

11
29



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

"CALIBRACION DE ATMOSFERAS AGRESIVAS"



EXAMENES PROFESIONALES
FAC. DE QUÍMICA

TRABAJO ESCRITO
QUE PARA OBTENER EL TITULO DE
INGENIERO QUIMICO
P R E S E N T A

ROBERTO BONILLA MONROY

**TESIS CON
FALLA DE ORIGEN**

1 9 8 9



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.

I. INTRODUCCION

La acción de la atmósfera sobre los metales constituye uno de los mayores problemas planteados por la corrosión. Las pérdidas directas e indirectas motivadas por la llamada corrosión atmosférica son enormes, lo que es lógico si se tiene en cuenta que la mayoría de los equipos y construcciones metálicas operan al aire libre.

Según Tomashov (1), más del 50% de las pérdidas por corrosión se deben a este medio. Siendo aproximadamente el 2% del P.I.B. - en los países industrializados. Se comprende que cualquier ahorro que se tenga por medio de un mejor conocimiento de los factores que influyen en la corrosividad de las atmósferas representa una considerable suma de dinero. En un informe del Ministerio de Tecnología del Reino Unido (2) se llega a la conclusión de que - podría ahorrarse cerca de un 25% de los costos de corrosión con un mejor conocimiento de los fenómenos corrosivos y la apropiada aplicación de las técnicas de protección actualmente asequibles.

El problema de la corrosión de los metales en la atmósfera se ha agravado últimamente a causa del empeoramiento del medio ambiente paralelo al continuo avance de la civilización. Precisamente, los mayores perjuicios de la contaminación del aire en la esfera biológica están motivados por la corrosión (3).

Es un hecho bien comprobado, a través de la experiencia práctica que se tiene sobre el comportamiento de estructuras reales - y por los resultados de numerosos ensayos, que la velocidad de - corrosión de los metales en la atmósfera puede ser decenas e incluso centenares de veces mayor en unos lugares que en otros, lo que justifica el interés de conocer las variables fundamentales - que operan en la corrosión atmosférica y que originan esta gran - dispersión de resultados y, por otro lado, de llegar a una clasi

ficación de la agresividad de las atmósferas, si fuera posible a partir de bases científicas.

La magnitud de la corrosividad de una atmósfera es función fundamentalmente del tiempo durante el cual la superficie aparece húmeda, aunque en realidad queda fijada por una combinación de factores: humedad relativa del aire (HR), del número de días en que ocurre la precipitación acuosa (lluvia, rocío, niebla, etc.) y su duración, de la contaminación atmosférica, temperatura, condiciones de exposición, composición del metal, propiedades del óxido formado, etc..

A pesar del esfuerzo dedicado desde hace años a obtener datos de corrosión en los puntos más variados del mundo, y del volumen acumulado de estos datos, es verdaderamente desconsolador que -- sean tan limitadas todavía las posibilidades de predecir con garantía el comportamiento de los metales en la atmósfera, y ello -- debido en gran parte a que la agresividad del lugar de exposición se desconoce la mayoría de las veces.

Puede ser engañoso dejarse llevar de simples apreciaciones subjetivas en un afán de relacionar corrosión y climatología. Por ejemplo, es posible que puntos relativamente cercanos a la costa -- sean pobres en cloruros y que en áreas industriales estén mucho -- más o menos contaminadas de lo que cabría esperar despues de una simple inspección visual de la zona y sus alrededores.

De aquí la importancia económica y tecnológica de poder contar con métodos cuantitativos que nos permiten clasificar por su corrosividad las diferentes atmosferas del país, justificándose solo con pensar que de este modo se facilita la selección de los materiales metálicos y recubrimientos para una protección eficaz de la corrosión.

II.1 ACCION DE FACTORES METEOROLOGICOS

El proceso de corrosión atmosférica es suma de los procesos parciales (individuales) de corrosión que tiene lugar cada vez que se forma la capa del electrolito sobre el metal. Las precipitaciones acuosas (lluvia, nieve, o niebla) y la condensación de humedad por cambios de temperatura son, sin duda, los principales promotores de la corrosión en la atmósfera. La pulverización de agua de mar o río es también un factor importante en determinados casos. A temperatura ambiente y en una atmósfera perfectamente seca la corrosión metálica progresa a velocidades infinitesimales, de modo que se puede ignorar a efectos prácticos; en cambio adquiere especial importancia sobre superficies humedecidas. El mecanismo es electroquímico. El electrolito está constituido por una película de humedad extremadamente delgada o una película acuosa, cuando el metal aparece perceptiblemente mojado.

Bajo la película de electrolito la mayoría de los metales expuestos en la atmósfera se corroen por medio del proceso catódico de reducción de oxígeno. Únicamente en el caso de un alto grado de contaminación por productos ácidos adquiere importancia la reacción de descarga de iones hidrógeno.

Se ha demostrado que la humedad relativa (HR) ejerce un papel decisivo en la corrosión atmosférica. El valor de la HR sirve de referencia para saber lo cerca o lejos que está la atmósfera del estado de saturación y puede expresarse como la relación (en tanto por ciento) entre la presión parcial de vapor de agua en el aire (P_{H_2O}) y la presión de saturación del aire en vapor de agua (P_s) a la misma temperatura; esto es, $HR = 100 \times \frac{P_{H_2O}}{P_s}$.

Por debajo de un determinado nivel de HR no es probable la corrosión, pues no existe película apreciable de electrolito sobre el metal. Generalmente la corrosión del hierro y otros metales es insignificante a humedades relativas por debajo del 60 - 80%.

A cada metal le corresponde una humedad crítica rebasada la cual la corrosión se intensifica enormemente en una atmósfera contaminada. Este nivel crítico depende de la concentración del contaminante.

Según Barton y Bartonova (4), la velocidad de corrosión (una vez alcanzado el régimen cuasi-estacionario) se relaciona con la HR a través de una ley del tipo:

$$V_{cx} = V_{c_{100}} \cdot \left(\frac{H_x H_c}{H_{100} H_c} \right)^2, \text{ donde}$$

V_{cx} = velocidad de oxidación a una HR por encima de la crítica,

$V_{c_{100}}$ = velocidad de corrosión al 100% de HR,

H_x = HR ambiental,

H_c = valor de la humedad crítica (humedad que una vez sobrepasada provoca una notable aceleración del proceso de corrosión).

Conforme a dicha expresión, la velocidad de corrosión debería de aumentar de un modo acelerado con la HR (Fig. 11.1.1)

La presencia de constituyentes solubles (sulfatos, cloruros, etc.) sobre la superficie metálica reduce el nivel HR necesario para la agravación del problema corrosivo. Los propios productos de corrosión suelen rebajar también la humedad crítica, siendo los higroscópicos los de mayor efecto en este sentido (8).

La HR repercute en la frecuencia y duración de los periodos 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 pueden plantearse entre HR media anual y tiempos totales de lluvia, rocío o niebla al año. De todas formas, 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.

Los resultados de Dearden (6) y Schirkorr (7) revelan que la corrosión atmosférica es mucho más grave cuando la superficie está visiblemente mojada que cuando se expone a una atmósfera húmeda sin precipitación, aún cuando la HR alcance valores tan altos como el 80 ó 90%. Esta película acuosa puede ser continua o discontinua, como cuando el aire se enfría a una temperatura ligeramente por debajo del punto de rocío y el vapor empieza a condensar en forma de pequeñas gotas sobre el metal.

Para un tiempo igual de actuación, el rocío puede ser más perjudicial que la lluvia, ya que las pequeñas gotas de rocío no ocurren de la superficie metálica, a diferencia de las de lluvia que ejercen una acción de lavado y arrastre de los contaminantes sólidos y gaseosos.

La difusión de oxígeno a través de la capa acuosa suele ser el factor controlante de la velocidad de corrosión. Esta velocidad se incrementa al adelgazar la capa acuosa sobre el metal hasta alcanzar un valor máximo a espesores intermedios (8). Se comprende que la unión de las gotitas individuales para dar lugar a capas relativamente gruesas de electrolito reduzca algo la velocidad de ataque, por dificultar la llegada de oxígeno. Por otro lado, una excesiva disminución del espesor de la capa de humedad frena el proceso de corrosión debido a la alta resistencia óhmica de las películas sumamente delgadas y a estar obstaculizadas en sus senos las reacciones de ionización y disolución del metal (8) y (9). Estos aspectos se reflejan en la figura II.1.2 tomada de un trabajo de Tomashov (1), que demuestra que la velocidad de corrosión (representada por la corriente que circula por una pila bimetalica) pasa por un máximo hacia el final del periodo de secado.

Según Rozenfeld (8), la corrosión causada por una capa acuosa expuesta a una atmósfera relativamente seca (42 al 68% HR) es pe-

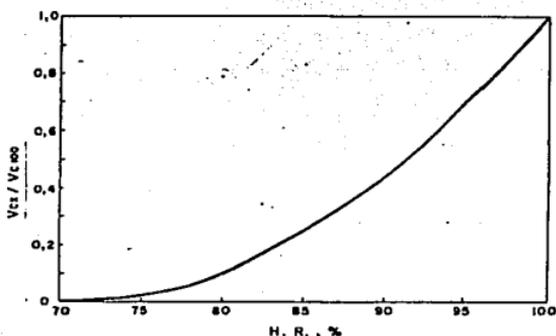


FIGURA II.1.1. Variación de la velocidad de corrosión en función de la HR, en el supuesto de que la humedad crítica fuera del 70% y que se cumpliera la relación de Barton y Bartonova.

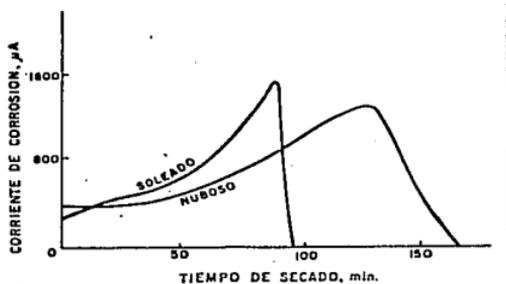


FIGURA II.1.2. Representaciones típicas de la variación de la corriente de corrosión (pila bimetalica) durante el período de secado posterior a una precipitación de lluvia (Tomashov)

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

En la práctica no es raro encontrarse con una acentuación del deterioro por corrosión si la capa de líquido se seca y repone repetidas veces sobre el metal. Durante los períodos de secado las corrientes convectivas producidas por la propia evaporación del electrolito motivan una disminución del espesor efectivo (no del real) de la capa de difusión, con el consiguiente aumento de la velocidad de transporte de despolarizante catódico y, por tanto, de la velocidad de corrosión en un proceso bajo control catódico. El electrolito se autoagita durante la evaporación.

Numerosos trabajos coinciden en afirmar que la corrosión avanza principalmente durante los períodos de humectación visible de la superficie metálica. A menudo, se admite un paralelismo entre número de horas de humectación y grado de corrosión. Por tanto, tiene una enorme trascendencia práctica conocer el "tiempo de humectación".

El tiempo durante el cual la superficie de un metal permanece húmeda puede conocerse de distintas maneras. Una primera posibili

dad, 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 superficies 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. Todos estos métodos serán descritos en una forma más profunda en el capítulo número III; donde se abordará los ensayos de calibración y validez de los mismos.

La naturaleza discontinua del proceso corrosivo y su formulación global queda establecida si consideramos a C como corrosión del metal, t_i la duración del período individual de humectación superficial y V_i la velocidad media de corrosión durante dicho período, se tiene que (4):

$$C = \sum_{i=1}^n t_i \times V_i$$

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

$$C = t_{(\text{global})} \times V_{(\text{media})}$$

esto es, de un tiempo global de humectación suma de todos los tiempos parciales y de una velocidad media de ataque, definida por la fórmula anterior. En general, será siempre posible hacer una estimación aproximada de $t_{(\text{global})}$ identificándolo con el tiempo en que la humedad de la atmósfera supera un determinado valor crítico, seguramente entre el 80 y 90% de HR.

Cuestión aparte es la de fijar la velocidad media de corrosión

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

La tabla II.1 muestra diversas ecuaciones empíricas, las siete primeras compiladas por Stanners (10), relativas a la corrosión - del acero en varias poblaciones. En la expresión para EE.UU. el - efecto del tiempo de humectación viene introducido a través de la HR media anual y en la fórmula de Tokio, además, por la cantidad de lluvia. Las restantes ecuaciones toman directamente en conside ración la variable "tiempo de humectación".

Estas ecuaciones permiten formarse una idea aproximada del e-- fecto del tiempo de humectación y de la HR media en la corrosión del acero. Asignando valores arbitrarios a las variables HR, tiem po de humectación (expresada como fracción del tiempo transcurri do) y grado de contaminación por SO_2 , se han confeccionado las ta blas II.2 y II.3 referentes a corrosiones mensuales y anuales, - respectivamente. En el caso de Tokio se han prescindido del térmi no para la lluvia, y en el de Moscú se ha atribuido el producto - de coeficientes P, a y b el valor uno. La concentración de SO_2 es tá expresada como cantidad de SO_3 recogida sobre PbO_2 , aceptando la equivalencia de $1 \text{ mg } SO_3/\text{dm}^2 \cdot \text{día} = 0.07 \text{ mg } SO_2/\text{m}^3$ (11).

TABLA II.1 Relaciones empiricas para la corrosión del acero en la atmósfera (10)

LUGAR Y ECUACION	
<u>TOKIO</u> (1 mes)	
$C = (-1.83 + 0.028 H + 0.066 R + 0.083 S_2) t$	
<u>MUSCU</u> (2 meses, 1 año)	
$C = (0.062 + 0.0191 + 0.029 S_2 + 0.0031 T S_2) t w P a b$	
<u>SHEFFIELD</u> (1 año)	
$C = (0.035 + 0.103 t)$	
<u>OTIWA</u> (1 mes)	
$C = (0.088 + 1.18 S_a + 0.0038 T_a - 0.0005 T_a^2 + 0.74 W + (0.016 W T_a)^2)$ [Ecuación 19]	
<u>OTIWA</u> (1 - 18 meses)	
$C = 2.07 + 39.1 S_a + 0.032 T_a - 0.018 T_a^2 + 0.341 W + 0.0006 t^2 w^2$ [Ecuación 20]	
$C = 0.0015(0.98 T_a + 543) (t w)^{0.787}$ [Ecuación 18]	
$C = 0.63 (S_a + 1.78) (t w)^{0.788}$ [Ecuación 40]	
<u>EE UU</u> (1 y 2 años)	
$C = 325 \sqrt{t/365} + (2.755 - (163.7/H))$	

SIMBOLOS	
C	Corrosión, μm
H	Humedad relativa media, %
R	Lluvia, mm día ⁻¹
S	SO ₂ recogido (PbD ₂), mg dm ⁻² día ⁻¹
t	Tiempo transcurrido, días
T	Temperatura media, °C
S ₂	SO ₂ en la película de humedad, mg m ⁻³
S	SO ₂ en el aire, mg m ⁻³
w	$\frac{\text{Tiempo de humectación}}{\text{Tiempo transcurrido}}$
S _a y T _a	se refieren exclusivamente a medidas realizadas durante el tiempo de humectación
P	Herrumbre
a	Coefficiente de aspecto
b	Baja obriga ventilado

TABLA II.2 Corrosión del acero (en μm), según se deduce de la tabla II.1, después de un mes de exposición en la atmósfera, para las circunstancias experimentales que se indican y 10°C de temperatura

LUGAR	Humedad media (%)	Tiempo de humectación (según el tiempo total)	Horas de iluminación al mes	Contaminación por SO_2 ($\text{mg}/\text{m}^3/\text{día}$)			
				0	0,5	1	1,5
TORRE	30	---	---	9,8	11,1	12,3	13,5
	60	---	---	18,3	19,5	20,7	21,9
	90	---	---	26,7	27,9	29,1	30,3
	100	---	---	35,1	36,3	37,5	38,7
CIENAGA (exposición 10)	---	0,2	144	4,2	5,5	7,2	9,3
	---	0,4	288	8,6	7,8	9,6	11,7
	---	0,6	432	9,0	10,2	12,3	14,1
	---	1,0	720	13,8	15,0	16,8	18,9
CIENAGA (exposición 20)	---	0,2	144	2,8	4,2	6,1	8,4
	---	0,4	288	4,8	6,2	8,1	10,4
	---	0,6	432	7,2	7,1	9,0	11,3
	---	1,0	720	10,5	11,9	13,8	16,1
CIENAGA (exposición 30)	---	0,2	144	3,4	--	--	--
	---	0,4	288	7,8	--	--	--
	---	0,6	432	8,0	--	--	--
	---	1,0	720	12,0	--	--	--
CIENAGA (exposición 40)	---	0,2	144	4,0	6,1	8,2	8,3
	---	0,4	288	7,4	8,8	9,8	12,0
	---	0,6	432	8,6	8,8	9,0	9,3
	---	1,0	720	12,4	12,7	12,8	13,4

TABLA II.3 Corrosión del acero (en m), según se deduce de las ecuaciones de la tabla II.1, después de un año de exposición en la atmósfera, para las circunstancias experimentales que se indican y 10° C de temperatura

TIPO DE ACERO	HR. media (h)	Tiempo de exposición (fracción del tiempo total)	Horas de exposición al año	Contaminación por SO_2 (mg/m ³ día)			
				0	0,5	1	1,5
				Ecuaciones, μm			
ST-302	50	---	---	17,4	13,7	15,8	14,4
	60	---	---	21,4	17,7	20,8	18,4
	70	---	---	31,8	24,8	28,8	26,4
	80	---	---	42,3	33,7	38,2	35,4
	90	---	---	53,7	43,8	49,8	46,8
	100	---	---	67,7	53,8	61,2	58,0
ST304 (ecuación 21)	---	0,114	1000	13,8	15,3	17,2	15,5
	---	0,2	1250	22,4	23,8	25,2	26,0
	---	0,4	2500	37,1	39,0	41,0	41,7
	---	0,8	5000	47,5	48,9	50,4	51,1
ST304 (ecuación 30)	---	0,114	1000	15,5	---	---	---
	---	0,2	1250	25,8	---	---	---
	---	0,4	2500	41,0	---	---	---
	---	0,8	5000	56,1	---	---	---
ST304 (ecuación 49)	---	0,114	1000	15,8	15,8	16,5	16,8
	---	0,2	1250	25,2	25,2	24,0	26,0
	---	0,4	2500	37,0	38,8	38,5	40,8
	---	0,8	5000	50,5	51,5	52,0	54,1
SUS316	---	0,114	1000	8,7	---	---	---
	---	0,2	1250	15,3	---	---	---
	---	0,4	2500	24,0	---	---	---
	---	0,8	5000	37,0	---	---	---
SUS316L	---	---	---	17,8	21,8	21,8	24,1

II.2 ACCION DEL ANHIDRIDO SULFUROSO

La concentración de SO_2 disminuye la HR necesaria para que se inicie la corrosión del acero en la atmósfera, a la vez que incrementa la velocidad del proceso. Para un mismo nivel de SO_2 , la corrosión aumenta con la HR (Fig. II.2.1). Algo similar ocurre con otros metales.

Los productos de corrosión sobre la superficie metálica (herrumbre en el caso del acero), favorecen la captación de agua y de contaminantes, acelerando el proceso de corrosión.

Dado el relativamente bajo contenido de SO_2 del aire -raramente excede de los 1-2 ppm y con frecuencia cae dentro del intervalo de los 0.1-0.3 ppm (12)- y la marcada capacidad catalítica de la herrumbre para la oxidación del SO_2 , gran parte, o la totalidad, de este gas que entra en contacto con la superficie oxidada se transforma en sulfato.

A una HR 80% y con 0.10 ppm de SO_2 , casi todas las moléculas de SO_2 que chocan contra la superficie de hierro recubierta de herrumbre (superficie pre-expuesta) se fijan a ella debido a la rápida oxidación del SO_2 adsorbido. En presencia de óxido la capacidad de adsorción es apreciable incluso a bajas humedades. Por ello el SO_2 puede acumularse en el hierro recubierto de herrumbre durante los períodos secos y afectar más tarde al proceso corrosivo cuando la humedad se incrementa de nuevo. Los productos de corrosión del cinc no son tan efectivos en absorber SO_2 como los del hierro. Menor es todavía la capacidad de adsorción de SO_2 para los productos de corrosión del cobre y aluminio, siendo extremadamente baja a humedades inferiores al 90% de HR, lo cual está de acuerdo con la menor sensibilidad de estos dos metales a la acción del SO_2 atmosférico en comparación con la del hierro y cinc

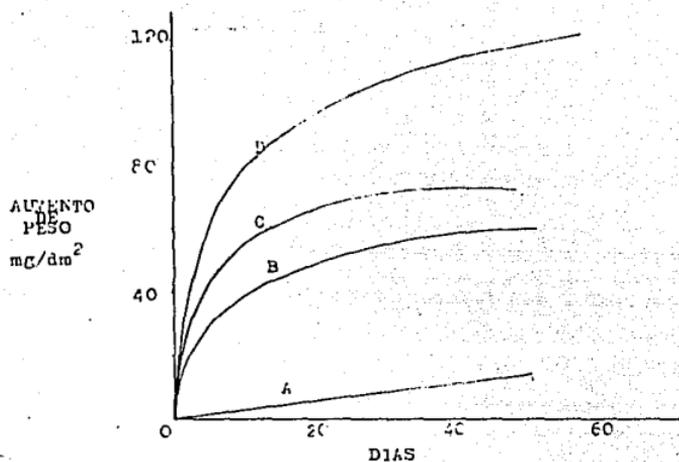


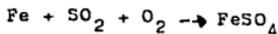
FIGURA II.2.1. Efecto del SO_2 y de la HR sobre la corrosión del hierro (Vernon, 1977 y siguientes).

- A - atmósfera pura con el 99% HR
- B - atmósfera con el 0.01% SO_2 y 70% HR
- C - atmósfera con el 0.01% SO_2 y 75% HR
- D - atmósfera con el 0.01% SO_2 y 99% HR

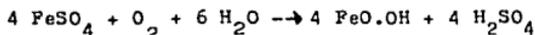
El mecanismo de corrosión de los metales por el SO_2 implica varias etapas. Como se ha dicho, hay primero una captación de SO_2 de la atmósfera por el metal. No hay que olvidar en esta fase la condición superficial, por ejemplo, rugosidad, que determina el número de centros catalíticamente activos y que pueden influir en el grado de adsorción del SO_2 . Este gas lo mismo se adsorbe sobre la superficie metálica seca que se disuelve en la película acuosa, cuando el metal está humedecido, con formación de un electrólito de baja resistencia. La oxidación del SO_2 por el oxígeno de la atmósfera y su disolución en la capa de humedad produce SO_3 y ácidos sulfuroso y sulfúrico, que reaccionan, por ejemplo, con el hierro para dar sulfato ferroso y otros productos, como sulfito y tiosulfito.

En la corrosión atmosférica, reacciones catódicas normales son la reducción del oxígeno y la descarga de hidrogeniones en los electrólitos ácidos (por ejemplo, como resultado de una contaminación por compuestos de azufre). Pero, además de estas reacciones, Rozenfeld (8) ha mostrado que el SO_2 es también, de por sí, un activo despolarizante catódico por su susceptibilidad no sólo a oxidarse sino a reducirse sobre los metales. A este respecto, dado que la solubilidad del SO_2 en el agua es unas 2 600 veces mayor que la del O_2 , aun siendo muy pequeño el contenido de gas SO_2 en la atmósfera, su concentración en el electrólito y sus efectos pueden ser del mismo orden que los del oxígeno, que es el despolarizante catódico por excelencia.

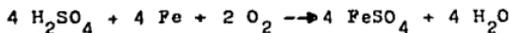
Una forma útil, aunque con seguridad excesivamente simple, de explicar la corrosión atmosférica del hierro en presencia de SO_2 es suponer que, después de la primera etapa de adsorción de SO_2 sobre el herrumbre (FeO.OH), ocurre la formación de sulfato ferroso por la acción directa del SO_2 y aire sobre el hierro.



Posteriormente se forma más herrumbre a partir del sulfato ferroso en presencia de humedad con liberación de ácido sulfúrico (13) y (14).



que reacciona con el Fe para dar más sulfato ferroso,



Ya que el ácido sulfúrico se regenera con consumo de agua, la corrosión del metal depende del período de humectación superficial.

Los experimentos realizados con probetas previamente expuestas en una atmósfera contaminada y húmeda muestran que la corrosión continúa incluso en ausencia de SO_2 con tal de que la humedad del aire sea suficiente; realmente, esta humedad es necesaria para el desarrollo del mecanismo hidrolítico antes mencionado.

La concentración media de SO_2 en la atmósfera a lo largo de un extenso período de tiempo (por ejemplo, 1 mes) suele medirse por medio de los conocidos métodos del peróxido de plomo y de Liesegang (ver capítulo III). Según (14), mientras que el nivel de contaminación de SO_2 en la atmósfera se conserve inferior a $0.22 \text{ mgSO}_2/\text{dm}^2 \cdot \text{día}$ (medido con el método de Liesegang) este gas no influye prácticamente en la corrosión del acero. Knotková-Cermáková y cols. (15) en un estudio sobre la agresividad atmosférica en Checoslovaquia admiten como nivel crítico de dicho contaminante para el acero los $0.17-0.27 \text{ mgSO}_2/\text{dm}^2 \cdot \text{día}$. En cambio, tratándose del cinc o cobre, el proceso de corrosión se hace cinéticamente significativo cuando la contaminación por SO_2 se eleva a $0.49-0.55 \text{ mgSO}_2/\text{dm}^2 \cdot \text{día}$ (15) y (16).

A pesar de su indiscutible importancia práctica no es nada fácil anticipar con exactitud el efecto de la contaminación sulfurosa sobre la corrosión metálica, entre otros motivos, por ser función compleja de toda una serie de variables, que combinan sus acciones a veces sinérgicamente (17). El tratamiento dado por Haynie y Upham (5) al problema de predecir la velocidad de corrosión en la atmosfera consiste en el análisis conjunto de las pérdidas de peso de probetas de acero dulce despues de uno y dos años de exposición y de los datos de HR media, temperaturas y niveles medios de SO_2 en 57 lugares de los EE.UU., les permitió plantear la siguiente fórmula empírica:

$$C = 325\sqrt{t} \cdot e^{[0.00275 S - (163.2/HR)]}$$

C = profundidad de la corrosión en μm , t = tiempo en años,
S = concentración media de anhídrido sulfuroso en g/m^3 , y
HR = humedad relativa media en %.

De acuerdo a la fig. II.2.2, confeccionada a partir de dicha ecuación, la corrosión del acero se agrava con la humedad y el contenido de SO_2 , especialmente al coincidir humedades relativas cercanas al 100% y elevados niveles de concentración. Podrá haber alguna corrosión en susencia de SO_2 pero no en una atmosfera seca; la corrosión del acero es muy pequeña a humedades relativas inferiores al 40% para cualquier concentración de SO_2 .

También con la aplicación de técnicas estadísticas, Guttman (11) ha analizado los datos de corrosión del cinc recogidos de ensayos de campo en Birchbank (Canada), desarrollando la siguiente ecuación empírica:

$$C = 0.005461 (A)^{0.8152} \times (B + 0.02889).$$

donde

C = corrosión en mg para probetas de 3 x 5 pulgadas,

A = tiempo de humectación en horas,

B = contenido de SO₂ en la atmósfera en ppm.

que muestra el efecto del tiempo de humectación y de la concentración atmosférica de SO₂ en la corrosión del cinc. Un inconveniente es que su campo de validez se circunscribe, lógicamente, a las localidades de clima similar al de aquella población.

Mayor alcance debe darse a la fórmula derivada por Hayne y Upham (5) para el cinc con los datos climáticos y de corrosión de ocho ciudades norteamericanas, y en la que C representa la corrosión en m/año; HR es la humedad relativa, y S, la concentración de SO₂ en g/m³;

$$C = 0.001028 (HR - 48.P).S$$

Según estos autores la velocidad de corrosión del cinc se mantendrá prácticamente constante con el tiempo, en contraste con el exponente 0.8152 de la ecuación de Guttman, y el proceso corrosivo sería posible, únicamente, al sobrepasar el 48% de HR media en una atmósfera contaminada (Fig. II.2.2).

No se tiene noticia de fórmulas similares para otros materiales metálicos, como cobre, aluminio o acero patinable.

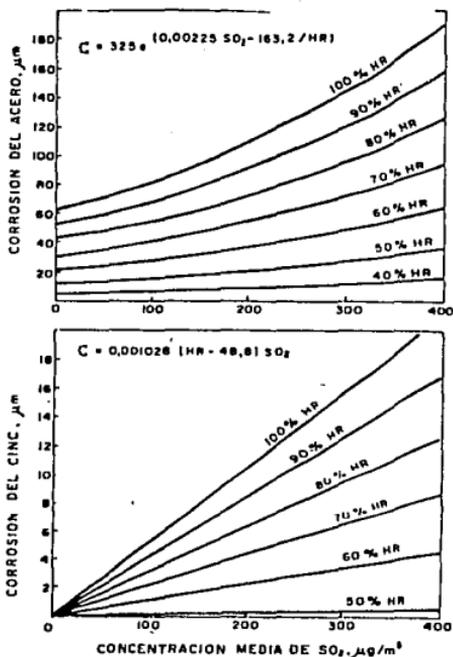


FIGURA II.2.2 Corrosión atmosférica (C) del acero y del zinc, después de un año de exposición, en función de la concentración media de SO₂ y HR media anual, según se deduce de las ecuaciones de Haynie y Upham.

II.3 ACCION DE LOS CLORUROS

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

Ya que la salinidad está compuesta principalmente por cloruros, la determinación analítica de este ion suministra un índice del grado de contaminación salina de una atmosfera marina (18) y (19)

Para que la sal acelere la corrosión es necesario que la superficie metálica esté humedecida. Los cloruros disueltos en la capa de humedad elevan considerablemente la conductividad de la película de electrólito sobre el metal y tienden a destruir eventuales películas pasivantes.

Preston y Sanyal (20) han mostrado que bajo un deposito de partículas de NaCl sobre la superficie del hierro la corrosión empieza a notarse cuando la HR alcanza el 70%, acelerándose notablemente a mayores humedades relativas (Fig II.3.1). El valor de la HR a partir del cual la sal comienza a absorber agua de la atmósfera (higroscopicidad) parece ser crítico desde el punto de vista de la corrosión.

El efecto de la proximidad del mar en la corrosión depende primordialmente del contenido salino de la atmósfera, que a su vez, es función compleja de las variables meteorológicas. De acuerdo a Ambler y Bain (19), son únicamente las partículas de sal y gotitas salinas de tamaño superior a 10 μ las que, depositándose sobre los metales, causan la corrosión. Puesto que estas partículas se mantienen poco tiempo en la atmósfera, la corrosión pierde por completo su caracter marino a tan solo unos pocos kilómetros tie-

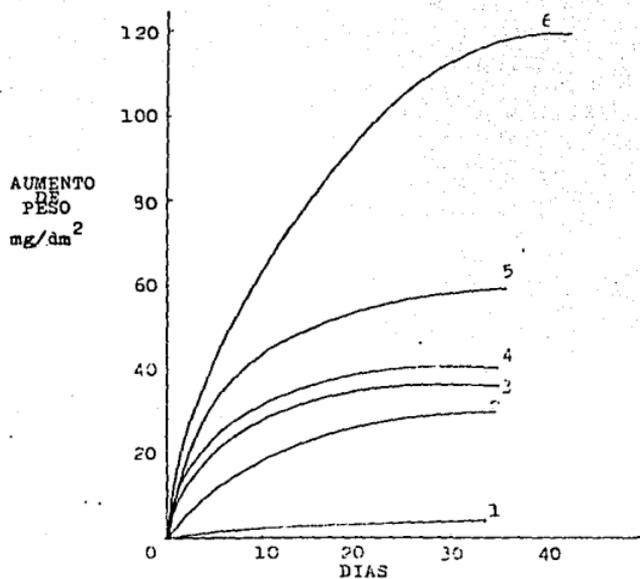


FIGURA II.3.1. Corrosión del acero en presencia de partículas de NaCl (Preston y Sanyal, 1956)

- 1 - 58% HR
- 2 - 70% HR
- 3 - 80% HR
- 4 - 89% HR
- 5 - 94% HR
- 6 - 97% HR

ra adentro.

El viento, arrastrando y pulverizando el agua de mar sobre los metales, influye directamente en las cifras de corrosión medidas, las cuales son, a su vez, función de la orientación de la superficie expuesta respecto a la dirección del viento.

Aún en la misma costa, no siempre un aumento de velocidad del viento trae consigo un incremento en las pérdidas por corrosión, pues el resultado final está supeditado a la dirección del viento. La corrosión puede reducirse de modo considerable con solo resguardar el metal del aire marino (efecto pantalla). Por lo mismo, la elevación del metal sobre el nivel del suelo influye en la corrosión por variar el número de partículas salinas que alcanzan a la superficie metálica. Con probetas situadas en la playa a una altura de 5 m se ha medido velocidades de corrosión vez y media superiores a las de probetas colocadas al ras del suelo (21), si bien este comportamiento puede invertirse a mayor altura, como lo atestiguan los resultados de Rajagopalan y col. (22), según los cuales la corrosión del acero y del cinc disminuye en un 15 - 25% a unos 14 m sobre el nivel del suelo por decrecer nuevamente la salinidad de la atmósfera.

Tanto la orientación de la superficie metálica como su inclinación afectan el proceso corrosivo, puesto que modifican el tiempo de insolación, el régimen de aporte de contaminante, el tiempo de humectación, la acumulación de polvo, la acción de lavado por la lluvia, etc..

A modo de introducción a esta cuestión será útil fijarse en la tabla II.4, de un trabajo de Ambler y Bain (18), que recoge los resultados obtenidos con probetas de acero dulce expuestas de varias maneras, en la que se ve claramente como la orientación de las caras e inclinación de las probetas afectan la velocidad de corrosión.

De acuerdo con Copson (23), el ángulo de exposición puede modificar la velocidad de ataque en un 25-40%, dato que tal vez sirva de orientación general acerca de la magnitud de los efectos previsibles.

Ambler y Bain (18) trataron de averiguar el efecto de la orientación de las probetas con respecto al viento marino dominante, - encontrando que las mayores corrosiones se localizan sobre las superficies expuestas verticalmente de cara al viento, mientras que en el ambiente industrial, son las superficies horizontales; en tanto que las probetas montadas con una inclinación de 45° respecto a la horizontal no revela ninguna diferencia significativa entre la corrosión de la cara que mira hacia el mar (cara superior) y la que mira hacia tierra (cara inferior).

Utilizando detectores de pila bimetalica, Guttman y Sereda (24) han comprobado que las superficies dirigidas hacia el suelo permanecen húmedas más tiempo que las que miran hacia el cielo, en especial, en las regiones del interior (no marinas).

Ya que el período de humectación es mayor, lo natural sería esperar una mayor corrosión de la cara que mira hacia el suelo, como ya comprobó Chaudron (25) con probetas de acero. Según Larrabee (26), incluso es posible que el efecto sea doble: por un lado que se alcancen antes y prolonguen más las condiciones favorables a la formación y presencia de rocío en la cara inferior y, por otro, que la lluvia lave de sales marinas y compuestos de azufre la superficie superior.

Junto con los efectos de la salinidad, pueden hacerse sentir - los de una contaminación por compuestos de azufre, provenientes - de áreas industriales o urbanas vecinas. Como es previsible, la acción simultánea de los dos contaminantes exalta todavía más el proceso corrosivo. Así, en una atmósfera marina con un grado moderado de contaminación sulfurosa la corrosión del acero se incre--

mentó cuatro veces (18).

TABLA II.4. Corrosión de probetas de acero con distintas orientaciones, según un trabajo de Ambler y Bain (18)

LUGAR	Condiciones de exposición de la probeta metálica	Corrosión media		
		g/dm ² .mes	mm/año	
Legos, a 41 m de la orilla del mar	Vertical, a 1,30 del suelo	Cara mirando al mar	5,3	810
		Cara mirando a tierra	2,2	335
Legos, a 163m de la orilla del mar	Vertical a 1,30 del suelo	Cara mirando al mar	0,50	76
		Cara mirando a tierra	0,45	68
Idem	A 45°, mirando al mar y a 1,30 del suelo	Cara superior, mirando hacia el mar	0,70	120
		Cara inferior, mirando a tierra	0,71	108
Idem	A 45°, mirando al mar y a 8m del suelo	Cara superior, mirando al mar	1,07	163
		Cara inferior, mirando a tierra	1,36	206
Legos, a 183m de la orilla del mar y a 7,5 m sobre el nivel del mar	Montada verticalmente sobre una viga	Cara contraria al viento	1,40	274
		Cara en la dirección del viento	1,25	190
		Aristas	1,47	223
Fort Hancock (interior)	A 45°	Cara superior, contraria al viento	0,22	33
		Cara inferior, a sotavento	0,25	38

III. ENSAYOS DE CALIBRACION Y VALIDEZ DE LOS MUESTRAS

Existe una enorme multiplicidad de causas promotoras de fenómenos de corrosión atmosférica. Esto, unido al abanico de agresividades que cada tipo de atmósfera exhibe frente a cada uno de los diferentes productos metálicos o protectores, hace difícil la normalización de los ensayos de corrosión en este importante medio natural.

La corrosividad atmosférica no es una característica exclusiva del metal, como, por ejemplo, la conductividad o densidad, si no que depende del tipo de atmósfera en la que se encuentre inmerso: en realidad, es una característica conjunta del sistema metal más atmósfera. Esta singularidad complica extraordinariamente los estudios de corrosión atmosférica.

En general, los ensayos de corrosión pueden clasificarse dentro de dos grandes grupos: ensayos de laboratorio y ensayos de campo.

Mientras los ensayos de laboratorio están encaminados, principalmente, hacia el desarrollo de una teoría o estudio de un mecanismo, los ensayos acelerados se emplean fundamentalmente como control rápido de calidad de un material determinado. Los ensayos de campo se refieren a aquellas pruebas en que las muestras se someten a unas condiciones de exposición lo más similares posible a las que se dan en la práctica, en tanto que los ensayos de servicio, por su parte, suponen la incorporación de las muestras a las propias estructuras metálicas, proporcionando con ello una aproximación bastante exacta a la exposición real.

La necesidad, en ocasiones apremiante, de obtener el dato de corrosión atmosférica de un determinado componente motiva que se recurra a los ensayos acelerados de corrosión. En estos ensayos (cámaras de niebla salina y humedad, inmersiones alternadas-

inmersión en ácidos etc.), el proceso corrosivo se acelera bien mediante el aumento de concentración de alguno de los componentes agresivos característicos del medio, bien utilizando agentes más agresivos de los que actúan normalmente. Aunque con los ensayos acelerados se pretende conseguir una correspondencia cualitativa y cuantitativa respecto a los ensayos de corrosión natural, la verdad es que, por ahora, sus deducciones presentan una gran inseguridad, siendo en muchos casos erróneas (27): Sin duda, debido a la difícil o imposible reproducibilidad del medio corrosivo.

Por este motivo, cuando no se requiere una excesiva rapidez en la obtención de los datos, o bien lo que se pretende es describir los verdaderos mecanismos de la corrosión atmosférica, lo ideal es recurrir a los ensayos de corrosión en ambiente natural, pues, a pesar de su larga duración (generalmente varios años) y alto costo, son hoy por hoy los de fiabilidad más elevada. Los ensayos de corrosión natural suministran un valioso servicio si, por figurar el material o sistema de protección entre los ensayos en programas previos, se dispone, a la hora de plantearse su utilización, del correspondiente dato acerca de su comportamiento anticorrosivo.

Un inconveniente de los ensayos de corrosión natural es la dificultad de reproducir los factores de forma, tamaño y movimiento que actúan en las estructuras metálicas en servicio. Además, como es sabido, las variaciones del clima y pureza del aire pueden dar lugar a una gran variedad de resultados. Incluso, dentro de una misma región, entre puntos alejados tan solo decenas o centenares de metros, pueden presentarse variaciones en el grado de agresividad a causa de los denominados "microclimas" y gradientes locales de contaminación (28).

La figura III.1 muestra un típico bastidor o pupitre de expo-

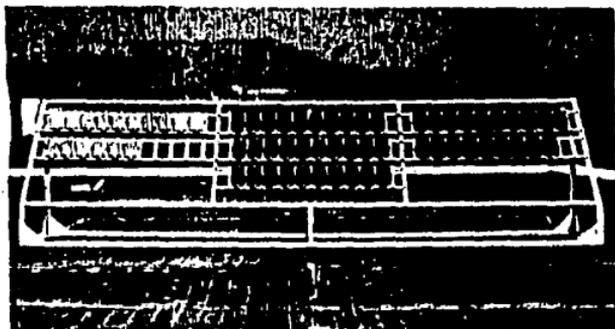


FIGURA III.1 Estación de ensayos de corrosión atmosférica

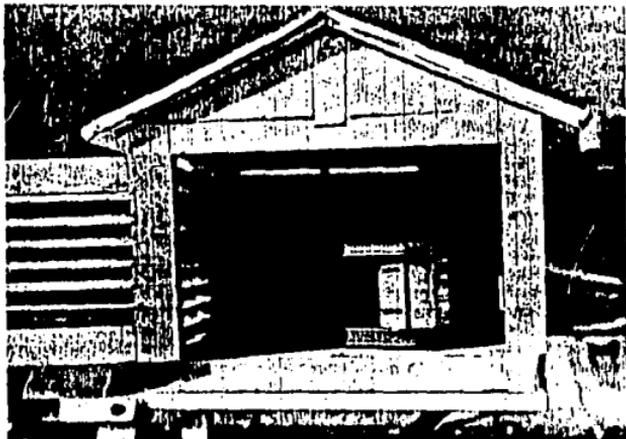


FIGURA III.2 Garita meteorológica equipada con termohigró grafo para el registro continuo de la temperatura y humedad relativa del aire.

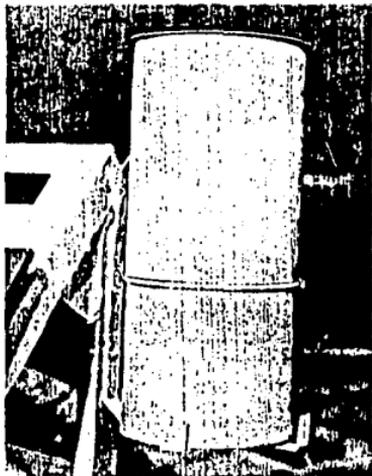


FIGURA III.3 Pluviómetro meteorológico para la determi
nación del agua de lluvia

do se produce la mayor parte del deterioro metálico a la interperie.

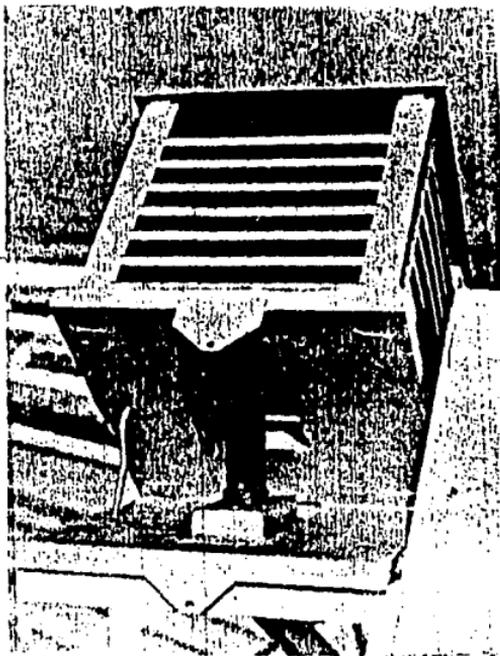
La determinación de los tiempos de humectación en un gran número de puntos de la geografía de un país posibilitaría la construcción de mapas de distribución de dicho parámetro (isolineas). Al tratar de aplicar el método A a este fin se tropieza con la dificultad del enorme despliegue experimental de equipos detectores que harían falta para una labor eficaz. Otro enfoque más modesto, no desprovisto de interés, consiste en la exposición de un número reducido de estos detectores con el único propósito de estudiar la relación entre sus medidas y ciertos datos meteorológicos (más accesibles éstos), la cual, una vez fijada, facilitaría la correcta interpretación del papel de estos últimos en la corrosión.

En cuanto al método B, su dificultad capital está en conocer el número de horas de lluvia, rocío, niebla, etc., cuya suma, incluido el tiempo de secado de la superficie metálica mojada, debiera totalizar, aproximadamente, el tiempo de secado de la superficie metálica mojada, debiera totalizar, aproximadamente, el tiempo durante el cual ésta permanece cubierta por una película acuosa. Los períodos de precipitación pueden determinarse por medio del pluviógrafo y el tiempo de secado, dividiendo el espesor de la película de humedad por la velocidad de evaporación. Por lo general, el único tiempo conocido de actuación de aquellos fenómenos, si es que se conoce alguno, es el de lluvia. En cambio, suele ser fácil encontrar información sobre la frecuencia de las precipitaciones de lluvia o de la aparición de niebla, rocío y escarcha, si bien, tratándose de estos últimos fenómenos, con una mayor imprecisión. Por ello los datos de las estaciones meteorológicas suelen ser de limitado valor, pues reflejan la frecuencia de los procesos de humectación, pero no su duración. Evi

Como se ha mencionado, el SO_2 y NaCl son los principales contaminantes corrosivos de la atmósfera. El grado de contaminación por SO_2 , se mide, a menudo, por medio de los métodos de "peróxido de plomo" (32) y de Liesegang (33), (16). Con ambos se determina una concentración media o, mejor dicho, una actividad media del SO_2 en la atmósfera a lo largo de un extenso período de tiempo (por lo general, un mes). En el primero de los dos métodos el SO_2 atmosférico es captado y fijado como sulfato sobre una tela recubierta de PbO_2 (Fig. III.5) y en el segundo, sobre papel de filtro empapado en Na_2CO_3 al 10% (Fig. III.6). Al término del ensayo se analiza el contenido de sulfato, dando los dos métodos cifras hasta cierto punto concordantes. Con el método de Liesegang la concentración media del anhídrido sulfuroso se da normalmente en $\text{mg SO}_2/\text{dm}^2 \cdot \text{día}$, en cambio, con el método del PbO_2 suele expresarse como $\text{mg SO}_3/\text{dm}^2 \cdot \text{día}$.

Ya que la salinidad de la atmósfera está compuesta principalmente por cloruros, la determinación analítica de este ion suministra un índice del grado de contaminación marina. Como es natural, el primer paso debe consistir en la toma de una muestra representativa del contaminante. Se han ensayado varios métodos de captación de cloruros (34), (35). Ambler y Bain (18) describieron ya en 1955 un método simple basado en determinar la velocidad de depósito de sal sobre una superficie cilíndrica, conseguida enrollando alrededor de un tubo de vidrio una tira de gasa cuyos extremos se mantenían sumergidos en agua dentro de un frasco. A partir de entonces este método, de la candela húmeda, se ha utilizado en múltiples ocasiones. Desde el punto de vista de los estudios de corrosión, tiene dos ventajas importantes: adaptarse a medidas de larga duración (un mes por lo general) y que sus datos se refieren a la cantidad de sal depositada sobre la unidad-

FIGURA III. 5 Cilindro de FbO_2 dentro de caja meteo-
rológica antes de cerrar.



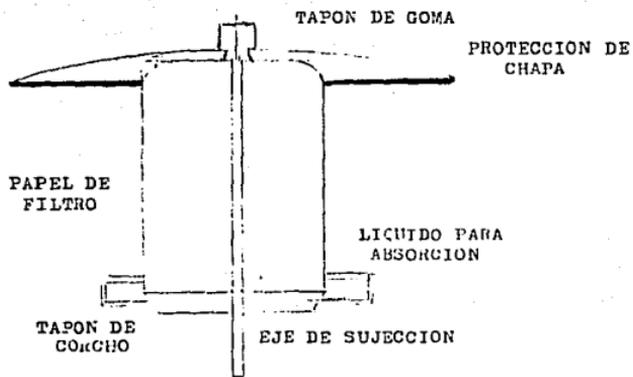


FIGURA III.6 Método de Liesegang para la determinación del SO_2 atmosférico.

de superficie, dato éste más apropiado en relación con el proceso de corrosión que el contenido salino por unidad de volumen -- del aire (método de aspiración). Foran y col. (3) en una importante investigación, además de confirmar la utilidad del método de la "Candela Húmeda", sugiere la posibilidad de llegar a una medida de la salinidad atmosférica simplemente determinando la cantidad de cloruros disueltos en el agua de lluvia que se recoge en los pluviómetros.

También es digno de mención el método de Hache (19), consistente en determinar la cantidad de cloruros depositados sobre -- placas metálicas de diseño especial, expuestas en la atmósfera. Los cloruros que se acumulan en ella son arrastrados por el agua de lluvia y/o con la ayuda de agua destilada hacia un colector -- en conexión con la placa, y analizados. Son escasos los datos -- disponibles (19), que hagan posible establecer comparaciones entre los valores de salinidad medidos con este método y con el de la candela húmeda. La contaminación salina atmosférica en ambos se expresa, por lo general, en $\text{mg NaCl/m}^2 \cdot \text{día}$. Las figuras III. 7 y III.8 ofrecen una visión del dispositivo experimental en uno y otro método de ensayo.

A la hora de valorar la magnitud de la corrosión conviene tener en cuenta el tipo de ataque presente sobre el metal en cuestión. A diferencia de lo que ocurre con el acero dulce, cinc o -- cobre, en que la corrosión atmosférica motiva una pérdida generalizada de espesor, la corrosión del aluminio suele ser del tipo localizado, con formación de múltiples picaduras repartidas -- por toda la superficie metálica, que dejan entre sí amplias áreas del metal intacto. En este caso pierde sentido el concepto de penetración media de la corrosión, normalmente utilizado con los otros tres metales antes mencionados.

En la corrosión por picaduras es importante determinar el nú-

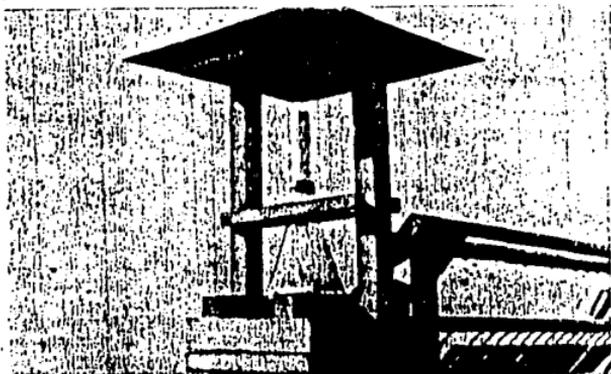


FIGURA III.7 Candela húmeda para las determinaciones de sal
nidad atmosférica

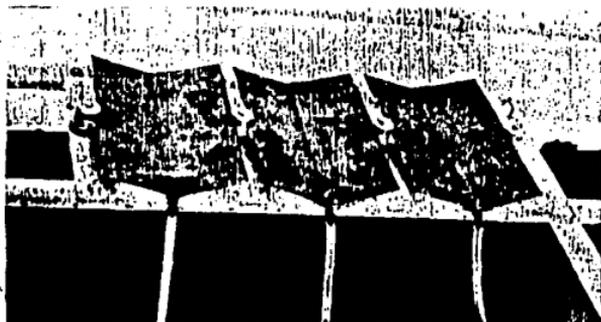


FIGURA III.8 Dispositivo Hache para la captación de cloruros
en atmósferas marinas.

mero de éstas por unidad de superficie y su profundidad -teniendo en cuenta que las picaduras no son uniformes sino que presentan una distribución estadística de tamaños- lo cual supone una tarea bastante más engorrosa que la sencilla evaluación del grado de corrosión por pérdida de peso.

Sería de gran utilidad disponer de un índice general de agresividad o corrosividad atmosférica, pero es difícil que pueda existir tal índice que sirva lo mismo para metales desnudos que para sistemas protectores. En teoría, para cada lugar de exposición son posibles tantas agresividades como materiales quedan expuestos a su acción. Afortunadamente, el orden de agresividades de las atmósferas hacia metales y recubrimientos muestra, en ocasiones, un cierto paralelismo, lo que facilita las estimaciones sobre el comportamiento de estos últimos en base a los datos obtenidos con los primeros.

En la bibliografía abundan los estudios experimentales sobre el comportamiento de metales, aleaciones y recubrimientos protectores en la atmósfera, en los que se clasifica este medio de manera simplista y subjetiva como rural, urbano, industrial o marino, únicamente por la proximidad del mar o a núcleos urbanos e industriales, lo que no da, la mayoría de las veces, una idea, ni siquiera aproximada, acerca de la verdadera corrosividad atmosférica. Sin duda, el conocimiento de la concentración de los contaminantes (SO_2 , Cl^-) presentes en el aire permiten formarse un juicio mucho más preciso acerca del tipo de atmósfera característica de un determinado lugar. En la tabla III.1 se muestra las velocidades de corrosión encontradas para el Zn, Al, Cu y Fe de acuerdo al tipo de atmósfera presente, (36).

Otro método utilizado para la clasificación o calibrado de las atmósferas es el denominado "alambre sobre tornillos" (37). Se trata de una técnica iniciada en EE.UU. y ensayada en número

ESTA TESIS
SALIR DE LA
NO DEBE
BIBLIOTECA

TABLA III.1 Velocidades de corrosión de acuerdo al tipo de atmósfera (Genesca 1989)

Emplazamiento de la estación de ensayo.	Zn (<u>micras</u>) año	Al (<u>micras</u>) año	Cu (<u>micras</u>) año	Fe (<u>micras</u>) año
DISTRITO FEDERAL (ATMOSFERA) URBANA	3.68	2.43	1.17	6.66
BARRA CAZONES VER. (ATMOSFERA) MARINA	0.91	1.08	3.93	69.8
CACTUS CHIAPAS (ATMOSFERA) INDUSTRIAL	5.87	0.29	24.8	552.0

En algunas ocasiones por Godard (38). En la figura III.9 se observa la forma de las probetas "alambre sobre tornillo". La técnica consiste en la exposición a la atmósfera, durante tan solo tres meses, de alambres metálicos arrollados fuertemente en la rosca de tornillos de otro metal. El funcionamiento del par galvánico depende, entre otros factores, de la atmósfera donde se encuentre actuando. Doyle y Godard (38) comentan que la probeta alambre - de aluminio sobre tornillo de acero es muy sensible a la atmósfera marina y poco industrial, mientras que la probeta de alambre de aluminio sobre tornillo de cobre es sensible a ambos tipos de atmósferas.

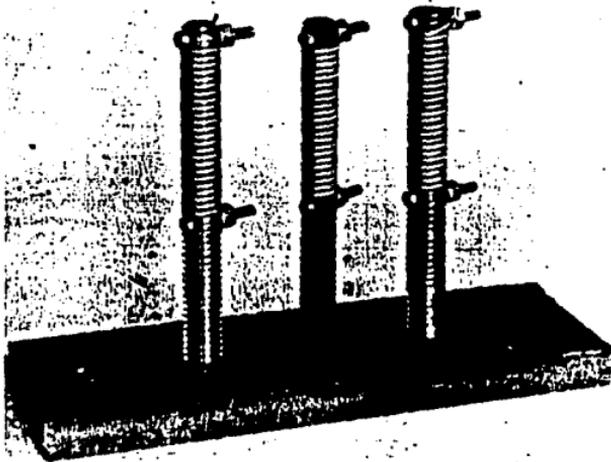


FIGURA III.9 Frobetas "alambre sobre tornillo"

IV. BIBLIOGRAFIA

- (1) N. D. Tomashov, "Theory of Corrosion and Protection of Metals", p. 391, MacMillan Co., Nueva York (1966).
- (2) Department of Trade and Industry, "Report of Corrosion and Protection", Londres (1971).
- (3) F. H. Haynie, Materials Performance, Abril, 33, (1974).
- (4) K. Barton, Z. Bartonova, Werkstoffe und Korrosion, 20, 216 (1969).
- (5) F. H. Haynie y J. B. Upham, "Corrosion in Natural Environments" ASTM, STP 558, p. 33, (1974).
- (6) J. Dearden, J. Iron Steel Inst., 159, 241, (1948).
- (7) G. Schikorr, Werkstoffe und Korrosion, 14, n.º 2, 63, (1963).
- (8) I. L. Rozenfeld, "Atmospheric Corrosion of Metals", NACE, (1972).
- (9) S. Feliu, Corrosion y Protección, 2, n.º 4, 1, (1971).
- (10) J. E. Stanners, "Corrosion in Natural Environments", ASTM, STP 558, p. 23, (1972).
- (11) H. Guttman, "Metal corrosion in the atmosphere", ASTM, STP 435, 223, (1968).
- (12) G. Schikorr, Z. Elektrochem; 43, 697, (1937): Werkstoffe und Korrosion, 14, 69, (1963).
- (13) K. Barton, E. Beranek y G. V. Akimov, Werkstoffe und Korrosion, 10, n.º 6, 337, (1959).
- (14) E. Beranek y K. Barton, Werkstoffe und Korrosion, 24, n.º 5, 372, (1973).
- (15) Knotková-Cermáková, B. Bask y J. Vickova, "Corrosion in Natural Environments", ASTM, STP, 558, 52, (1974).
- (16) K. Barton, "Protection Against Atmospheric Corrosion", Wiley and Sons, Londres (1976).
- (17) S. Feliu, M. A. Guillén y P. Fernández Manzano, Rev. Corrosión y Protección, n.º extr., 225, (1973): Corrosion, trait., prot., diniton, 20, 474, (1972).
- (18) H. R. Ambler y A. A. J. Bain, J. Appl. Chem., 5, 437, (1955).
- (19) A. Hache, "Estimation of the Agressiveness of Marine Atmospheres by Analysis of Chlorides", Segundo Congreso Internacional de Corrosión, Nueva York, (1963).

- (20) R. St. Preston y B. Sanyal, J. Appl. Chem., 6, 26, (1956).
- (21) F. L. LaQue, Proc. Am. Soc. Testing Mat, 51, 495, (1951).
- (22) K. S. Rajagopalan y otros, Br. Corr. J., 6, julio, 175, (1971)
- (23) A. R. Copson, Corrosion, 15, 633 t., (1959).
- (24) H. Guttman y P. J. Sereda, "Metal Corrosion in the Atmosphere ""; ASTM, STP 435, 326 (1968).
- (25) G. Chaudron, Chimie et Industrie, 41, n.º 4 bis, 42 C, (1939)
- (26) C. P. Larrabe, Trans. Electrochem. Soc., 85, p. 297, (1944).
- (27) L. Schlossberg, Metal Finishing, abril, 57 y mayo, 93, (1964).
- (28) A. Hache, Corrosion et anticorrosion, 10, n.º 3, 68, (1962).
- (29) P. J. Sereda, ASTM Bulletin, febrero, 53, (1958).
- (30) Yu. N. Mikhailovskii y otros, Zashchita Metallov, 7, n.º 2, 154, (1971).
- (31) J. Kucera y E. Mattsson, "Corrosion in Natural Environments" , ASTM, STP 558, p.239, (1968).
- (32) British Standards Institution, B. S. Part 4, (1963).
- (33) W. Liesegang, Gesundh. -Ing., 54, S. 705/09, (1931).
- (34) M. R. Foran y otros, Chemistry in Canada, mayo, 33, (1958).
- (35) A. Hache y L. Barriety, "Congress International de la Corrosion Marine et des Salissures" Cannes, p. 295, (1964).
- (36) J. Genesca, información personal, Facultad de Química, UNAM, (1989)
- (37) K. G. Compton y otros, Corrosion, II, 383t, 1955.
- (38) D. P. Doyle y H.P. Godard, "Proceeding of the Third International Congress on Metallic Corrosion", MIR Publisher , Vol.IV, p.429, Moscú, (1969).