

00574



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA  
DE MEXICO**

**FACULTAD DE QUIMICA**

**DIVISION DE ESTUDIOS DE POSGRADO**

1  
23

**"CORROSION DE UN ACERO INOXIDABLE DE USO  
MARINO-INDUSTRIAL (316L) EN EL GOLFO DE  
MEXICO: ESTUDIO COMPARATIVO"**

**FALLA DE ORIGEN**

**T E S I S**

**QUE PARA OBTENER EL GRADO DE  
MAESTRIA EN METALURGIA  
P R E S E N T A  
NARCISO ANTONIO ACUÑA GONZALEZ**

**ASESOR: DR. GUILLERMO HERNANDEZ-DUQUE DELGADILLO**

**MEXICO, D. F.**

**1996**

1995





Universidad Nacional  
Autónoma de México



## **UNAM – Dirección General de Bibliotecas Tesis Digitales Restricciones de uso**

### **DERECHOS RESERVADOS © PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

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

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

**Jurado asignado:**

|                          |  |
|--------------------------|--|
| <b>Presidente:</b>       | <b>Dr. Enrique A. Martínez Martínez.</b> |
| <b>Primer Vocal:</b>     | <b>Dr. Joan Genescá Llongueras.</b>      |
| <b>Secretario:</b>       | <b>Dr. Jorge Uruchurtu Chavarín.</b>     |
| <b>Primer Suplente:</b>  | <b>M.C. Bernardo F. Campillo Illanes</b> |
| <b>Segundo Suplente:</b> | <b>Dr. Javier Avila Mendoza.</b>         |

**Sitio donde se desarrolló el tema de tesis:**

**Programa de Corrosión del Golfo de México de la Universidad Autónoma de Campeche (Septiembre 94 - Abril 95).**

**Asesor del tema:**

**Dr. Guillermo Hernández-Duque Delgadillo.** -----

**Sustentante:**

**I.M. Narciso Antonio Acuña González** -----

**DEDICATORIA :**

.....y preguntó: Señor,  
Tú me dijiste que una vez que decidiera seguirte  
caminarías siempre a mi lado; pero he notado  
que en los momentos más difíciles de mi vida  
sólo hay una serie de huellas.  
No comprendo por qué cuando más  
te necesitaba, Tú me dejabas solo".

El Señor contestó:  
"Hijo mío, te amo y nunca te he abandonado.  
En tus momentos de prueba y sufrimiento,  
cuando tu solo ves una serie de huellas,  
era entonces que yo te llevaba en mis hombros.

*Autor desconocido*

**A Dios y a Nuestra Señora  
de Guadalupe**

**A mi esposa:  
Ana Alicia**

**A mis Padres:  
Gladys y Narciso**

**A mis Hermanos:  
Luis, Vanessa, Gladys, Deysi y  
Mariela**

**A mis Amigos:  
Guillermo, Rosi, Arturo, Otto,  
Bernardo, Claudio, Tezo, Jorge,  
Antonio, Cuauhtémoc, Gustavo,  
Carolina, Carlitos.**

**También a Dn. Felipe, Prof. Shorr, José Luis Rojas, Rosario, Mary, Maricarmen,  
Daniel Escalante, la gente del CUNIVEC, Dr. Ramiro Pérez, y todos los que de alguna  
manera ayudaron a la consumación de este trabajo.**

## RESUMEN

El estudio del efecto que tiene el tiempo de exposición en agua de mar natural de un acero inoxidable austenítico de uso Marino-Industrial (AISI 316L) en el Golfo de México sobre el potencial de picado ( $E_p$ ), permitió comparar la agresividad de las aguas de la costa del Estado de Campeche en México con las aguas de clima frío como en el mar de la Bretaña (Francia).

La actividad biológica favorece al cambio del potencial de corrosión de los aceros inoxidables expuestos en el Golfo de México en sentido positivo desde los primeros 15 días de inmersión, incrementando el riesgo de aparición de picaduras. Para la tercera y cuarta semana de estudio se mejora la resistencia de los aceros a la corrosión por picaduras a pesar de que el potencial de circuito abierto permanece en valores electropositivos, pudiendo deberse a una decadencia en la actividad microbiológica y mejores condiciones en las propiedades de la capa pasiva.

El comportamiento del acero en este medio marino indica que las condiciones prevalentes (salinidad, temperatura y actividad microbiológica) en las aguas de las costas de Campeche en el Golfo de México lo hacen más agresivo que el mar de Brest en la Bretaña Francesa.

# INDICE

|                     |   |           |
|---------------------|---|-----------|
| <b>Capítulo I</b>   | <b>INTRODUCCIÓN</b>                       | <b>01</b> |
| 1.1                 | Objetivos                                 | 02        |
| <b>Capítulo II</b>  | <b>GENERALIDADES</b>                      | <b>04</b> |
| 2.1                 | Corrosión marina                          | 04        |
| 2.2                 | Aceros inoxidables                        | 14        |
| <b>Capítulo III</b> | <b>DESARROLLO EXPERIMENTAL</b>            | <b>41</b> |
| 3.1                 | Descripción del acero inoxidable empleado | 41        |
| 3.2                 | Procedimiento experimental                | 42        |
| <b>Capítulo IV</b>  | <b>RESULTADOS</b>                         | <b>49</b> |
| 4.1                 | Microestructura                           | 49        |
| 4.2                 | Parámetros del agua de mar                | 50        |
| 4.3                 | Colonización                              | 51        |
| 4.4                 | Mediciones electroquímicas                | 52        |
| 4.5                 | Análisis por SEM                          | 61        |
| <b>Capítulo V</b>   | <b>DISCUSION</b>                          | <b>69</b> |
| <b>Capítulo VI</b>  | <b>CONCLUSIONES</b>                       | <b>80</b> |
|                     | <b>SUGERENCIAS</b>                        | <b>81</b> |
|                     | <b>REFERENCIAS</b>                        | <b>82</b> |
| <b>ANEXO</b>        | <b>TECNICAS ELECTROQUIMICAS</b>           | <b>i</b>  |
|                     | Enfoque termodinámico                     | iii       |
|                     | Cinética                                  | v         |



# CAPITULO I

## INTRODUCCION

De acuerdo con las estadísticas hechas por los países industrializados, de los problemas de corrosión presentes en una nación, el 20% de los costos totales se atribuyen a la corrosión marina. México es un país que está constituido por aproximadamente 100,000 km. de costas, considerando sus islas. El Golfo de México que cuenta con 2,600 km. de costas, es parte fundamental en la economía de nuestro país, debido a que aproximadamente el 90% del petróleo que se produce en México es extraído de sus costas, aparte de la actividad pesquera, plantas generadoras de electricidad, agricultura y turismo.

La protección y preservación de esta infraestructura es por lo tanto, de vital importancia. De ahí la necesidad de proponer técnicas, diseño, y materiales adecuados para usos en áreas marinas, ya que el Golfo de México es considerado como una de las regiones más corrosivas del globo terrestre, debido a su salinidad, temperatura, contaminantes, aspectos físico-químicos y microbiológicos.

La corrosión marina se define como la degradación de los metales inmersos en agua de mar, debido a que es un medio corrosivo por naturaleza. Esta corrosión natural se debe a la interacción entre el metal y el medio ambiente, causado por reacciones electroquímicas, las cuales se llevan a cabo sobre la superficie del metal. La gran mayoría de los metales se corroen en este medio.

El agua de mar natural esta constituida por elementos en forma de iones (ej.  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ , etc.), así como de microorganismos (ej. bacterias, algas, hongos, moluscos y crustáceos), los cuales juegan un papel muy importante en el proceso de corrosión de estructuras metálicas expuestas parcial o totalmente en agua de mar.

Las estructuras metálicas que se encuentran expuestas en agua de mar (ej. plataformas petroleras, sistemas de enfriamiento, tanques de almacenamiento, líneas hidráulicas, etc.) presentan graves problemas de corrosión. La mayoría de estas estructuras se construyen con aceros al carbón y de baja aleación, y algunas están fabricadas con aceros inoxidables; estos últimos presentan una mayor resistencia a la corrosión debido a la presencia de elementos de aleación, como cromo, molibdeno y níquel principalmente. La resistencia a la corrosión que estos elementos de aleación le confieren a los aceros inoxidables, se debe a la formación de una película de óxido metálico muy estable sobre la superficie del metal, altamente enriquecida en cromo, la cual lo protege de la corrosión, y es conocida como capa pasiva.

Cuando los aceros inoxidables se exponen a medios que contienen iones halógenos tales como cloruro y bromuro (ej. agua de mar), la capa pasiva que los protege de la corrosión es penetrada por estos iones en puntos específicos de la superficie metálica, incrementándose

localmente la velocidad de corrosión, lo que da origen a corrosión por picaduras y por hendiduras.

La corrosión por picaduras es una forma de corrosión extremadamente localizada que da como resultado la formación de agujeros sobre la superficie de un metal, causando que el metal o aleación falle por perforación con tan sólo un pequeño porcentaje de pérdida de peso en la estructura. Los metales se pican solamente a potenciales mayores de un cierto valor crítico, este potencial sirve como uno de los criterios electroquímicos fundamentales para caracterizar la susceptibilidad de los metales a la corrosión por picaduras, y se denomina *potencial de picado* o *potencial crítico de picado*.

La corrosión por hendiduras es una de las formas de corrosión localizada más comúnmente encontradas en ambientes marinos, se caracteriza por un volumen pequeño de electrolito estancado en contacto con la superficie del metal, aislado del volumen restante del electrolito. El inicio de la corrosión por hendiduras se atribuye a restricciones de transporte (masa, carga, etc.) impuestos por la geometría de la celda ocluida, lo cual origina condiciones diferentes a las encontradas en la superficie del metal expuesto libremente al electrolito. El agotamiento de oxígeno, la acidificación localizada y la acumulación de iones cloruro dentro de la fisura son considerados como los factores esenciales para el inicio de este tipo de corrosión.

Varios investigadores han estudiado el efecto de los microorganismos sobre la corrosión de aceros inoxidable expuestos en agua de mar natural, y han observado que el acero experimenta un marcado cambio en el potencial de circuito abierto en la dirección electropositiva. Se piensa que esto se debe a la formación de una biocapa, la cual cataliza la reacción catódica (ej. reducción de oxígeno disuelto). La biopelícula también depolariza el cátodo, desplazando la porción controlada por activación de la curva de polarización hacia densidades de corriente más elevadas y la acción de metabolitos agresivos, que modifican la composición química local, en la interfase biocapa (biofilm) - metal. Estos efectos incrementan la tendencia del metal a presentar corrosión localizada.

## 1.1 OBJETIVOS

Estudiar por medio de técnicas electroquímicas (Potencial de circuito abierto y curvas potenciodinámicas) el comportamiento y resistencia a la corrosión por picaduras de un acero inoxidable austenítico AISI 316L (UNS S31603), de fabricación Francesa, en agua de mar natural, bajo las condiciones que prevalecen en el Golfo de México en la costa del Estado de Campeche, en función del tiempo de exposición, así como el efecto (microbiológico y físico-químico) que este medio tiene sobre el potencial de corrosión.

Comparar este estudio con otros similares realizados en otras partes del mundo con el mismo acero ( AISI 316L), especialmente con los establecidos en Francia, debido a que es el sitio de procedencia del acero y donde se ha realizado antes este tipo de trabajo.

Por otra parte, este estudio es pionero en el área de corrosión en agua de mar en el Golfo de México, ya que servirá para caracterizar con precisión la agresividad de sus aguas con respecto al acero inoxidable austenítico comercial AISI 316L, en territorio Mexicano, con otras aguas de mar en el mundo.

Este trabajo es parte de una colaboración Académica e Industrial, entre México y Francia, por medio del convenio CONACyT-CNRS. Las instituciones académicas e industriales participantes son: por México, El Programa de Corrosión del Golfo de México de la Universidad Autónoma de Campeche y el Instituto Francés para la Explotación del Mar (IFREMER), la Universidad de París VI y la empresa Creusot-Loire Industrie por Francia.

## CAPITULO II GENERALIDADES

### 2.1 CORROSION MARINA.

La corrosión marina es una de los más comunes y antiguos problemas de corrosión en el mundo<sup>[1]</sup>, y esto se debe a que el 70% de nuestro planeta están cubierto por agua de mar. Abarca todo lo relacionado con el deterioro de todo clase de estructuras expuestas en agua y ambiente marino, como plataformas petroleras, ductos submarinos, embarcaciones, plantas destiladoras de agua de mar, y equipo para la extracción de minerales localizados en el medio, entre otros.

#### 2.1.1 Corrosión en agua de mar natural.

El agua de mar cuenta con aproximadamente 3.4 % de sal (NaCl) y es ligeramente alcalina, pH 8<sup>[2]</sup>. Se comporta como flujo dinámico corrosivo, debido a las sales disueltas, gases, compuestos orgánicos, materiales no disueltos y organismos vivos que la componen. Los factores que influyen principalmente para tal comportamiento<sup>[2-4]</sup> son: los *bioquímicos* como oxígeno, carbonatos, sales, compuestos orgánicos, actividad biológica y contaminantes; y los *físicos*, tales como, temperatura, velocidad del fluido, potencial, luz y presión. Componen este medio un total de aproximadamente 77 elementos químicos, de los cuales, los más importantes son aquellos que están presentes en concentraciones mayores a 1 mg./L. Los principales iones y moléculas presentes en el agua de mar natural se presentan en la tabla 2.1.1, quienes constituyen el 99.85 % del total de sólidos disueltos.

**TABLA 2.1.1**  
Concentración de los 11 iones y moléculas más abundantes en el agua de mar natural con 35‰ de salinidad, densidad de 1023 kg. m<sup>-3</sup> a 25 °C<sup>[4]</sup>

| Iones / moléculas             | Concentraciones       |                    |
|-------------------------------|-----------------------|--------------------|
|                               | mmol·kg <sup>-1</sup> | g·kg <sup>-1</sup> |
| Na <sup>+</sup>               | 468.5                 | 10.77              |
| K <sup>+</sup>                | 10.21                 | 0.399              |
| Mg <sup>2+</sup>              | 53.08                 | 1.290              |
| Ca <sup>2+</sup>              | 10.28                 | 0.4121             |
| Sr <sup>2+</sup>              | 0.090                 | 0.0079             |
| Cl <sup>-</sup>               | 545.9                 | 19.354             |
| Br <sup>-</sup>               | 0.842                 | 0.0673             |
| F <sup>-</sup>                | 0.068                 | 0.0013             |
| HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> | 2.30                  | 0.140              |
| SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> | 28.23                 | 2.712              |
| B(OH) <sub>3</sub>            | 0.416                 | 0.0257             |

Las características del agua de mar varían de un sitio a otro. La variación en la salinidad, temperatura, oxígeno disuelto, pH, presión, velocidad del flujo, contaminantes y

microorganismos en el agua de mar, que influyen en el comportamiento de los metales expuestos a este medio, está directamente relacionada con las diferentes profundidades. La variación de la salinidad, oxígeno disuelto, pH y temperatura con respecto a la profundidad se muestran en la figura 2.1.1.

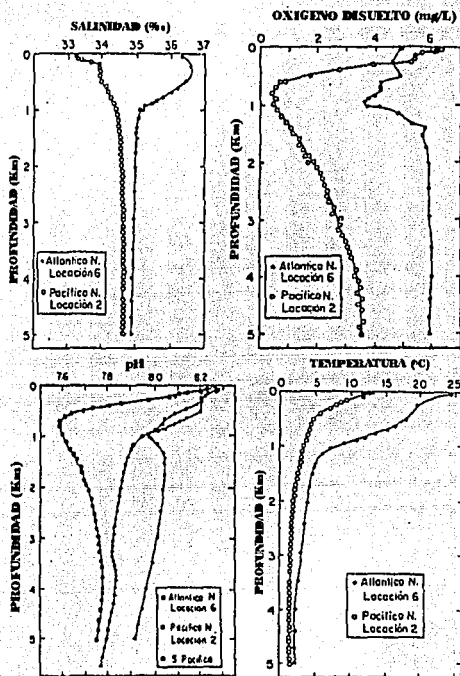


FIGURA 2.1.1.

Variación de la salinidad, oxígeno disuelto, pH, y temperatura con respecto a la profundidad<sup>[4]</sup>.

Los factores físicos, químicos y biológicos más importantes en relación a la corrosividad del agua de mar natural, son descritos en los siguientes incisos:

### i) Salinidad.

El total de sales contenidas en el agua de mar es comúnmente expresado como salinidad. Es la principal especificación numérica del agua de mar. La salinidad, *S*, se mide en partes por mil (‰), y se puede definir como el peso total en gramos de sales inorgánicas contenidas en un kilo de agua de mar natural, cuando todos los bromuros y yoduros son reemplazados por una cantidad equivalente de cloruro y todos los carbonatos son reemplazados por una cantidad equivalente de óxidos. En mar abierto la salinidad varía de 32 a 36 ‰<sup>[5,6]</sup>, siendo

más alta en mares de clima tropical, y está directamente relacionado con el efecto de evaporación, un ejemplo de esto se da en las costas de Campeche en el Golfo de México.

La forma más simple de medir y reportar el contenido de sal en agua de mar es en términos de clorinidad. Se define como clorinidad a la cantidad total de cloruro, más bromuro y yoduro, la cual se reemplaza con cloro, en gramos contenidos en un kilo de agua de mar. En mar abierto la clorinidad cae de 20 a 18 ‰. La concentración de la mayoría de las especies puede ser calculada si la concentración de uno de ellos es medida (usualmente el ion cloruro).

La clorinidad se relaciona con la salinidad por medio de la siguiente ecuación<sup>[6]</sup>:

$$S(\text{‰}) = 1.80655 \text{ Cl}(\text{‰})$$

El principal efecto de la salinidad sobre la corrosión de metales expuestos al agua de mar natural, es la conductividad, la cual permite más altas corrientes iónicas que intervienen directamente en la diferencia de potencial entre los metales o el metal y el agua de mar. El agua de mar se caracteriza por su alta conductividad ( $\sim 0.05 \text{ S cm}^{-1}$ ). También se ve manifestada en la presencia de iones cloruro que intervienen en el rompimiento de la capa pasiva en metales activos/pasivos, como los aceros inoxidable y aluminio. El ion cloruro tiene un efecto sobre el potencial crítico de picado (de lo que se hablará más adelante) dando origen a corrosión por picadura, en hendiduras e intergranular. Los cambios más grandes en salinidad, se verifican en las costas y en las aguas de mar que se mezclan con las de ríos que desembocan en el mar, y que tienen un efecto sobre la susceptibilidad e intensidad de la corrosión localizada. La velocidad de corrosión más alta se realiza con 3.5 ‰ de sal en agua de mar<sup>[6]</sup> y se muestra en la figura 2.1.2.

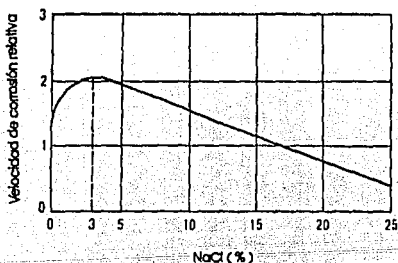


FIGURA 2.1.2.  
Velocidad de corrosión a diferentes contenidos de NaCl<sup>[6]</sup>.

## ii) Temperatura.

El efecto general de la temperatura, es la influencia sobre la cinética en las reacciones catódicas y anódicas en los metales expuestos en agua de mar, así como en la transferencia de masa. Conforme aumenta la profundidad del agua de mar, la temperatura disminuye.

La temperatura en la superficie del agua de mar oscila entre 0 °C y 36 °C, y está sujeta a variación debido a las corrientes, vientos y la estación del año, dependiendo también de la latitud<sup>(4)</sup>. El nivel de oxígeno disuelto se va incrementando conforme la temperatura disminuye, como en mares fríos ( Mar del Norte). Un aumento en la temperatura del agua de mar incrementa la conductividad del medio, y por otro lado un decremento disminuye la conductividad. En cuanto a la difusión de especies, esta aumenta proporcionalmente con la temperatura.

La temperatura puede tener una gran influencia sobre las capas naturales de protección de metales y en los procesos biológicos. Así, la temperatura es un factor importante en la aplicación de los aceros inoxidable, debido a que influyen en la capacidad de los elementos de aleación para mantener estable la capa pasiva en forma<sup>(4)</sup>.

La forma en la cual la temperatura afecta el proceso de corrosión, está directamente relacionada a su influencia sobre la velocidad del fenómeno, la cual es descrita por la ecuación de Arrhenius:

$$r = A \exp (-\Delta G / RT)$$

donde:

r = la velocidad de corrosión

A = factor pre-exponencial

$\Delta G$  = energía de activación

R = constante de los gases, y

T = temperatura absoluta

### iii) Oxígeno disuelto.

Como se mencionó anteriormente, la solubilidad de oxígeno en agua de mar, varía inversamente con la temperatura y también con la salinidad, siendo más importante el efecto de la primera.

La distribución de oxígeno disuelto varía desde la superficie hasta el fondo del mar. El oxígeno no sólo llega al agua de mar desde la atmósfera, también es producido por plantas marinas microscópicas durante la fotosíntesis.

En agua de mar, el oxígeno generalmente es un compuesto químico, que en un proceso de corrosión se reduce en la reacción catódica, mientras el ion hidrógeno se encuentra en cantidades muy bajas. El oxígeno entra a jugar un papel importante en el proceso de corrosión de metales expuesto en agua de mar. Las aleaciones que tienden a pasivarse requieren de oxígeno para entrar a un estado pasivo o de mínima velocidad de corrosión, pero altos niveles de oxígeno favorece a una fuerte reacción catódica y tiende a incrementar la velocidad de propagación de picaduras o de la corrosión en hendiduras (crevice) después de su inicio. En aleaciones que cuentan con un potencial de corrosión activo, la velocidad

de corrosión, a temperatura constante, es una función lineal de la concentración de oxígeno disuelto.

#### iv) Velocidad del flujo.

La variación de la velocidad en las corrientes de agua de mar asociada a la transferencia de masa, está directamente ligada con la rapidez del proceso de corrosión en metales o aleaciones expuestos a este medio. El efecto del transporte de oxígeno hasta la superficie metálica dará origen al incremento en la reacción del metal con el medio, siendo catastrófico en aleaciones muy activas, y benéfico en el caso de aleaciones pasivables como los aceros inoxidable. También entra a ser parte importante en la formación de la capa biológica. Las bajas velocidades darán como resultado metales completamente cubiertos, y un flujo alto promoverá una superficie metálica cubierta incompletamente. La formación completa o incompleta de la biocapa sobre el metal, jugará un papel importante en el proceso de corrosión localizada, debido a la creación de macro o micro celdas. El arrastre de partículas suspendidas en el agua de mar en algunos casos, donde la velocidad es alta, promoverá el proceso de corrosión erosión o rompiendo las capas naturales de protección en los metales.

#### v) pH.

pH es el negativo del logaritmo de la actividad de iones hidrógeno,  $\text{pH} = -\log(\text{H}^+)$ . Valores de pH 7 se consideran neutros, menores a 7 ácidos y mayores a 7 alcalinos. El agua de mar natural muestra una variación en el pH de 7.8 a 8.3. Así todas las aleaciones expuestas a este medio, no deben ser grandemente influenciados por estas variaciones. El pH tiende a incrementarse localmente cuando el oxígeno se reduce en la superficie del metal. Este incremento disminuirá la solubilidad de los óxidos, hidróxidos, carbonatos y sales de calcio y magnesio, dando origen a depósitos calcáreos. Muchas aleaciones, como los aceros inoxidable expuestos en agua de mar, forman sobre su superficie una película, la cual contiene especies en forma de hidróxidos. Sobre la superficie del metal inmerso en agua de mar, coexisten iones hidrógeno, iones hidróxidos y electrones; esta interacción da como resultado la siguiente ecuación<sup>[7]</sup>:

$$r = k C_{\text{H}^+}^n$$

donde:

r = velocidad de corrosión

k= es una constante de la velocidad

n= exponente, y

$C_{\text{H}^+}$  = concentración de iones hidrógeno.

La disminución en el pH originará que las aleaciones que forman capas pasivas se vuelvan susceptibles a la corrosión localizada. La presencia de contaminantes favorece a la disminución en el pH. Los contaminantes generalmente contienen material orgánico, que usualmente utilizan parte del oxígeno disuelto del agua de mar para oxidarse, aumentando



la concentración de dióxido de carbono y disminuyendo el contenido de oxígeno disuelto en el agua de mar, haciéndola más ácida. La capacidad amortiguadora de la superficie de agua de mar, que da como origen un pH 8, se debe principalmente a la descomposición del dióxido de carbono en iones de bicarbonato y carbonatos.

**vi) Presión.**

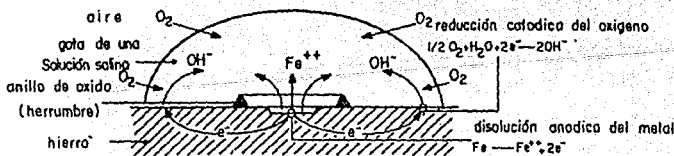
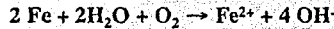
No solo el efecto de la profundidad sobre la variación del pH, temperatura y contenido de oxígeno es importante en el proceso de corrosión. También la variación de la presión con respecto a la profundidad juega un papel importante, debido a que modifica la composición y morfología de los productos de corrosión en algunas aleaciones.

**vii) Actividad biológica.**

El agua de mar natural es un medio de alta actividad biológica, en la cual están presentes una gran diversidad de micro y macro organismos. Cuando un metal es expuesto al agua de mar, dos procesos se llevan a cabo inmediatamente en forma simultánea sobre la superficie del metal; se inicia una reacción electroquímica y comienza la formación de una película biológica<sup>[8-10]</sup>. En estos años, la tendencia ha sido estudiar el proceso de corrosión de los metales expuestos en agua de mar desde el punto de vista electroquímico y la inducida por organismos marinos en forma separada<sup>[11]</sup>.

La corrosión del metal en agua de mar se debe principalmente a su interacción con este medio, causado por reacciones electroquímicas, las cuales se verifican en la superficie del mismo.

Un metal en agua de mar se corroe por la acción de reducción del oxígeno, el cual al reducirse sobre las regiones catódicas del metal acelerando la disolución de las zonas anódicas (pobres en oxígeno), un ejemplo de esto se da con el hierro:

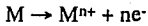


**FIGURA 2.1.3.**

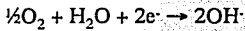
Modelo de Evans de la gota salina para la reacción electroquímica del hierro en agua <sup>[24]</sup>

Las reacciones electroquímicas que entran en consideración en el proceso de corrosión de los metales en agua de mar son 3:

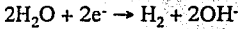
1) Proceso anódico de oxidación del metal



2) Proceso catódico de reducción de oxígeno



3) Proceso catódico de reducción del agua



La variación de la velocidad de corrosión en un acero al carbón a distinta profundidad en el agua de mar se representa en la figura 2.1.4.

La corrosión inducida por microorganismos se conoce en el ambiente internacional como MIC (Microbially Influenced Corrosion), en el cual los microorganismos tienen una influencia sobre el proceso de corrosión<sup>[10,13]</sup>. Cuatro pre-requisitos deben existir para que la corrosión por microorganismos se realice en el sistema<sup>[14]</sup>:

- Los microorganismos deben estar presentes en la superficie del metal
- El intervalo de temperatura de servicio debe ser soportado por el metabolismo microbiano
- El medio debe soportar la actividad microbiológica
- El metal o aleación debe ser susceptible a MIC

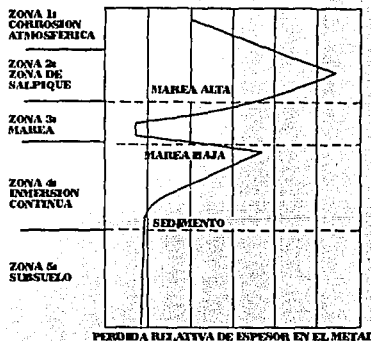


FIGURA 2.1.4.

Efecto de la profundidad del agua de mar sobre la velocidad de corrosión del hierro<sup>[5]</sup>.

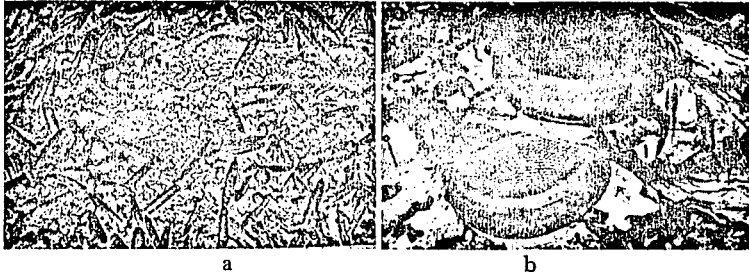


FIGURA 2.1.5

Microorganismos presentes en superficies metálicas expuestas al agua de mar, a) diatomeas pinnadas (forma alargada), y b) diatomeas discoidales (forma de tambor)<sup>[17]</sup>.

Los microorganismos presentes en el agua de mar, varían en tamaño (0.2-5.0m de ancho y 1-10m de largo)<sup>[15]</sup> y morfología. Se clasifican en el reino de los protistas, y se dividen en protistas superiores (células eucarióticas), y protistas inferiores (células procaríóticas). También por la fuente de carbón, necesaria para su metabolismo (autótrofos o fotosintéticos), y por su requerimiento de oxígeno molecular (aerobios, anaerobios y facultativos). Las temperaturas entre 25 y 40 °C son óptimas para el rápido crecimiento y desarrollo de los microorganismos marinos<sup>[17]</sup>. En agua de mar los principales grupos de organismos que intervienen en el proceso de corrosión de estructuras son algas, bacterias, moluscos y crustáceos<sup>[16-18]</sup>. Se denominan *sesiles* a los microorganismos que se adhieren a superficies sólidas en el agua de mar<sup>[12]</sup>.

La formación de una capa biológica sobre la superficie del metal es conocida como biocapa (biofilm), compuesta por los microorganismos mencionados anteriormente. Los primeros en llegar a formar la biocapa son las bacterias y compuestos orgánicos<sup>[19,20]</sup>. La formación de esta biocapa se da en cuatro pasos<sup>[20,21]</sup>:

- Adsorción química de microorganismos y compuestos orgánicos
- Adición de los primeros microorganismos colonizadores
- Interacción de nuevos microorganismos
- Desarrollo de la biocapa por acumulación de partículas

La mayoría de los microorganismos crecen en biocapas adheridas al metal por medio de una sustancia polimérica extracelular que ellos producen (polisacaridos)<sup>[20,22]</sup>. Este proceso de crecimiento y desarrollo se verifica en un período de tiempo que va de horas y días a semanas (1-4), dependiendo de las condiciones ambientales bióticas (competencia entre ellas y condiciones metabólicas). Los microorganismos forman comunidades sinérgicas con otros microorganismos, o altas formas de vida, que dan origen a complejas reacciones químicas en parejas o grupos.

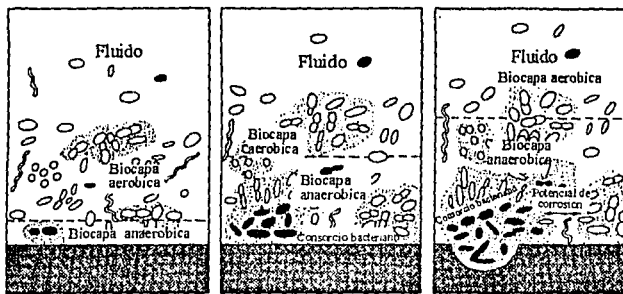


FIGURA 2.1.6.  
Esquema de formación de la biocapa<sup>[22]</sup>.

Más que una nueva forma de corrosión, los microorganismos actúan como catalizadores en el proceso de corrosión<sup>[14,24]</sup>. Las formas más comunes de corrosión inducida por microorganismos en agua de mar, se enlistan a continuación<sup>[14-25]</sup>:

-Producción de metabolitos de diferente composición, tales como ácidos orgánicos, ácidos minerales, amoníaco o bien ácido sulfhídrico, los cuales actúan como medio corrosivo y en otros casos pueden concentrar halogenuros ( $\text{Cl}^-$ ), que provocan corrosión localizada severa.

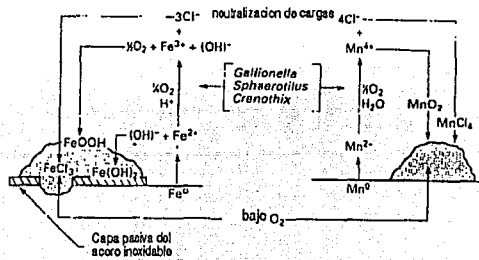
-Consumo de especies químicas presentes en el medio o en la película protectora que reviste al metal

-Formación de una capa viviente que da origen a corrosión por hendidas, estableciendo microceldas de aireación diferencial, debido a la absorción de nutrientes como el oxígeno.

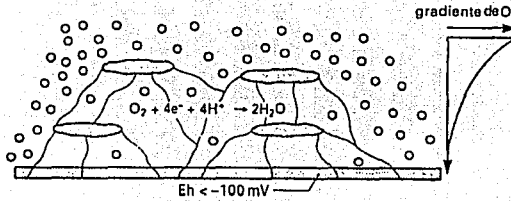
-Aceleración de la velocidad de corrosión en presencia de microorganismos que son capaces de cambiar las condiciones físico-químicas del medio.

-Consumo de especies químicas, para su metabolismo, producidas durante la reacción físico-química del metal en el proceso de corrosión.

-Actúan como depolarizadores de reacciones anódicas y catódicas, acelerando el proceso de corrosión.



a



b

FIGURA 2.1.7

Dos tipos de corrosión inducida por microorganismos, a) oxidación de hierro y manganeso, y precipitación de herrumbre debido a la presencia de la bacteria filamentososa. Picadura en el acero inoxidable por la presencia del ion cloruro, en respuesta al efecto de neutralización de cargas debido a la oxidación del hierro y manganeso, b) gradiente de concentración de oxígeno en la biocapa causada por la actividad respiratoria de los microorganismos<sup>[17]</sup>.

Los tres tipos de microorganismos principalmente asociados con MIC son, las bacterias sulfato reductoras (SRB), las bacterias oxidantes de hierro y manganeso, y la oxidante de azufre. Las bacterias oxidantes de hierro y manganeso son las más comúnmente asociadas en la corrosión de aceros inoxidables<sup>[26]</sup>, debido a la producción de metabolitos de hierro y manganeso, los cuales forman depósitos sobre la superficie del metal.

Todas las variables presentes en el agua de mar como, salinidad, pH, temperatura, oxígeno disuelto, presión, velocidad del flujo, actividad biológica, influyen en el proceso de corrosión de los metales o aleaciones expuestas a este medio; sin embargo, las características metalúrgicas como las *físicas* (composición, tratamientos, microestructura y propiedades), y las *mecánicas* (tipo de procesado y comportamiento en el servicio) del mismo metal o aleación, son determinantes en el proceso.

**TABLA 2.1.2**  
**Microorganismos presentes en la corrosión de aceros inoxidables en agua de mar<sup>[41]</sup>.**

| Especie   | Rango de pH | Rango de temperatura C | Necesidad de oxígeno | Acción   |
|---|-------------|------------------------|----------------------|--|
| Desulfovibrio (D. desulfuricans)                | 4 - 8       | 10 - 40                | Anaeróbica           | Reduce $SO_4^{2-}$ a $S^{2-}$ y genera $H_2S$ .  |
| Desulfotomaculum (D. nigrificans o clostridium) | 6 - 8       | 10 - 40 o 45 - 75      | Anaeróbica           | Reduce $SO_4^{2-}$ a $S^{2-}$ y genera $H_2S$ .  |
| Gallionella                                     | 7 - 10      | 20 - 40                | Aeróbica             | Oxida $Fe^{2+}$ a $Fe^{3+}$ y manganoso a mangánico, promueve la formación de tubérculos |
| Sphaerotilus                                    | 7 - 10      | 20 - 40                | Aeróbica             | Oxida $Fe^{2+}$ a $Fe^{3+}$ y manganoso a mangánico, promueve la formación de tubérculos |
| Pseudomonas                                     | 4 - 9       | 20 - 40                | Aeróbica             | Reduce $Fe^{3+}$ a $Fe^{2+}$   |

## 2.2 ACEROS INOXIDABLES.

Las costas y océanos son zonas donde se han realizado instalaciones de estructuras metálicas para una gran variedad de tareas como, sistemas de enfriamiento por agua de mar para ductos de petróleo, gas y operaciones de barrenado de la plataforma marina en la industria petroquímica; y tubos de condensación en plantas generadoras de energía entre otras. Se han utilizado por muchos años en estas labores y en estos medios, las aleaciones base cobre, por su fácil maquinado y características electroquímicas de resistencia a la corrosión, al igual que los aceros al carbón y de baja aleación por sus propiedades mecánicas y bajos costos<sup>[27,28]</sup>.

Por necesidad, los aceros al carbón y de baja aleación expuestos al agua de mar, han sido protegidos contra la corrosión utilizando métodos complicados, como protección catódica y pinturas anticorrosivas. Los costos de instalación, mantenimiento y reparación en los sistemas para proteger a estos aceros en agua de mar, y las pobres propiedades mecánicas de las aleaciones base cobre, hacen que el uso de aleaciones resistentes a la corrosión y de buenas propiedades mecánicas, como los aceros inoxidables, sean atractivos.

Los aceros inoxidables representan el más alto volumen de producción entre los aceros especiales. Son una aleación base hierro con 11% de cromo como mínimo. Aportan un gran beneficio a las aplicaciones industriales de todo tipo, debido a su resistencia a la corrosión, propiedades mecánicas, fácil fabricación y una gran disminución en costos a largo plazo comparado con la resistencia a la corrosión de aceros convencionales.

Existen más de 60 tipos de aceros inoxidables<sup>[29]</sup>; cada uno se identifica por los elementos aleantes que contienen, los cuales modifican la microestructura y dan origen a su nombre.

Los aceros inoxidables ofrecen una gran variedad de propiedades físicas, mecánicas y sobre todo químicas. La razón principal de estas propiedades es la presencia del hierro, elemento base en la aleación, y quien presenta tres tipos de estructuras cristalinas (alotropía) desde temperatura ambiente hasta 1536 °C<sup>[30]</sup>. De 1536 a 1392 °C, cuenta con una estructura cristalina de cuerpo centrado (bcc), conocida como hierro- $\delta$ ; de 1392 a 911 °C es cúbica de cara centrada (fcc), llamada hierro- $\gamma$ ; y de 911 °C a temperatura ambiente cúbica de cuerpo centrado (bcc), y se conoce como hierro- $\alpha$ .

Es muy común dividir a los aceros inoxidables en tres grupos de acuerdo a su estructura cristalina:

#### **Ferríticos.**

Los aceros inoxidables ferríticos (Fe-Cr), presentan una microestructura de solución sólida en hierro- $\alpha$ ; son magnéticos. Su estructura cristalina es cúbica de cuerpo centrado. Basan su resistencia a la corrosión gracias a su alto contenido de cromo, mayor al 12%. Estos aceros no son endurecibles por tratamiento térmico, y sólo pueden adquirir cierta dureza por trabajado mecánico. Pertenecen a la serie AISI 400 (UNS S40000).

#### **Austeníticos.**

Los aceros inoxidables austeníticos (Fe-Cr-Ni), presentan una microestructura de solución sólida en hierro- $\gamma$ ; no son magnéticos. Su estructura cristalina es cúbica de caras centradas. Su nombre se debe a que presentan una estructura austenítica a todas las temperaturas donde el acero es sólido. Al igual que los ferríticos, sólo son parcialmente endurecibles por trabajado mecánico. Pertenecen a la serie AISI 300 (UNS S30000).

#### **Martensíticos.**

Los aceros inoxidables martensíticos (Fe-Cr-C) presentan una microestructura de solución sólida intersticial de carbón en hierro sin difusión. Su composición es básicamente de 11.5 a 18 % de Cr. y 0.015 a 1.2 % de C. La fase austenítica puede ser transformada por deformación mecánica y fuera del equilibrio por tratamiento térmico, en dos tipos de martensita. La primera es de estructura hexagonal compacta (hch), llamada martensita- $\epsilon$ , y la segunda de estructura tetragonal de cuerpo centrado (bct) o cúbica de cuerpo centrado (bcc, si el carbón no es suficientemente alto), llamada martensita- $\alpha'$ , mucho más estable que la fase . Pertenecen a la serie AISI 400 (UNS S40000).

Nuevas familias de aceros inoxidables han sido creadas en las últimas décadas partiendo de los ferríticos, martensíticos y austeníticos, debido a la demanda de resistencia a la corrosión sin sacrificio de las propiedades mecánicas, como los Endurecibles por Precipitación, Super-Ferríticos, Duplex (fase ferrita-austenita), y Super Austeníticos.

### **Super-Ferríticos.**

Contienen más de 25% de cromo, en ocasiones con adiciones de molibdeno y titanio. Se caracterizan por su alta resistencia a la corrosión localizada en medios que contienen ion cloruro. Los contenidos de carbón y nitrógeno son bajos (C menos de 30 ppm y N menos de 100 ppm). Presenta un efecto combinado de resistencia a la corrosión y esfuerzos mecánicos aplicados.

### **Endurecibles por Precipitación.**

Desarrollan gran resistencia mecánica por tratamiento térmico de endurecimiento por precipitación (envejecido). Pueden ser martensíticos o austeníticos. Algunos grados trabajados en frío facilitan la transformación. Contienen de 12 a 28 % de cromo, 3 a 9% de níquel. El efecto de gran resistencia por tratamiento de envejecido es gracias a las adiciones de cobre, aluminio, niobio y titanio, los cuales se precipitan durante el proceso. Estos aceros no pueden ser trabajados a altas temperatura o soldados, por la disolución inmediata de los precipitados. Tienen una resistencia a la corrosión similar a los aceros inoxidable cromo-níquel.

### **Duplex.**

Están formados por la mezcla de fases ferríticas y austeníticas. Algunos presentan una matriz de ferrita, mientras que otros presentan una matriz austenítica. Las nuevas aleaciones de aceros inoxidable Duplex presentan una mezcla de 50% fase ferrítica y 50% fase austenítica. La cantidad exacta de cada fase puede ser variada por la introducción de elementos estabilizadores de ferrita y austenita.

Su composición química está comprendida en 20% en cromo, 8% en níquel, 2.5 % de molibdeno y 1.5 % de cobre. Son bajos en contenido de carbón (menos del 0.03%) y la microestructura duplex que presentan los hace más resistentes a la sensitización, evitando problemas de corrosión intergranular. Esta clase de aceros inoxidable han resuelto cierto número de problemas relacionados con corrosión y en particular con esfuerzos mecánicos aplicados. Ultimamente este tipo de aceros han aumentado su concentración de cromo, disminuido su contenido de níquel y se les ha añadido nitrógeno.

Esta modificación en los elementos de aleación han incrementado sus propiedades de resistencia a la corrosión por picaduras (pitting), por hendiduras (crevice) y corrosión bajo esfuerzo (stress corrosión cracking) en medios con presencia de iones cloruro y sulfato, y resistencia a la cedencia. En estado de recocido los aceros inoxidable Duplex son más resistentes a corrosión bajo esfuerzo que los aceros inoxidable Austeníticos de baja aleación. Cuentan con mayor ductilidad que algunos inoxidable Super-Ferríticos.

### **Super- Austeníticos.**

Los aceros inoxidable Super-Austeníticos contienen un alto porcentaje de cromo (20-27%) y níquel (25-31%), cuentan algunas veces con la adición de nitrógeno, lo cual es una forma eficiente de mejorar las propiedades mecánicas sin disminuir la ductilidad y resistencia a la corrosión. Las propiedades aumentan a bajas temperaturas. Estos aceros dan



solución a problemas de corrosión en medios que contienen ácido fosfórico, sulfúrico, ion cloruro y en agua de mar.

Cuentan con una excelente resistencia a la corrosión uniforme y corrosión localizada (picadura, corrosión en hendiduras y corrosión bajo esfuerzos).

Las industrias productoras de aceros más importantes en el mundo, se han dado a la tarea de crear y mejorar sus aceros inoxidables para ofrecer calidad y seguridad en instalaciones marinas, como los aceros inoxidables de alta aleación de excelente resistencia a la corrosión en agua de mar<sup>[57,64]</sup>.

La tabla 2.2.1 presenta la variedad de algunos aceros inoxidables resistentes a la corrosión en agua de mar.

**TABLA 2.2.1**  
Aceros inoxidables resistentes al agua de mar<sup>[28-63]</sup>.

| Estructura  | Fabricante                               | Especificación                     | Clasificación UNS | Composición química (%)              |
|-------------|--|------------------------------------|-------------------|--------------------------------------|
| Ferrítica   | Trent Tube<br>Nyby-Uddeholm<br>Allegheny | SEA-CURE                           | S44660            | 27.5Cr-3.5Mo-2Ni-Ti                  |
|             |  | MONIT                              | S44635            | 25Cr-4Mo-4Ni-Ti                      |
|             |  | AL 29-4C                           | S44735            | 29Cr-4Mo-Ti                          |
| Austenítica | Avesta<br>Sandvik<br>Allegheny           | 254 SMO                            | S31254            | 20Cr-18Ni-6Mo-0.7Cu-0.2N             |
|             |  | SANICRO 28                         | N08020            | 27Cr-31Ni-3.5Mo-1Cu                  |
|             |  | AL-6X                              | N08366            | 20Cr-24Ni-6Mo                        |
|             |  | AL-6XN                             | N08367            | 20Cr-24Ni-6Mo-0.8Cu-0.2N             |
|             | CLI <sup>+</sup>                         | ICL 164 BC                         | S31603            | 17Cr-11.5Ni-2.5Mo                    |
|             |  | ICL 168 BC                         | S31703            | 19Cr-15Ni-3.5Mo                      |
|             |  | UR B6 (N)                          | N08904            | 21Cr-25Ni-4.5Mo-0.13N-1.7Mn          |
|             | VDM*                                     | Cronifer 1925hMo                   | N08925            | 20.65Cr-24.75Ni-6.24Mo-0.143N-1.43Mn |
|             |  |                                    |                   | 19.5Cr-25.5Ni-6.2Mo-1.0Cu-0.19N      |
|             | INCO                                     |                                    | Inco 25-6Mo       |                                      |
|             |  |                                    |                   |                                      |
| Duplex      | Mather and Platt<br>Sumitomo<br>Cabot    | Zeron 100                          |                   | 24.4Cr-6.7Ni-4Mo-0.22N0.8W           |
|             |  | DP3                                | S31260            | 25.1Cr-7.2Ni-3.14Mo-0.15N            |
|             |  | Ferrallium 225                     | S32550            | 25.5Cr-5.1Ni-3Mo-0.17N               |
|             | Nyby Uddeholm<br>Sandvik                 | W1.4462                            |                   | 21.9Cr-5.15Ni-2.77Mo-0.11N           |
|             |  | SAF 2205                           | S31803            | 22.5Cr-5.6Ni-2.98Mo-0.15N-1.65Mn     |
|             |  | SAF 2507                           |                   | 25Cr-7Ni-4Mo-0.2Cu-0.3N              |
|             | VDM*<br>Langley Alloys                   | Cronifer 205 LCN<br>FERMANEL alloy | S31803            | 22.3Cr-5.5Ni-2.77Mo-0.118N-0.73Mn    |
|             |  |                                    |                   | 27Cr-8.5Ni-3.1Mo-1.0Cu               |

\*Vereinigte Deutsche Metallwerke AG.

<sup>+</sup>Creusot-Loire Industry

## 2.2.1 Elementos de aleación.

Un gran número de elementos son adicionados a los aceros inoxidables como aleantes para obtener la microestructura, propiedades mecánicas y resistencia a la corrosión deseadas.

\*  
También modifican la formación, composición química, espesor y tenacidad de los productos de corrosión<sup>[10]</sup>. Debido a la influencia que los elementos de aleación ejercen sobre la microestructura y propiedades de los aceros, estos pueden dividirse en<sup>[31]</sup>:

1) Estabilizadores de ferrita ( $\alpha$ ), los cuales cuentan con una estructura cristalográfica cúbica de cuerpo centrado (bcc), como es el caso del cromo, molibdeno, niobio, vanadio, tantalio y silicio.

2) Estabilizadores de fase austenítica ( $\gamma$ ), de estructura cristalográfica cúbica de cara centrada (fcc). Níquel, carbono, nitrógeno, manganeso y cobalto son un ejemplo.

Aunque presenta una estructura cristalográfica fcc, el aluminio es una excepción de los gamágenos (que presentan fase- $\gamma$ ). El diagrama de fase Fe-Al<sup>[32]</sup> presenta una región extensa de fase- $\alpha$ , por lo tanto se considera al aluminio un estabilizador de la fase ferrítica.

Para ésta gama de elementos estabilizadores de fase- $\alpha$  y fase- $\gamma$ , se ha desarrollado una ecuación equivalente de cromo y níquel para su cálculo. Se considera la suma de porcentajes en peso de los elementos formadores de cada fase añadidos a la aleación. La figura 2.2.3 presenta el diagrama de Schaeffler<sup>[31]</sup> para depósitos soldados, en donde se muestra la variación en la microestructura con las cantidades de cromo y níquel equivalentes.

El papel que juegan los elementos de aleación en los aceros inoxidable respecto a la resistencia a la corrosión por picaduras es relevante. La forma en que están presentes en la aleación (solución sólida, segundas fases, inclusiones etc.) es determinante para establecer la conducta de la capa pasiva y su resistencia (figura 2.2.1).

El cromo es base esencial en la conducta de resistencia a la corrosión de los aceros inoxidable. En solución sólida aumenta la resistencia a la corrosión localizada (picaduras y hendiduras). Este elemento presente en los aceros inoxidable mueve el  $E_{crit}$  en las curvas de polarización en dirección anódica aumentando el rango de pasividad y disminuyendo la corriente de disolución. En soluciones que contienen iones cloruro, el cromo aumenta el potencial de picado. Altos contenidos de cromo en aceros inoxidable reducen la resistencia a la corrosión debido a que promueve la formación de compuestos intermetálicos como fases chi, sigma y laves.

Las adiciones de molibdeno combinado con el cromo en aceros inoxidable, genera un efecto sinérgico, benéfico sobre la pasividad de éstos. El molibdeno mueve el potencial de picado en sentido noble, extendiendo el rango de pasividad. Aumenta la resistencia a la ruptura de la capa pasiva por picadura y disminuye la velocidad de penetración de la picadura<sup>[38]</sup>.

El nitrógeno mueve el potencial de picado en dirección noble en los aceros inoxidable, extendiendo la zona pasiva. El efecto del nitrógeno se ve favorecido con las adiciones de molibdeno en los aceros inoxidable (2.8 %Mo y 0.3%N) aumentando el potencial de

\*

picado. Para contenidos de nitrógeno 0.3% en aceros inoxidable, se necesitan altos niveles de manganeso (~4.0%) para aumentar la solución sólida de nitrógeno en cromo presente en la fase austenítica. Mientras el manganeso es considerado indeseable por la formación de sulfuros de manganeso, la acción combinada de nitrógeno más molibdeno tiende a reducir esa acción.

Otros elementos aleantes que mueven el potencial de picado en dirección noble y aumentan el rango de la zona pasiva son, el vanadio, níquel, silicio y tungsteno. El silicio presente en solución sólida, aumenta la resistencia a la corrosión por picadura y aumenta el potencial de picado. Generalmente está presente en contenidos de 1.5 a 4%. El tungsteno, reduce la corriente de disolución y extiende el rango de la zona pasiva.

Como hemos descrito, varios elementos de aleación mueven el potencial de picado en dirección noble y aumentan el rango de la zona pasiva en los aceros inoxidable. Este efecto de los elementos de aleación ha originado un sistema de medición de corrosión empírico (índice de corrosión), partiendo de los efectos observados que tienen el cromo, molibdeno y nitrógeno sobre la resistencia a la corrosión por picadura de los aceros inoxidable.

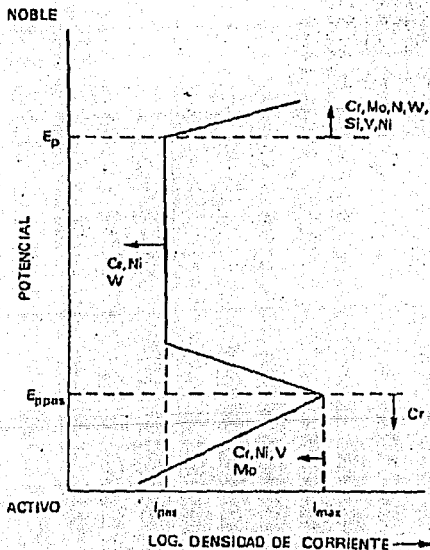


FIGURA 2.2.3 Efecto de algunos elementos de aleación sobre el comportamiento de las curvas de polarización en la zona anódica<sup>[38]</sup>

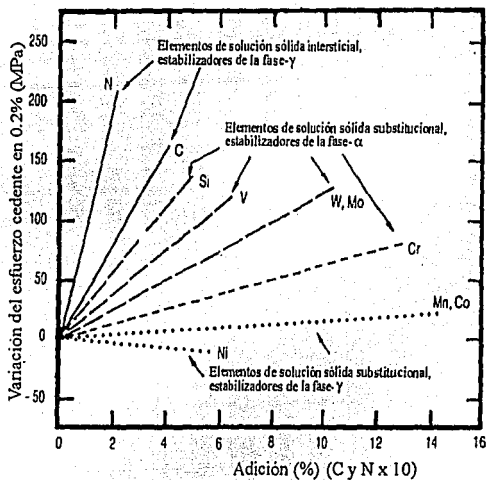


FIGURA 2.2.2

Efecto de los elementos de aleación sobre las propiedades mecánicas de los aceros inoxidables<sup>[31]</sup>.

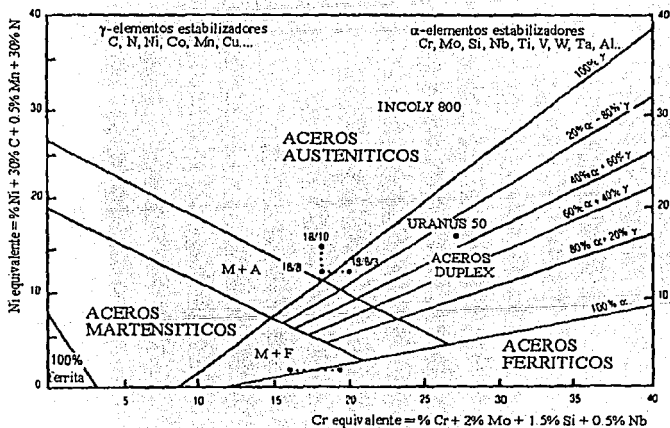


FIGURA 2.2.3  
Diagrama de Schaeffler.

El índice de resistencia a la corrosión por picadura, es conocido en Europa como Wirksumme (palabra proveniente del alemán)<sup>[51,58,61]</sup>.

$$\text{Índice de Corrosión} = \%Cr + 3.3 \%Mo + 30\%N$$

El factor de multiplicación para Mo varía de 3 a 4 y para el N de 13 a 30. Esta variación en el factor de multiplicación para el N, se basa en la creencia de que la efectividad de las adiciones de N para mejorar la resistencia a la corrosión, están directamente relacionada con el incremento de los elementos de aleación en los aceros inoxidable.

Este índice de corrosión no contempla los efectos microestructurales sobre la resistencia a la ruptura de la capa pasiva por picadura.

Apesar de la excelente resistencia a la corrosión en agua de mar que presentan los aceros inoxidable, la corrosión localizada puede iniciarse si la capa protectora que les confiere esa resistencia, es rota o disuelta, química, mecánica o electroquímicamente.

### 2.2.2 Pasividad.

La pasividad es una propiedad natural de resistencia a la corrosión en muchos metales y aleaciones. Un metal pasivo es aquel que en la serie electroquímica es activo pero sólo se corroe a una velocidad muy pequeña, casi despreciable<sup>[33]</sup>. Algunos metales se pueden pasivar por exposición a medios pasivadores, o por polarización anódica. Schönbein en 1836<sup>[34]</sup>, definió al estado de resistencia a la corrosión del hierro como pasividad. Faraday en 1840<sup>[34]</sup>, estudió el comportamiento del hierro en una solución de ácido nítrico, de donde obtuvo muchos resultados importantes con respecto a la pasividad.

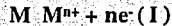
Según estos autores, se puede definir a la pasividad en los metales como:

- 1) Un metal o aleación que se localiza en la zona activa de la serie electroquímica, y sin embargo se comporta menos activo o más noble, se considera pasivo
- 2) Un metal o aleación es pasivo, si al ser expuesto a un medio, termodinámicamente hay una disminución en la energía libre asociada con un paso de su estado metálico a productos de corrosión muy estables.

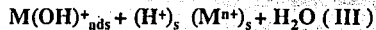
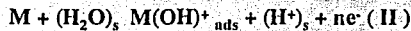
Una modificación de la primera definición hecha por Wagner<sup>[33]</sup> es: un metal es pasivo si al incrementar su potencial a valores más nobles, la velocidad de disolución anódica, en un medio dado, bajo condiciones de estado estable, pasa a ser menor. Para ésta definición podemos tomar como ejemplo a los aceros inoxidable.

### 2.2.2.1 Formación y composición

Termodinámicamente, un metal activo al ser expuesto a un medio, agua por ejemplo, tiende a oxidarse, debido a la transferencia de sus iones a la solución. La reacción anódica de disolución se puede expresar como:



La intensidad de esta reacción no solo depende del potencial establecido entre el metal y la solución, también depende del pH de la solución. Por lo tanto, para que se lleve a cabo la reacción (I), se desarrollan varios pasos intermedios:



Sin embargo puede suceder que las especies metálicas adsorbidas no se oxiden, y formen un óxido o hidróxido estable, por ejemplo, en el caso del hierro se forma  $Fe(OH)_2$ , que posteriormente pasa a un estado mucho más estable  $Fe(OH)_3$ .

Si estos óxidos o hidróxidos estables, llegan a formar una película adherente y suficientemente impermeable sobre la superficie del metal, la velocidad de disolución decrecerá, permitiendo que se lleve a cabo el fenómeno de pasivación. Su naturaleza protectora va más allá del enfoque termodinámico, pues depende de factores cinéticos y microestructurales del mismo material.

La presencia de elementos aleantes fuertemente afines al oxígeno, cromo por ejemplo, permite la tendencia a formar óxidos muy estables.

La capa pasiva formada sobre el metal o aleación actúa como una barrera natural que impide fuertemente el paso de los iones metálicos a la solución, originando velocidades de corrosión muy bajas en la aleación, despreciable en algunos casos.

Se puede considerar que la capa pasiva se encuentra en un estado de cambio permanente; su disolución permanece en un constante balance. Un rompimiento accidental, crea un desbalance, el cual se manifiesta en el proceso de óxido-reducción. La resistencia a la corrosión de los aceros inoxidable depende de las propiedades protectoras presentes en la capa pasiva; Kruger<sup>[35]</sup> ha establecido que esas propiedades protectoras dependen de la naturaleza de la capa pasiva (espesor, composición, estructura y propiedades eléctricas).

Desde el punto de vista electroquímico, la pasividad puede ser tratada con respecto a  $E_{crit}$ . Cuando  $E < E_{crit}$  la reacción de disolución es predominante. Cuando  $E < E_{crit} < E_{ppas}$  (rango de prepasivación), la pasivación empieza a ocurrir, y si  $E > E_{pas}$  (meseta pasiva), una capa

protectora de estado estable se forma (capa pasiva). Esto se representa en la curva de polarización de la figura 2.2.4.

$E_{crit}$  en términos mecanísticos de disolución y pasivación, corresponde al punto más allá del cual el fenómeno de pasivación está dominando al proceso de disolución.

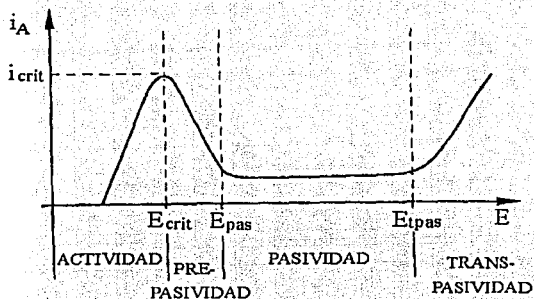


FIGURA 2.2.4.

Representación electroquímica del fenómeno de pasividad por una curva típica de polarización<sup>[36]</sup>.

$I_{crit}$  puede ser considerada también como un criterio para determinar la capacidad de pasivación de los aceros inoxidable<sup>[36]</sup>.

Numerosos estudios sobre capas pasivas se han realizado empleando métodos físicos de análisis de superficie. Gran parte de la información que se tiene sobre la capa pasiva de los aceros inoxidables ha sido obtenida por medio de XPS (X-ray Photoelectron Spectroscopy), AES (Auger Electron Spectroscopy), ISS (Ion Scattering Spectroscopy) y SIMS (Secondary Ion Mass Spectroscopy)<sup>[37]</sup>. Dependiendo de la sensibilidad de la técnica aplicada, los estudios realizados con respecto al espesor de la capa pasiva, arrojan que ésta es del orden de 1 a 10 nm.

La capa pasiva está compuesta principalmente por moléculas de agua, de aniones y cationes en estado oxidado como hierro, cromo y molibdeno principalmente.

El cromo juega un papel importante en la estabilización de la película pasiva, debido a su gran afinidad por el oxígeno. La estabilidad de la capa pasiva depende de la agresividad del medio donde el metal o aleación es expuesto. En algunos medios el contenido de cromo en el acero debe estar entre 17 y 20 %, o más alto.

En los aceros inoxidables austeníticos, el níquel al parecer no toma parte directamente en la composición de la capa pasiva, pero actúa como moderador durante la corrosión uniforme por disolución anódica en el régimen activo<sup>[38]</sup>. Con respecto al molibdeno, muchos análisis

han mostrado que está presente como componente de la capa pasiva<sup>[38]</sup>, principalmente en la parte más externa de la capa. Su papel en el mecanismo de pasivación de los aceros inoxidable es aún tema de debate.

La figura 2.2.5 muestra el trabajo realizado con un acero inoxidable con 17 % de cromo, en la cual se observa un enriquecimiento de cromo en la capa pasiva<sup>[36]</sup>.

La forma en que se encuentran los elementos de aleación en el metal (solución sólida, segundas fases, precipitados e inclusiones), tienen una fuerte influencia sobre la resistencia de la capa pasiva<sup>[38]</sup>.

Varios modelos han sido propuestos para determinar la estructura de la capa pasiva, los cuales se dividen en dos categorías, dependiendo si está compuesta por un óxido cristalino ( $[\text{Fe,Cr}]_2\text{O}_3$ ), o de un débil hidróxido ordenado. La disolución preferencial del hierro en los aceros inoxidables promueve la formación de la capa pasiva enriquecida en cromo (en medios acuosos en forma de hidróxidos).

Por muchos años se ha generado gran controversia entre los modelos desarrollados para explicar la formación de la capa pasiva en los metales como: el modelo de adsorción de oxígeno y agua en la superficie del metal<sup>[39]</sup>, y el modelo que sugiere el desarrollo de una película más o menos amorfa (gel), formada por deprotonización de las moléculas de agua<sup>[36]</sup>.

Los factores que afectan principalmente la estabilidad de la capa pasiva de un metal o aleación expuesto a una solución (ej. agua de mar) son, la diferencia de potencial entre el metal y la solución, el pH, la concentración de iones cloro, y la temperatura<sup>[36,37]</sup>.

Termodinámicamente, el estado pasivo del metal o aleación podría permanecer así, si la composición del medio permanece uniforme en todos sus puntos; por otro lado, se desestabilizaría si el grado de acidez e iones halógeno se incrementa.

Un incremento en la concentración de iones cloruro y en la diferencia de potencial entre el metal y la solución promueve una disolución catastrófica si la repasivación en el metal no se realiza inmediatamente.

Cuando la capa pasiva es rota localmente, una celda microgalvánica se forma al momento entre, la zona recién dañada (ánodo) y el resto de la superficie metálica que permanece en estado pasivo (cátodo); esto genera una alta densidad de corriente debido a la gran área catódica y la pequeña zona anódica. La disolución anódica da origen a la formación de productos de corrosión que permite una fuerte acidificación local, generado por la hidrólisis.



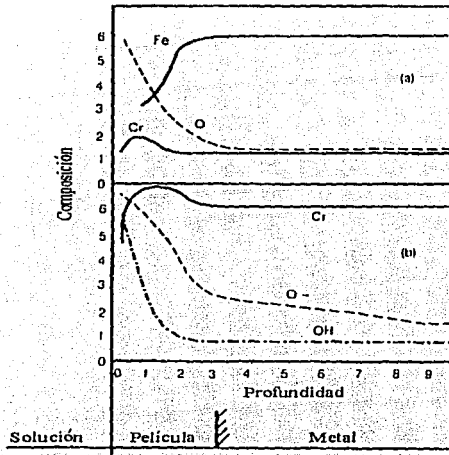


FIGURA 2.2.5  
Perfiles de composición en la capa pasiva con diferentes técnicas aplicadas. a) AES, b) SIMS. La concentración y profundidad se indican en medidas arbitrarias<sup>[36]</sup>.

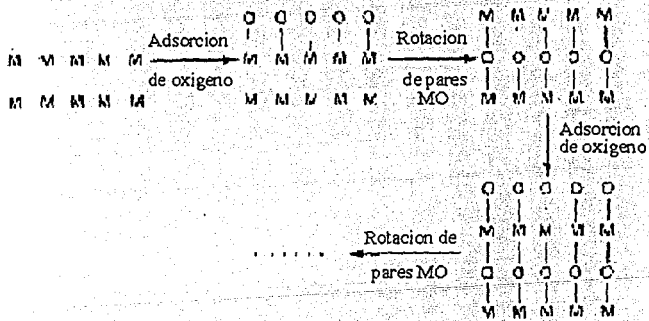


FIGURA 2.2.6  
Formación de la capa pasiva por intercambio oxígeno-metal<sup>[34]</sup>.

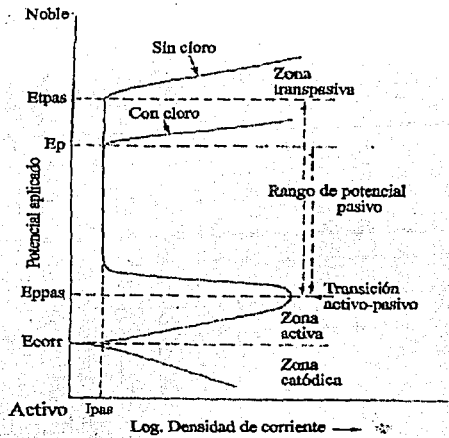


FIGURA 2.2.7 Efecto de iones cloruro sobre el comportamiento de una curva de polarización<sup>[38]</sup>

El rompimiento de la capa pasiva puede iniciarse por varios mecanismos, de los cuales los más comunes son bajo esfuerzos mecánicos, hendiduras, y por picaduras que dan origen a los tipos de corrosión que llevan su nombre: corrosión bajo esfuerzos, corrosión por hendiduras (crevice) y corrosión por picaduras.

La iniciación de estos mecanismos están principalmente relacionados con los siguientes factores:

- Químicos y físicos
- Metalúrgicos
- Mecánicos
- Geométricos y,
- Microbiológicos

### 2.2.3 Corrosión por picaduras

Se considera<sup>[40,41]</sup> que el 90 % de fallas presentes en equipos expuestos a medios acuosos son causados por corrosión localizada. La corrosión por picaduras es una de las formas de corrosión más catastrófica, ya que puede causar fallas en metales o aleaciones por perforación, indetectable a simple vista. La pérdida de peso en el metal es prácticamente nula. Este tipo de corrosión es de naturaleza altamente localizada que da origen generalmente a picaduras; la morfología de las picaduras es amplia, sin embargo usualmente cuentan con geometría cónica, poligonal o hemisférica<sup>[42,43]</sup>.

La picadura ocurre cuando una área de la superficie metálica llega a ser anódica (rompimiento de la capa pasiva) con respecto al resto de la superficie, que permanece protegida por la capa pasiva. Cuando se manifiesta en los aceros inoxidable, hay un incremento en la reacción de disolución del área activa y la picadura progresa rápidamente.

El fenómeno de corrosión por picadura está directamente relacionado con la ruptura de la capa pasiva. Existen varios mecanismos que permiten la ruptura de la capa pasiva en los aceros, sin embargo se consideran principalmente a tres, como los más importantes:

- 1) Rompimiento de la capa pasiva por esfuerzos presentes en el acero (SCC, corrosión bajo esfuerzo)
- 2) Rompimiento debido a la presencia de zonas ocluidas, en las cuales se desarrolla progresivamente un medio ácido (corrosión por crevice)
- 3) Rompimiento en ausencia de aparentes heterogeneidades mecánicas y geométricas de la superficie (corrosión por picadura)

Varios factores entran en juego para que se verifique el proceso de corrosión, después de que la capa pasiva ha sido destruida:

- La tendencia del acero a repasarse o disolverse anódicamente.
- La modificación en la composición local del medio.
- Formación de productos de corrosión.

El proceso de corrosión localizada (picadura), puede ser separado en un estado de iniciación o nucleación y un estado de crecimiento, el cual es seguido ya sea por una rápida repasación o por la estabilidad de la picadura<sup>[44]</sup>.

### 2.2.3.1 Nucleación

La corrosión localizada en forma de picaduras se inicia con la ruptura de la capa pasiva (en los aceros inoxidable) y formación de una celda localizada en este punto, a potenciales que exceden el potencial crítico de picado,  $E_p$ , (0.21 V vs. SHE en 3% NaCl)<sup>[45]</sup>. Como mencionamos anteriormente, esto da origen a una alta densidad de corriente en la zona anódica (picadura), polarizando la superficie que lo rodea a valores inferiores a  $E_p$ . Cuando el metal es expuesto a un medio (ej. agua de mar), el potencial de circuito abierto o potencial libre,  $E_{corr}$ , es fijado por la reacción catódica y la picadura aparece cuando  $E_{corr}$  llega a ser muy cercano o mayor a  $E_p$  (también llamado potencial de nucleación).  $E_p$  es utilizado como criterio para determinar la resistencia a la corrosión de un metal o aleación en un medio dado. Su valor está también ligado a la concentración de iones cloruro, la cual puede describirse por la ecuación de Nernst,

$$E_p = E_p^0 - b \log[c]$$

y que Strehblow<sup>[43]</sup> definió como,

$$E_p = -0.29 - 0.125 \log[Cl^-]$$

El inicio de la picadura puede ser dividida en dos etapas: Tiempo de incubación; durante esta etapa la capa pasiva y/o la interfase formada entre la capa pasiva y la solución cambia, sin muestra aparente del fenómeno de corrosión, y nucleación; la etapa de incubación termina y el rompimiento de la capa pasiva se desarrolla. La tendencia del acero a repasivarse o disolverse anódicamente, la modificación de la composición local, y la formación de productos de corrosión son factores que intervienen directamente en la iniciación del proceso de picadura una vez que la capa pasiva ha sido destruida.

Hay controversia entre los modelos propuestos para la iniciación de la picadura. Uno asume que la picadura inicia en la interfase metal/óxido, y otro, que se inicia en la interfase óxido/electrolito<sup>[46]</sup>.

El medio que promueve principalmente la corrosión por picadura es el agua de mar, debido a la presencia de iones cloruro.

Existen varios mecanismos que tratan de explicar la iniciación de la corrosión por picadura debido a la presencia de los iones cloruro. La teoría asume que iones agresivos ( $Cl^-$ ), se acumulan sobre la capa pasiva por adsorción<sup>[47]</sup> y penetran a la capa pasiva por los puntos microestructurales de mayor susceptibilidad (red cristalina, defectos, vacancias)<sup>[43,48]</sup> o por migración y difusión<sup>[49]</sup>, destruyendo la capa pasiva de esos sitios.

El efecto del pH sobre la acción de los iones cloruro en la teoría de adsorción, es explicada de la siguiente manera<sup>[46]</sup>: a pHs alcalinos la superficie oxidada es cargada negativamente ( $OH^-$ ), por lo que la adsorción de iones cloruro no se realiza; y a pHs ácidos, el ion  $Cl^-$  y otros iones halógeno pueden ser adsorbidos.

En estudios distintos, Vetter<sup>[48]</sup> sugiere que la acción de los iones  $Cl^-$  sobre la capa pasiva, durante la iniciación de la picadura, se debe al intercambio entre el ion cloruro y el oxígeno presente en la capa pasiva y, Kolotykin y Uhlig<sup>[49]</sup> desde la teoría de adsorción, establecen que la formación de picaduras es el resultado de la competencia entre el oxígeno y el ion cloruro para ser adsorbidos en la capa pasiva. Rosenfeld<sup>[49]</sup> presume que el intercambio del ion cloruro por oxígeno se realiza en sitios donde el enlace metal-oxígeno es muy débil.

En conclusión, se pueden establecer cuatro mecanismos para la nucleación de picaduras<sup>[50]</sup>:

- 1) Desplazamiento del oxígeno de la capa pasiva por algunas especies iónicas presentes en la solución.
- 2) Acumulación de iones presentes en la solución sobre la capa de oxihidróxidos formada en la superficie metálica
- 3) Intercambio iónico entre la capa protectora y iones agresivos presentes contenidos en la solución
- 4) Penetración de iones agresivos al interior de la red cristalina de la película de óxido.

Hoar<sup>[48]</sup> así como Engell y Stolica<sup>[49]</sup> dedujeron que el tiempo de inducción ( $\tau$ ) de la picadura es inversamente proporcional a la concentración de iones cloruro.

$$1/\tau = k (Cl^- - Cl^{*x})$$

Bajo cierto valor crítico de concentración  $Cl^{*x}$ , la picadura no aparece.

Brauns y Schwenk<sup>[49]</sup>, encontraron que para aceros inoxidables en medios de pH neutro o ácido, que contengan iones cloruro, decrece con un incremento en el potencial.

### 2.2.3.2 Sitios de nucleación

La resistencia a la corrosión por picadura de metales o aleaciones es mayor mientras más homogéneo sea. La presencia de irregularidades en la microestructura como carburos, nitruros, sulfatos, óxidos y fases secundarias, son la causa probable de nucleación de picaduras<sup>[40]</sup>. Los sulfuros de manganeso no son estables en medios corrosivos, y su disolución induce una fuerte acidificación local como también un enriquecimiento de especies en forma de sulfuros. Las inclusiones de sulfuro de manganeso y hierro son los sitios más favorables para la iniciación de la picadura al igual que el hierro- $\delta$ <sup>[49,50]</sup>. A pH menores de 4.8<sup>[50]</sup> las inclusiones de MnS se disuelven formando  $H_2S$  e iones de manganeso. Los aceros inoxidables de reciente fabricación en Europa, contienen bajo manganeso, lo cual mejora la resistencia a la corrosión por picadura debido a la formación de sulfuros con alto contenido de cromo. Los sulfuros de titanio son más o menos insolubles<sup>[40,49]</sup> por lo que no presentan la desventaja de los MnS.

Sin embargo, los carburos de titanio exhiben mayor corriente de disolución que los carburos de niobio a potenciales nobles, por lo que los carburos de titanio son menos resistentes a la disolución selectiva. Cuando los MnS no están presentes en cantidades suficientes, los óxidos ( $MgO$ ,  $SiO_2$ ,  $Al_2O_3$ ,  $Cr_2O_3$ ) y nitruros son los que asumen este papel. También límites de grano, carburos y dislocaciones actúan como tal. En medios acuosos con iones cloruro, donde la ruptura de la capa pasiva es promovida por picaduras, las regiones donde existe carburos de cromo, las zonas que los rodean pobres en cromo, son sitios de iniciación de picaduras.

La precipitación de carburos de cromo en límites de grano (sensitización del acero inoxidable), hace a éstos, sitios preferenciales para el ataque localizado debido a la ruptura de la capa pasiva por inicio de corrosión por picaduras. La formación de compuestos intermetálicos ricos en cromo y molibdeno como las fases chi, sigma<sup>[38,51]</sup> y laves decremantan el potencial de picado asociado con el ataque directo de la matriz empobrecida de cromo y molibdeno.

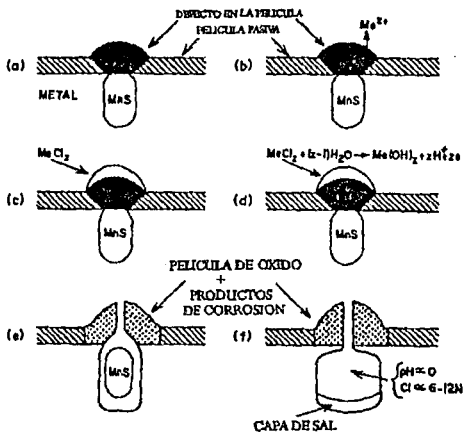


FIGURA 2.2.9  
Nucleación y desarrollo de picaduras en inclusiones de sulfuros de manganeso en aceros  
inoxidables<sup>[51]</sup>.

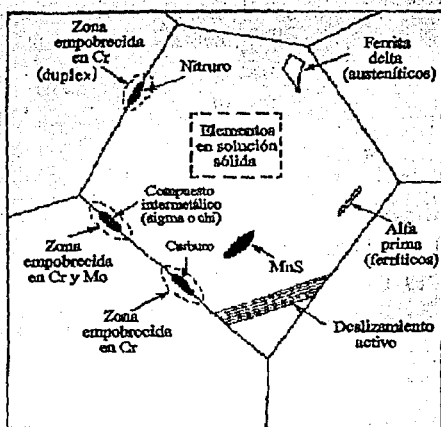


FIGURA 2.2.9  
Efecto de la microestructura sobre la iniciación de corrosión por picadura<sup>[51]</sup>

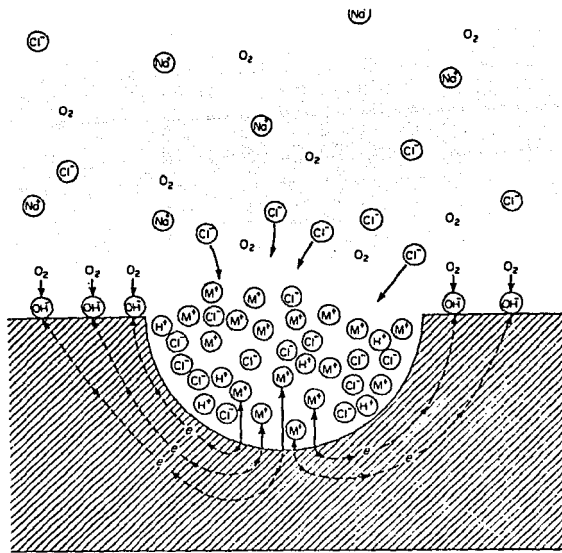
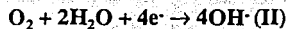
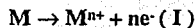


FIGURA 2.2.10  
Proceso autocatalítico realizándose dentro de la picadura<sup>[41]</sup>.

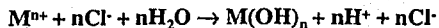
### 2.2.3.3 Crecimiento y estabilidad

Una vez que la picadura ha iniciado, sigue su crecimiento si los valores locales de pH y la concentración de iones cloruro son suficientes para evitar la repasivación. El crecimiento de la picadura es controlado por la velocidad de depolarización en las áreas catódicas. En el agua de mar, el control es ejercido por la cantidad y disponibilidad de oxígeno disuelto. La reacción de disolución anódica en el fondo de la picadura (I) es balanceada por la reacción catódica (II) de la superficie adyacente a la picadura.



El incremento en la concentración de iones metálicos ( $M^{n+}$ ) dentro de la picadura promoverá la migración de iones  $Cl^-$  al interior de la picadura para mantener la neutralidad eléctrica, formando una solución concentrada de cloruro de hierro, de cromo y níquel (en aceros inoxidables), favoreciendo a la acidificación derivada de la hidrólisis.

El cloruro metálico formado es hidrolizado por el agua, originando hidróxidos metálicos y ácido libre (pH aproximado de 1 a 1.5).



La alta concentración de iones cloruro y pHs bajos aseguran que la picadura permanezca activa. El crecimiento de la picadura se detiene si la repasivación se inicia, permitiendo a la picadura alcanzar los mismos valores de potencial presentes en el resto de la superficie.

La acción de estos factores depende de la aleación, composición nominal del medio, condiciones hidrodinámicas y condiciones geométricas del lugar de iniciación. Sin embargo el aspecto principal del mecanismo de propagación es la estabilidad de la corrosión localizada.

El concepto de estabilidad de la picadura es basada en los cambios de composición del electrolito dentro de la picadura<sup>[52]</sup>, la formación de sales metálicas o caída óhmica dentro de la picadura. Galvele<sup>[53]</sup> considera a la acidificación localizada como la razón principal para la estabilización del crecimiento en la picadura. Sato<sup>[54]</sup> desarrolló dos modelos para explicar la estabilización de la picadura, la de disolución activa la cual ocurre a potenciales bajos y disolución transpasiva que se da a potenciales nobles. Para el primero una concentración crítica de iones hidrógeno debe ser alcanzada y el segundo requiere una concentración crítica de iones Cl<sup>-</sup>. Pickering y Frankental<sup>[52]</sup> han establecido un nuevo modelo para la propagación de picaduras. La presencia de hidrógeno en forma de burbujas gaseosas dentro de las picaduras da origen a una gran caída óhmica. Hay una gran variación del potencial en función del tiempo en el interior de la picadura, sin embargo este proceso no es asociado con la evolución de burbujas del interior de la picadura.

El desarrollo de nuevas clases de aceros inoxidables resistentes al agua de mar que han aparecido en el mercado mundial, ha sido tema de estudio desde su aparición desde las últimas dos y media décadas <sup>[28,56-58,61,63,64]</sup>.

### 2.2.5 Comportamiento de aceros inoxidables en agua de mar.

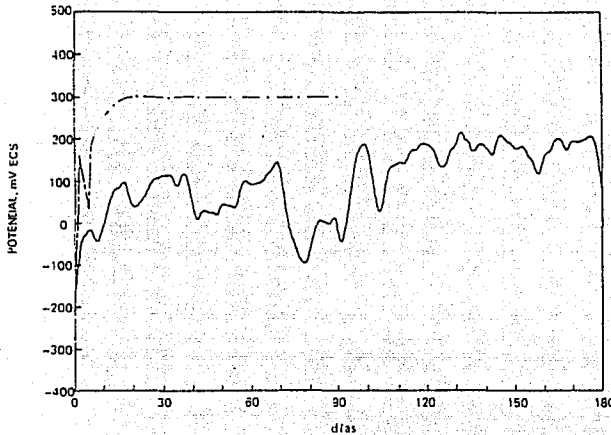
A partir del trabajo realizado por Malpas et.al.<sup>[28]</sup>, con aceros inoxidables resistentes al agua de mar, en medio marino en un periodo de 100 días, estos se pueden dividir en tres grupos por sus características en el potencial de circuito abierto (figura 2.2.11):

- 1) Aquellos en los que el potencial de circuito abierto aumentó del séptimo al vigésimo día, de 300 a 350 mV (ECS), y luego permaneció constante el resto del tiempo (e.g. 254SMo).
- 2) El potencial de circuito abierto en los aceros de este grupo aumentó inicialmente de 100 a 300 mV (ECS), pero luego cayó a 0 mV en los primeros diez días. El potencial de circuito abierto se mantuvo oscilando entre 0-200 mV (ECS) durante el tiempo de exposición restante (e.g. duplex WI.4462).
- 3) Los materiales donde los potenciales permanecieron bajos (0 a 100 mV vs. ECS) durante toda la prueba, pertenecen al grupo 3 (e.g. AISI 316L).



\*  
Por lo tanto, las pruebas de resistencia a la corrosión por crevice inducido durante 100 días en agua de mar, de los aceros inoxidable más usados en ambiente marino, arrojó la siguiente relación<sup>[28]</sup>:

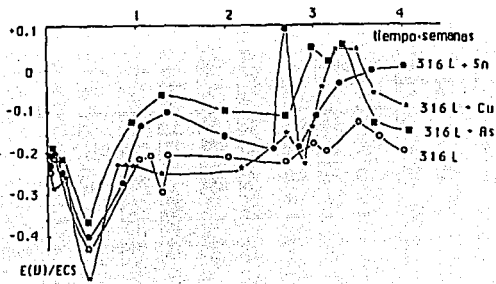
245 SMO > WI.4462 > 316L



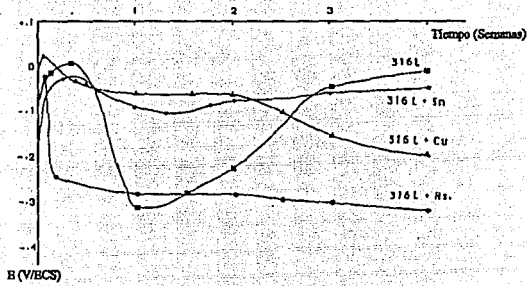
**FIGURA 2.2.11**

Potencial de circuito abierto de un acero inoxidable 254 SMO en agua de mar natural (— · —) y, agua de mar natural clorinada (—) <sup>[28]</sup>.

Estudios realizados en el mar de Brest (Francia) a una temperatura de 16 °C, y agua de mar artificial durante un mes por Hernández-Duque et.al<sup>[66]</sup>, utilizando el acero AISI 316L con y sin elementos de aleación tóxicos (Cu, Sn y As), establecieron que la diferencia en la conducta del potencial de circuito abierto (PCA) de los aceros inoxidables en agua de mar artificial y natural, se debe a la presencia de microorganismos en la última. Los microorganismos presentes influyen fuertemente en la depolarización anódica y catódica de los aceros inoxidables. Durante la primera semana, la conducta en el PCA fue similar, sin embargo en la cuarta semana la pasividad de los aceros inoxidables fue destruida y el potencial de picado llegó a ser más catódico. Esto concluye que la presencia de microorganismos permite el proceso de corrosión. El acero inoxidable 316L+Sn presentó una mayor resistencia a la corrosión (figuras 2.2.12 y 2.2.13).



a



b

FIGURA 2.2.12

Potenciales de circuito abierto de aceros inoxidables en agua de mar, a) natural y b) artificial [66].

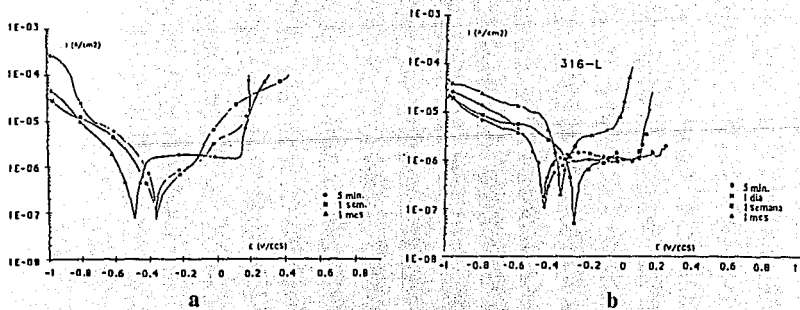
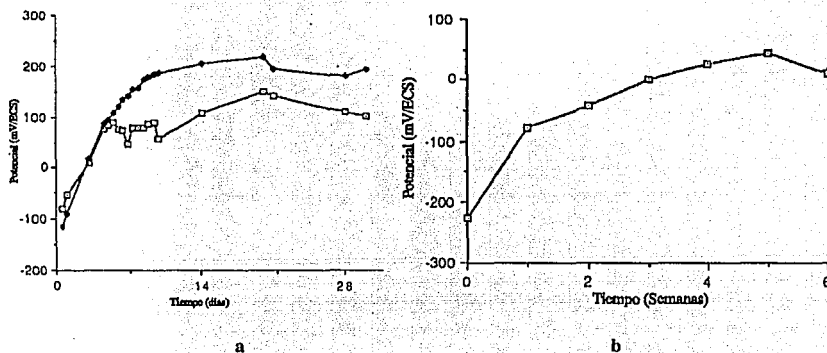


FIGURA 2.2.13

Curvas potenciodinámicas de un acero AISI 316L en agua de mar, a) sintética y b) natural [66].

\*  
 El efecto del tiempo de inmersión sobre el PCA y potencial de picado (Ep), en aceros inoxidables AISI 316L, expuestos en el mar de la Bretaña fue estudiado por Leonard et.al<sup>[67]</sup>. Se observó que el PCA se incrementa rápidamente al igual que el Ep. La resistencia de la capa pasiva decrece por la presencia de microorganismos, quienes cambian el equilibrio de la interfase película-solución, aumentando las posibilidades de corrosión por picadura. Esta observación corresponde a un período de 10 a 15 días de inmersión; después de este período, el riesgo de picadura disminuye. El PCA medido para este tiempo corresponde a 200 y 300 mV/ECS (figura 2.2.14).

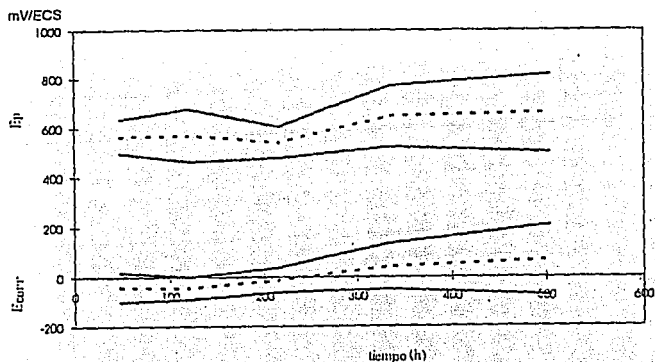


**FIGURA 2.2.14**  
 Evolución del potencial de circuito abierto en agua de mar a) natural y b) artificial<sup>[67]</sup>.

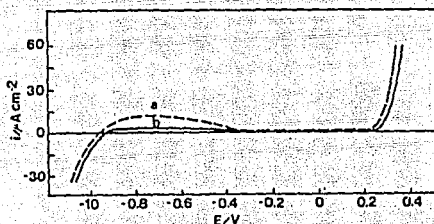
En otro trabajo similar realizado por Compère et.al<sup>[68]</sup> con un acero AISI 316L en agua de mar, la capa pasiva presenta una modificación, por un enriquecimiento de cromo en su parte inferior, y que está en función del tiempo de inmersión en el agua de mar, lo cual mejora la resistencia a la corrosión de los aceros inoxidables (figura 2.2.15).

Videla et.al<sup>[23]</sup>, reportan el efecto de la biocapa sobre el PCA. Ellos concluyeron que los aceros inoxidables son superficies más fáciles de colonizar por los microorganismos. La formación de la biocapa facilita la iniciación del ataque por picadura, principalmente por el efecto de aireación diferencial y difusión de oxígeno en la interfase. Los microorganismos presentes en forma predominante en la biocapa son los protozoarios, durante gran parte del año; sin embargo alrededor del mes de Enero son las diátomeas las que dominan la colonización (figura 2.2.16).

La investigación desarrollada por Little et.al<sup>[69]</sup> en el Golfo de México, con tres tipos de aceros inoxidables (UNS: S30400, 31600 y N08366), determinó el efecto de la biocapa sobre el PCA en presencia y ausencia de luz. El contenido de salinidad y pH, fue de 31‰ y 7.95 respectivamente.



**FIGURA 2.2.15**  
Evolución de los potenciales de circuito abierto y picado, de un acero AISI 316L en agua de mar natural, en función del tiempo de exposición<sup>[68]</sup>.



**FIGURA 2.2.16**  
Curva potenciodinámica (a) en presencia y (b) ausencia de biofilm para un acero AISI 316T expuesto en agua de mar natural durante dos semanas<sup>[23]</sup>.

Durante los primeros seis días de pruebas el PCA estuvo oscilando entre -150, +250 y -100 mV para el N08366, para el S30400 la variación en el potencial estuvo entre -200, +50 y -100 y en el S31600, este se presentó entre, -300, -200, -150 y -100 mV. Para el resto del tiempo los tres aceros presentaron una conducta muy similar a potenciales alrededor de -100 mV. En condiciones de iluminación, el potencial para el S30400 aumentó en función del tiempo (-50 mV en tiempo inicial, +150 mV siete días y +100 mV quince días). El efecto de la variación en el potencial a diferentes condiciones de exposición, está en relación directa con el tipo de microorganismo presente sobre la superficie del metal.

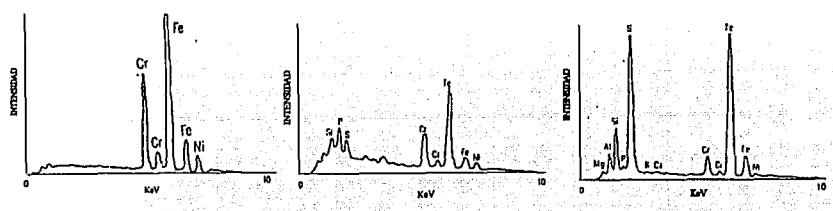


FIGURA 2.2.17

Espéctros obtenidos por EDAX para un acero UNS 30400 expuesto en aguas del Golfo de México. a) Condiciones de llegada, b) Biofilm formado en condiciones de oscuridad y c) área cristalina dentro del biofilm<sup>[69]</sup>.

Para condiciones de iluminación constante, las diatomeas (aeróbica) estuvieron presentes en la superficie del metal, ennoblecendo el PCA y haciendo el pH ácido. En condiciones de ausencia de luz, bacterias aeróbicas y anaeróbicas predominaron, moviendo el PCA a direcciones negativas y pH alcalino.

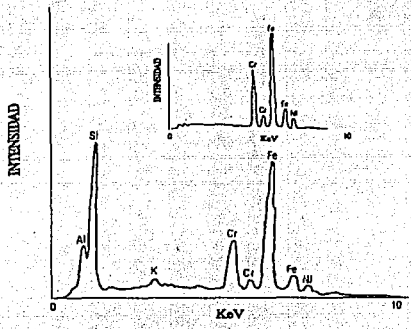
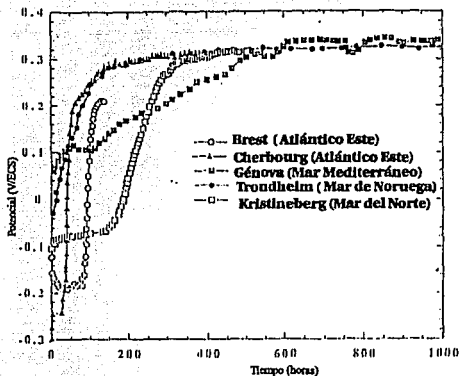


FIGURA 2.2.18

Espéctros para la superficie de un acero UNS 30400 con biofilm, el cual contiene oxígeno producido por las diatomeas en condiciones de iluminación continua<sup>[69]</sup>.

El trabajo realizado por Audouard et.al<sup>[27]</sup>, es sin duda uno de los más ambiciosos en el campo de los aceros inoxidables expuestos en agua de mar. Seis Centros Europeos de Investigación estuvieron involucrados. Los aceros inoxidables (SB8, 654SMo, y SAF2507) fueron expuestos en el Mediterráneo, Atlántico Oriental y Mar del Norte, donde las condiciones en salinidad, temperatura, contaminantes, etc., varían. Las pruebas fueron realizadas en verano, otoño e invierno. Los aceros presentaron un rápido ennoblecimiento en su potencial de corrosión, en todo los lugares donde fueron expuestos, independientemente del espesor de la biocapa.

A pesar de la presencia de microorganismos en la superficie del acero y la variación del PCA, no hubo indicios de corrosión (figura 2.2.19).



**FIGURA 2.2.19**  
Evolución del potencial de circuito abierto para un acero 654-SMO, expuesto en el otoño en cinco estaciones marinas localizadas en Europa<sup>[27]</sup>.

Gartland<sup>[70]</sup> del Centro de Corrosión SINTEF, encontró que a temperaturas superiores a 32 °C, se forma una biocapa que estimula la reacción catódica en aceros inoxidables expuestos al agua de mar, aumentando los PCA a 300-400 mV (ECS) en unos cuantos días, incrementando el riesgo de corrosión localizada. La densidad en la corriente catódica de aceros inoxidables polarizados de -100 a +100 mV (ECS) es un indicador sensible de la presencia de bacterias en la superficie. El periodo de tiempo en el cual hay un aumento en el potencial es determinante para la iniciación de la corrosión localizada. Sobre prolongados tiempos de exposición en agua de mar clorinada, la resistencia a la iniciación de la corrosión localizada de aceros inoxidables llega a ser mayor.

El riesgo de fallas en aceros inoxidables expuestos en agua de mar, se incrementa debido a las altas temperaturas, o por contaminantes, como sulfuros. Este problema dió origen al estudio de Féron et.al<sup>[63]</sup>, con aceros inoxidables en condiciones extremas en agua de mar. Este trabajo se realizó en la península de La Hague (Normandía, Francia). En la prueba con altos contenidos de iones cloruro (10 mg/L) a una temperatura de 45 °C, se determinó que estas condiciones crean un medio marino muy corrosivo. De los aceros probados, sólo el S32654 resistió a la corrosión después de 95 días de exposición, manteniendo su PCA en 400 mV (ECS) desde el inicio. Las otras aleaciones (S31254, S32750, N06625 y N10276) sufrieron corrosión por crevice presentando bajos e inestables PCA (figura 2.2.20).

El medio con sulfuros (1g/L) a temperatura ambiente, no se consideró particularmente corrosivo, debido a la ausencia de corrosión por crevice en los aceros inoxidables expuestos

(S32654, S31803, S31254 y S31603) después de 95 días de exposición. El potencial de corrosión permaneció estable (500 - 520 mV/ECS).

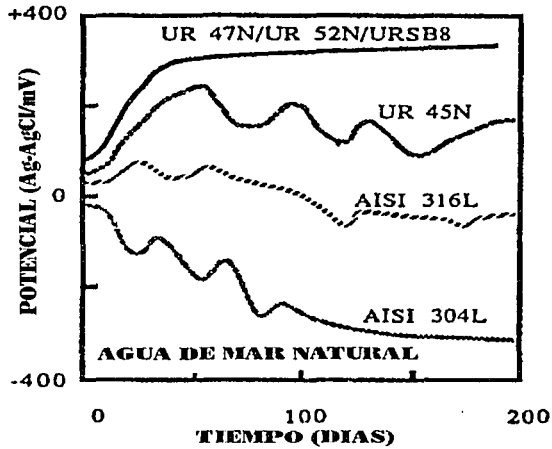


FIGURA 2.2.20

Comportamiento del potencial de circuito abierto de algunos aceros inoxidables expuestos en agua de mar natural<sup>[63]</sup>

Dexter y Gao<sup>[11]</sup>, trabajando con un acero AISI 316L con tratamiento superficial de ácido nítrico, establecieron que el agua de mar natural es más agresiva que el agua de mar artificial. Este razonamiento lo basaron a la presencia de microorganismos en el medio natural. Los cuales provocan que el potencial de circuito abierto sea difícil de observar después del 7o. día. Sin embargo, Mansfeld y Little<sup>[87]</sup> no estuvieron de acuerdo con estas conclusiones. Para ellos, el haber tratado con ácido nítrico la superficie metálica, dió pie a que se modificara la conducta del potencial de corrosión; además, afirman que las bacterias no son determinantes en el ennoblecimiento del potencial de circuito abierto, ya que estudios en agua de mar sintética (2.1% NaCl) mostraron que el acero alcanzaba potenciales nobles.

Valen et.al<sup>[64]</sup> realizaron mediciones en aceros inoxidables expuestos a largos períodos de tiempo en agua de mar a condiciones de temperatura variable (15, 25 y 40 °C). Determinaron que si el crevice se inicia a altas temperaturas, este se sigue propagando a temperaturas inferiores a las de su inicio. A temperaturas entre 15 y 25 °C, la velocidad de reacción anódica se incrementa con el incremento en el potencial a 200 mV(Ag/AgCl), pero disminuye cuando el potencial supera este valor. En 40 °C la reacción de disolución anódica se incrementa cuando el potencial lo hace hasta valores de 600 mV(Ag/AgCl), y la velocidad de reacción anódica en todos los potenciales se incrementa cuando la temperatura aumenta.

\*  
Los aceros inoxidables de clasificación UNS S31603, son a pesar de su mediana resistencia a la corrosión localizada, los más utilizados en la construcción de estructuras marinas<sup>[28,66,70]</sup>.



# CAPITULO III

## DESARROLLO EXPERIMENTAL

### 3.1 DESCRIPCION DEL ACERO INOXIDABLE EMPLEADO.

El material utilizado para la realización del presente trabajo fue un acero inoxidable grado austenítico clasificación AISI 316L (UNS S31603), fabricado por la empresa Francesa CREUSOT-LOIRE INDUSTRIE (CLI). Es de contenido medio de aleación, siendo cromo, níquel y molibdeno los elementos aleantes principales. La letra L, al final de la clasificación del acero, establece que el nivel máximo de carbón debe ser menor de 0.03 %. Cuenta con alta resistencia a la corrosión generalizada, pero sensible a la corrosión localizada (picadura). La composición química del acero fue proporcionada por el IFREMER (Institute Français de la Recherche et Exploitation des Mers), y se muestra en la Tabla 3.1.

TABLA 3.1  
Composición química para el acero inoxidable AISI 316L

| Cr   | Ni   | Mo   | C     | Mn   | Si   | Cu   | S     | P     | Al   |
|------|------|------|-------|------|------|------|-------|-------|------|
| 16.4 | 11.1 | 1.98 | 0.023 | 1.19 | 0.45 | 0.46 | 0.017 | 0.027 | 0.01 |

#### 3.1.1 Análisis metalográfico.

La preparación del acero de llegada para su análisis metalográfico, consistió en la secuencia descrita a continuación: primeramente se cortaron las muestras en dirección transversal con una cortadora de disco con inserto de diamante BUEHLER modelo "ISOMET low speed saw", a baja velocidad (aproximadamente 150 rpm.), con aceite lubricante y refrigerante BUEHLER modelo "Isocut fluid", para evitar el calentamiento de la pieza, que pudiera generar una posible modificación en la microestructura del acero..

Posteriormente se procedió a desbastar en forma gradual una de las caras del acero haciendo uso de papel abrasivo de SiC, de grado 120, 240, 360, 400 y 600, empleando agua para evitar la acumulación de material entre los granos de la lija. Después se le dió pulido a espejo utilizando polvo abrasivo de alumina en 3 tamaños diferentes (1, 0.3, 0.05 micras) sobre paño y agua como medio de lubricación. Este proceso se realizó en un equipo de pulido/lijado rotatorio marca BUEHLER modelo "Metaserv 2000".

La preparación de la muestra culminó con el ataque químico, el cual es necesario para revelar la microestructura. El reactivo utilizado fue una solución de 3 partes de glicerina, 2 de HCl y 1 de HNO<sub>3</sub>.

A la muestra ya atacada se le observó su microestructura, empleando microscopía óptica, por medio de un equipo marca Olympus modelo "PMG3".

## 3.2 PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL.

### 3.2.1 Descripción del sistema de agua de mar circulante.

El sistema de agua de mar se montó en las instalaciones del Centro Regional de Investigación Pesquera (CRIP), ubicado en el Golfo de México, en la ciudad de Campeche en el Estado del mismo nombre, a 15 metros de la costa. La figura 3.2.1 presenta el croquis del sistema de agua de mar.

Dicho sistema estuvo compuesto por la celda fabricada de vidrio de 6 mm. de espesor, de forma rectangular y con una capacidad de aproximadamente  $245,000 \text{ cm}^3$ , en la cual fluye agua de mar natural a razón de 80 litros por hora. El agua de mar es tomada de las costas del Golfo de México a una distancia de 150 metros aproximadamente, utilizando una bomba de tipo centrífuga de 1 HP. El agua de mar extraída por bombeo, se almacenó en un depósito de concreto (tanque) con una capacidad de aproximadamente  $12 \times 10^6 \text{ cm}^3$ . La distribución del agua de mar del depósito a la celda, se realizó por gravedad, utilizando ductos de PVC de 6.2 cm. de diámetro. El flujo de agua de mar en la celda, se controló mediante una llave de globo, colocada en la tubería de alimentación. La descarga del agua de mar en la celda, se hizo por medio de un tramo de tubo de PVC de 6.2 cm. de diámetro, con un codo de 90 grados del mismo material. El codo se alojó en un orificio localizado en la parte inferior de la celda. Así, el agua de mar se reciclaba cada vez que alcanzaba la altura del tubo de PVC colocado en forma vertical.

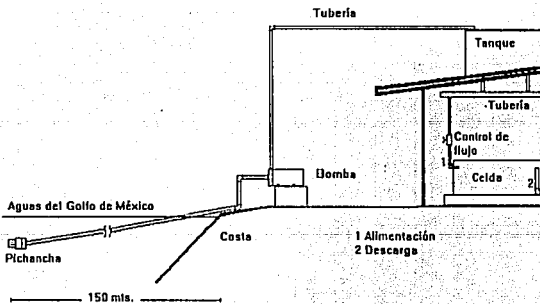
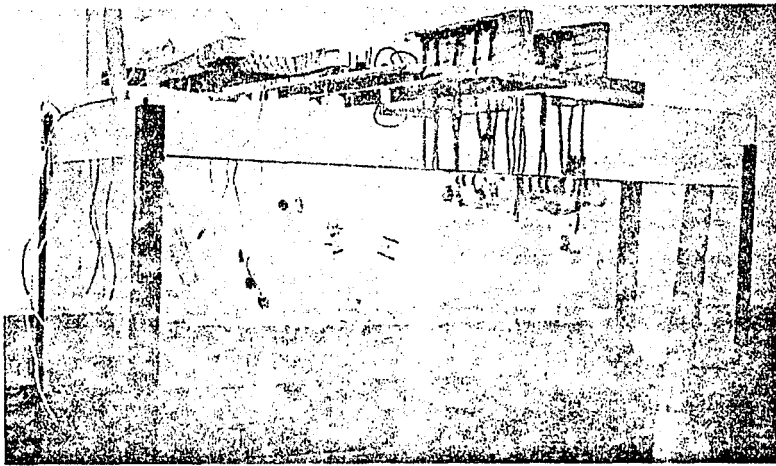


FIGURA 3.2.1  
Diagrama de alimentación de agua de mar.

Las probetas fueron ubicadas en un bastidor elaborado con madera de pino, el cual cuenta con tornillos de bronce, que tienen como objetivo sujetar a los porta-electrodos. El bastidor se colocó sobre la parte superior de la celda (figura 3.2.2).



**FIGURA 3.2.1**  
Imagen de la celda de agua de mar localizada en las instalaciones del CRIP.

### 3.2.2 Medición de parámetros del agua de mar.

La medición de parámetros como, temperatura, salinidad y pH se hicieron diariamente entre las 9 y 10 horas del día; la de oxígeno disuelto se realizó 2 veces por semana. Los instrumentos utilizados para las mediciones fueron: termómetro marca Brannan con intervalo de -20 a 110 °C, refractómetro marca ATAGO modelo S/mill con un rango de medición de 0 a 100 ‰, un medidor de pH marca Conductronic modelo 10 legible sobre un intervalo de 0 a 14 pH, calibrado con una solución buffer pH-7, y un medidor de O<sub>2</sub> marca Yellow Springs modelo 50B el cual da las mediciones en mg./l. La resistividad fue medida con la ayuda de un electrodo marca HYDROLAB modelo "H2O Multiprobe". Los análisis de las propiedades químicas del agua de mar se desarrollaron en el laboratorio de Control de Calidad de la Facultad de Ciencias Químico Biológicas de la Universidad Autónoma de Campeche, una vez por semana.

Todas la muestras de agua de mar, para la medición de oxígeno disuelto, fueron tomadas de la celda cuidadosamente en un recipiente de plástico, tratando de no formar burbujeo, para evitar la incorporación de oxígeno atmosférico. Además, se sustrajo una muestra de 2 litros de agua de mar por semana, para realizar los siguientes análisis químicos: dureza de calcio, dureza de magnesio, nitratos, nitritos y ortofosfatos. La muestra congelada, se transportó en una nevera, para reducir la tasa metabólica de microorganismos, lo cual alteraría las concentraciones reales de los parámetros químicos.

Dureza total, dureza de calcio, dureza de magnesio, se analizaron por el método de E.D.T.A.; nitratos por el método colorimétrico de la brucina; nitritos por el método colorimétrico del dihidrocloruro de N-(1-Naftil)-etildiamina y ortofosfatos por el método de cloruro estanoso.

### **3.2.3 Embebido de las muestras de acero en resina.**

Las muestras de acero AISI 316L cuentan con una superficie de 2 cm<sup>2</sup>. Con la necesidad de contar con un medio de sujeción para las probetas de acero, se procedió a embeberlas en resina poliéster, por medio de una técnica creada en nuestro laboratorio. El proceso experimental fue el siguiente:

#### **a) Embebido de las probetas.**

Se utilizó para la fabricación de cada electrodo, una mezcla de 10:1 gr. de resina poliéster y de endurecedor. Como paso inicial, se agitó la mezcla durante 15 minutos con el propósito de homogenizarla. El depósito donde se hizo la agitación de la mezcla, fue inmerso en un recipiente de agua, la cual ayuda a la extracción de calor, para evitar las burbujas de gas que se desprenderían de la reacción exotérmica en la mezcla.

El recipiente de plástico de 25 mm. de diámetro, donde se vaciaría la mezcla para montar las muestras, fué cubierto en su interior con una capa delgada de grasa silicona fabricada por SIGMA de México S.A. de C.V., para evitar que se adhiriera la resina al recipiente. La probeta de acero se colocó en el interior del recipiente, con la cara de interés hacia arriba. La mezcla se vació lentamente sobre una de las paredes del recipiente, para evitar la formación de burbujas en la superficie de la probeta de acero, la cual se encuentra a una temperatura inferior a la de la mezcla. El llenado de los moldes se hizo inicialmente hasta la mitad, para permitir que las burbujas de aire emerjan a la superficie, y luego se completó el llenado hasta cubrir completamente el acero. Se dió un margen más alto de llenado, debido a la posible contracción de la resina durante el secado. Transcurridas 24 horas después de el último paso, se procedió a desmoldear las probetas embebidas.

#### **b) Maquinado de los electrodos.**

Las probetas embebidas, se maquinaron en un torno horizontal marca ROMI modelo Imor PRN-300, dándole la geometría deseada, y haciéndole rosca métrica de 16 mm paso 1.5 con desahogo, para la colocación de una liga.

Las imágenes de la figura 3.2.3 muestran el proceso de embebido, y el electrodo terminado.



**FIGURA 3.2.3.**

Las imágenes muestran el proceso de embebido del acero AISI 316 L. a) Acero AISI 316L de llegada, b) Probeta colocada en el interior del recipiente de plástico, c) Probeta embebida en resina, y d) electrodo maquinado.

### 3.2.4 Preparación de probetas para exposición en agua de mar.

Al acero ya embebido, se le practicó el siguiente tratamiento en la superficie, el cual fue proporcionado por el IFREMER:

En un equipo de Pulido/Lijado rotatorio marca BUEHLER modelo Metaserv 2000, se lijó la superficie de las probetas sobre papel abrasivo de SiC de grado 400 y 800 durante 10 minutos a 300 rpm. respectivamente. Paso intermedio al lijado en cada grado de SiC, la limpieza de las muestras se realizó en agua destilada durante 15 minutos en un limpiador ultrasónico marca BUEHLER modelo Ultramet 2002, para eliminar las eventuales impurezas acumuladas durante el proceso de lijado.

Se lijaron sobre papel de SiC grado 1200 a 300 rpm, 24 horas antes de ser expuestas. Después de este paso, se les aplicó una limpieza química para eliminar las inclusiones que afloran en la superficie del metal mediante una solución de 2 % HF + 20 % HNO<sub>3</sub> en agua destilada por 20 minutos. Un baño de agua destilada se aplicó a las probetas de acero durante 5 minutos para eliminar el exceso de solución de la limpieza química. Un tratamiento con solución 20 % HNO<sub>3</sub> en agua destilada durante 20 minutos fue el paso siguiente, para eliminar los posibles sitios de nucleación de picaduras. Nuevamente las probetas fueron introducidas a un baño de agua destilada por 5 minutos, para su limpieza. Por último, las probetas tratadas se expusieron al medio ambiente durante 24 horas.

Esta preparación de las probetas, permitió obtener una buena reproducibilidad y uniformidad en la superficie del metal.

### 3.2.5 Exposición en agua de mar natural.

Los electrodos de trabajo (probetas de acero AISI 316L embebidas en resina poliéster), son enroscados en el porta-electrodo (figura 3.2.4) fabricado de plástico, con nombre comercial nylamid.

Para asegurar que el contacto eléctrico este aislado del agua de mar, sobre el desahogo de la rosca del electrodo, se colocó una liga, de tal forma que la liga haga presión sobre el porta-electrodo y el electrodo, evitando el paso de agua hacia el interior.

Una vez conectados los electrodos, se introdujeron en el agua de mar a 15 cm. bajo el nivel, con la superficie de estudio frontal a la salida de alimentación de agua de mar, y se sujetaron al bastidor por medio de los tornillos de bronce.

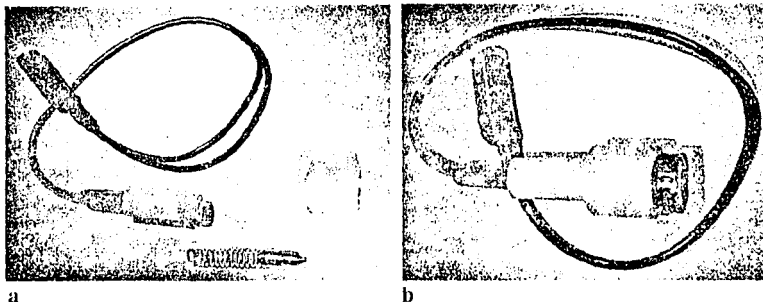


FIGURA 3.2.4

Portaelectrodo fabricado de "Nylamid", a) Despiece del porta-electrodo, b) Porta-electrodo armado.

Los electrodos se expusieron en periodos de 2, 5, 9, 14, 21 y 30 días, en lotes de 10, durante los meses de enero a abril de 1995.

Para la medición de los potenciales de circuito abierto para los diferentes tiempos de exposición, se utilizó un multímetro digital marca Metex modelo "M-3800" y un electrodo de calomel marca Corning como referencia, a temperatura ambiente.

### 3.2.6 Ensayos potenciodinámicos.

Se practicaron ensayos potenciodinámicos a los electrodos de acero AISI 316L, para cada tiempo de exposición en agua de mar, al igual que a las muestras de llegada con su respectivo tratamiento superficial (descrito previamente), en un potenciostato-galvanostato EG & G Instruments modelo 273-A, controlado desde una computadora PC Hewlett & Packard modelo Vectra 486/50U (figura 3.2.5).

El transporte de los electrodos del CRIP al Programa de Corrosión del Golfo de México U.A.C. para su estudio, se realizó por medio de depósitos de plástico con agua de mar natural, tomada de la celda. Los electrodos se colocaron en los depósitos de plástico dentro del agua de mar, para evitar el contacto con el aire atmosférico, lo que cambiaría las condiciones de estudio. Los ensayos potenciodinámicos hechos a los electrodos, fueron realizados al momento de su llegada.

La celda experimental se compuso por: agua de mar natural como electrolito, la probeta de acero inoxidable AISI 316L como electrodo de trabajo, un electrodo de calomel como referencia y un contraelectrodo de platino (figura 3.6.2).

Los parámetros fijados para la experimentación fueron los siguientes:

- Velocidad de barrido: 100 mV/min.
- Potencial inicial :  $\eta = -300$  mV
- Potencial final de barrido: + 1000 mV

La fijación de estos parámetros, es con el fin de estudiar el efecto que tiene el tiempo de exposición sobre el potencial de picado.

El criterio para la determinación del potencial de picado ( $E_p$ ) se fijó a una densidad de corriente crítica de picado de  $0.08 \text{ mA/cm}^2$  [67,68], (Figuras 2.2.3 y 2.2.7).

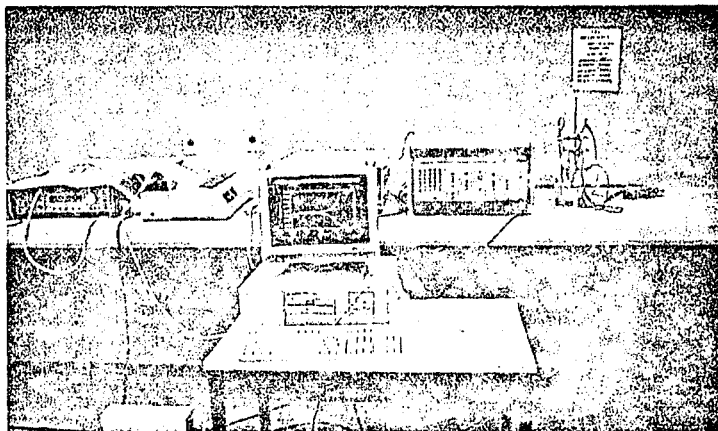


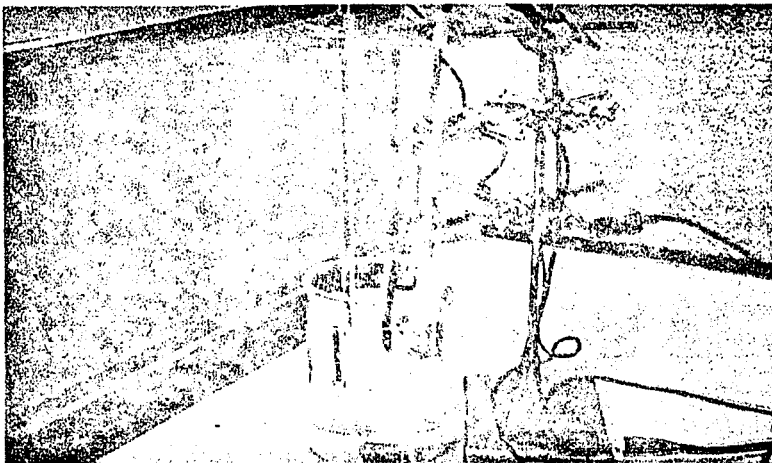
FIGURA 3.6.1  
Fotografía del potenciostato EG & G y PC H&P.

### 3.2.7 Análisis de la superficie después de la exposición.

Para poder observar los microorganismos presentes, así como la morfología del ataque en la superficie metálica, de los electrodos expuestos al agua de mar a los diferentes períodos de experimentación, se procedió a la aplicación de una técnica de fijación propuesta por el IFREMER (Francia) y al análisis por microscopía de barrido.

Las probetas se extrajeron del agua de mar natural al final de cada tiempo de exposición, para su análisis en SEM (Scanning Electron Microscopy).

Como paso inicial para la fijación de microorganismos, las probetas se sumergieron en una solución 2.5 % de formol comercial en agua destilada durante 3 horas, para fijar a los microorganismos. Después se secaron a la flama por medio de un mechero Fisher.



**FIGURA 3.6.2**  
**Celda para pruebas potenciodinámicas**

Las probetas con materia orgánica (proveniente de la exposición en agua de mar), se recubrieron con una capa de oro en el Instituto de Geología de la UNAM, con el propósito de contar con una superficie conductora de electricidad, la cual permitió la observación de las probetas por medio de SEM. El microscopio electrónico de barrido utilizado fue un JEOL T-200, acoplado con un equipo de fotografía ubicado en el laboratorio de Física de la UNAM en Cuernavaca.



## CAPITULO IV RESULTADOS

### 4.1 MICROESTRUCTURA.

La imagen de la figura 4.1.1 tomada con el equipo fotográfico acoplado al microscopio Olympus modelo PMG3, muestra la microestructura para el acero inoxidable austenítico AISI 316L, utilizado en este trabajo. La fase- $\gamma$  está presente en forma de granos equiaxiados, algunos de los cuales contienen maclas de recocido. Las maclas pueden ser identificadas como las líneas o bandas paralelas que van de borde a borde de grano. Es apreciable, que el tamaño y forma de los granos es irregular. La metalografía obtenida es coincidente con la reportada en la literatura<sup>[88]</sup>.



FIGURA 4.1.1.  
Micrografía del acero inoxidable austenítico AISI 316L de llegada, 500X .

La composición química del acero AISI 316L, proporcionada por el IFREMER, la cual se obtuvo por medio de un Espectómetro con Descarga Luminiscente (EDL), varía un poco con la composición de los elementos de aleación principal, publicada en los manuales de la empresa francesa Creusot-Loire Industrie (CLI). La variación más notoria se da en el contenido de molibdeno, que está presente en un porcentaje cercano al 50% de la cantidad estandarizada (Tabla 4.1.1).

**TABLA 4.1.1.**

**Composición (%) del acero inoxidable 316L estandarizado y el proporcionado por el IFREMER**

| Fuente  | C     | Cr   | Ni   | Mo   |
|---------|-------|------|------|------|
| CLI     | 0.030 | 17.0 | 11.5 | 3.50 |
| IFREMER | 0.023 | 16.4 | 11.1 | 1.98 |

#### 4.2 PARAMETROS DEL AGUA DE MAR.

La relación de las mediciones realizadas a los parámetros de agua de mar en el Golfo de México (costa de Campeche), durante los meses de Febrero a Abril de 1995, se reportan en la Tabla 4.2.1.

**TABLA 4.2.1**

**Valores obtenidos de los parámetros medidos en agua de mar del Golfo de México**

|  |              |
|--|--------------|
| Temperatura (°C)                       | 20 - 32      |
| Salinidad (‰)                          | 36 - 41      |
| pH                                     | 7.2 - 8.35   |
| Oxígeno disuelto (mg / l)              | 4.32 - 6.34  |
| Resistividad (Ω-cm)                    | 17           |
| CaCO <sub>3</sub> (mg / l)             | 610 - 1329   |
| MgCO <sub>3</sub> (mg / l)             | 2986 - 3924  |
| NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (mg / l)  | 0.12 - 0.15  |
| NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> (mg / l)  | 0.008 - 0.04 |
| PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> (mg / l) | 0.00181      |

Los valores alcanzados por la temperatura durante el tiempo de experimentación, se encuentran en el intervalo de las reportadas para mares de clima tropical, especialmente para la región sur del Golfo de México<sup>[12]</sup>. Estos valores son los óptimos para el rápido desarrollo y crecimiento de los microorganismos<sup>[17]</sup>.

Por otro lado, la salinidad predominante en agua de mar natural, en las zonas tropicales<sup>[5,6]</sup>, es similar al valor mínimo presentado en la Tabla 4.2.1. La ausencia de precipitaciones pluviales en esta época de estudio (época de secas) y el fenómeno de vaporización en las costas de Campeche, así como la reducida movilidad de sus aguas, dan origen a los altos valores de salinidad como el mostrado en la Tabla 4.2.1.

Estos valores de salinidad y temperatura, propician una alta conductividad del medio, característica del agua de mar<sup>[17]</sup>, y se puede notar en el valor de la resistividad (17 Ω-cm).

La concentración mínima de oxígeno disuelto de la Tabla 4.2.1, se encuentra dentro de los valores reportados para el Golfo de México a temperaturas de 20 y 32 °C, e indica que la concentración de oxígeno disuelto, se localiza por debajo de su punto de saturación. La concentración máxima de oxígeno disuelto, puede deberse a la incorporación de oxígeno atmosférico al agua durante su traslado desde la costa hasta la celda de experimentación.

Con respecto al pH medido en el agua de mar, este se mantiene con tendencia alcalina como lo reporta la literatura<sup>[5,6,12]</sup>. Esta tendencia del agua de mar a mantener un pH alcalino es favorecida por la presencia de  $\text{CaCO}_3$  y  $\text{MgCO}_3$ , ya que estos compuestos ayudan a la capacidad amortiguadora del agua de mar para contar con un pH promedio de 8.

La concentración de nutrientes coinciden a las reportadas para aguas marinas tropicales en zonas costeras<sup>[12]</sup>. La presencia de nutrientes inorgánicos tales como,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{NO}_2^-$ , y  $\text{PO}_4^{3-}$ , favorecen al crecimiento de algas fotosintéticas, las cuales ayudan al desarrollo de bacterias por la producción de nutrientes orgánicos derivados de su metabolismo. Estas mismas algas producen oxígeno aumentando su concentración en el medio, y que también es aprovechado por las bacterias.

### 4.3. COLONIZACION

La figura 4.3.1 ilustra la secuencia de colonización en los aceros inoxidables austeníticos 316L durante el mes de exposición.

La formación del biofilm sobre el acero va aumentando conforme transcurre el tiempo de inmersión. Las imágenes muestran claramente las etapas representativas de la formación de la capa biológica sobre el sustrato metálico, como lo describe la literatura<sup>[20,21]</sup>:

1) Primera etapa, en la cual se verifica la adsorción de los microorganismos en la superficie del metal (0 a 72 hr. aproximadamente). No se aprecia a simple vista algún crecimiento significativo, ya que puede estar llevándose a cabo la fase de adaptación metabólica.

2) Segunda etapa, donde se lleva a cabo un crecimiento de tipo exponencial, y comienza un cambio en la comunidad microbiana, con gran manifestación de componente biológico adherido a la probeta (72 hr. a 12 días aproximadamente). Se empieza a notar claramente como la superficie metálica va siendo cubierta.

A partir de esta fase, se establecen sobre la superficie del metal zonas anódicas y catódicas por diferencia en la concentración de oxígeno, y se observa la aparición de productos de corrosión de color café, que pueden identificarse como las manchas más oscuras en la imagen.

3) Tercera etapa, en la cual existe una estabilización en la biocapa y el crecimiento se torna lento o estacionario, debido a limitaciones de espacio, nutrientes, y competencia de los microorganismos presentes en biofilm (entre 13 y 18 días aproximadamente). Se establece una gran área anódica con respecto a la catódica, pues el acero ya casi ha sido cubierto en su totalidad. Los productos de corrosión (manchas oscuras) son más notorios, y cubren una mayor parte de la superficie.

4) La última etapa se caracteriza por la muerte celular y consecuente desprendimiento de secciones en la capa biológica (20 en adelante). Los productos de corrosión se presentan

más disminuidos; esto puede deberse a que durante el desprendimiento del biofilm, estos también lo hicieron, y/o fueron lavados por la corriente de agua.

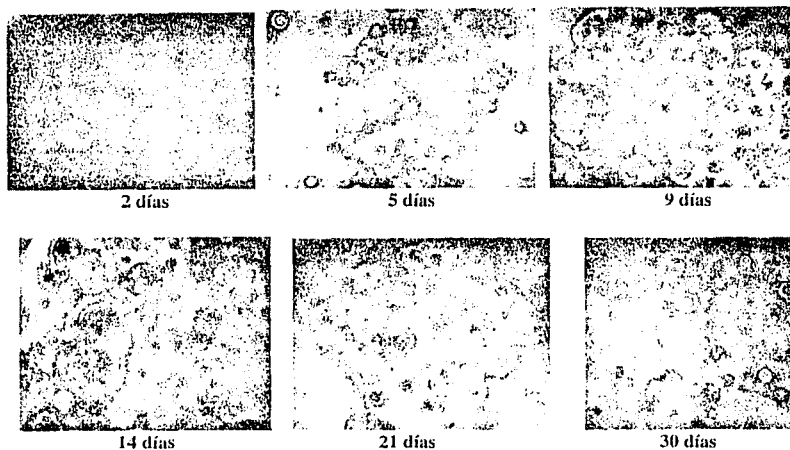


FIGURA 4.3.1

Secuencia de formación y desprendimiento del biofilm sobre el acero inoxidable austenítico 316L expuesto en agua de mar durante un mes. 25X.

## 4.4 MEDICIONES ELECTROQUIMICAS

### 4.4.1 Potencial de corrosión.

El seguimiento del potencial de corrosión con respecto al tiempo, del acero inoxidable austenítico AISI 316L, expuesto en el sistema de agua de mar natural fluyendo a una velocidad de 80 l/hr., se presenta en las gráficas 4.4.1.1 (potencial vs tiempo en minutos) y 4.4.1.2 (potencial vs tiempo en días).

Para el momento inicial al primer minuto de exposición, el potencial de corrosión experimenta una caída brusca hasta valores cercanos a -130 mV. Para el segundo minuto el potencial tiende a retomar valores más positivos, estabilizándose en un potencial cercano a los -110 mV durante la primera hora y quince minutos de inmersión (gráfica 4.4.1.1).

El potencial de circuito abierto continua con una tendencia a retomar valores nobles, próximos al potencial de inicio al cumplirse los 5 días de estudio (50 mV). En el noveno día, el potencial se desplaza a valores negativos, estableciéndose para la segunda semana en

valores positivos comprendidos entre 40 y 60 mV, hasta completar el mes de pruebas (gráfica 4.4.1.2).

#### 4.4.2 Pruebas potenciodinámicas.

Los resultados obtenidos de las curvas de polarización realizadas a las probetas del acero AISI 316L a los diferentes tiempos de inmersión, son reportados en la Tabla 4.4.2.1.

La gráfica 4.4.2.1 presenta las curvas de polarización sobrepuestas de 5 probetas (representativas), desde su llegada y 5, 9, 14, 21 y 30 días de exposición en la costa de Campeche. La gráfica reporta valores de sobrepotencial ( $\eta$ ) en mV contra densidad de corriente en  $A/cm^2$ , con el fin de apreciar en forma clara, el efecto de la biopelícula sobre la corriente de pasivación, depolarización anódica, y el rango de la zona pasiva antes de alcanzar el potencial de picado.

Las curvas potenciodinámicas muestran en la zona anódica, en un intervalo de sobrepotencial comprendido entre 0 a 260 mV, que la corriente de pasivación va disminuyendo del tiempo cero (llegada) hasta las primeras dos semanas de pruebas, incrementándose nuevamente hacia el mes de trabajo. Este comportamiento puede ser atribuido a la estabilización de la capa pasiva y al proceso de formación de la biocapa sobre la superficie del acero como lo demuestra la figura 4.3.1.

La región catódica presenta una depolarización muy marcada (25-35 mV/década) en las probetas de 5 y 14 días de estudio, donde el tiempo de inducción e inicio de la picadura es el más corto (gráfica 4.4.2.2).

**TABLA 4.4.2.1**

**Valores obtenidos de las curvas de polarización realizadas al acero AISI 316L expuesto en agua de mar natural a los diferentes tiempos de estudio**

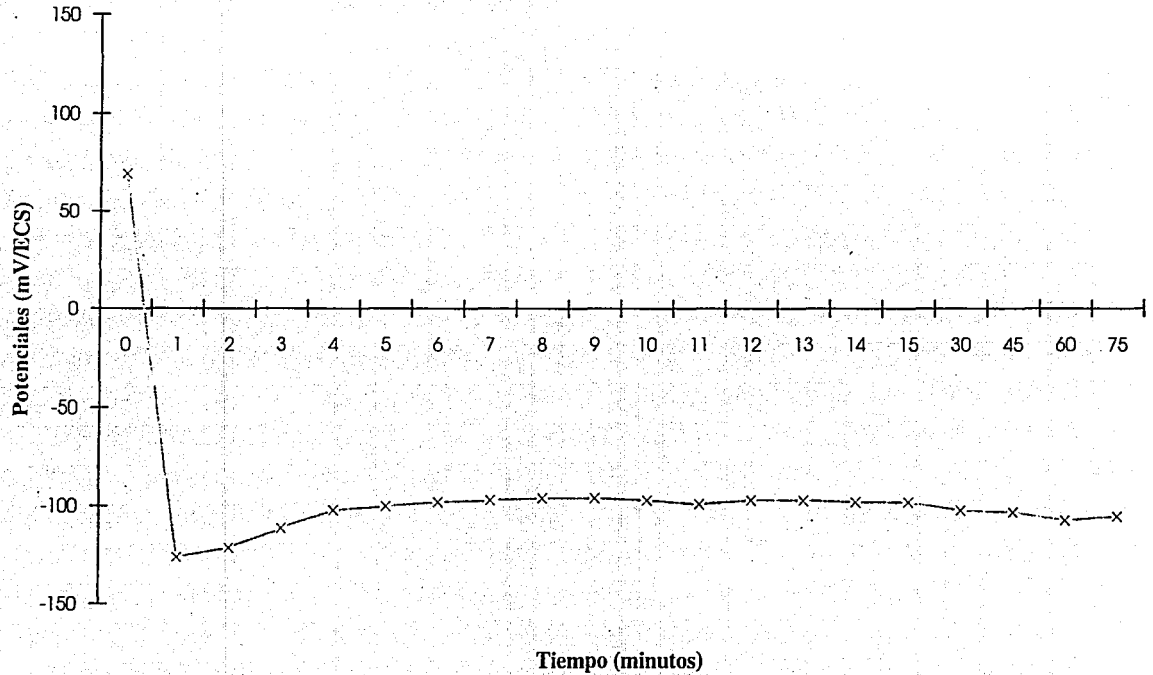
| Tiempo (días) | $E_{corr}$ (mV/ECS) | $I_{corr}$ ( $mA/cm^2$ ) | $E_{pic}$ (mV/ECS) | $I_{pic}$ ( $mA/cm^2$ ) |
|---------------|---------------------|--------------------------|--------------------|-------------------------|
| 00            | -066                | 842.0 E-06               | 461                | 19.30 E-03              |
| 02            | -013                | 23.54 E-06               | 402                | 3.550 E-03              |
| 05            | +046                | 153.3 E-09               | 413                | 755.0 E-06              |
| 09            | -024                | 2.851 E-06               | 496                | 1.245 E-03              |
| 14            | +064                | 04.96 E-09               | 380                | 486.0 E-06              |
| 21            | +060                | 133.6 E-06               | 496                | 3.165 E-03              |
| 30            | +046                | 1.870 E-06               | 455                | 9.050 E-03              |

Los potenciales de picado obtenidos en las pruebas hechas a una velocidad de barrido de 100 mV/min. a los diferentes períodos, arrojaron los resultados que a continuación se describen (gráfica 4.4.2.3) :

Los potenciales de picado más nobles se presentaron en los días 9 y 21, mientras el potencial crítico de picado se dió dentro de los primeros 5 días y dos semanas de exposición.

## Acero 316L en agua de mar natural

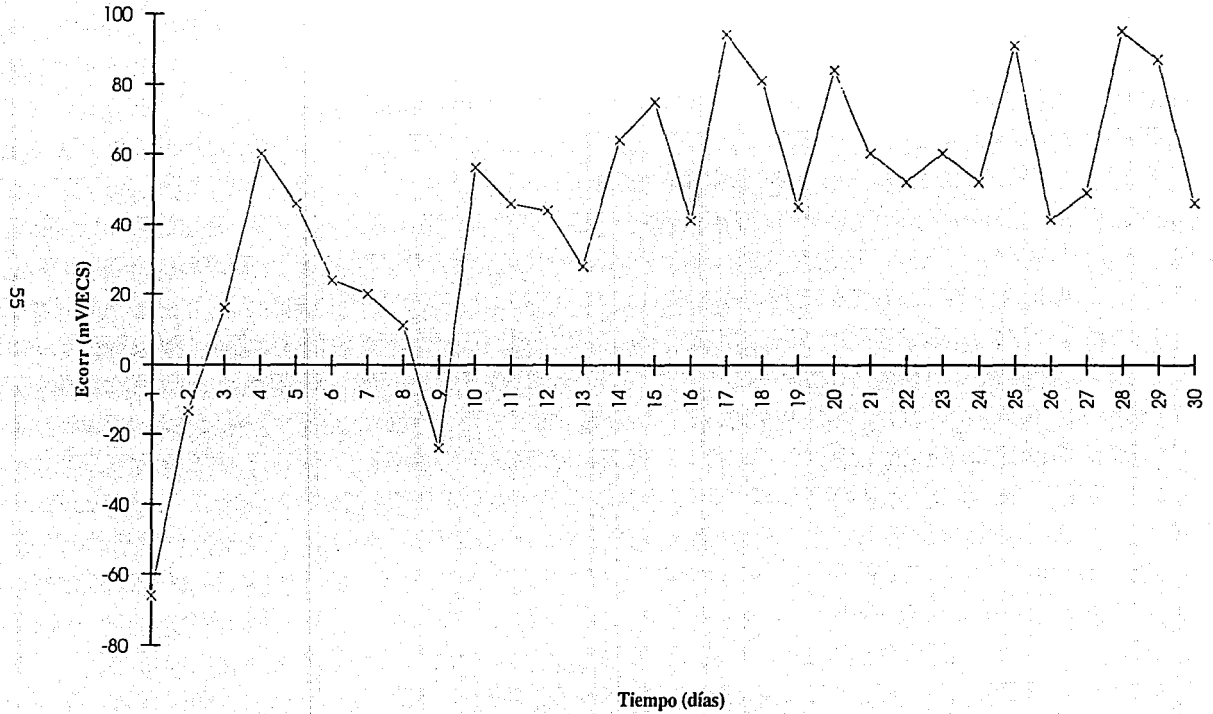
54



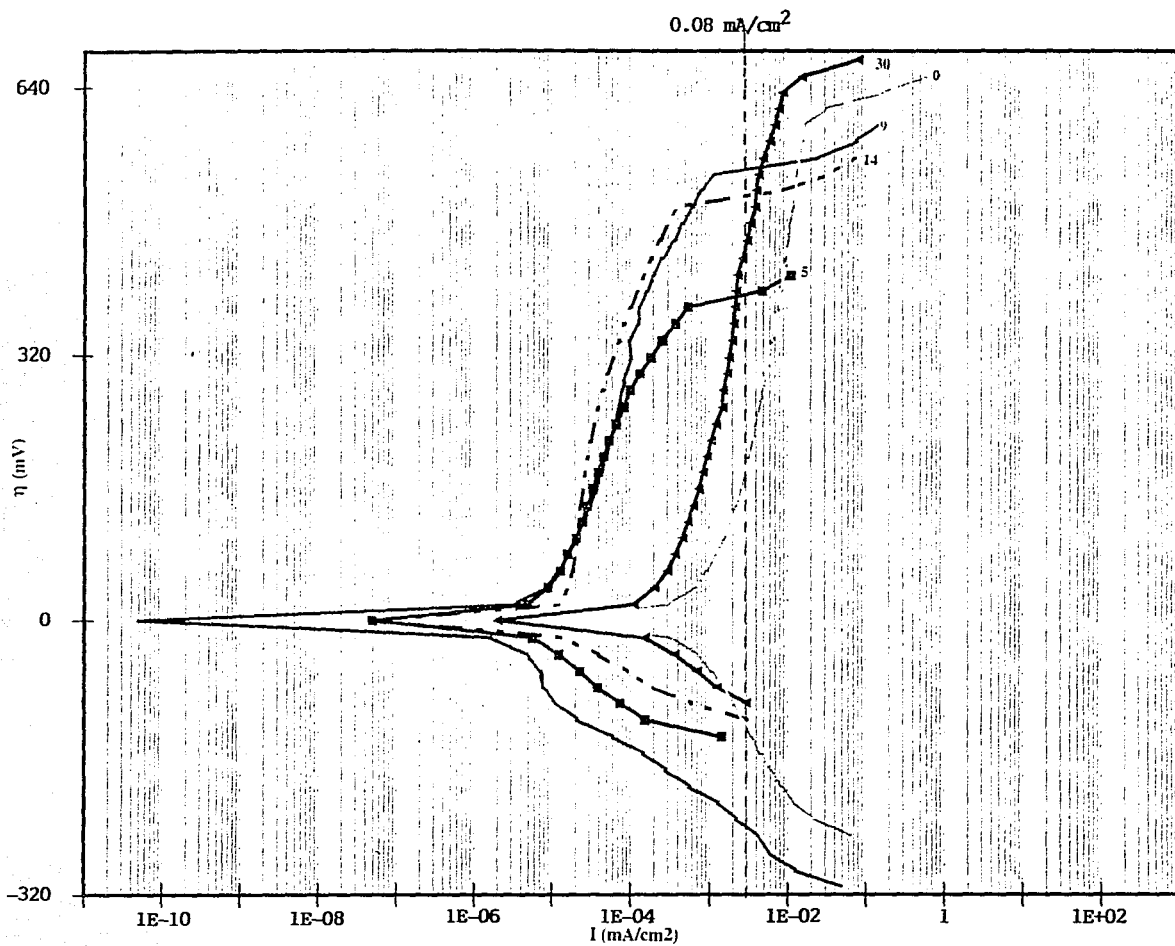
Gráfica 4.4.1.1. Potencial de circuito abierto para el acero AISI 316L durante los primeros minutos de inmersión.

# AISI 316L en agua de mar natural

## Ecorr promedio

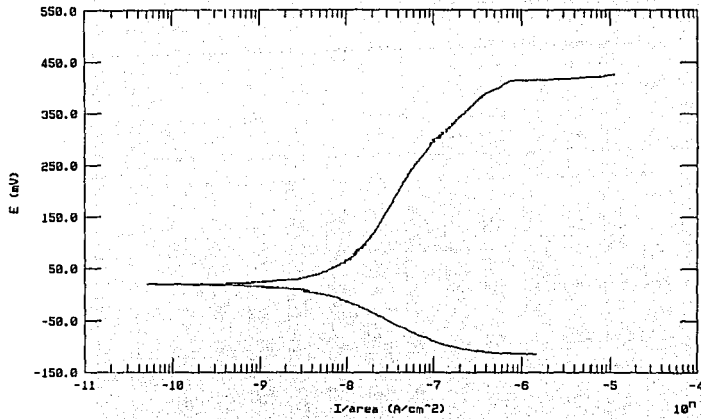


Gráfica 4.4.1.2. Potencial de circuito abierto contra tiempo (días) para el acero inoxidable AISI 316L.

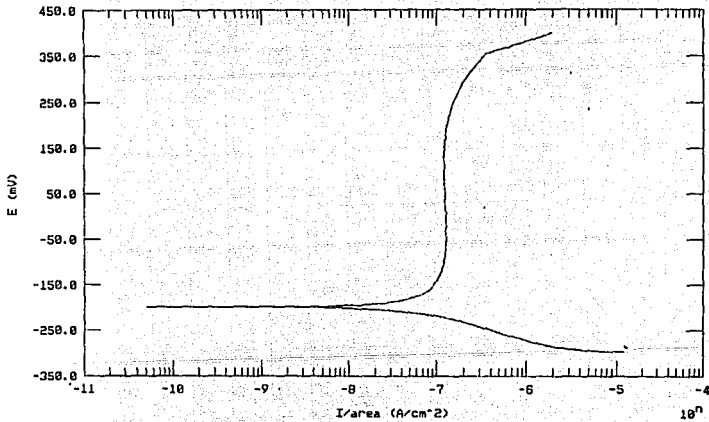


Gráfica 4.4.2.1. Curvas de polarización para el acero AISI 316L en agua de mar natural. (Sobrepotencial-Densidad de corriente)





(a)

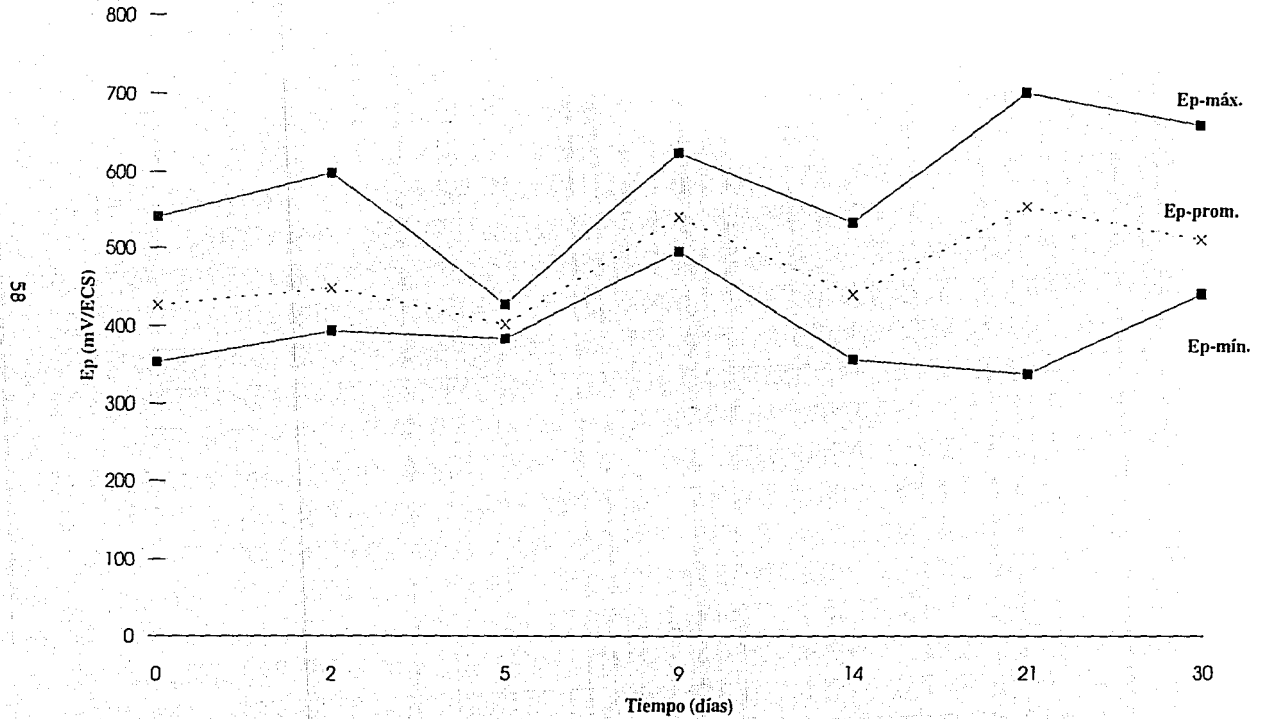


(b)

Gráfica 4.4.2.2. Las gráficas son representativas de la susceptibilidad del acero AISI 316L a alcanzar con mayor facilidad el potencial de picado, debido a que en los días 5 y 14, se favorece el proceso depolarizador en la rama catódica. (a) 5 días, (b) 14 días.

## AISI 316L en agua de mar natural

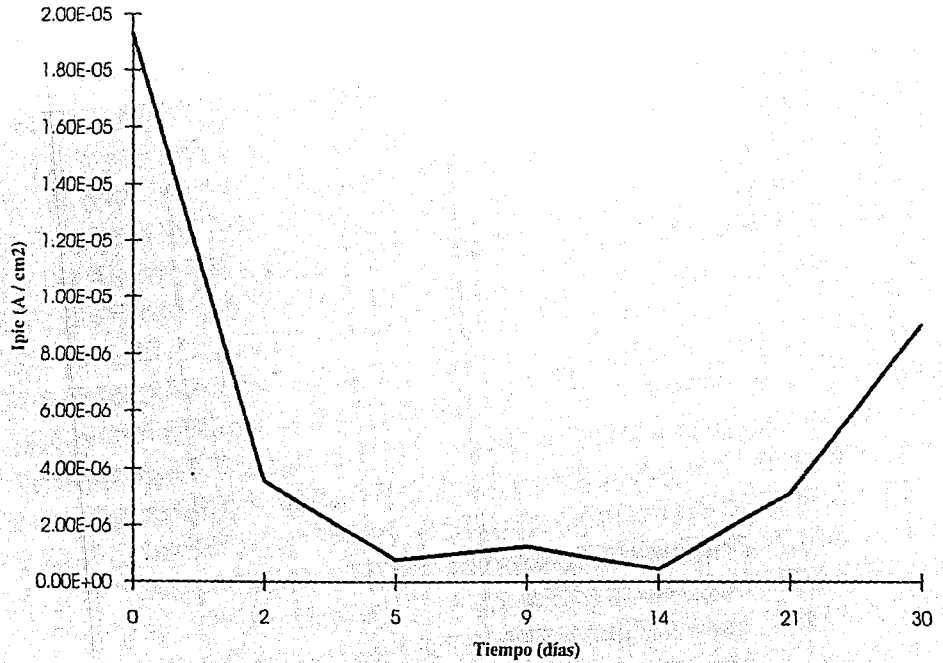
### Potencial de picado (Ep)



Gráfica 4.4.2.3. Potencial de picado (Ep) contra tiempo, obtenido de las curvas potenciodinámicas del acero 316L.

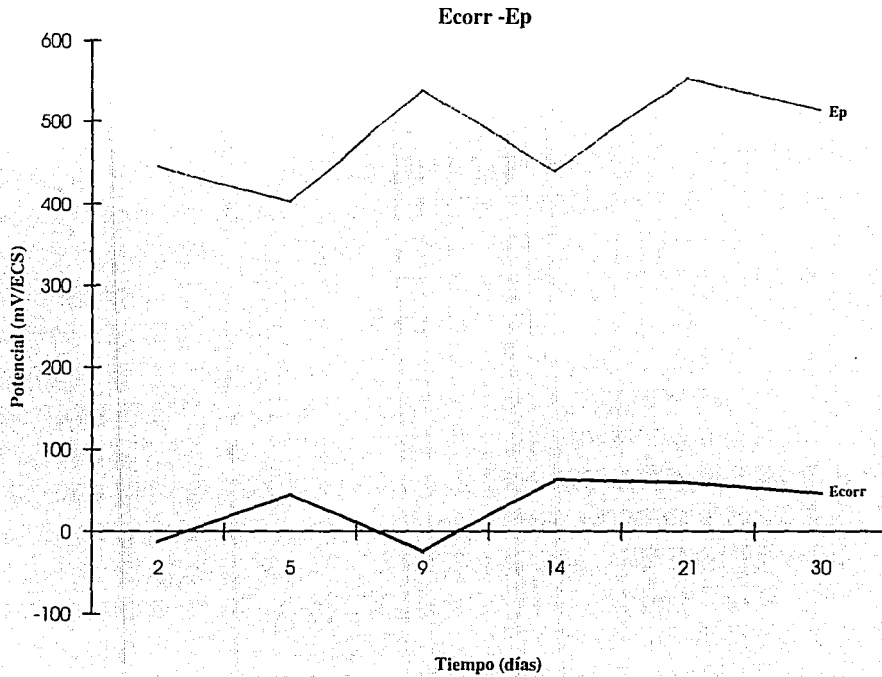
## AISI 316L en agua de mar natural

65



Gráfica 4.4.2.4. Densidad de corriente al inicio de la picadura contra tiempo.

# AISI 316L en agua de mar natural



09

Gráfica 4.4.2.5. Efecto del potencial de corrosión sobre el potencial de picado, para el 316L expuesto en la costa de Campeche.

El criterio de densidad de corriente de picado ( $0.08 \text{ mA/cm}^2$ ) establecido para determinar que la picadura se ha propagado, se cumplió en base a que los valores en la densidad de corriente después de que la picadura se inició, alcanzaron valores superiores (gráfica 4.4.2.1).

La densidad de corriente al inicio de la picadura, muestra una disminución desde el tiempo de llegada hasta las pruebas de 5 días, con un pequeño incremento en el noveno. A las dos semanas, la tendencia inicial se presenta nuevamente, y es hasta la tercera semana de pruebas donde se incrementa progresivamente hasta completar el mes (gráfica 4.4.2.4).

La evolución en el valor del potencial de circuito abierto y potencial de picado, son dados como función del tiempo en la figura 4.4.2.5. El potencial de corrosión presenta una clara influencia sobre el potencial de picado. Los días en donde el potencial de corrosión es más noble (entre 45 y 65 mV) el potencial de picado es menor, siendo más críticos para los días 5 y 14, donde los potenciales de picado están entre 400 y 440 mV. Se aprecia que a un valor superior a los 65 mV en el potencial de reposo, aumenta el riesgo de corrosión por picadura.

#### **4.5 ANALISIS POR SEM.**

Los análisis realizados por SEM y EDAX, permiten la observación del tipo de ataque sobre la superficie del metal, así como corroborar la presencia de microorganismos sesiles en éste.

La imagen 4.5.1 muestra que el acero fue susceptible a picadura desde los 2 días de inmersión, así como el tipo de ataque en la superficie del acero después de dos y cuatro semanas de pruebas, cuando el biofilm ha sido removido intencionalmente (figura 4.5.2). El ataque se presentó en forma de picaduras de aproximadamente  $2 \mu\text{m}$  en promedio, distribuidas aleatoriamente para catorce días, y para el mes de inmersión, una picadura de tipo cristalográfico ( $3 \mu\text{m}$ ) es observada, la cual se encuentran rodeada por materia orgánica y picaduras más pequeñas. Este ataque que sufre el acero puede ser debido a la interacción de los microorganismos con él, ya que estos seres modifican las condiciones en la interfase metal/ biofilm/solución.

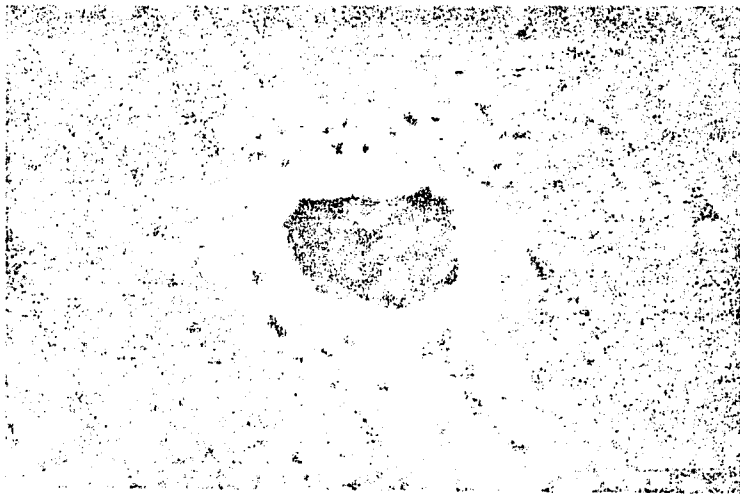
La migración de iones cloruro al interior de la picadura, para mantener la neutralidad eléctrica durante el proceso de disolución, es reafirmado por la imagen y el espectro de la figura 4.5.3. La imagen muestra la presencia de cristales de NaCl precipitados dentro de la picadura. Los picos más altos en el análisis por EDAX son para el Cl y Na.

Como una secuencia de formación y desprendimiento de la capa biológica sobre el acero, podemos observar en la figura 4.5.4 la morfología de los microorganismos que intervinieron en el biofilm desde los primeros días. La influencia de los microorganismos en el proceso de corrosión localizada del acero inoxidable, se verifica con la existencia de picaduras en las zonas cercanas a la capa biológica, y cumulos de productos de corrosión junto con los microorganismos que avalan las observaciones hechas en la sección 4.3. Al cumplirse las últimas etapas de colonización, el biofilm que se va desprendiendo deja al descubierto la superficie, observándose remanentes de materia orgánica y algunas bacterias (cocos y

bacilos principalmente), así como un aglomeramiento de diatomeas del tipo pinnadas (figura 4.5.5).

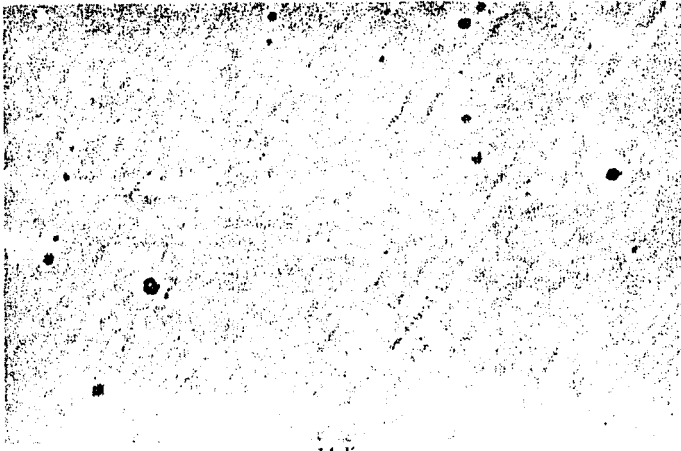
Las micrograffas obtenidas por SEM muestran que los microorganismos que predominaron en la colonización durante el tiempo de estudio, fueron las algas (diatomeas principalmente) y bacterias (bacilos y cocos). La figura 4.5.6 (a), presenta una diatomea rodeada de bacterias con morfología de bacilos y cocos, granos de sal precipitados, materia orgánica atrapada, así como el biofilm agrietado. La diatomeas de la figura 4.5.6 están formadas por una frústula del tipo discooidal. El espectro EDAX de la figura 4.5.6 (c) indica la acumulación de silicio (principalmente), calcio, magnesio, aluminio y carbón sobre la superficie del metal.

Las colonias de bacterias, principalmente bacilos, y algunos cocos son apreciables sobre la superficie del metal expuesta durante 30 días (figura 4.5.7). Bajo la red que forman estas bacterias, se encuentran orificios (picaduras), que son más notorios al magnificar la imagen. A los costados de la red bacteriana se captan pequeñas picaduras.

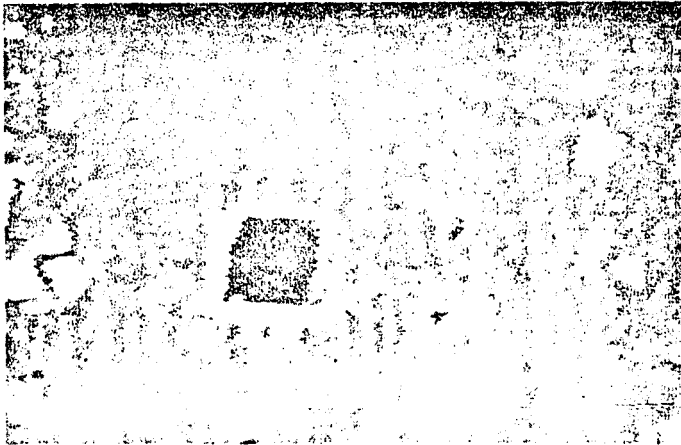


**FIGURA 4.5.1**

La micrografía muestra que el acero 316L expuesto en aguas del Golfo de México, fue susceptible a la corrosión localizada desde el segundo día de inmersión. 10,000X.



14 días



30 días

FIGURA 4.5.2

El fenómeno de corrosión por picaduras se presentó en el acero inoxidable austenítico AISI 316L como lo muestran las imágenes. La morfología de las picaduras para 14 días es de apariencia circular (1500X), mientras que para un mes de exposición, una de tipo cristalográfico y circulares están presentes (5500X).

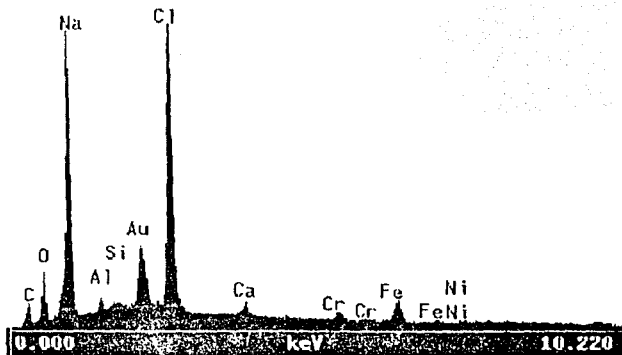


(a)

VFS: 3600

Livetime: 200

Deadtime: 26%



(b)

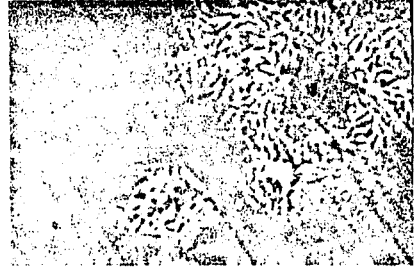
FIGURA 4.5.3

La precipitación de granos de NaCl en la picadura, indican que la migración de iones cloruro al interior de la picadura se llevó a cabo para mantener la electroneutralidad durante el proceso de disolución localizada del acero. a) Micrografía de 4500X, obtenida por SEM. b) Espéctro EDAX confirma la presencia de NaCl.





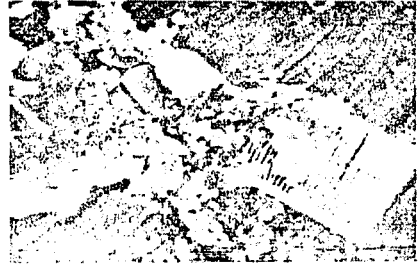
2 días. 2700X



5 días. 4000X



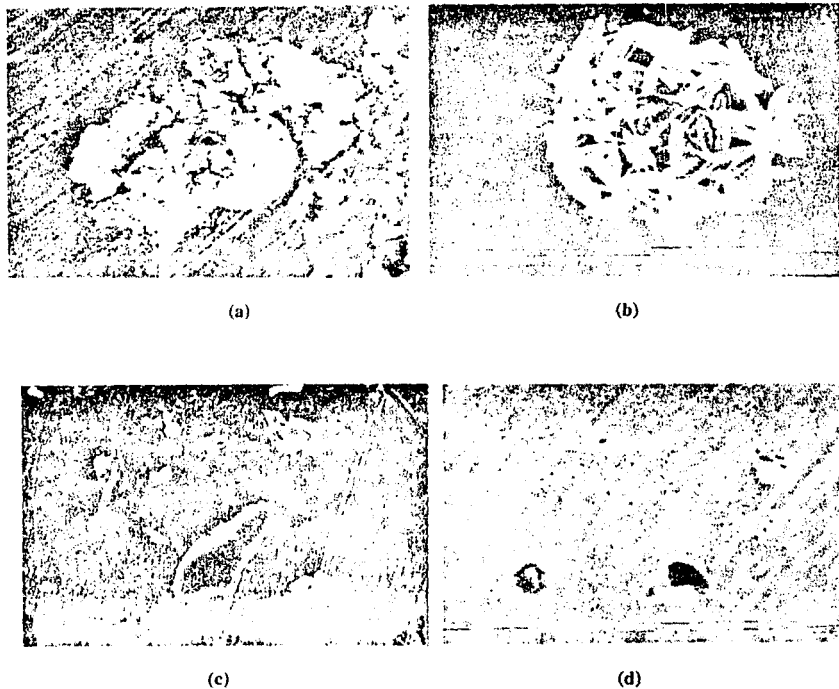
9 días. 2500X



14 días. 4000X

**FIGURA 4.5.4**

**Las imágenes muestran a los microorganismos que estuvieron formando el biofilm sobre la superficie del acero inoxidable desde los primeros días de exposición en agua de mar natural.**

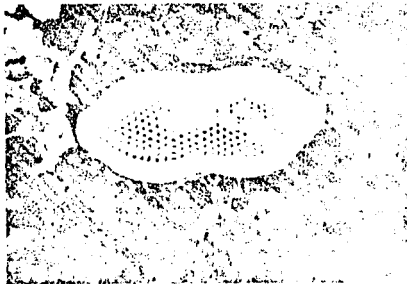


**FIGURA 4.5.5**

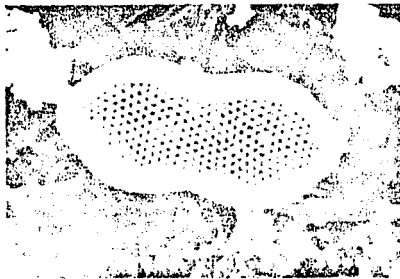
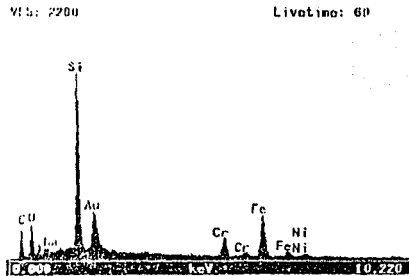
La afirmación de que las manchas oscuras que aparecen sobre la superficie del acero en las fotografías de la figura 4.3.1 son productos de corrosión, se corrobora con la micrografía (a), la cual muestra un alga rodeada por cumulos de herrumbre; 14 días, 3000X. El biofilm que se va desprendiendo de la superficie del acero, en la última fase del proceso de colonización (20 a 30 días), permite ver el ataque que ha sufrido el metal por la acción del medio y los microorganismos presentes. (b) Superficie después de 21 días de inmersión. Picaduras visibles en la zona adyacente al conglomerado de diatomeas del tipo pinnadas, 1600X. (c) y (d) Superficie de un mes de exposición (2000X y 3700X respectivamente).



(a)



(b)



(c)

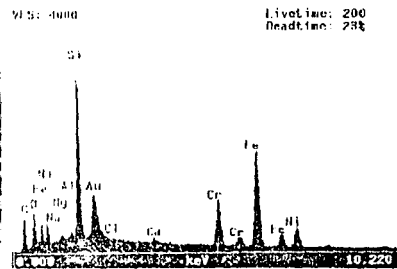
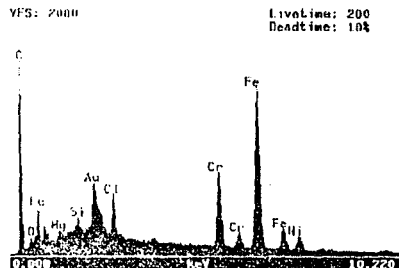


FIGURA 4.5.6

Los microorganismos que predominaron en la colonización durante el tiempo de estudio, fueron las diatomeas. a) Vista general del biofilm desarrollado sobre el acero en 3 semanas, 500X. (b) Diatomea discoidal presente en la superficie metálica desde el 50. día. Puede observarse en la parte superior derecha las redes de exopolímeros formadas por bacterias, 4300X. (c) Diatomea colonizadora del acero expuesto durante 21 días. El espectro EDAX muestra la acumulación de silicio (originado por la frústula que rodea a la diatomea), magnesio, aluminio, calcio y cloruro de sodio.



(a)



(b)

FIGURA 4.5.7

En la imagen se observa la influencia de la biopelícula formada por bacterias, sobre el deterioro del acero expuesto durante un mes en el Golfo de México. a) Bacterias de morfología tipo bacilos, se encuentran formando una red sobre el metal, 2200X. b) Bajo la red de bacilos, se aprecian picaduras derivadas de la aglomeración y el proceso metabólico bacteriano, 5000X. El espectro EDAX, muestra una gran acumulación de carbono e hierro en la superficie, al igual que magnesio y cloro. Las grandes cantidades de hierro, pueden ser derivadas de la disolución del acero durante el proceso de corrosión localizada, y el carbono por presencia de bacterias y materia orgánica.

## CAPITULO V

### DISCUSION

El comportamiento del acero inoxidable austenítico AISI 316L en aguas del Golfo de México, está en función de la variación del potencial de circuito abierto con respecto al tiempo de inmersión.

El potencial de corrosión del acero presentó un ennoblecimiento en su valor desde el primer día de experimentación, como se ve en la gráfica 4.4.1.2. Varios autores<sup>[11,70]</sup> han establecido que el ennoblecimiento del potencial en los aceros inoxidables expuestos en agua de mar natural desde los primeros días de inmersión, es consecuencia de la formación de una capa biológica en el sustrato metálico, aumentando el riesgo de la aparición de picaduras. Little et. al<sup>[69]</sup>, encontraron que en condiciones de iluminación las diatomeas mueven el potencial en sentido noble.

El tiempo que tarda el potencial en iniciar un cambio rápido en dirección positiva es llamado "tiempo de incubación", el cual es un período de adaptación microbiológica sobre la superficie expuesta, y varía de 3 a 10 días<sup>[11]</sup>. Otros autores<sup>[87]</sup> sugieren que el ennoblecimiento del potencial de corrosión mostrado por el acero en los primeros días no tiene relación con la colonización del acero.

El trabajo aquí presentado coincide con los autores que han sugerido que el rápido ennoblecimiento del potencial de corrosión es motivado por la formación del biofilm, debido a que desde el primer día observamos una colonización.

Los microorganismos que van cubriendo la superficie del acero inmerso en la Costa de Campeche desde los primeros días, como es el caso de las diatomeas (figura 4.5.4 para 2 días), consumen el oxígeno atrapado entre ellas y la superficie del acero, dando origen a la formación de celdas de concentración de oxígeno.

Las regiones ocluidas que contienen menor concentración de oxígeno actúan como zonas activas, y las regiones en contacto directo con el oxígeno se comportan como regiones

nobles, creándose una diferencia de potencial que origina una fuerza electromotriz que se deriva en reacciones electroquímicas de oxidación y reducción. Estas zonas activas que se forman por colonización en un inicio son pequeñas con respecto a la gran área catódica, lo que genera una fuerte polarización en el ánodo, moviendo el potencial en sentido positivo durante la primera semana, como lo muestra la gráfica 5.1. La reacción de reducción presente es la de oxígeno,  $O_2 + H_2O + 4e^- \rightarrow 4OH^-$ , que al ocurrir sobre casi toda la superficie del acero, mejora las condiciones de la capa pasiva. Esta reacción es favorecida por la baja resistividad de las aguas del Golfo de México (tabla 4.2.1), ya que permite el libre transporte de iones y moléculas hacia la probeta.

El tiempo que tardó el potencial de circuito abierto en mostrar un rápido ennoblecimiento (tiempo de incubación) en el Golfo de México fue de aproximadamente un día, mientras que en el mar de Brest, que cuenta con un clima frío, fue de 5 días como lo indica la gráfica 5.2. En este proceso, la temperatura jugó un papel determinante. Las temperaturas reportadas para estos periodos en el Golfo de México (tabla 4.2.1) son óptimas para el fácil desarrollo y crecimiento de los microorganismos, facilitándose la pronta interacción entre ellos y la probeta, como lo reporta la literatura<sup>[17,70]</sup>. Por lo tanto, las temperaturas que predominan en el Mar de la Bretaña, hacen que la movilización de los organismos marinos hacia el acero sea lenta y el cambio del potencial tarde unos días más en llegar.

Los microorganismos que gradualmente colonizan la superficie, empiezan a actuar como barrera, reduciendo la transferencia de carga con el medio, disminuyendo la  $I_{corr}$  y mejorando la corriente de pasividad en los primeros 15 días (gráfica 5.1 y 4.4.2.1).

Conforme va aumentando el tiempo, el potencial de circuito abierto del acero expuesto en el Golfo de México aumenta también, y la susceptibilidad para alcanzar el potencial de picado se incrementa.

El ennoblecimiento del potencial de corrosión en el acero puede seguir efectuándose siempre y cuando la actividad metabólica de los microorganismos (producción de metabolitos) no cree perturbaciones en la capa pasiva que promuevan su destrucción y originen la iniciación y propagación de la picadura por depolarización de las áreas catódicas como lo muestran la figura 5.1. Para el quinto día de exposición, se observó menor resistencia a la depolarización catódica en las curvas potenciodinámicas, que combinado con un potencial de corrosión noble (cercano a 45 mV), facilitó que se alcanzara el potencial de picado a un valor inferior que el reportado para dos días (gráficas 4.4.2.2. y

5.3). La imagen de la figura 4.5.4 para cinco días, muestra la presencia de picaduras en las zonas cercanas o cubiertas con la biopelícula; pudiendo ser la primera semana de estudio el inicio de la actividad metabólica con mayor influencia.

En varios trabajos<sup>[66-69]</sup>, se ha hablado que la diferencia en el comportamiento del potencial de circuito abierto en agua de mar artificial y natural, está asociado con la presencia de microorganismos que promueven la aparición de ataques localizados derivados de su actividad (gráfica 5.4).

Dicha variación se presentó cuando el potencial de circuito abierto experimentó un cambio en dirección activa para el período comprendido entre el quinto y noveno día, con un incremento en la corriente de corrosión. Durante este lapso de tiempo la colonización cubrió en un mayor porcentaje la superficie metálica (figura 4.3.1), lo cual es corroborado con las imágenes de SEM (figura 4.5.4) donde la visibilidad de las rayas de lijado es menor conforme aumenta el período de exposición; motivando que se estableciera una mayor área anódica y una cada vez más disminuida área catódica. Este proceso dio origen a una fuerte polarización en el cátodo producido por el efecto de área. Lo anterior unido a la creciente actividad biológica, hace que el potencial tome valores cercanos a -50 mV entre el quinto y noveno día (gráfica 5.1), debido a la activación de una mayor sección del acero por disolución localizada.

En las imágenes de la figura 4.3.1 se observan los productos de corrosión derivados de la disolución (manchas oscuras), siendo cada vez más notorios del día 9 al 14, los cuales son mejor apreciados en las micrografías de SEM de las figuras 4.5.4, y 4.5.5 (a).

Después de presentar esta activación en su potencial de corrosión, el acero alcanzó nuevamente valores de potencial positivos a mediados de la segunda semana, como lo han reportado otros trabajos<sup>[23, 28, 66-70]</sup>.

Al estar los microorganismos funcionando como una barrera viviente que ofrece resistencia al intercambio iónico con el medio, propició la acumulación de productos de corrosión así como cationes metálicos derivados del proceso de disolución entre la biopelícula y el acero. Esta acumulación de especies metálicas en el electrolito en contacto con la superficie de la probeta, pudo favorecer un nuevo ennoblecimiento del potencial de circuito abierto por efecto de la concentración, con disminución en la corriente de corrosión dentro de la segunda semana.

El desplazamiento en el potencial de corrosión hacia valores más positivos, incrementó nuevamente el riesgo de aparición de picaduras en el acero bajo condiciones potenciodinámicas (gráficas 4.4.2.2. y 5.3), siendo esta etapa la más crítica de todo el proceso. Las curvas de polarización para 14 días presentan en la rama catódica una mayor salida de corriente con pequeños cambios en el potencial. Tal comportamiento se favorece por la actividad de los microorganismos que depolarizan el cátodo facilitando la aparición y propagación de la picadura. Los iones cloruro que se encuentra atrapados por la red biológica, o los que llegan del medio para mantener la neutralidad de cargas eléctricas, comenzaron a intervenir en el proceso de disolución localizada haciendo el ataque más drástico. Tanto las condiciones de bajo oxígeno que prevalecen en la interfase capa pasiva / biofilm, que hacen que el microambiente tienda ser ácido; como la presencia de los iones cloruro, incrementaron la velocidad de disolución en la picadura  $[\text{Fe}^{2+} + 2\text{Cl}^- + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Fe}(\text{OH})_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{Cl}^-]$ . La imagen y el espectro de la figura 4.5.3 confirma que el ion cloruro estuvo presente en el interior de la picadura durante el proceso de corrosión localizada del acero AISI 316L inmerso en la Costa de Campeche. La superficie del acero para dos semanas exhibió el mayor deterioro desde el inicio del estudio (figura 4.5.2).

Trabajos realizados en el mar de Brest<sup>[66, 67]</sup> han encontrado la misma conducta en el potencial de circuito abierto con el acero AISI 316L dentro de la primera y segunda semana. Compère et al.<sup>[68]</sup>, encontraron que los potenciales de picado más críticos para el acero en el mar de Brest se presentan entre 10 y 15 días de inmersión, disminuyendo el riesgo de picaduras después de la segunda semana a pesar de que el potencial se estabiliza en valores positivos cercanos a 65 mV, atribuyendo esta resistencia a mejores condiciones de la capa pasiva.

Este mismo comportamiento en el potencial de picado se observó en nuestro estudio. En esta etapa los microorganismos que comenzaron a desprenderse (figuras 4.3.1; 4.5.5 c, d; y 4.5.6 a) dejaron libre la superficie del metal, observándose las picaduras en el acero, lo que comprueba que los microorganismos estuvieron asociados con sitios anódicos durante la etapa de fijación y desarrollo del biofilm. De la segunda semana a la cuarta, el potencial de corrosión se estabilizó entre 50 y 65 mV con incremento en la corriente de corrosión hacia el día 21, como lo indica el comportamiento depolarizador en la región anódica de la probeta de cuatro semanas (gráfica 4.4.2.1 y 5.3). La nueva interacción de la superficie del acero libre de colonización con el oxígeno disuelto en el electrolito, mantiene el potencial de corrosión e incrementa la corriente mejorando las condiciones de pasividad como lo muestran las curvas de polarización de 21 y 30 días (figura 5.2), siendo más amplia la zona

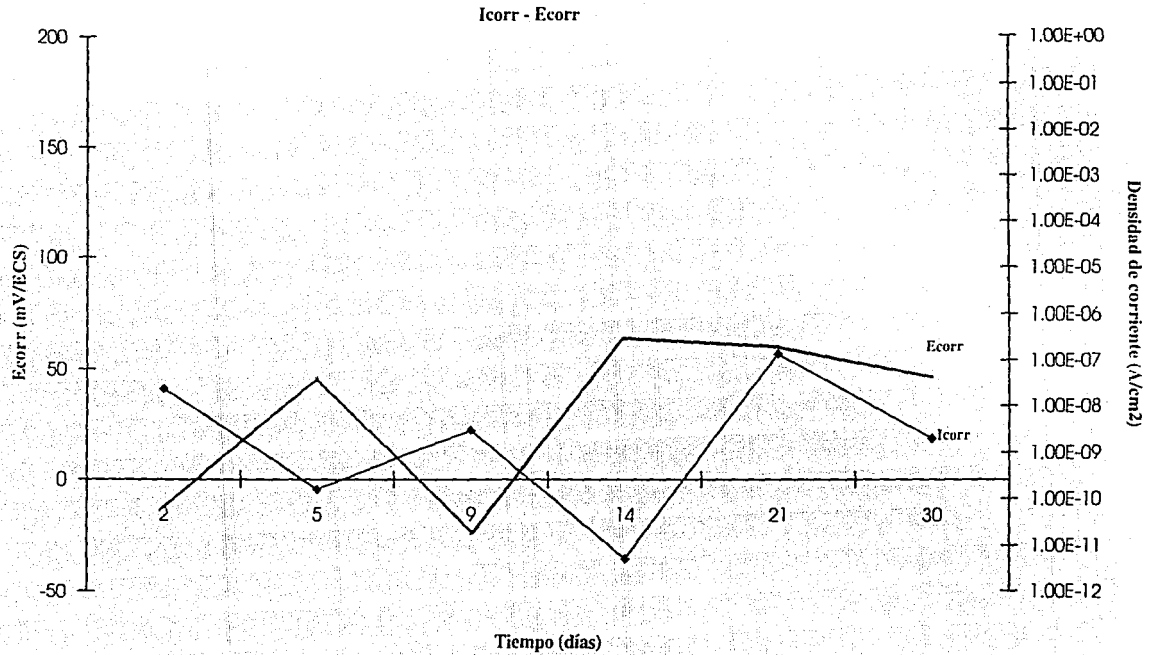


de pasividad y el potencial de picado más alto para la probeta de 3 semanas. Los potenciales de picado de los aceros expuestos en Francia<sup>[68]</sup> son más anódicos y muestran mejor comportamiento ante el ataque localizado que los estudiados en el Golfo de México (gráfica 5.2).

Al parecer el proceso de corrosión que sigue el acero AISI 316L en el Golfo de México está regido por dos etapas: la primera, donde la actividad metabólica de los microorganismos juega un papel determinante en el comportamiento del potencial de circuito abierto y picado; y la segunda, donde la actividad de los organismos marinos empieza a descender, siendo la naturaleza de la capa pasiva la que comienza a establecer las condiciones en el comportamiento de resistencia del acero, pues para esta etapa la zona de pasividad muestra mayor amplitud en las curvas de polarización (gráfica 4.4.2.1 y figura 5.2).

Según lo observado, entre la primera y segunda semana se presenta la etapa de mayor actividad microbiana, donde el riesgo de aparición de picaduras es más crítico, cuando el potencial de circuito abierto en el Golfo de México toma valores nobles cercanos a 65 mV.

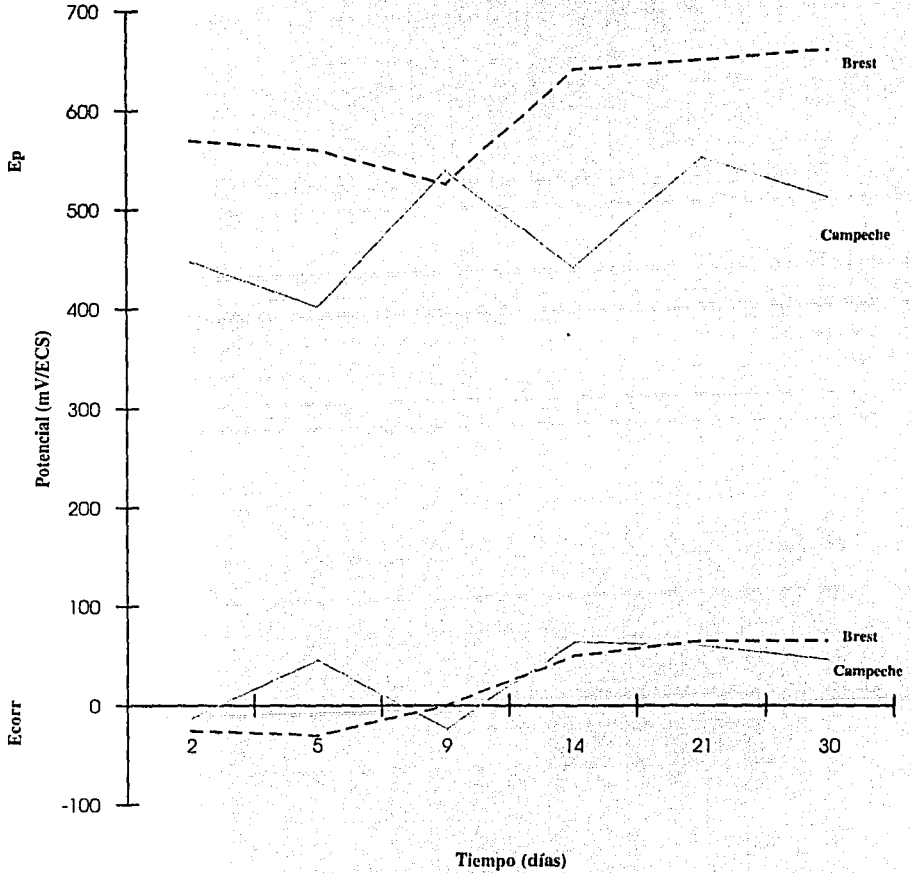
### Acero AISI 316L en agua de mar natural



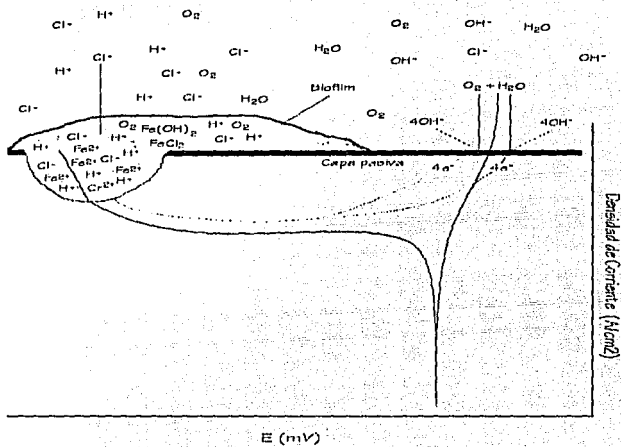
Gráfica 5.1. Variación de  $I_{corr}$  y  $E_{corr}$  con el tiempo.

### Acero AISI 316L en agua de mar natural

#### Golfo de México - Mar de la Bretaña



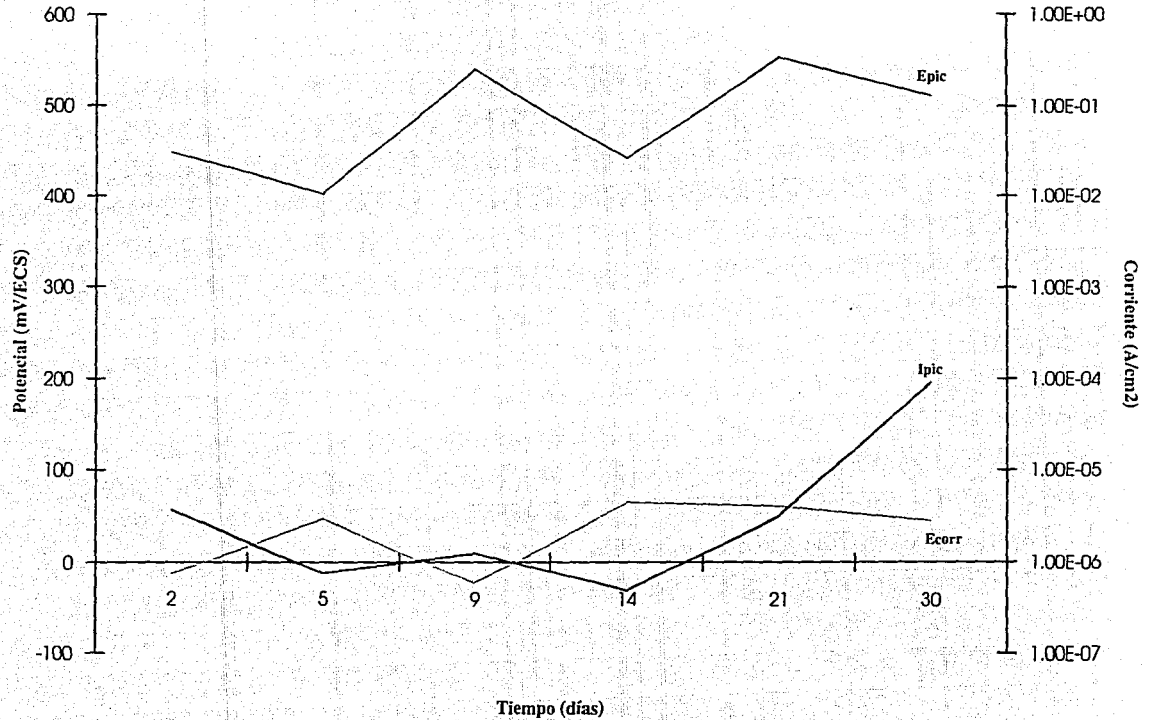
Gráfica 5.2. Evolución del potencial de picado y de corrosión en el Golfo de México y el Mar de la Bretaña [68].



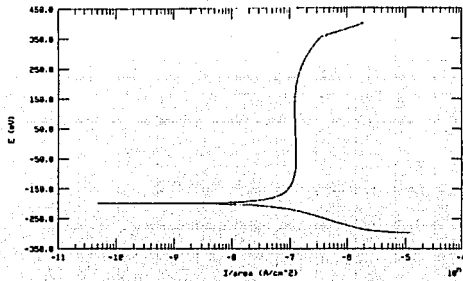
**FIGURA 5.1.**

Esquema ilustrativo de la disolución de la picadura debido a la actividad microbiológica que promueve la depolarización de las áreas catódicas.

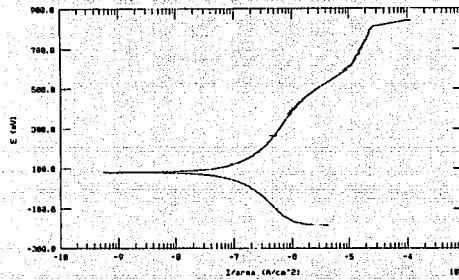
### Acero AISI 316L en agua de mar natural



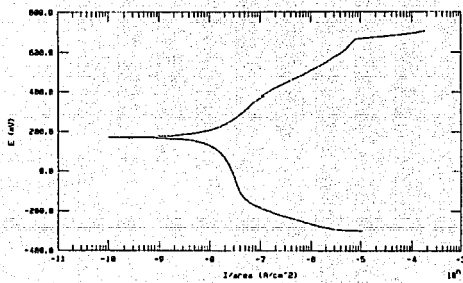
Gráfica 5.3. Efecto comparativo de Ep, Ipic, y Ecorr con el tiempo de exposición en el acero austenítico 316L en el Golfo de México.



(a)



(b)

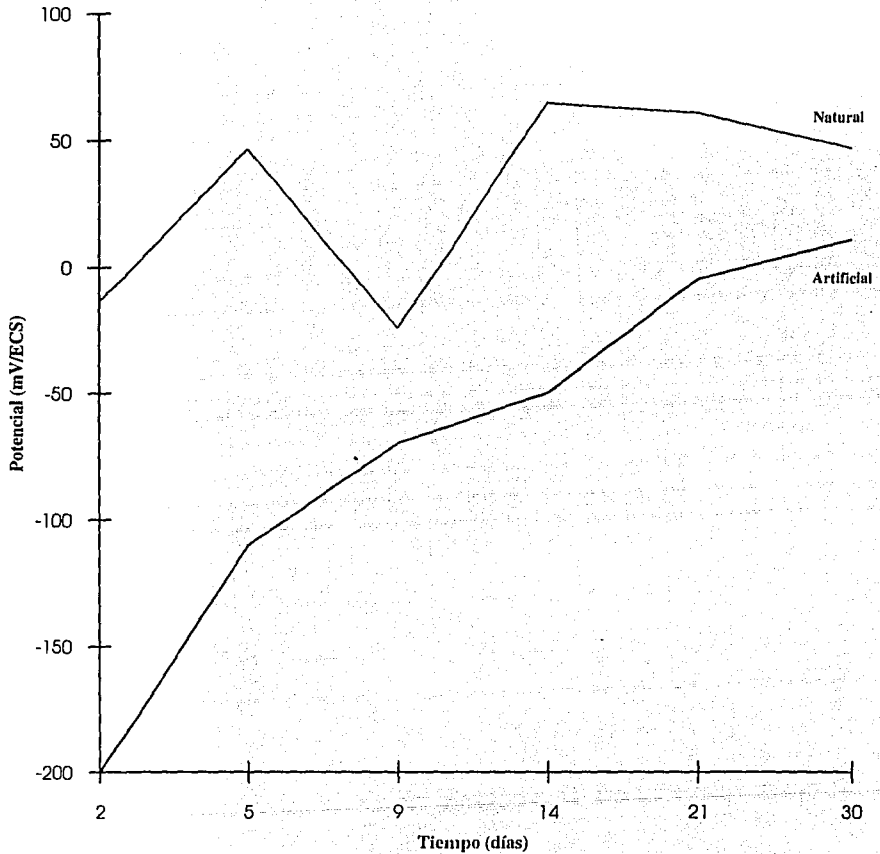


(c)

FIGURA 5.2

Comportamiento de las curvas de polarización del acero 316L inmerso en el Golfo de México durante (a) 14 días, (b) 21 días y (c) 30 días.

Acero AISI 316L en agua de mar



Gráfica 5.4. Curvas comparativas de la evolución del potencial libre del acero 316L en agua de mar natural y artificial [68].

## CAPITULO VI CONCLUSIONES

En base a los resultados experimentales obtenidos, es posible concluir lo siguiente:

- El comportamiento del acero AISI 316L en el Golfo de México está regido por dos procesos durante el tiempo de estudio: el primero, que se da en las primeras dos semanas, en el cual los microorganismos intervienen en forma directa en el proceso de corrosión; y el de las dos últimas semanas, donde la capa pasiva comienza a imponer condiciones de resistencia a la corrosión.

- Los microorganismos que comienzan la colonización sobre la superficie del acero inoxidable AISI 316L, favorecen a que se presente un rápido ennoblecimiento en el potencial de corrosión desde los primeros días, por modificación de las condiciones termodinámicas y cinéticas del proceso de corrosión.

- La actividad microbiológica acelera el proceso de corrosión localizada por depolarización de las zonas catódicas.

- El período crítico de iniciación de picadura se presentó dentro de las primeras dos semanas, cuando el potencial de corrosión alcanza valores entre 45 y 65 mV, siendo alrededor del quinto día y la segunda semana la época de mayor riesgo de aparición.

- La resistencia a la corrosión por picadura de los aceros inoxidables en agua de mar natural se determina con base en su potencial de picado ( $E_p$ ), por lo que el acero AISI 316L estudiado en las aguas del Golfo de México presenta menor resistencia a la corrosión por picadura que los expuestos en el Mar de la Bretaña, debido a que los potenciales de picado obtenidos en las Costas de Campeche alcanzaron valores inferiores a los reportados para el Mar de Brest.



## SUGERENCIAS

Se sugiere complementar este trabajo realizando las siguientes pruebas:

- Incrementar el tiempo de exposición a 3 meses, con el fin de observar con mayor claridad los tiempos críticos de adaptación y desarrollo biológico en el acero, que promueven la desestabilización y ruptura de la capa pasiva originando la aparición de picaduras.
- Hacer uso de técnicas de superficie como Auger y ESCA durante cada período de prueba, para confirmar el posible enriquecimiento de cromo en la zona más externa de la superficie del acero, que mejora las condiciones de pasividad dentro de la tercera y cuarta semana de exposición en agua de mar natural.
- Aplicar la técnica de Epiflorencia a las muestras de acero inoxidable colonizadas por microorganismos para cada tiempo de exposición, con la finalidad de cuantificar e identificar el biofilm.

## REFERENCIAS

- [1] C. G. Murger; "Marine & Offshore Corrosion Control: Past, Present and Future"; Corrosion, Paper No.549, NACE, 1993.
- [2] M. G. Fontana; "Corrosion Engineering"; Edit. McGraw Hill, Third Edition, 1986, p.373.
- [3] F. P. Ijsseling; "Aspects of Marine Corrosion and Testing for Seawater Applications"; European Federation of Corrosion Publications, The Institute of Materials, London England, 1993, p.1.
- [4] F. P. Ijsseling; "General guidelines for corrosion testing of materials for marine applications"; European Federation of Corrosion Publications, 1989, p.1.
- [5] F. L. Laque; "MARINE CORROSION: Causes and prevention"; J. Wiley & Sons, 1975, pp.95-163.
- [6] Corrosion, ASM Metals Handbook, Vol. 13, 1987, pp.893-902.
- [7] P. Loober and K. Lorenz; "The kinetics of iron dissolution and passivation in solution containing oxygen", Electrochemical acta, Vol. 25, 1980, p.375.
- [8] H. H. Uhlig; "Corrosion Handbook"; Edit. J. Wiley & Sons, New York, 1948.
- [9] H. C. Fleming and G. G. Geesey; "Biofouling and Biocorrosion in Industrial Water System", Springer-Verlag, New York, 1991, p.162.
- [10] P. Wagner and B. Little; "Impact of Alloying on Microbiologically Influenced Corrosion - A Review", M. P. Vol. 32, NACE, 1993.
- [11] S. C. Dexter and G. V. Gao; "Effect of seawater biofilms on corrosion potential and oxygen reduction of stainless steels", Corrosion Science, Vol.44, No.10, NACE, October 1988.
- [12] G. de la Lanza Espino; "Oceanografía de Mares Mexicanos", Edit. AGT Editor S.A., 1991, pp.40-100.
- [13] J. C. Danko, C. Lundin and R. A. Buchanan; "Microbiologically Induced Corrosion in Austenitic Stainless Steels", 8th. Annual North American Welding Research Conference, Columbus, Oh., 1992.

- [14] D. Walsh, E. Willis, T. VanDiepen and J. Sanders; "The effect of microstructure on microbial interaction with metals-accent welding", Corrosion, NACE, Paper No.612, 1994.
- [15] J. G. Stoecker II; "Microbiologically and electrochemical types of corrosion: Back to basics", M. P. Vol. 34, NACE, 1995, p.49.
- [16] W. H. A. Pugh; "Microbial fouling of pipelines", Corrosion Prevention & Control, June 1982.
- [17] S. Watkins Borenstein; "Microbiologically Influenced Corrosion Handbook", Edit. Industrial Press Inc. 1994.
- [18] H. A. Videla y R. C. Salvarezza; "Introducción a la corrosión microbiológica", Librería Agropecuaria S.A., 1984, pp.1-6.
- [19] L. Y. Young and R. Mitchell; "The role of microorganisms in marine fouling", Int. Biodntn, Bulletin, Vol.9, 1973, pp.105-109.
- [20] G. Hernández-Duque, W. H. Hartt and H. A. Videla; "Marine biofilms and their influence on cathodic protection: A literature survey", Corrosion Reviews, Vol. 12, 1994, p.29.
- [21] W. A. Corpe; "Marine microfouling and OTEC heat exchangers", Proceedings of Ocean Thermal Energy Conversion; Biofouling and Corrosion Symposium, Edit. Gray, R. H., 1977, p.31.
- [22] J. W. Costerton and G. G. Geesey; "The microbial ecology of surface colonization and consequent corrosion", Biologically Influenced Corrosion, Gaithersburg, MD, Paper No.223, NACE, 1986.
- [23] H. A. Videla, M. F. L. de Mele and G. Brankevich; "Biofouling and Corrosion of Stainless Steels and 70/30 Copper-Nickel Samples After Several Weeks of Immersion in Seawater", Corrosion, Paper No.291, New Orleans Convention Center, New Orleans, Louisiana, 1989.
- [24] AMIC, Memorias del curso de "Fundamentos de Corrosion", impartido por J. Genescá en Noviembre de 1993, en la UNACAR, Cd. del Carmen, Campeche, México.
- [25] J. Guezenc and D. Prieur; "Corrosion induites par les micro-organismes en melieu marin", Matériaux et techniques, Juillet-Août 1991, p.23.
- [26] Catalog of AL-6XN Austenitic Stainless Steel; Allegheny Ludlum Corporation, 1991, p.14.

[27] J. P. Audouard, C. Compère, N. J. E. Dowling, D. Ferón, D. Festy, A. Mollica, T. Roge, V. Scotto, U. Steinsmo, K. Taxen and D. Thierry; "Effect of marine biofilms on high performance stainless steels exposed in european coastal waters", Third European Federation of Corrosion Workshop on Microbial Corrosion, Estoril Portugal, March 13-16, 1994, p.1.

[28] R. E. Malpas, P. Gallagher and E. B. Shone; "Corrosion and chlorination in materials for offshore seawater systems", Edit. Ellis Horwood, UK, 1990, p.95.

[29] Specialty Steel Industry of North America; Advanced Materials & Processes, Vol.147, January 95, pp.35-36.

[30] P. Marshall; "Austenitic Stainless Steel: Microstructure and Mechanical Properties, Edit. Elsevier Applied Science Publishers, London and New York, 1984.

[31] P. Lacombe, B. Baroux and G. Beranger; "Stainless Steels", Edit. Les éditions de physique les Ulis, 1993.

[32] Alloy phase diagrams; ASM Handbook, Vol.3, 1992, p.27.

[33] H. H. Uhlig; "Corrosion and Corrosion Control: An introduction to corrosion science and engineering", Edit. Wiley Interscience, Third edition, 1985, pp.60-61.

[34] M. G. Fontana; "Corrosion Engineering"; Edit. McGraw Hill, Third Edition, 1986, pp.469-477.

[35] J. Kruger; "Nature of passive film on iron: Does it affect breakdown?", Advances in localized corrosion, Proceedings of the second international conference on localized corrosion, Edit. H. S. Isaacs, U. Bertocci, J. Kruger and S. Smialowska; Orlando, Florida; NACE, June 1987, pp.1-8.

[36] P. Lacombe, B. Baroux and G. Beranger; "Stainless Steels", Edit. Les éditions de physique les Ulis, 1993, pp. 165-177.

[37] S. Smialowska; "Pitting Corrosion of Metals", Edit. NACE, 1986, pp.18-21.

[38] A. J. Sedriks; "Effects of Alloy Composition and Microstructure on Passivity of Stainless Steels", Vol.42, No.7, NACE, 1986, p.376.

[39] H. H. Uhlig; Corrosion Science; Vol.19, 1979, p.777.

[40] P. Lacombe, B. Baroux and G. Beranger; "Stainless Steels", Edit. Les éditions de physique les Ulis, 1993, p.305.

[41] Corrosion, ASM Metals Handbook, Vol. 13, 1987, pp.113.

- [42] Basic Corrosion: An Introduction; Edit. NACE, 1984, pp.93-108.
- [43] K. J. Vetter and H. H. Strehblow; "Pitting corrosion in an early stage and its theoretical implications", Localized corrosion, Edit. NACE, 1986, p.240.
- [44] H. Boehni and F. Hunkeler; "Growth kinetics and stability of localized corrosion processes", Advances in localized corrosion, Proceedings of the second international conference on localized corrosion, Edit. H. S. Isaacs, U. Bertocci, J. Kruger and S. Smialowska; Orlando, Florida; NACE, June 1987, p.69.
- [45] H. H. Uhlig; "Corrosion and Corrosion Control: An introduction to corrosion science and engineering", Edit. Wiley Interscience, Third edition, 1985, p.314.
- [46] S. Smialowska; "Pit initiation", Advances in localized corrosion, Proceedings of the second international conference on localized corrosion, Edit. H. S. Isaacs, U. Bertocci, J. Kruger and S. Smialowska; Orlando, Florida; NACE, June 1987, p.41.
- [47] H. H. Strehblow and B. Titze; Corrosion Science, Vol.17, 1979, p.461.
- [48] C. L. McBee and J. Kruger; "Events leading to the initiation of pitting of iron", Localized corrosion, Edit. NACE, 1986, p.252.
- [49] S. Smialowska; "The pitting of iron-chromium-nickel alloys", Localized corrosion, Edit. NACE, 1986, p.312.
- [50] G. Bianchi, A. Cerquetti, F. Mazza and S. Torchio; "Pitting corrosion of austenitic stainless steels and properties of surface oxide films", Localized corrosion, Edit. NACE, 1986, p.399.
- [51] A. J. Sedriks; "Metallurgical control of localized corrosion of stainless steels", Stainless Steels 1987, Proceedings of conference organized by the Ironmaking and Steelmaking, Metals Science and Corrosion Committees of Institute of Metals and Held at the University of York on September 14-16, 1987. The Institute of Metals 1988, p.127.
- [52] H. W. Pickering and R. p. Frankental; "Mechanims of pit and crevice propagation on iron and stainless steels", Localized corrosion, Edit. NACE, 1986, p.261.
- [53] J. R. Galvele; "Passivity of metals", The Electrochemical Society Inc., Pennington, NJ., 1978, p.249.
- [54] N. Sato; "Corrosion and Corrosion Protection", The Electrochemical Society Inc., Pennington, NJ, 1978, p.101.

- [55] J. Charles, P. Soulignac, J. P. Audouard and D. Castelin; "Superaustenitic Stainless Steels for Marine Applications", *Stainless Steels 1987*, Institute of Metals, UK, 1988.
- [56] M. O. Speidel and R. M. Pedrazzoli; "High Nitrogen Stainless Steels in Chloride Solutions", *Materials Performance*, Vol.31, NACE, 1992, p.59.
- [57] R. Johnsen; "North sea experience with use of stainless steels in seawater applications", *European Federation of Corrosion Publications*, The Institute of Materials, London England, 1993.
- [58] T. Ujiro; "Recent trends in seawater-resistant stainless steels", *Corrosion Engineering*, Vol.41, 1992, pp.399-417.
- [59] T. Ujiro, K. Yoshioka and R. W. Staehle; "Differences in Corrosion Behavior of Ferritic and Austenitic Stainless Steels", *Corrosion*, Vol.50, NACE, 1994, p.953.
- [60] R. F. A. Jargelius; "The effect of nitrogen alloying on the sensitization behavior of two highly alloyed austenitic stainless steels", *Stainless Steels*, Paper No.32, The Institute of Metals, London England, 1987.
- [61] A. J. Sedriks; "New Stainless Steels for Seawater Service", *Corrosion*, Vol.46, NACE, 1989, p.510.
- [62] J. Charles, J. P. Audouard, F. Dupouiron, J. M. Lardon, P. Soulignac and D. Catelin; "Duplex Stainless Steels for Marine Applications", *Corrosion*, Paper No.116, NACE, 1989.
- [63] D. Ferón and B. Wallén; "Effect of high concentrations of chloride and sulfide on stainless alloys in seawater", *Corrosion*, Paper No.498, NACE, 1993.
- [64] S. Valen, P. O. Gartland and U. Steinsmo; "Long duration tests of crevice corrosion rate of high-alloyed stainless steels in seawater", *Paper No.496*, *Corrosion*, NACE, 1993.
- [65] J. M. Drugli, U. Steinsmo, P. O. Gartland and T. Ronge; "High alloyed stainless steels for chlorinated seawater applications-testing for critical pitting temperature", *Paper No.645*, *Corrosion*, NACE, 1993.
- [66] G. Hernández-Duque, J. A. Juárez-Islas, C. Lemaitre, G. Beranger and J. Guezenc; "Biocorrosión and Microstructure of 316L Stainless Steel Modified by Poison Alloying Elements in Seawater", *Corrosion Reviews*, Vol.12, No.1-2, 1994, pp.95
- [67] J. Leonard, C. Lemaitre, M. Ghiazza and D. Festy; "Ageing influence on pitting resistance of 316L stainless steels in seawater: Static studies", *Progress in understanding and prevention of corrosion*, Vol. II, Barcelona Spain, July 1993, The Institute of Materials, London UK., 1993, pp.983-988.

- [68] C. Compère, P. Jaffré and D. Festy; "Ageing of 316L stainless steel in seawater statical study on relationship between open circuit potential, exposure time and pitting potential"., Proceedings of International Congress, Orlando Florida, USA, NACE, 1995.
- [69] B. Little, R. Ray, P. Wagner, Z. Lewandowski, W. C. Lee, W. G. Characklis and F. Mansfeld; "Electrochemical behavior of stainless steels in natural seawater"., Corrosion, NACE, Las Vegas Nevada, 1990.
- [70] P. O. Gartland; "Aspects of testing stainless steels for seawater applications"., Marine Corrosion of Stainless Steels: Chlorination and Microbial Effects, European Federation of Corrosion Publications, The Institute of Materials, London England, 1993, p.134.
- [71] D. L. Piron; "The electrochemical of corrosion"., Edit. NACE, 1991, pp.4-5.
- [72] D. R. Askeland; "La Ciencia e Ingeniería de los Materiales"., Edit. Grupo Editorial Iberoamérica, 1987, p.480.
- [73] M. G. Fontana; "Corrosion Engineering"; Edit. McGraw Hill, Third Edition, 1986, pp.446-447.
- [74] D. L. Piron; "The electrochemical of corrosion"., Edit. NACE, 1991, p.40.
- [75] T. Pérez López; TESIS "Estudios de corrosión en un acero empleado para transporte de hidrocarburos en zona marina"., Facultad de Química, UNAM, 1994, pp.8-23.
- [76] F. J. Ansuini and J. R. Diamond; "Factors affecting the accuracy of reference electrodes"., Materials Performanc, Vol.33, NACE, 1994, pp.14-17.
- [77] M. Pourbaix; "Atlas of electrochemical equilibria in aqueous solutions"., Edit. NACE, 1974, pp.312-313.
- [78] D. L. Piron; "The electrochemical of corrosion"., Edit. NACE, 1991, p.124.
- [79] H. P. Hack; "Galvanic corrosion"; Edit. ASTM, 1988, p.6.
- [80] J. A. González Sánchez; TESIS "Estudio del proceso de deterioro de un acero sometido a esfuerzos ciclicos en un medio corrosivo, mediante técnicas electroquímicas"., Facultad de Química de la U.N.A.M., 1995.
- [81] J. M. Aquino Cruz; TESIS "Estudio hidrodinámico en un acero API LX-65 en AMS (agua de mar sintética), con la técnica de EDR (electrodo de disco rotatorio)"., Facultad de Química de la U.N.A.M., 1995.
- [82] M. G. Fontana; "Corrosion Engineering"; Edit. McGraw Hill, Third Edition, 1986, p.494.

[83] G. Hernández-Duque, M. Schorr, J. J. C. y L. M.; "Preservation of the infrastructure in the Gulf of Mexico", Innovative ideas for controlling the decaying infrastructure, NACE, 1995.

[84] Catálogo de estudios de posgrado, Universidad Autónoma de Campeche, Dirección General de Estudios de Posgrado e Investigación, 1995.

[85] H. J. Zhang and S. C. Dexter, "Effect of biofilm on crevice corrosion of stainless steels alloy in coastal seawater"., 12th. International corrosion congress, NACE, Sep. 1993.

[86] H. Saricimen, N. R. Jarrah and I. M. Allam; "Investigation of corrosion of commercial grade AISI 316L stainless steel linear plates in desalination plant conditions"., Corrosion, NACE, 1994.

[87] F. Mansfeld and B. Little; "Discussion on effect of seawater biofilm on corrosion potential and oxygen reduction of stainless steels"., Corrosion Vol.45, October 1989, p.786.

[88] G. Krauss; "Steels: Heat Treatment and Processing Principles"., ASM, 1986, p.360.



## **ANEXO TECNICAS ELECTROQUIMICAS**

La electroquímica está relacionada con el flujo de electricidad en soluciones iónicas, así como en la producción o uso de energía eléctrica asociada con reacciones químicas. La electroquímica se divide en<sup>[71]</sup>:

a) Iónica

- Termodinámica del electrolito
- Transporte de masa y conductividad, y

b) Electrónica

- Termodinámica del electrodo
- Cinética del electrodo

La corrosión se analiza como un fenómeno electroquímico; para que el proceso de corrosión se lleve a cabo, es necesaria la existencia de un ánodo (lugar donde se realiza la oxidación), un cátodo (donde se verifica la reducción), un conductor iónico (electrolito), un conductor eléctrico (puede ser el mismo metal), y una diferencia de potencial. La presencia de estos elementos da origen a una celda galvánica (figura 1).

La electroquímica de la corrosión puede ser discutida desde el punto de vista termodinámico y cinético.

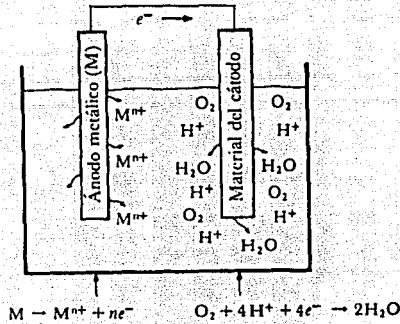


FIGURA 1  
Celda electroquímica<sup>[72]</sup>.

## ENFOQUE TERMODINÁMICO.

La corrosión ocurre porque existe una tendencia en la gran mayoría de los metales a retornar a su forma de mayor estabilidad (ej. óxidos). Cuando se lleva a cabo la reacción de oxidación, la energía del metal es liberada; la tendencia a la corrosión varía para cada metal. El cambio en la energía libre del metal no predice la velocidad con la que se está realizando el fenómeno, sólo indica la dirección de la reacción.

El cambio de energía libre ( $\Delta G$ ) acompañada de una reacción electroquímica puede ser calculada por la siguiente ecuación<sup>[73]</sup>:

$$\Delta G = - nFE$$

Donde  $\Delta G$  es el cambio en la energía libre,  $n$  es el número de electrones involucrados en la reacción,  $F$  es la constante de Faraday, y  $E$  es el potencial de la celda.

Al sumergir un metal en algún electrolito, se origina un campo eléctrico, que da como resultado una serie de reacciones en la interfase metal / electrolito; este campo eléctrico no puede medirse, pero su potencial sí.

La ecuación de Nernst, se deriva de la termodinámica y es de gran importancia en la electroquímica. Esta ecuación hace posible determinar la tendencia a la corrosión de los diferentes metales<sup>[73,74]</sup>.

$$E = E^{\circ} + (RT/nF) \ln (\text{oxi} / \text{red})$$

donde:

$R$  - es la constante de los gases ideales

$T$  - es la temperatura ( $^{\circ}\text{K}$ )

$n$  - número de electrones involucrados en la reacción electroquímica

$F$  - constante de Faraday

oxi - la actividad de las especies oxidadas

red - la actividad de las especies reducidas

$E^{\circ}$  - potencial estándar del electrodo

Por medio de un medidor de voltaje, se puede medir la diferencia de potencial entre un sistema de interfases, metal A / electrolito y metal B / electrolito, conectados en una celda de corrosión<sup>[75]</sup>.

El uso de electrodos de referencia (inertes a diferentes intervalos de temperatura) para medir el potencial del metal (electrodo) en el medio, es una práctica muy utilizada. La tabla 1 muestra algunos de los electrodos de referencia usados con mayor frecuencia en la práctica.

**TABLA 1**  
**Electrodos de referencia de uso común<sup>[76]</sup>**

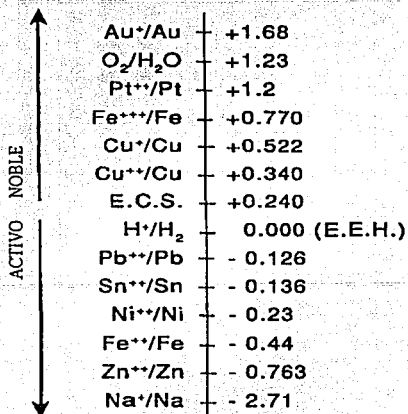
| Electrodo            | Potencial vs. EEH (mV) |
|----------------------|------------------------|
| Cu/CuSO <sub>4</sub> | 320                    |
| Calomel Saturado     | 250                    |
| Ag/AgCl Saturado     | 230                    |

Por convención, el potencial de la reacción electroquímica es  $2H^+ + 2e^- \leftrightarrow H_2$ , y cuenta con un valor de cero volts cuando la fugacidad y actividad del hidrógeno son unitarias. Esto es lo que constituye el electrodo estándar de hidrógeno (EEH)<sup>[75]</sup>.

La serie electromotriz (figura 2)<sup>[74]</sup> es una lista de metales en equilibrio con sus iones y que al medirlos con respecto a EEH genera su potencial estándar a 25 °C y una atmósfera de presión.

Los metales localizados por debajo de EEH (negativos), se consideran activos, es decir, tienden a corroerse con mayor facilidad que los que se localizan sobre EEH (positivos), los cuales son considerados nobles o estables.

Los diagramas potencial-pH (Diagramas de Pourbaix), es una aplicación de la termodinámica (su cálculo es basado en la ecuación de Nernst) para conocer la dirección espontánea de la reacción, estimar la composición de los productos de corrosión, y predecir



**FIGURA 2**  
**Serie electromotriz de algunos metales<sup>[74]</sup>**

los cambios ambientales que prevendrán o reducirán la corrosión del metal en cuestión. La figura 3 muestra el diagrama potencial-pH para el hierro en agua[77].

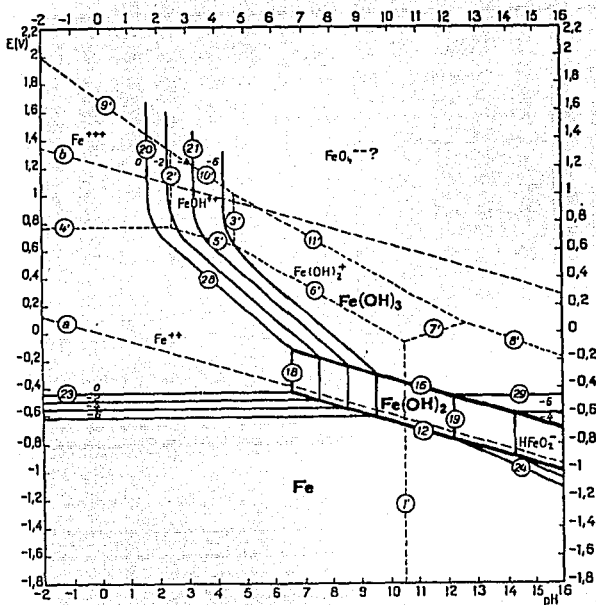


FIGURA 3  
Diagrama de Pourbaix (potencial-pH) del sistema hierro-agua a 25°C [77].

## CINÉTICA

Un metal que se está corroyendo, se encuentra fuera del equilibrio, por lo que los cálculos termodinámicos no pueden ser aplicados. Ante esta acción un proceso neto de oxidación y reducción está tomando lugar, los potenciales de esos electrodos se encuentran fuera del equilibrio; esta desviación en el potencial de equilibrio es llamada polarización. La polarización puede definirse como el desplazamiento del potencial de electrodo, dando origen a una corriente neta. La magnitud de polarización es medida comúnmente como sobrevoltaje ( $\eta$ ).

La velocidad con la cual se realiza la reacción puede ser convencionalmente expresada en términos de densidad de corriente. La relación que existe entre la velocidad de la reacción y la densidad de corriente (Ampere / área) se deriva directamente de la ley de Faraday:

$$r_{\text{oxi}} = r_{\text{red}} = i_{\text{corr}} / nF$$

Donde  $r_{\text{ox}}$  y  $r_{\text{red}}$  son las velocidades de oxidación y reducción en el equilibrio expresadas en términos de densidad de corriente,  $i_{\text{corr}}$  es el cambio en la densidad de corriente,  $n$  y  $F$  se han descrito anteriormente.

La ecuación de Butler-Volmer (EBV) es la derivación teórica de la ecuación de Tafel; es una ecuación más general, y que es una herramienta muy útil para entender el fenómeno de corrosión. La ecuación de Butler-Volmer se expresa de la siguiente manera<sup>[78,79]</sup>:

$$i = i_{\text{corr}} [e^{\alpha n F \eta_a / RT} - e^{-(1-\alpha)n F \eta_c / RT}]$$

$\eta$  representa el potencial de polarización,  $\alpha$  y  $(1-\alpha)$  son coeficientes relacionados con la caída de potencial a través de la doble capa que rodea al electrodo. Esto puede ser ejemplificado en una forma más simple como  $i = i_a + i_c$ , donde,

$$i_a = i_{\text{corr}} e^{\alpha n F \eta / RT}, \text{ y}$$

$$i_c = i_{\text{corr}} (-e^{-(1-\alpha)n F \eta / RT}).$$

Como podemos notar estas ecuaciones son las de Tafel.

Para polarizaciones pequeñas la EBV puede ser simplificada usando las propiedades del exponencial  $e^x = 1 + x$ , resultando,

$$i = i_{\text{corr}} n F \eta / RT$$

### Curvas de polarización.

Las técnicas electroquímicas se basan en la medición de una señal eléctrica que se genera en el sistema bajo estudio como respuesta a la modificación de éste debido a la aplicación de un estímulo eléctrico proveniente de una fuerza externa<sup>[80]</sup>.

En una curva de polarización (también conocida como curva de polarización potencioestática) experimentalmente se miden las características de polarización a través de la graficación de la respuesta en corriente como función del potencial aplicado. Usualmente se gráfica la función de  $\log i$  contra potencial aplicado en una carta semilogarítmica<sup>[81]</sup>.

La información que puede ser obtenida desde una curva de polarización es la siguiente:

- a) La velocidad de corrosión
- b) La habilidad del metal ha pasivarse en un medio específico, y
- c) La región del potencial en la cual permanece pasivo

Para explicar el comportamiento de un metal pasivable desde pruebas hechas en una curva de polarización, nos basaremos en la figura 4<sup>[82]</sup>.

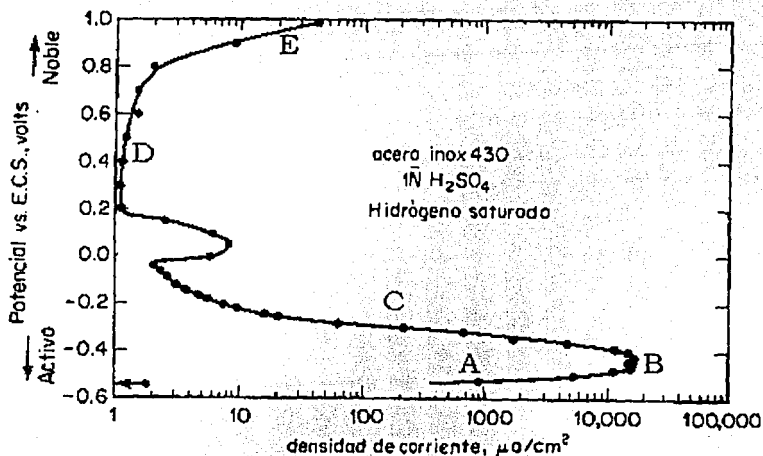


FIGURA 4

Curva de polarización potencioestática en la región anódica de un acero inoxidable AISI 430 en  $H_2SO_4$  1N<sup>[82]</sup>.

La curva está ubicada en la zona anódica; la zona marcada con la letra A, es la región activa de la curva, en donde el metal o aleación se corroe conforme aumenta el potencial hacia valores positivos. La zona B, es la región crítica ( $E_{crit}$ ,  $i_{crit}$ ), donde el metal puede seguir con su disolución o puede disminuirla, alcanzando valores de pasivación. La zona C es la región de la curva donde el metal o aleación tiende a pasivarse, alcanzando valores bajos en la densidad de corriente ( $E_{ppas}$ ,  $i_{ppas}$ ). La región de pasividad está representada por la letra D; sobre la zona D, no se observa cambio alguno en la corriente apesar del incremento en el potencial, esto se debe a que la película protectora (capa pasiva) se ha formado sobre el metal. Después de la región pasiva (D) se observa un pequeño cambio conforme se incrementa el potencial, y la película pasiva se comienza a romper en la región marcada con la letra que es la región transpasiva ( $E_{ipas}$ ).

La termodinámica cuenta con muchas limitaciones para explicar completamente todo el proceso de corrosión, pues sólo nos indica hacia donde tiende el proceso. La cinética nos indica con que velocidad está ocurriendo el proceso. Apoyados en ambas, podemos tener armas de mayor peso para entender el comportamiento del metal, en el proceso de corrosión.