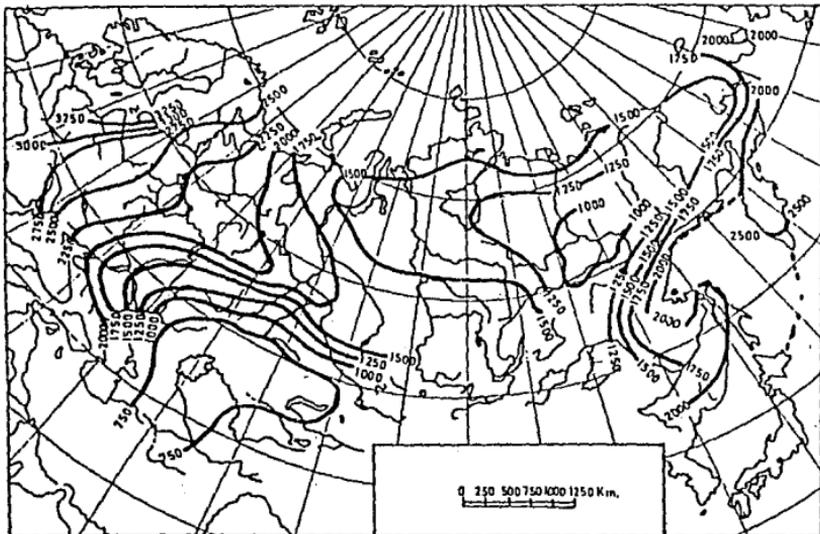
Con el objeto de probar el buen funcionamiento del detector del tiempo de humectación construido, se realizó una prueba en condiciones reales. Para ello, se colocó el detector a la intemperie, en la azotea del edificio "D" de la Facultad de química durante un período de 12 horas, con una inclinación de  $30^{\circ}$  respecto a la horizontal, de acuerdo a la recomendación efectuada por Mansfeld y Kenkel (21). Para poder determinar la variación del potencial, especialmente en períodos húmedos, el detector se conectó a un voltímetro mediante dos conductores de cobre de suficiente longitud para permitir la medición del potencial en el laboratorio.

En la Figura 14 se presenta un breve esquema del dispositivo utilizado y en la figura 15 la gráfica obtenida de variación del potencial con el tiempo, durante el intervalo de tiempo estudiado. En la misma se observa que después de un cierto tiempo de exposición, el potencial aumenta hasta un valor máximo de 0.85 volts, coincidiendo con el inicio de un período de lluvia. Al cesar la lluvia y consecuentemente secarse progresivamente la superficie del detector, se observa una disminución del potencial hasta lograr una cierta estabilización (zona BC de la gráfica). Al reiniciar la lluvia, el potencial aumenta abruptamente hasta un valor máximo de aproximadamente 0.76 V.

Figura 13.- Mapa de la Unión Soviética, en el que se representa la humectación de las superficies metálicas; isolínias del tiempo anual (en horas) durante el cual una película de humedad permanece sobre la superficie del metal (8).

ESTA TESIS NO DEBE  
SALIR DE LA BIBLIOTECA

59



Detector del tiempo de humectación

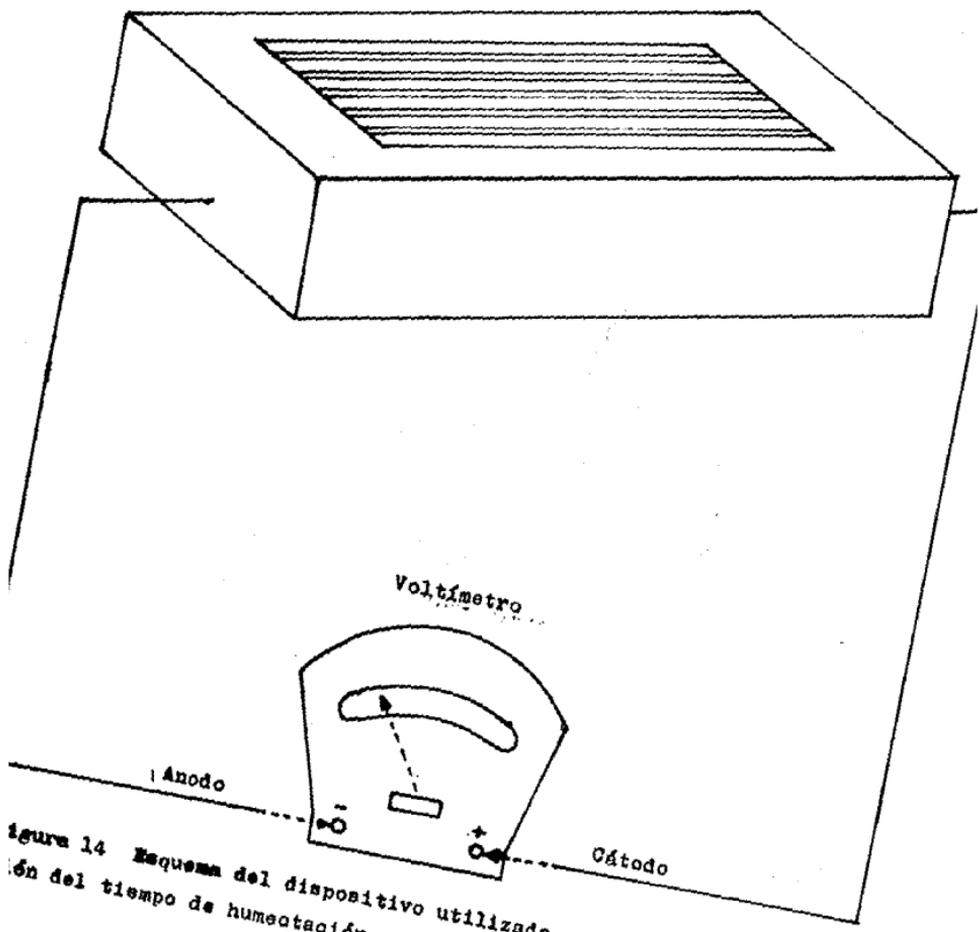


Figura 14 Esquema del dispositivo utilizado en la determinación del tiempo de humectación

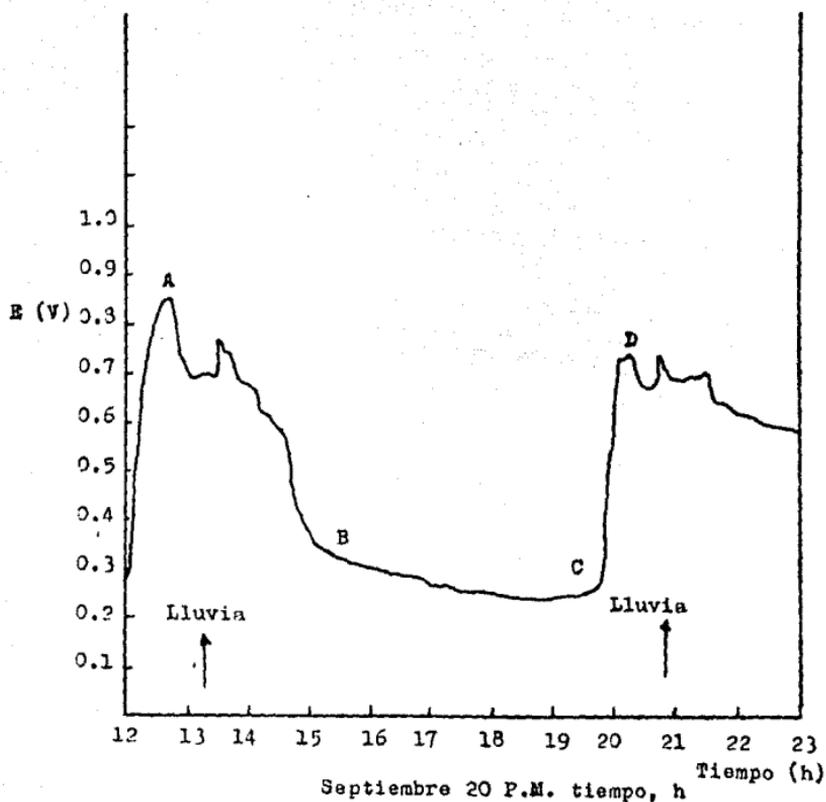


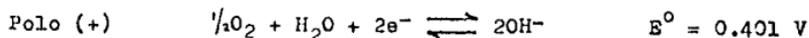
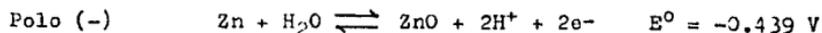
Figura 15 Gráfica potencial - tiempo registrada durante un período de lluvia, utilizando el detector del tiempo de humectación Cu - Zn

El potencial se mantiene alrededor de este valor, con tendencia a disminuir con el transcurso del tiempo, coincidiendo con un período prolongado de lluvia.

La diferencia entre los valores máximos de potencial podría atribuirse al "tipo de lluvia". El valor máximo de 0.85 V se alcanza inmediatamente después de que la superficie del detector es sometida a exposición, previo pulido de la misma y por tanto, libre de productos de corrosión.

Asimismo, la lluvia corresponde cronológicamente a la primera precipitación del día en que se realizó la experiencia. Hay que admitir por tanto, que esta lluvia efectúa un lavado de la atmósfera, arrastrando consigo todo tipo de contaminantes, por lo cual, el agua que finalmente moja la superficie del detector, tiene todas las características de un electrólito ácido, en función del tipo de contaminación prevaeciente en Ciudad Universitaria (atmósfera urbana, con  $\text{SO}_2$  como contaminante principal).

En base al diagrama E-PH del Zn, Figura 16, puede suponerse, especialmente para cortos períodos de tiempo, que el producto de corrosión formado sobre las láminas de Zn sería el óxido de cinc,  $\text{ZnO}$ . Así, la pila galvánica Cu-Zn en presencia de un electrólito, tendría las siguientes características:



La diferencia de potencial de la pila, se puede calcular a partir de:

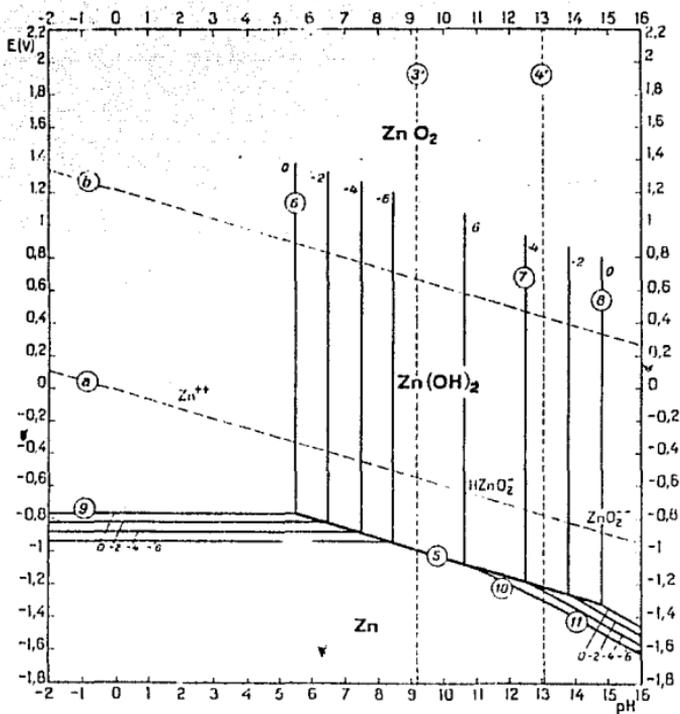


Figura 16 Diagrama Potencial-pH para el sistema Zn-agua a 25 °C

$$E_{\text{ánodo}} = - 0.439 - 0.059 \text{ PH}$$

$$E_{\text{cátodo}} = 0.401 - 0.059 \text{ PH}$$

$$E_{\text{pila}} = E_{\text{cátodo}} - E_{\text{ánodo}} = (0.401 - 0.059 \text{ PH}) - (-0.439 - 0.059 \text{ PH})$$

$$E_{\text{pila}} = 0.84 \text{ Volts}$$

que corresponde aproximadamente al valor máximo de potencial obtenido en el detector del tiempo de humectación.

En ciertas localizaciones geográficas, el período de humectación causado por rocío representa una fracción substancial del período total de humectación de todas las maneras de precipitación. Se hicieron pruebas para detectar la presencia de rocío en el D.F., pero debido a las condiciones de fuertes vientos y bajas humedades relativas por la madrugada, no hubo condensación de rocío sobre la superficie del detector. Sin embargo, se hicieron pruebas en el estado de Veracruz donde las condiciones son más favorables para la formación de rocío, dada la alta humedad relativa y se detectó una elevación del potencial de hasta 0.6 Volts. Con esto se puede decir que los registros de las medidas de potencial desarrolladas por el sensor durante la formación de rocío variaron dependiendo de la velocidad del viento, temperatura del aire, punto de rocío del aire, etc.

Los rangos de potencial obtenidos con el detector varían desde 0.280 volts, hasta un máximo de 0.850 volts, entre períodos secos y períodos húmedos respectivamente. De esta manera se puede construir un dispositivo electrónico que acoplado al detector, registre continuamente el tiempo en que la superficie de éste está humedecida. El dispositivo utilizado fué diseñado por el Dr. Javier Avila en el laboratorio de corrosión y se presenta aquí como una alternativa para complementar este trabajo (Figura 17).

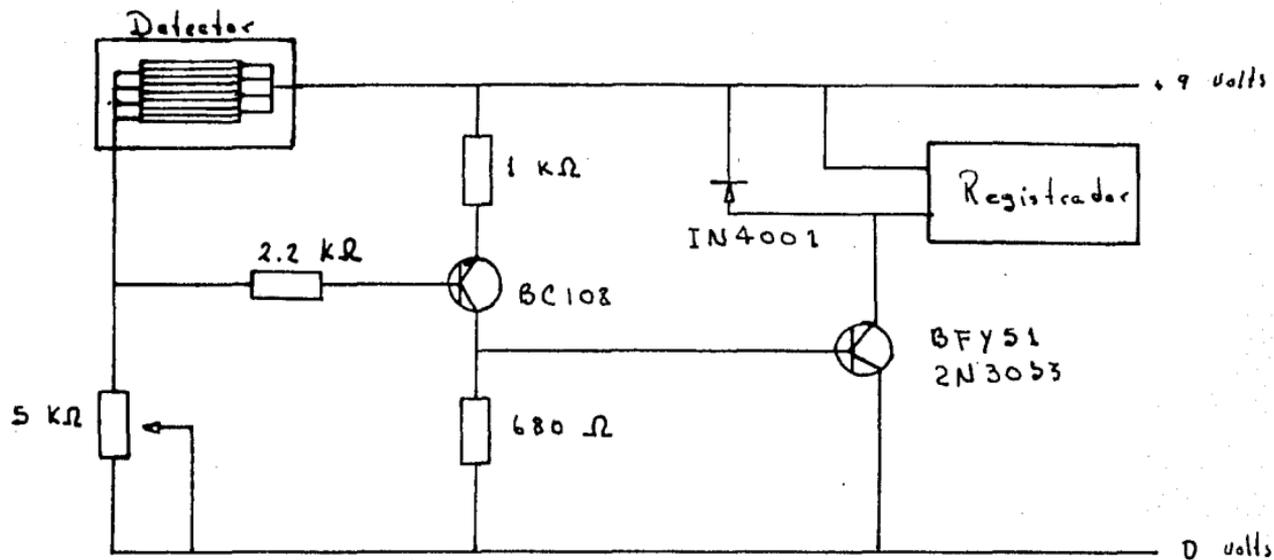


Figura 17 Dispositivo electrónico complementario

## VII

### CONCLUSIONES

- 1.- Se ha construido un detector del tiempo de humectación consistente en una celda multilaminar de electrodos coplanares, en base al par galvánico Cu - Zn.
- 2.- Basándose en consideraciones termodinámicas se ha determinado el potencial máximo del par galvánico Cu - Zn, en condiciones de humectación de la superficie, obteniéndose un valor teórico de 0.84 volts que coincide con el determinado experimentalmente.
- 3.- Se ha demostrado el buen funcionamiento del detector con la realización de un ensayo en condiciones naturales, exponiendo la celda a la intemperie durante un período de 12 horas, en el cual tuvieron lugar períodos de secado y mojado.
- 4.- Conociendo el potencial máximo que proporciona el detector (superficie mojada, 0.85 volts) y el mínimo (superficie seca, 0.28 volts) se propone un dispositivo electrónico que permite el registro continuo y automático del tiempo de humectación.
- 5.- Como se puede ver en el esquema presentado en la Figura 17, el registrador se conectaría automáticamente, cuando la celda multilaminar de Cu - Zn se active por acción de la humedad, y la diferencia de potencial de la misma sea superior a 0.28 volts.

VIII

BIBLIOGRAFIA

- (1) Avila, J. y Genescá, J. , Ciencia y Desarrollo 64 (1985), P. 103
- (2) Barton, K. , "Proteccion against Atmosferic Corrosion", John Wiley and Sons
- (3) Bastidas, J.M. , Doctoral Thesis, Univ. Comp. de Madrid, Abril 1981
- (4) Bravo, H. y Torres, R. , "Niveles de los contaminantes en la atmósfera de la Ciudad de México. Alternativas de control". Ciclo Ecología y Desarrollo Industrial. PEMEX. México, D.F. (1984)
- (5) "Climatological Normals (CLINO) for Climat and Climat Ship Stations for the Period 1931-1960 W.M.O. No. 117, TP 52, Ginebra, Suiza
- (6) Evans, U.R. , Corrosion and Oxidation of Metals, Edward Arnold, London (1961)
- (7) Feliu, S. y Morcillo, M. "Corrosión y Protección de los Metales en la Atmósfera", Ed. Bellaterra, Barcelona (1982). P. 47
- (8) Golubev y Kadyrov, M. Kh. , III International Congress on Metallic
- (9) González, J.A. y Bastidas, J.M. , Rev. Ib. Corros. Prot. 13 (1) 7 (1982)
- (10) González, J.A. y Bastidas, J.M. , Rev. Ib. Corros. Prot. 13 (5-6) 7 (1982)

- (11) González, J.A. Bastidas, J.M. y Feliu, S. , Rev. Ib. Corros. Prot. 13 (20) 7 (1982)
- (12) González, J.A. , Br. Corros. J. , 19 (1984), P. 89
- (13) González, J.A. y Pullea, J. , Corros. y Prot. , 5 (5) (1974), P. 273
- (14) Grossmann, P.R. , "Investigation of Atmospheric Exposure Factors that Determine Time-of-Wetness of Outdoor Structures" en "Atmospheric Factors Affecting The corrosion of Engineering Materials", Editor S.K. Coburn, A.S.T.M. , STP 646, Philadelphia (1978). P. 10
- (15) Guttman, H. , "Metal Corrosion in the Atmosphere", A.S.T.M. , STP 435, Philadelphia (1968). P. 223
- (16) Guttman, H. y Sereda, P.J. , "Metal Corrosion in the Atmosphere", A.S.T.M. , STP 435, Philadelphia (1968). P. 326
- (17) Hudson, J.G. y Stanners, J.F. , J. Appl. Chem. , 3 (1963), P. 87
- (18) Kucera, V. y Mattson, E. , "Corrosion in Natural Environments", A.S.T.M. , STP 558 (1974), P. 239
- (19) Lauer, G. y Mansfeld, F. , Corrosion. , 26 (1970), P. 504
- (20) Mansfeld, F. y Kenkel, J.V. , Corr. Sci. , 16 (1976), P. 111
- (21) Mansfeld, F. y Kenkel, J.V. , Corrosion. , 33 (1977), P. 13

- (22) Pourbaix, m. , Atlas of Electrochemical, Equilibria in Aqueous Solutions, Pergamon Press, Oxford (1960)
- (23) Rosenfel'd, I.L. , Proc. 1st Int. Corros. Conf. (London), Butterworths (1962)
- (24) Ross, T.K. y Callaghan, B.G. , Nature, 211 (1966), P. 25
- (25) Scully, J.C. , Fundamentals of Corrosion, Pergamon Press, New York (1966)
- (26) Sereda, P.J. , "Corrosion in Natural Environments", A.S.T.M. , STP 558, (1974), P. 7
- (27) Sereda, P.J. , A.S.T.M. , -  
Bulletin No. 223, Febrero, 1958, P. 53 y  
No. 246, Mayo, 1960, P. 47
- (28) Sheldon, W.D. , Materials Performance 19 (1987), P. 10
- (29) Shreir, L.L. , Corrosion Vol. I  
George Newnes - Butterworths (1976)
- (30) Stevenson, C.M. , Q. J. Roy. Meteorol. Soc. ,  
94 (1968), P. 56
- (31) Stern, M. y Geary, A.L. , J. Electrochm. Soc. ,  
104 (1957), P. 56
- (32) Stern, M. y Weisert, E.D. , Proc. Am. Soc. Test. Mat. ,  
59 (1959), P. 1280
- (33) Vernon, W.H.J. , Trans. Far. Soc.  
23 (1927), P. 162; 27 (1931), P. 264;  
29 (1933), P. 35; 31 (1935), P. 1668