

41121
32



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA
DE MÉXICO**

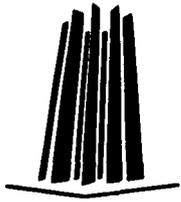
**ESCUELA NACIONAL DE ESTUDIOS PROFESIONALES
CAMPUS ARAGÓN**

FUNDAMENTOS DE CORROSIÓN

T E S I S

**QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:
INGENIERO CIVIL
P R E S E N T A:
DANIEL RODRÍGUEZ CASTILLO**

ASESOR: ING. ADOLFO T. ALMAZÁN JARAMILLO



MÉXICO,

**TESIS CON
FALLA DE ORIGEN**

1

2003



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 esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

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

Agradecimientos

Primeramente le doy gracias a Dios que ha estado conmigo en todo momento y me ha dado la fuerza suficiente para llegar hasta donde estoy.

A Alcohólicos Anónimos y a mis compañeros que estuvieron conmigo durante la realización de esta tesis y que sin su apoyo no habría podido terminar.

Al Ing. Adolfo Trinidad Almazán Jaramillo, por su paciencia y dedicación para la guía de esta tesis y así logro la culminación de mi carrera.

Al Instituto Mexicano del Petróleo por su valiosa aportación bibliográfica, con la cual fue posible la realización de esta tesis.

A la Escuela Nacional de Estudios Profesionales Aragón, que me albergo en sus aulas durante mi formación profesional.

A los licenciados Eduardo Rodríguez León y Laura Rodríguez León que me apoyaron en la realización de esta tesis.

Dedicatorias

A mis padres

Dedico este trabajo de investigación a mis padres que siempre han estado junto a mi en los momentos mas difíciles y felices de mi vida y que gracias a Dio y a Ellos esto puede ser posible. Nuevamente gracias y quiero que sepan que los amo.

A mi hija Denisse

Hija eres mi principal razón de ser y la más grande motivación de caminar siempre hacia delante. Y espero nunca defraudarte y darte la educación que un día yo recibí. Te amo Denisse.

A mis hermanos

Israel y David les dedico este trabajo ya que ustedes me han dado grandes momentos de compañía y felicidad.

Gracias Hermanitos los quiero mucho.

ÍNDICE

PROLOGO	I
INTRODUCCIÓN	i
1. CONCEPTOS BASICOS	1
1.1 CORROSIÓN	1
1.1.1 FORMAS DE CORROSIÓN	2
1.1.1.1 CORROSIÓN GALVANICA Y UNIFORME	3
1.1.1.2 CORROSIÓN POR EROSIÓN	5
1.1.1.3 CORROSIÓN POR AGRIETAMIENTO	7
1.1.1.4 CORROSIÓN POR PICADURA	8
1.1.1.5 CORROSIÓN POR EXFOLIACIÓN Y DISOLUCIÓN SELECTIVA	9
1.1.1.6 CORROSIÓN INTERGRANULAR O INTERCRISTALINA	10
1.1.1.7 CORROSIÓN DE FRACTURA POR TENSIÓN	11
1.2 REACCIÓN QUÍMICA	15
1.3 DIFERENCIA DE POTENCIAL	17
1.4 INTENSIDAD DE CORRIENTE	18
1.5 pH	19
2. ¿PORQUE EXISTE LA CORROSIÓN?	22
2.1 LA CORROSIÓN ELECTROQUÍMICA	27
2.2 LAS MANIFESTACIONES DE LA CORROSIÓN	30
2.3 PRODUCCIÓN DE UNA CORRIENTE ELÉCTRICA EN UN PROCESO DE CORROSIÓN	38
2.4 IMPORTANCIA DE LA CORROSIÓN EN LA PRODUCCIÓN Y EN EL DESARROLLO Y SOCIAL	41
3. LA FÍSICA Y LA QUÍMICA DE LA CORROSIÓN	47
3.1 LA CORROSIÓN METÁLICA COMO CIENCIA APLICADA	47
3.2 CELDAS GALVANICAS	54
3.3 CONVERSIÓN DE LA ENERGÍA DE UNA REACCIÓN QUÍMICA EN ENERGÍA ELÉCTRICA	63
3.3.1 LAS DIFERENTES TENDENCIAS DE LOS METALES A CORROERSE: LA SERIE GALVANICA	65
3.3.2 SERIE ELECTROMOTRIZ DE POTENCIALES ESTÁNDAR DE ELECTRODO	68
3.4 DIAGRAMAS DE POURBAIX	72

4. MÉTODOS DE EVALUACIÓN DE LA VELOCIDAD DE LA CORROSIÓN	76
4.1 MÉTODO DE PERDIDA DE PESO	76
4.2 MEDIDA DE LA VARIACIÓN DE LAS PROPIEDADES MECÁNICAS	77
5. EL CONTROL DE LA CORROSIÓN	82
5.1 RECUBRIMIENTOS PROTECTORES	84
5.1.1 PROPIEDADES FÍSICAS DE LOS RECUBRIMIENTOS METÁLICOS	86
5.1.2 ESTADO DE LA SUPERFICIE A PROTEGER. PREPARACIÓN DE LA SUPERFICIE	87
5.1.3 PROCEDIMIENTOS DE APLICACIÓN	90
5.1.3.1 INMERSIÓN EN UN METAL EN FUSIÓN	91
5.1.3.2 ELECTROLISIS	92
5.1.3.3 TRATAMIENTOS TERMOQUÍMICOS DE DIFUSIÓN	93
5.1.3.4 PLACADO	93
5.2 LOS INHIBIDORES DE LA CORROSIÓN	93
5.3 SELECCIÓN DE MATERIALES EN MEDIOS AGRESIVOS	100
5.3.1 TIPOS DE MATERIALES DISPONIBLES	101
5.3.1.1 ACEROS INOXIDABLES	105
5.3.1.2 ALEACIONES DE COBRE	106
5.3.1.3 ALEACIONES DE ALUMINIO	106
5.3.1.4 ALEACIONES NÍQUEL	107
5.3.1.5 ALEACIONES DE TITANIO	107
6. PROTECCIÓN CATÓDICA	108
6.1 CORROSIÓN ELECTROQUÍMICA	108
6.2 FUNDAMENTOS DE LA PROTECCIÓN CATÓDICA	109
6.3 ¿COMO SE PUEDE VOLVER CATÓDICA UNA SUPERFICIE METÁLICA?	110
6.4 PROTECCIÓN CATÓDICA POR ÁNODOS DE SACRIFICIO	112
6.4.1 PROPIEDADES DE UN MATERIAL ANÓDICO	113
6.4.2 INTENSIDAD DE LA CORRIENTE ANÓDICA	114
6.4.3 VIDA DE LOS ÁNODOS	119
6.4.5 CALCULO DEL NUMERO DE ÁNODOS	120
6.4.6 CAMPOS DE APLICACIÓN DEL ZINC, ALUMINIO, MAGNESIO Y SUS ALEACIONES COMO ÁNODOS GALVÁNICOS	121

6.4.7 VENTAJAS Y LIMITACIONES DE LA PROTECCIÓN CATÓDICA CON ÁNODOS GALVÁNICOS	124
6.5 PROTECCIÓN CATÓDICA POR CORRIENTE IMPRESA	125
6.5.1 FUENTES DE CORRIENTE	127
6.5.1.1 RECTIFICADORES	128
6.5.1.2 DINAMO CON MOTOR TÉRMICO	129
6.5.2 ÁNODOS AUXILIARES	129
6.5.2.1 CHATARRA DE HIERRO	130
6.5.2.2 FERROSILICIO	130
6.5.2.3 GRAFITO	131
6.5.2.4 TITANIO PLATINADO	131
6.5.2.5 TÁNTALO PLATINADO	133
6.5.2.6 PLOMO-PLATA	133
6.5.2.7 TITANIO-ÓXIDO DE TITANIO Y ÓXIDO DE RUTENIO	134
6.5.3 ÁNODOS AUXILIARES: PROPIEDADES	134
6.5.4 CÁLCULO DE LA PROTECCIÓN Y DISTRIBUCIÓN DE LOS ÁNODOS	136
6.5.5 VENTAJAS Y LIMITACIONES DEL MÉTODOS DE PROTECCIÓN CATÓDICA CON CORRIENTE IMPRESA	139
7. CORROSIÓN BACTERIANA	141
7.1 CORROSIÓN ANAEROBIA	146
7.2 CORROSIÓN AEROBIA	154
CONCLUSIÓN	157
BIBLIOGRAFÍA	159



Prologo

7

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

PROLOGO

El objetivo principal de este trabajo consiste en dar una idea clara y sencilla del fenómeno de la corrosión, los efectos que esta pueda tener y proponer algunas soluciones para el control y prevención de dicho efecto. En ocasiones el ingeniero civil se encuentra en la dificultad de adentrarse en el tema de la corrosión, pero en la mayoría de los casos nos encontramos con un problema, la corrosión es un fenómeno químico o electroquímico, lo que nos lleva a que para su estudio el ingeniero debe de tener conocimientos amplios en el área de química, entonces este trabajo lleva la intención de hacer una lectura sencilla y comprensible, para que todos aquellos ingenieros y gente interesada en el tema, tengan una idea clara de lo que es la corrosión, sus mecanismos y como puede llegar a afectar nuestras estructuras dicho fenómeno.

Esta tesis tratará de abordar a la corrosión de una manera sencilla y clara, por lo que primeramente tendremos que comprender algunos términos, los cuales nos ayudarán a entender los temas posteriores (capitulo1).

La corrosión es un proceso electroquímico en el cual intervendrán diversos factores, cátodo, ánodo, solución

electrolítica y diferencia de potencial, los cuales en ausencia de alguno de ellos se detendrá o no existirá el proceso (capítulo 2).

Sabiendo que es la corrosión, ahora debemos saber en que condicione se va a presentar y en que condiciones no se va a presentar y para esto nos valemos de algunos métodos de estudio los cuales nos dirán si es que se presenta o no se presenta el fenómeno en las condiciones de trabajo real (capítulo3).

Otro factor que hay que tomar en cuenta es, que tan rápido se presentará nuestra reacción de corrosión, ya que esto será uno de los indicadores del método que usaremos para la protección de nuestra estructura (capítulo 4). Ahora el siguiente punto será saber que material o materiales usaremos en nuestra protección, y esto va a estar en función de servicio del sistema y el aspecto económico, ya que tendremos que hacer sistemas económicos y funcionales y que con el paso del tiempo, el mantenimiento resulte mínimo y en todo caso económico (capítulo 5).

Uno de los puntos que, por lo general, no se toman en cuenta son los microorganismos que llegarán a desarrollarse en el sistema, y que es cierto que en algunos casos son inofensivos, pueden llegar a causar

grandes problemas en nuestras estructuras, principalmente en líneas de conducción (capítulo 7).

Dentro de las opciones que tenemos para la protección de estructuras, existen métodos, que si en un principio resultan bastante caros, son muy eficaces para el control de la corrosión en determinadas condiciones y es la protección catódica (capítulo 6).



Introducción

PAGINACIÓN DISCONTINUA

INTRODUCCIÓN

El hombre, en su afán de lograr mejores condiciones de vida, ha usado constantemente su ingenio durante su larga historia. Para lograr tal objetivo, mucho lo ha debido al uso de metales que ahora forman parte de nuestra vida cotidiana y, casi sin quererlo, hemos creado una dependencia tal que sería imposible hablar del desarrollo y avance de la civilización moderna sin el uso de metales y aleaciones.

Desde muy temprano por la mañana hacemos uso del metal, en los grifos del agua para asearnos, con sus recubrimientos de níquel y cromo, en los utensilios de la cocina, tales como los sartenes, cuchillos, cucharas, etc. Aun cuando lo olvidemos, sabemos que nuestra casa, así como todos los demás edificios, sean éstos pequeños o impresionantes rascacielos, están estructurados de acero, el cual actúa como un verdadero esqueleto que conforma, soporta y da resistencia a la construcción. Para el traslado a nuestro trabajo, lo hacemos usualmente en un medio de transporte fabricado en su gran totalidad de metal: autobús, coche, tren, etc. Si, mientras viajamos hacia nuestro trabajo, nos detenemos a pensar por un momento en la cantidad de metal que usa el transporte

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

en el que vamos, nos sorprenderíamos al enterarnos de que es inmensa la cantidad de éste empleada en la carrocería, en el motor, con todo y sus componentes; incluso en el sistema de energía, como lo es el acumulador, encontramos metal en forma de láminas de plomo sumergidas en un medio ácido. Lo mismo podemos decir de los aviones que surcan los cielos actualmente, de los medios de transporte espaciales modernos y de los satélites, hechos todos ellos de aleaciones metálicas muy especiales.

Aquellos que laboran en una industria, se percatarán de que casi toda la instalación productiva está constituida de diversos metales: grandes reactores donde ocurren las transformaciones químicas operando a presiones y temperaturas elevadas, tuberías que transportan las materias primas así como los productos, tanques de almacenamiento, bombas, etc.

Por todo esto podemos decir, sin temor a equivocarnos, que aun y cuando se nos escape de la conciencia, vivimos en una civilización basada en el metal y que por lo tanto requerimos que los materiales metálicos en los cuales está basada dicha civilización industrial sean estables en nuestra atmósfera terrestre y que al menos duren en uso varios años.

Sin embargo, nosotros sabemos por experiencia que las cosas no son así. Los metales se degradan inexorablemente con el tiempo de muy diversas formas, dejan de ser funcionales, perdiendo sus propiedades decorativas o mecánicas. Algunos simplemente se disuelven en su totalidad en el medio que los envuelve.

De lo que muy poco nos percatamos es que el hombre desarrolla un esfuerzo grandioso para evitar que los metales de uso industrial básico para la sociedad se deterioren y vuelvan a su estado original (es decir, de metal combinado con algunos otros elementos activos tales como el oxígeno, azufre y cloro). Veremos más adelante que salvo contados metales, la mayoría de ellos son inestables en muchos de los ambientes encontrados en la Tierra. La misma atmósfera, el agua del mar, salmueras, las soluciones ácidas, neutras o alcalinas y cientos de otros ambientes causan el retorno del metal hacia una forma más estable, similar a la de los minerales.

El hombre invierte mucha energía para extraer el metal de los yacimientos encontrados en la Tierra. Pensemos en el balance térmico global empleado durante la extracción del hierro en los altos hornos a partir de un mineral de hierro oxidado, tal como la hematita, Fe_2O_3 . Aquí el hombre invierte grandes cantidades de energía

termoquímica con el fin de liberar el hierro del oxígeno con la ayuda de coque (carbono), obteniéndose como productos la liberación de bióxido de carbono, CO_2 , escoria y el hierro primario, también llamado arrabio. En otros muchos procesos piró metalúrgicos tales como aquellos empleados para obtener cobre, zinc, níquel, plomo y otros metales, el consumo de energía ocurre de una manera similar. En estos procesos también se utilizan calor y atmósferas calientes como fuentes de energía para facilitar la obtención del metal. Otra manera alternativa para recuperar ciertos metales consiste en la descomposición de un electrolito por medio del paso de corriente eléctrica. Un electrolito es un medio iónico conductor de la electricidad. Puede ser una disolución acuosa de una sal conteniendo al metal de interés, por ejemplo, sulfato de cobre, o bien la misma sal fundida, la alúmina u óxido de aluminio como ejemplo. Esta descomposición ocurrirá, como se mencionó, por el efecto del paso de una corriente eléctrica a través del electrolito, dando como principal producto el depósito, en uno de los electrodos, del metal que estamos interesados en recuperar. De ésta y otras muchas maneras el hombre obtiene metal en forma libre, consumiendo por ello grandes cantidades de energía.

Sin embargo, y como el lector puede deducir, el estado de existencia más estable para un metal es su forma combinada, o dicho desde un punto de vista termodinámico, es el estado de más baja energía, ya sea en forma de óxido, sulfuro, cloruro, sulfatos o carbonatos. En realidad lo que nosotros hacemos para extraer el metal es ir en contra de una reacción que ocurre espontáneamente en la naturaleza, por ejemplo, la reacción de formación de un mineral oxidado. Muchas de las formas combinadas de los metales han permanecido tal y como las encontramos ahora por muchos miles de millones de años. Es muy posible que cuando los elementos aparecieron en el universo, poco tiempo después de la creación de éste, hará aproximadamente unos 15 mil millones de años, muchas de las especies metálicas comenzaron a reaccionar con otros elementos recién formados. Con el paso del tiempo y con la formación y estabilización de galaxias y sistemas solares, muchos planetas, y entre ellos el nuestro, acumularon una gran cantidad de metales en su interior, que fueron reaccionando con el medio ambiente y con la atmósfera reinante entonces. El paso de metal a forma combinada fue cosa de millones de años. Lentamente, el metal iba pasando de un estado inestable a uno más estable que es la forma

combinada. Aunado a esta transformación espontánea venía un cambio en energía. El sistema en proceso de transformación cedía energía lentamente y pasaba a un estado de energía mínima, a un estado estable, en equilibrio. Industrialmente lo que hacemos hoy en día es suministrar al mineral o mena una cantidad de energía equivalente a la que la reacción cedió a través de mucho tiempo para pasar a la forma combinada. Al obtener un metal en forma libre volvemos al estado inicial. El metal libre, poseyendo una energía elevada y con fuertes tendencias a bajarla, tenderá a estabilizarse, reaccionando con el medio ambiente y volviendo a su forma de mineral original. El cobre, el cinc, el níquel, el cromo, el hierro, el aluminio, el plomo, el estaño y la mayoría de los metales ingenieriles que usamos, sufren esa tendencia después de ser obtenidos en su forma libre. Se puede decir, como una aceptable generalización, que cuanto mayor haya sido la cantidad de energía invertida en la obtención de un metal a partir de su mineral (térmica, eléctrica o de otro tipo), mayor será su tendencia a volver a combinarse para estabilizarse (Figura A).

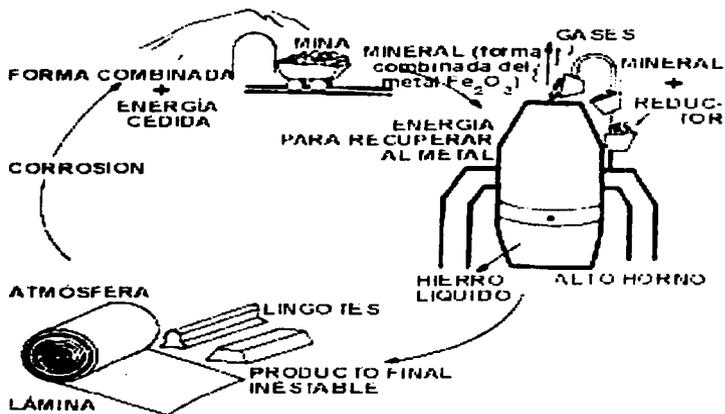


Figura A.

Es interesante el pensar que un pedazo de metal puede permanecer estable por un periodo indefinido, si es que se le mantiene en el vacío, es decir, en donde el metal no entre en contacto con ningún medio o sustancia, incluyendo al aire por supuesto. Parece ser que la gran mayoría de los metales adquieren esa estabilidad tan deseada sólo cuando se les aísla del ambiente terrestre. Si este aislamiento no ocurre, los metales pueden reaccionar con el medio ambiente y formar compuestos tal y como lo mencionamos anteriormente. Estos

compuestos permanecen sobre la superficie del metal y son por lo general frágiles, de mal aspecto y fácilmente desprendibles, por ejemplo los óxidos del hierro, lo que origina una transformación continua del metal al repetirse periódicamente el proceso de oxidación. Sin embargo, esta forma de degradación metálica no es la única. Existen muy diversas formas por las cuales un metal o aleación deja de ser útil a consecuencia de su inestabilidad frente al medio. El metal bien puede disolverse lentamente y llegar a transformarse totalmente en otra especie (corrosión uniforme).

Asimismo, los metales, bajo ciertas condiciones, pueden formar grietas y romperse catastrófica y súbitamente al estar sujetos simultáneamente a un medio agresivo y a un esfuerzo mecánico moderado (corrosión bajo tensión). También pueden ser atacados muy localizadamente en forma de pequeños agujeros profundos que avanzan rápidamente, llegando a perforar gruesas secciones de estructuras metálicas, haciendo a éstas deficientes en sus propiedades mecánicas e inutilizándolas por completo (corrosión por picaduras). Los metales también pueden sufrir de fatiga con la consecuente pérdida de resistencia cuando son sometidos a esfuerzos periódicos (corrosión, fatiga) o fragilizarse súbitamente y ser inoperativos (fragilidad por

hidrógeno). Es entonces precisamente cuando todos los conocimientos que se tienen de la lucha contra la corrosión deben de ser aplicados para que un metal o aleación perdure más años en servicio, sin transformarse rápidamente en formas combinadas (óxidos, sulfuros, etc.) o en sistemas degradados localizadamente que no cumplan con los requisitos exigidos a los metales o aleaciones originales, tales como resistencia, dureza, lustre, apariencia, etc.

Para tal fin se emplean diversas técnicas de protección tales como la alteración superficial de los metales, consistente en crear o provocar una barrera protectora producto del mismo metal, como es el caso del anodizado. En este proceso el metal puesto a proteger se oxida electrolíticamente, es decir, se le somete a condiciones tales que produce una película superficial de óxido del mismo metal, óxido que por lo general es de apariencia agradable, transparente, duro y muy protector; ejemplo, el aluminio anodizado. Asimismo, un metal dado puede combinarse o alearse con otros metales, no tanto con el fin de conseguir una alteración benéfica en sus propiedades mecánicas, sino para mejorar su resistencia a algún tipo de corrosión. Un ejemplo típico lo constituye el acero inoxidable, en donde el hierro se combina con elementos tales como el

cromo, níquel, molibdeno, etc, los cuales incrementan notablemente la resistencia de esa aleación a degradarse químicamente.

También se puede aislar físicamente al metal del medio en que se encuentra expuesto. Esto se efectúa por medio de recubrimientos aislantes como las pinturas anticorrosivas. La mayoría de estas pinturas contienen, aparte de los elementos de una pintura convencional, sustancias que inhiben activamente el deterioro de un metal por corrosión, en caso de que la pintura presente algún defecto tal como porosidad, fractura, etc.

Debido a que los procesos de corrosión son en esencia electroquímicos, es decir, transformaciones químicas que se llevan a cabo en presencia de diferencias de potencial eléctrico (tema que trataremos con más detalle en los capítulos siguientes), también se puede alterar la velocidad de corrosión de un metal al modificar las diferencias de potencial eléctrico existentes. A las técnicas que tratan acerca de este sistema de protección metálica se las conoce como protección catódica y anódica. Por último, al proceso de aplicar ciertas sustancias orgánicas e inorgánicas a la superficie del metal, que adhiriéndose a ella aminoran la velocidad con que el metal se transforma a un

compuesto poco servible, se le conoce como inhibición de la corrosión.

Queremos poner énfasis en que la estabilidad de los metales está determinada por lo que sucede en la interfase entre el metal y el medio agresivo y que, en muchos casos, la resistencia interna de un metal está influenciada a largo plazo por los sucesos que suceden en esta interfase. La mayor parte de las degradaciones que un metal o aleación sufren en su apariencia o en su resistencia mecánica comienza pues en su superficie.

LA CORROSIÓN EN LA VIDA DIARIA

La palabra corrosión evoca en muchas personas la imagen tan conocida de la "herrumbre", propia de los metales ferrosos, como si sólo el hierro fuera susceptible de presentar este fenómeno.

En realidad, la corrosión es la causa general de la alteración y destrucción de la mayor parte de los materiales naturales o fabricados por el hombre. Si bien esta fuerza destructiva ha existido siempre, no se le ha prestado atención hasta los tiempos modernos, como efecto de los avances de la civilización en general y de la técnica en particular. El desarrollo de los métodos de extracción y uso de los combustibles, muy especialmente del petróleo, así como la expansión de la

industria química, han modificado la composición de la atmósfera de los centros industriales y de las aglomeraciones urbanas.

La producción de acero y la mejora de sus propiedades mecánicas han hecho posible su empleo en los dominios más variados. Desgraciadamente, el desarrollo en la utilización de los productos siderúrgicos va acompañado, paralelamente, de un aumento en el tributo que cada año se paga a la corrosión. Para tener una pequeña idea de lo que esto pueda suponer, sépase que aproximadamente un 25% de la producción anual de acero es destruido por la corrosión.

La corrosión de los metales constituye por lo tanto, y con un alto grado de probabilidad, el despilfarro más grande en que incurre la civilización moderna. Las roturas en los tubos de escape y silenciadores de los automóviles, la sustitución de los calentadores de agua domésticos (cerca de 2.5 millones de unidades en los EUA en 1967), explosiones por fugas de gas en los tanques de almacenamiento o tuberías de conducción, roturas en las conducciones de agua, incluso el derrumbe de un puente, son algunos de los problemas con los cuales se encuentra el hombre. Nada metálico parece ser inmune a este tipo de acontecimientos.

A veces los daños causados por un problema de corrosión pueden ser muy amplios. Pensemos en la reparación de la falla de un oleoducto de crudo, resultante de problemas de corrosión interna o externa. Aparte del costo inherente a la sustitución del tramo de tubería dañado, hay que tener en cuenta el daño causado por el aceite derramado al terreno, muchas veces irreversible, así como el posible paro de la refinería y los consiguientes problemas de desabastecimiento que ello puede llegar a acarrear. Y sin embargo, un proceso esencialmente de corrosión lo utilizamos diariamente para producir energía eléctrica: la pila seca. En el capítulo III se describe el principio del funcionamiento de la pila seca, pudiéndose comprobar cómo una de las partes esenciales de la misma es precisamente una reacción de corrosión. Veamos, con un poco más de detalle, algunos ejemplos de corrosión que ocurren con cierta frecuencia en la vida diaria.

LAS TUBERÍAS DE AGUA

La corrosión forma parte del diario quehacer. Desgraciadamente, no sufrimos sus efectos hasta que estos se hacen visibles.

Un ejemplo común lo constituye la rotura de una tubería de agua. Inicialmente, al abrir el grifo, el agua, en vez de presentar su claridad habitual tiene una cierta tonalidad o coloración castaña. Al probarla, nos parece percibir un sabor que nos recuerda bastante al de las sales de hierro. Ha empezado a atacarse el material base de la tubería galvanizada: el acero de la red de distribución de agua potable.

La continuación puede ser una historia conocida para muchos. Al cabo de poco tiempo, al abrir el grifo del agua caliente del lavabo, especialmente al aumentar la salida del agua, empieza a salir ésta turbia y rojiza, con gran cantidad de partículas en suspensión. Algunas de éstas parecen ser de arcilla que estarían sedimentadas sobre la pared de las tuberías de conducción y distribución y que se han incorporado al agua al pasar ésta a régimen turbulento. Otras partículas tienen un aspecto gelatinoso y una coloración pardo rojiza (característica del hidróxido férrico). A continuación hacemos la misma comprobación con el grifo del agua fría. El agua sale limpia, incolora. Sólo cuando el régimen de circulación es claramente turbulento se observa una cierta turbiedad y algunas partículas en suspensión que parecen provenir del sedimento que pudiera existir ya en el interior de la tubería de

conducción de agua. Aquellas partículas rojizas, gelatinosas, no se observan en esta ocasión.

La aparición de humedades y goteras es una consecuencia que no se deja esperar. Al inspeccionar con más detalle la zona en que ha aparecido la gotera, podemos tener la sorpresa de que la aparición de la humedad, que creíamos debida a la perforación de la tubería por el lado del agua, ya que el agua rojiza que salía por el grifo desde tiempo atrás así lo hacía presagiar, ha tenido lugar en cambio en la parte exterior. Retirado el tubo que presentaba la perforación, pudimos observar en él que el ataque perforante provenía del exterior.

En este caso, el responsable de la avería no era el agua transportada, sino el material de construcción que se hallaba en estrecho contacto con el exterior del tubo. Un análisis más cuidadoso nos permite observar claramente que la zona afectada coincidía con la existencia de "restos" de yeso que sin duda pusieron los albañiles en la etapa de fijación de los tubos.

El yeso tiene la particularidad de que además de ser corrosivo por sí mismo frente al hierro y acero galvanizado, entre otros materiales metálicos, es higroscópico, por lo cual tiene tendencia a captar y

retener la humedad y con ello proseguir la corrosión hasta sus últimas consecuencias.

Otro caso que se presenta con cierta frecuencia hace referencia a la lavadora automática. Cierta día, al funcionar la lavadora, se nota que hace algunos ruidos extraños. Al vaciar el tambor, nos encontramos con la sorpresa de que tiene una fisura. No había ni rastro de herrumbre, que en el caso de la tubería de agua nos había servido de indicio para suponer que algo andaba mal. Aquí, sólo unos ruidos extraños.

El tambor, a pesar de ser de acero inoxidable, había sufrido un cierto tipo de corrosión, conocido por los especialistas como corrosión fisurante, precisamente por el tipo de daño provocado.

Este tipo de corrosión, muy localizada en una determinada zona del tambor de la lavadora, es especialmente insidiosa y preocupante porque uno no se da cuenta de su existencia sino cuando se produce la falla.

En el automóvil, empiezan apareciendo manchitas y picaduras minúsculas en los parachoques, que si bien no afectan su resistencia mecánica, sí deslucen su presentación. Posteriormente, se pueden localizar puntos aislados de ataque en las partes cubiertas por molduras que iban fijadas en agujeros de la carrocería;

cada vez que lavamos el coche observamos la afluencia de herrumbre que sale de debajo de tales molduras

Bajo las alfombrillas han aparecido picaduras perforantes y lo que es peor, el sonido emitido al percutir es análogo al de una hojalata llena de herrumbre. Problemas similares han aparecido en los guardabarros, especialmente en las zonas más escondidas, donde se había acumulado barro. Del mismo modo hemos detectado una fuente corrosión en los alvéolos de los faros delanteros que sufren la influencia desfavorable de las salpicaduras de lodo de los vehículos que nos preceden en la época de lluvias.

Este efecto de agentes corrosivos sobre la carrocería se agrava en las zonas costeras, por la influencia de la brisa marina que llega a poner en contacto con la carrocería gotitas cargadas de cloruro de sodio (sal). Asimismo, es perniciosa la acción de la sal común que se echa en invierno sobre las calzadas heladas, en muchos países con inviernos largos y duros, con el fin de que puedan transitar los vehículos por ellas.

La corrosión sufrida por la carrocería aumenta con el grado de humedad y con la temperatura, todo ello acrecentado por el contenido de gases sulfurosos en la atmósfera. Por ello, no es raro ver en ciudades costeras

e industriales una verdadera legión de auténtica chatarra rodante.

En construcciones de concreto, un buen observador puede haber notado, especialmente en las grandes ciudades o en las zonas costeras, la aparición de manchas de herrumbre en las estructuras de concreto, por ejemplo, en un estacionamiento subterráneo, un puente o en los postes de las líneas de distribución de corriente eléctrica.

Estas estructuras están reforzadas interiormente con varillas de acero, las cuales se cubren de concreto (mezcla de cemento Portland, arena, agua y agregado de pH alto, aproximadamente 12) con el objeto de proporcionar una adecuada resistencia mecánica a la estructura. En condiciones normales, o sea en un medio con atmósfera limpia, no debe ocurrir nada que afecte a la estructura, ya que el concreto es un medio perfectamente compatible con el acero, precisamente por el alto valor del pH

El concreto es un material discontinuo, duro y de alta densidad. Debido a su propia constitución, contiene una gran cantidad de poros, los cuales pueden estar interconectados, siendo por tanto permeable a líquidos y gases. Esto es de una gran importancia para el proceso de corrosión del acero de refuerzo, pues tanto el

oxígeno como el agua pueden difundirse hacia el acero a través de la masa de concreto. Por ejemplo, cuando la estructura de concreto está en contacto frecuente con agua que contenga iones de cloruro (agua de mar), a través de la propia porosidad del concreto puede llegar a las varillas de acero. En este momento se inicia la corrosión del acero. La herrumbre que se va formando como resultado del proceso de corrosión en el acero, por una parte disminuye la sección original de la varilla, y por otra, hace perder la adherencia inicial y deseada entre el acero y el concreto. El óxido de hierro formado (herrumbre) ocupa un volumen aproximadamente cuatro veces mayor que el acero sin corroer. A medida que se va formando herrumbre por la corrosión del acero, ésta ejerce una gran presión sobre el concreto que lo rodea. Las fuerzas son de tal magnitud dentro del concreto que provocan grietas que lo fragilizan, perdiendo éste sus buenas propiedades mecánicas. El proceso continúa hasta que la herrumbre llega a aparecer en la superficie del concreto y se pueden observar las estructuras "manchadas".

La presencia de herrumbre en una determinada estructura es por tanto evidencia de que el proceso de corrosión de la varilla de acero de refuerzo está muy avanzado y de que la seguridad de la estructura, por

ejemplo en el caso de un puente, deja mucho que desear.

El efecto producido por los cloruros (agua de mar) en un medio ambiente marino, es sustituido por el dióxido de azufre o anhídrido sulfuroso (SO_2), proveniente de industrias que queman gasóleo, escapes de los autos, etc., en el caso de las grandes ciudades, produciendo las mismas consecuencias.

La corrosión de envases metálicos para conservas, cuando guardamos un bote o lata de conserva durante mucho tiempo, podemos tener la sorpresa de encontrarlo con un hinchamiento anormal, de tal manera que lo desechamos. Esta deformación abombada es debida a la acumulación de gas hidrógeno y es una manifestación extrema de la corrosión. Significa el final de la vida útil de la conserva y ocurre, por lo general, tras un prolongado periodo de almacenamiento

Antes de llegar a estos extremos tienen lugar otras consecuencias prácticas del fenómeno de corrosión, que afectan tanto al envase como al producto envasado, incidiendo más o menos desfavorablemente sobre la calidad de la conserva, como por ejemplo:

cambios en los atributos sensoriales, color, olor, sabor y características nutritivas del producto envasado; desestañado de la hojalata con pérdida de su aspecto

brillante, o bien un desestañado intenso localizado en los envases barnizados, que puede originar el rechazo del consumidor por presentación inadecuada;

incorporación de iones metálicos, particularmente estaño, hierro y plomo, al producto envasado.

Los materiales de uso más frecuente en la fabricación de los envases son el aluminio, la hojalata y la chapa cromada, si bien la hojalata sigue siendo el material de mayor utilización.

La corrosión de la hojalata por los alimentos envasados es un proceso electroquímico que se desarrolla como consecuencia de la propia estructura del material. Las distintas capas constituyentes de la hojalata presentan siempre una estructura discontinua como consecuencia de su propia porosidad y de los daños o defectos mecánicos derivados de las manipulaciones a que es sometido el material. La falta de continuidad de las capas metálicas permite que el producto envasado entre en contacto con los distintos metales constituyentes de la hojalata, con la consiguiente formación de pilas galvánicas, actuando el alimento como electrolito.

La presencia de la aleación soldante utilizada en la costura lateral del envase convencional de tres piezas, así como el barnizado de la hojalata, con la conductividad propia de la película de barniz, significan

una contribución adicional a la formación de pilas galvánicas. Dada la presencia mayoritaria de hierro y estaño en la hojalata, en la práctica el sistema descrito puede compararse a una pila formada por ambos metales.

La corrosión de la hojalata por los alimentos ácidos produce la disolución del estaño y la formación de gas hidrógeno, consecuencia de la reacción catódica de los iones de hidrógeno del medio (véase en el capítulo II las reacciones catódicas más comunes) que pasa a acumularse en el espacio de cabeza del envase.

Hasta aquí hemos visto y analizado una serie de problemas de corrosión, más o menos comunes en la vida diaria y que se presentan con cierta frecuencia. Existen, sin embargo, como ya se dijo, muchos otros tipos y formas de corrosión que afectan a la industria y el transporte, y que son muy específicos de cada actividad. Los más peligrosos son aquellos que tienen lugar sin un aviso previo, sin presentar manifestaciones externas visibles como la presencia de la herrumbre. Por lo general, están relacionados con el empleo de metales y aleaciones especiales. El metal falla, sin más, poniendo en peligro muchas veces vidas humanas. En la actualidad los problemas derivados de la presencia simultánea de un medio agresivo y un

esfuerzo mecánico (corrosión bajo tensión, corrosión-fatiga), o de la corrosión muy localizada (corrosión por picaduras) son demasiado frecuentes. Algunas veces se producen en aleaciones que fueron específicamente diseñadas para resistir en un determinado medio. Los problemas de corrosión tienen mucho que ver con el grado de avance tecnológico y, desgraciadamente, muchas veces no se conocen las verdaderas limitaciones de un material, hasta que este falla

En los capítulos siguientes se presentan los conceptos que permiten una mayor comprensión del fenómeno de la corrosión metálica, así como una explicación más amplia del mecanismo de las diferentes formas de corrosión y de los medios de que se dispone actualmente para prevenirla y controlarla. Mediante estos conocimientos se puede afrontar con mayores garantías los problemas que origina, y si muchas veces no se podrá lograr evitarla, sí al menos se tendrán las bases para un efectivo control o prevención de la corrosión.



Capítulo I
Conceptos Básicos

1. CONCEPTOS BÁSICOS

1.1 CORROSIÓN

Antes de abordar nuestro tema de estudio tendremos que tomar en cuenta algunos conceptos básicos que nos hará más fácil el entendimiento de este tan complejo proceso de la corrosión.

Nadie desconoce los perjuicios que puede traer aparejados los procesos de corrosión metálica sobre los materiales expuestos y sobre las estructuras. Numerosos ejemplos a lo largo de nuestra vida profesional han demostrado que el hecho de no tener en cuenta sus efectos puede resultar sumamente perjudicial. Se puede intentar definir de una forma sencilla a la corrosión metálica como la "reacción indeseada y destructiva de naturaleza química o electroquímica entre un metal y su entorno". Hay que recordar, además, que los procesos de corrosión pueden afectar a otros materiales no metálicos.

En términos técnico simplificados, la corrosión ha sido definida como la destrucción de un metal por reacción química o electroquímica por el medio ambiente y representa la diferencia de operación libre de problemas con gastos de operación muy elevados.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Dándole un punto de vista químico tendremos que la corrosión se define como un proceso químico de oxidación – Reducción, dentro de lo que definiremos que es la reacción química correspondiente a la acción de un cuerpo oxidante sobre un cuerpo reductor, que da lugar a la reducción del oxidante y a la oxidación del reductor.

1.1.1 FORMAS DE LA CORROSIÓN

La corrosión ocurre en muchas y muy variadas formas, pero su clasificación generalmente se basa en uno de los tres siguientes factores:

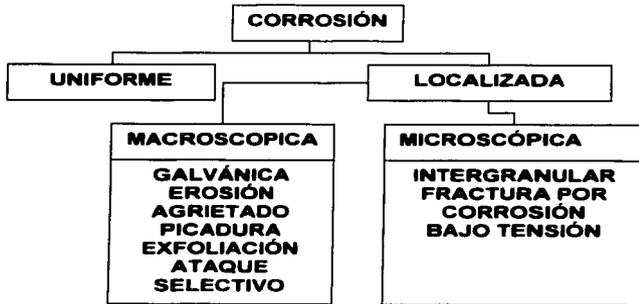
1.- Naturaleza de la sustancia corrosiva. La corrosión puede ser clasificada como húmeda o seca, para la primera se requiere un líquido o humedad mientras que para la segunda, las reacciones se desarrollan con gases a alta temperatura.

2.- Mecanismo de corrosión. Este comprende las reacciones electroquímicas o bien, las reacciones químicas.

3.- Apariencia del metal corroído. La corrosión puede ser uniforme y entonces el metal se corroe a la misma velocidad en toda su superficie, o bien, puede ser localizada, en cuyo caso solamente resultan afectadas áreas pequeñas. La clasificación por apariencia, uniforme o localizada, es muy útil para una discusión preliminar que

en caso de requerirse en forma más completa, necesita del establecimiento de las diferencias entre la corrosión localizada de tipo macroscópico y el ataque microscópico local.

En el ataque microscópico, la cantidad de metal disuelto es mínimo y puede conducir a daños muy considerables antes de que el problema sea visible.



1.1.1.1 CORROSIÓN GALVANICA Y UNIFORME

El ataque uniforme sobre grandes áreas de una superficie metálica (Fig. No. 1b) es la forma más común de la corrosión y puede ser húmeda o seca, electroquímica o química, siendo necesario seleccionar los materiales de construcción y los métodos de protección como pintura,

para controlarla. Por otra parte, la corrosión uniforme es la forma más fácil de medir, por lo que las fallas inesperadas pueden ser evitadas simplemente por inspección regular. La corrosión galvánica se presenta, cuando dos metales diferentes en contacto o conectados por medio de un conductor eléctrico, son expuestos a una solución conductora. En este caso, existe una diferencia en potencial eléctrico entre los metales diferentes y sirve como fuerza directriz para el paso de la corriente eléctrica a través del agente corrosivo, de tal forma que el flujo de corriente corroe uno de los metales del par formado. Mientras más grande es la diferencia de potencial entre los metales, mayor es la probabilidad de que se presente la corrosión galvánica debiéndose notar que este tipo de corrosión sólo causa deterioro en uno de los metales, mientras que el otro metal del par casi no sufre daño. El metal que se corroe recibe el nombre de metal activo, mientras que el que no sufre daño se le denomina metal más noble. La relación de áreas entre los dos metales es muy importante, ya que un área muy grande de metal noble comparada con el metal activo, acelerará la corrosión, y por el contrario, una mayor área del metal activo comparada con el metal noble disminuye el ataque del primero. La corrosión galvánica a menudo puede ser reconocida por el incremento del ataque junto a la unión

de los metales, como se indica en la figura No. 1c y este tipo puede ser controlado por el uso de aislamientos o restringiendo el uso de uniones de metales cuando ellos forman diferencias de potencial muy grande en el medio ambiente en el que se encuentran. La diferencia de potencial puede ser medida, utilizando como referencia la serie galvánica de los metales y aleaciones que se presentan más adelante, en la serie de los potenciales tipo (Standard) de óxido de reducción. Otro método para reducir la corrosión galvánica, es evitar la presencia de grandes áreas de metal noble con respecto a las de metal activo.

1.1.1.2 CORROSIÓN POR EROSIÓN

Cuando el movimiento del medio corrosivo sobre la superficie metálica incrementa la velocidad de ataque debido a desgaste mecánico, este recibe el nombre de corrosión por erosión. La importancia relativa del desgaste mecánico y la corrosión, es a menudo difícil de establecer y varía grandemente de una situación a otra, y el mecanismo de la erosión generalmente se atribuye a la remoción de películas superficiales protectoras, como por ejemplo, películas de óxido formadas por el aire, o bien, productos adherentes de la corrosión. La corrosión por erosión, generalmente tiene la apariencia de picaduras

poco profundas de fondo terso, como se ve en la figura No. 1d, y el ataque puede presentar también una distribución direccional debido al camino seguido por el agente agresivo cuando se mueve sobre la superficie del metal, tal y como se muestra en la figura No. 1d. La corrosión por erosión prospera en condiciones de alta velocidad, turbulencia, choque, etc., y frecuentemente se observa en impulsores de bombas, agitadores y en codos y cambios de dirección de tuberías. Los líquidos con suspensión conteniendo partículas sólidas duras pueden igualmente causar este tipo de problema. La corrosión por erosión puede ser evitada por cambios de diseño o por selección de materiales más resistentes. La corrosión por cavitación y desgaste (fretting) son formas especiales de la corrosión por erosión. La primera es causada por la formación y colapso de burbujas de vapor en la superficie del metal. Las altas presiones producidas por este colapso pueden disolver el metal, remover las partículas protectoras, etc.

La corrosión por desgaste (fretting) ocurre cuando las piezas de metal se deslizan una sobre la otra, causando daño mecánico a una o ambas piezas (Figura No. 1e) y el deslizamiento es generalmente un resultado de la vibración. La corrosión se cree que juega uno de los siguientes papeles: el calor de la fricción oxida el metal y a

continuación el óxido se desgasta, o bien, la remoción mecánica de las partículas protectoras de óxido, o los productos de la corrosión resultantes, dan como resultado la exposición de superficies limpias del metal al medio agresivo, en tal forma que el fenómeno corrosivo se acelera. La corrosión por deslizamiento se atenúa utilizando materiales de construcción más duros, empleando lubricación o bien incrementando la fricción hasta un punto tal en que el deslizamiento es imposible.

1.1.1.3 CORROSIÓN POR AGRIETAMIENTO

Las condiciones ambientales en una grieta, pueden con el tiempo volverse muy diferentes de las existentes en una superficie limpia y abierta, por lo que un medio ambiente muy agresivo puede desarrollar y causar corrosión en las grietas (figura No. 1f). Las grietas o hendiduras generalmente se encuentran en los empaques, traslapes, tornillos, remaches, etc., y también pueden formarse por depósitos de suciedad, productos de la corrosión y raspaduras en las películas de recubrimiento. La corrosión por agrietamiento, generalmente se atribuye a los siguientes factores:

- a).- Cambios de acidez en la grieta o hendidura.
- b).- Escasez de oxígeno en la grieta.
- c).- Desarrollo de iones diferentes en la hendidura.

d).- Agotamiento de Inhibidor en la grieta.

Al igual que todas las formas de corrosión localizada, la corrosión por agrietamiento no ocurre en todas las combinaciones metal-agente corrosivo, y algunos materiales son más susceptibles para producirla que otros, como por ejemplo aquéllos que dependen de las películas protectoras de óxido formadas por el aire para adquirir su resistencia a la corrosión, tal y como sucede con el acero inoxidable y el titanio. Estos materiales pueden ser aleados para mejorar su resistencia y el diseño deberá hacerse de tal manera, que se reduzcan las hendiduras, tratando de mantener las superficies limpias para combatir este tipo de corrosión.

1.1.1.4 CORROSIÓN POR PICADURA

La corrosión por picadura se presenta por la formación de orificios en una superficie relativamente in atacada y las picaduras pueden tener varias formas (figura No. 1g). La forma de una picadura es a menudo responsable de su propio avance, por las mismas razones mencionadas en la corrosión por agrietamiento, es decir, una picadura puede ser considerada como una grieta o hendidura formada por si misma. Para reducir la corrosión por picadura se necesita una superficie limpia y homogénea, por ejemplo, un metal homogéneo y puro con una superficie muy pulida

deberá ser generalmente, mucho más resistente que una superficie que tenga incrustaciones, defectos o rugosidad. La corrosión por picadura es un proceso lento que puede llevarse meses y años antes de ser visible, pero que naturalmente, causará fallas inesperadas. El pequeño tamaño de la picadura y las minúsculas cantidades de metal que se disuelven al formarla, hacen que la detección de ésta sea muy difícil en las etapas iniciales. La limpieza de la superficie y la selección de materiales conocidos, resistentes a la formación de picaduras en un medio ambiente determinado, es generalmente el camino más seguro para evitar este tipo de corrosión.

1.1.1.5 CORROSIÓN POR EXFOLIACIÓN Y DISOLUCIÓN SELECTIVA

La corrosión por exfoliación es una corrosión subsuperficial que comienza sobre una superficie limpia, pero se esparce debajo de ella y difiere de la corrosión por picadura en que el ataque tiene una apariencia laminar. Capas completas de material son corroídas (figura No. 1h) y el ataque es generalmente reconocido por el aspecto escamoso y en ocasiones ampollado de la superficie. Al final del ataque, una muestra tiene la apariencia de un mazo de barajas en el cual algunas de las cartas han sido extraídas. Este mecanismo es bien conocido en las

aleaciones de aluminio y se combate utilizando aleaciones y tratamientos térmicos. La corrosión por disolución selectiva se produce al efectuarse la remoción de uno de los elementos de una aleación siendo el ejemplo más común la eliminación del zinc en aleaciones de cobre-zinc, conocido con el nombre de dezincificación. Este fenómeno corrosivo produce un metal poroso (figura 1i) que tiene propiedades mecánicas muy pobres y obviamente el remedio a este caso es el empleo de aleaciones que no sean susceptibles a este proceso.

1.1.1.6 CORROSIÓN INTERGRANULAR O ÍTERCRISTALINA

Para entender este tipo de ataque es necesario considerar que cuando un metal fundido se cuela en un molde, su solidificación comenzó con la formación de núcleos al azar, cada uno de los cuales crece en un arreglo atómico regular para formar lo que se conoce con el nombre de granos o cristales. El arreglo atómico y los espaciamientos entre las capas de los granos, son los mismos en todos los cristales de un metal dado; sin embargo, debido a la nucleación al azar, los planos de los átomos en las cercanías de los granos no encajan perfectamente bien y el espacio entre ellos recibe el nombre de límite de grano. Si se dibuja una línea de 2.5

cm de longitud sobre la superficie de una aleación, esta deberá cruzar aproximadamente 1 000 límites de grano. Los límites de grano son a veces atacados preferencialmente por un agente corrosivo y el ataque se relaciona con la segregación de elementos específicos o por la formación de un compuesto en el límite. La corrosión generalmente ocurre, porque el agente corrosivo ataca preferencialmente el límite de grano o una zona adyacente a él, que ha perdido un elemento necesario para tener una resistencia a la corrosión adecuada. En un caso severo de corrosión inter cristalina, granos enteros se desprenden debido a la deterioración completa de sus límites (figura No. 1j), en cuyo caso, la superficie aparecerá rugosa al ojo desnudo y se sentirá rasposa debido a la pérdida de los granos. El fenómeno de límite de grano que causa la corrosión Inter cristalina, es sensible al calor por lo que la corrosión de este tipo, es un subproducto de un tratamiento térmico como la soldadura o el relevado de esfuerzos y puede ser corregido por otro tipo de tratamiento térmico o por el uso de una aleación modificada.

1.1.1.7 CORROSIÓN DE FRACTURA POR TENSIÓN

La acción conjunta de un esfuerzo de tensión y un medio ambiente corrosivo, dará como resultado en algunos

casos, la fractura de una aleación metálica. La mayoría de las aleaciones son susceptibles a este ataque, pero afortunadamente el número de combinaciones aleación – corrosivo que causan este problema, son relativamente pocas. Sin embargo, hasta la fecha, este es uno de los problemas metalúrgicos más serios. Los esfuerzos que causan las fracturas provienen de trabajos en frío, soldadura, tratamiento térmicos, o bien, pueden ser aplicados en forma externa durante la operación del equipo. Las fracturas pueden seguir caminos ínter cristalinos o transcristalinos (figura No. 1k) que a menudo presentan una tendencia a la ramificación.

Algunas de las características de la corrosión de fractura por tensión, son las siguientes:

- a) Para que esta corrosión exista, se requiere un esfuerzo de tensión.
- b) Las fracturas se presentan quebradizas en forma macroscópica, mientras que las fallas mecánicas de la misma aleación, en ausencia de un agente corrosivo específico, generalmente presentan ductibilidad.
- c) La corrosión por esfuerzos depende de las condiciones metalúrgicas de la aleación.
- d) Algunos medios ambientes específicos, generalmente causan fractura en una aleación dada. El mismo medio ambiente no causa fracturas en otras aleaciones.

e) La corrosión por esfuerzo puede ocurrir en medios ambientes considerados no agresivos para una aleación dada, por ejemplo la velocidad de corrosión uniforme es baja hasta que se presenta una fractura.

f) Largos periodos de tiempo, a menudo años, pueden pasar antes de que las fracturas sean visibles, pero entonces al presentarse, se propagan rápidamente con el resultado de una falla inesperada.

g) La corrosión por esfuerzo, no está completamente entendida en la mayoría de los casos; sin embargo, en la actualidad se dispone de muchos datos para ayudar al ingeniero a evitar este problema.

Para combatir la corrosión de fracturas por tensión, es necesario realizar el relevado de esfuerzo o seleccionar un material más resistente. El término de fragilización por hidrógeno se confunde frecuentemente con la corrosión de fractura por tensión, debido a que el hidrógeno desempeña una función en algunos casos de ésta y para distinguir la fragilización por hidrógeno de la corrosión de fractura por tensión, es conveniente juzgar los siguientes conceptos:

a) La fractura debido al hidrógeno introducido en el metal sin corrosión de éste, por ejemplo, en la protección catódica, no es definitivamente corrosión de fractura por tensión.

b) La fractura debido al hidrógeno producida por una alta velocidad de corrosión uniforme como en el decapado, tampoco es corrosión de fractura por tensión porque no se necesita tener un esfuerzo mientras el hidrógeno se produce y la fractura se presenta posteriormente cuando la tensión es aplicada después de la reacción corrosiva con liberación de hidrógeno.

c) Cuando el hidrógeno se produce por corrosión local en una fractura o picadura sobre un metal sometido a esfuerzo de tensión y resulta una propagación en la fractura, entonces sí se considera que la corrosión pertenece al tipo de corrosión de fractura por tensión.

La corrosión por fatiga, es una forma especial del tipo de corrosión de fractura por tensión y se presenta en ausencia de medios corrosivos, debido a esfuerzos cíclicos repetidos. Estas fallas son muy comunes en estructuras sometidas a vibración continua.

La corrosión por fatiga, se incrementa naturalmente con la presencia de un medio agresivo, de tal forma que el esfuerzo necesario para producir la corrosión por fatiga, se reduce en algunas ocasiones hasta la mitad del necesario, para producir la falla en aire seco (figura No. 11). Los métodos para evitar la corrosión por fatiga, necesitan prevenir la fractura producida por ésta desde el principio, ya que es muy difícil detener la propagación de

las fracturas, una vez que se inician. De lo indicado anteriormente, se ve la necesidad de reconocer en primer lugar, las diferentes formas en las que se presenta la corrosión para así tomar medidas pertinentes que permitan establecer los métodos correctivos para atenuarla, los cuales son mejor comprendidos si se conoce la teoría de la corrosión.

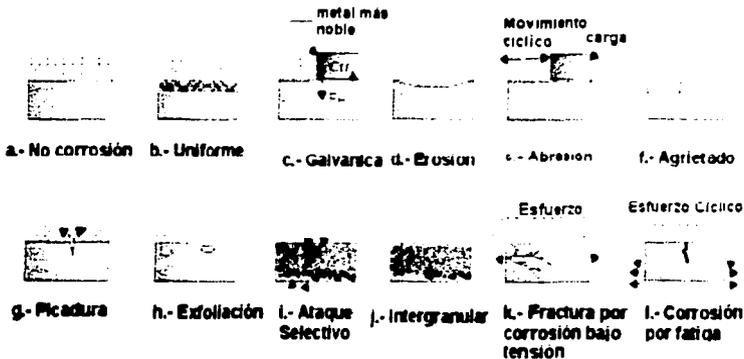


Figura 1 tipos de corrosión

1.2. REACCIÓN QUÍMICA

Proceso en el que una o más sustancias —los reactivos— se transforman en otras sustancias diferentes —los productos de la reacción. Un ejemplo de reacción química

es la formación de óxido de hierro producida al reaccionar el oxígeno del aire con el hierro.

Los productos obtenidos a partir de ciertos tipos de reactivos dependen de las condiciones bajo las que se da la reacción química. No obstante, tras un estudio cuidadoso se comprueba que, aunque los productos pueden variar según cambien las condiciones, determinadas cantidades permanecen constantes en cualquier reacción química. Estas cantidades constantes, las magnitudes conservadas, incluyen el número de cada tipo de átomo presente, la carga eléctrica y la masa total.

Otro concepto que tendremos que definir será el de la electroquímica, parte de la química que trata de la relación entre las corrientes eléctricas y las reacciones químicas, y de la conversión de la energía química en eléctrica y viceversa. En un sentido más amplio, la electroquímica es el estudio de las reacciones químicas que producen efectos eléctricos y de los fenómenos químicos causados por la acción de las corrientes o voltajes.

Partiendo de esta definición de electroquímica tendremos que la corrosión igualmente es un proceso electroquímico por lo que durante la reacción se tendrá un circuito eléctrico en el cual intervendrán voltajes, diferencias de

potencial, resistencias, capacitancias de lo que emanan diferentes conceptos eléctricos.

1.3. DIFERENCIA DE POTENCIAL

Diferencia de potencial, también llamada tensión eléctrica, es el trabajo necesario para desplazar una carga positiva unidad de un punto a otro en el interior de un campo eléctrico; en realidad se habla de diferencia de potencial entre ambos puntos ($V_A - V_B$). La unidad de diferencia de potencial es el voltio (V).

Un generador de corriente eléctrica permite mantener una diferencia de potencial constante y, en consecuencia, una corriente eléctrica permanente entre los extremos de un conductor. Sin embargo, para una determinada diferencia de potencial, los distintos conductores difieren entre sí en el valor de la intensidad de corriente obtenida, aunque el campo eléctrico sea el mismo. Existe una relación de proporcionalidad, dada por la ley de Ohm, entre la diferencia de potencial entre los extremos de un conductor y la intensidad que lo recorre (Circuito eléctrico). La constante de proporcionalidad se denomina resistencia del conductor y su valor depende de su naturaleza, de sus dimensiones geométricas y de las condiciones físicas, especialmente de la temperatura.

La diferencia de potencial entre dos puntos de un circuito se mide con un voltímetro, instrumento que se coloca siempre en derivación entre los puntos del circuito cuya diferencia de potencial se quiere medir.

1.4. INTENSIDAD DE CORRIENTE

Intensidad de corriente, magnitud fundamental del Sistema Internacional de unidades que representa la carga que circula por unidad de tiempo a través de una sección determinada de un conductor. Su símbolo es I , y se mide en amperios (A). Electricidad.

Si la corriente es continua, la intensidad es la misma en cualquier instante y en todos los puntos del circuito (supuesto sin derivaciones). Si la corriente es variable, como en la corriente alterna o en una oscilación eléctrica, la intensidad varía simultáneamente con el tiempo y la posición.

Para medir la intensidad de la corriente se utiliza el amperímetro. Éste se instala siempre en un circuito de manera que por él circule toda la corriente, es decir, en serie. Medidores eléctricos.

1.5. pH

pH, término que indica la concentración de iones hidrógeno en una disolución. Se trata de una medida de la acidez de la disolución. El término (del francés *pouvoir hydrogène*, 'poder del hidrógeno') se define como el logaritmo de la concentración de iones hidrógeno, H^+ , cambiado de signo:

$$pH = -\log [H^+]$$

donde $[H^+]$ es la concentración de iones hidrógeno en moles por litro. Debido a que los iones H^+ se asocian con las moléculas de agua para formar iones hidronio, H_3O^+ , el pH también se expresa a menudo en términos de concentración de iones hidronio.

En agua pura a 25 °C de temperatura, existen cantidades iguales de iones H_3O^+ y de iones hidróxido (OH^-); la concentración de cada uno es 10^{-7} moles/litro. Por lo tanto, el pH del agua pura es $-\log(10^{-7})$, que equivale a 7. Sin embargo, al añadirle un ácido al agua, se forma un exceso de iones H_3O^+ ; en consecuencia, su concentración puede variar entre 10^{-6} y 10^{-1} moles/litro, dependiendo de la fuerza y de la cantidad de ácido. Así, las disoluciones ácidas tienen un pH que varía desde 6 (ácido débil) hasta 1 (ácido fuerte). En cambio, una disolución básica tiene

una concentración baja de iones H_3O^+ y un exceso de iones OH^- , y el pH varía desde 8 (base débil) hasta 14 (base fuerte).

El pH de una disolución puede medirse mediante una valoración, que consiste en la neutralización del ácido (o base) con una cantidad determinada de base (o ácido) de concentración conocida, en presencia de un indicador (un compuesto cuyo color varía con el pH). También se puede determinar midiendo el potencial eléctrico que se origina en ciertos electrodos especiales sumergidos en la disolución.

Sustancias	pH	
Ácido clorhídrico	0,0	Ácido
Jugos gástricos	1,0	
Jugo de limón	2,3	
Vinagre	2,9	
Vino	3,5	
Jugo de tomate	4,1	
Café	5,0	
Lluvia ácida	5,6	
Orina	6,0	
Agua de lluvia	6,5	
Leche	6,6	
Agua destilada	7,0	
Sangre	7,4	
Levadura	8,4	
Disolución de bórax	9,2	
Pasta de dientes	9,9	
Leche de magnesia	10,5	
Agua de cal	11,0	
Amoniaco doméstico	11,9	Básico
Hidróxido de sodio (NaOH)	14,0	

(Figura 3) Escala de pH: soluciones comunes



Capítulo II

¿Por qué existe la corrosión?

21-A

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

2. ¿POR QUÉ EXISTE LA CORROSIÓN?

Uno puede preguntarse ¿por qué existe la corrosión? Podemos empezar diciendo que la corrosión de los metales es en cierto sentido inevitable, una pequeña venganza que se toma la naturaleza por la continua expoliación a que la tiene sometida el hombre. Recordemos que los metales, salvo alguna que otra rara excepción, como los metales nobles (oro, platino, etc., se encuentran en estado nativo en la Tierra), no existen como tales en naturaleza, sino combinados con otros elementos químicos formando los minerales, como los óxidos, sulfuros, carbonatos, etc.

Para la obtención de los metales en estado puro, debemos recurrir a su separación a partir de sus minerales, lo cual supone un gran aporte energético. Pensemos solamente en el enorme consumo de energía eléctrica que supone el funcionamiento de una acería para obtener un material tan indispensable para el desarrollo actual, como el acero. Pues bien, producido el acero, éste prácticamente inicia el periodo de retorno a su estado natural, los óxidos de hierro.

Esta tendencia a su estado original no debe extrañar. Si después de milenios el hierro se encuentra en los yacimientos bajo la forma de óxido, es que este

¿POR QUÉ EXISTE LA CORROSIÓN?

compuesto representa el estado más estable del hierro respecto al medio ambiente. El mineral de hierro más común, la hematita, es un óxido de hierro, Fe_2O_3 . El producto más común de la corrosión del hierro, la herrumbre, tiene la misma composición química. Un metal susceptible a la corrosión, como el acero, resulta que proviene de óxidos metálicos, a los cuales se los somete a un tratamiento determinado para obtener precisamente hierro. La tendencia del hierro a volver a su estado natural de óxido metálico es tanto más fuerte, cuanto que la energía necesaria para extraer el metal del mineral es mayor. El aluminio es otro ejemplo de metal que obtenido en estado puro se oxida rápidamente, formándose sobre su superficie una capa de alúmina (Al_2O_3 , óxido de aluminio). La razón de ello estriba en el gran aporte energético que hay que realizar para obtener una determinada cantidad del metal a partir del mineral, bauxita (Al_2O_3) en este caso.

Entonces, la fuerza conductora que causa que un metal se oxide es consecuencia de su existencia natural en forma combinada (oxidada). Para alcanzar este estado metálico, a partir de su existencia en la naturaleza en forma de diferentes compuestos químicos (minerales), es necesario que el metal absorba y almacene una determinada cantidad de energía. Esta energía le permitirá el posterior

¿POR QUÉ EXISTE LA CORROSIÓN?

regreso a su estado original a través de un proceso de oxidación (corrosión). La cantidad de energía requerida y almacenada varía de un metal a otro. Es relativamente alta para metales como el magnesio, el aluminio y el hierro y relativamente baja para el cobre y la plata.

En la tabla se presenta una lista de algunos metales, situados en orden a la cantidad de energía requerida, de mayor a menor, para convertirlos desde su estado mineral al estado metálico.

Posiciones relativas de algunos metales en cuanto a la energía requerida para convertir sus minerales en metales.

Mayor requerimiento de energía:

Potasio

Magnesio

Berilio

Aluminio

Cinc

Cromo

Hierro

Níquel

Estaño

Cobre

Plata

Platino

Menor requerimiento de energía:

Oro

De las diversas operaciones que deben realizarse para extraer el metal del mineral, la primordial se puede resumir en una sola palabra: *reducción*. Inversamente, las transformaciones sufridas por el metal que retorna a su estado original, también pueden resumirse en: oxidación.

Según esto, la corrosión puede describirse en primer término como una reacción de oxidación, semejante por tanto a cualquier oxidación química. Por esto mismo, debe y puede ser regida por las leyes establecidas por la física y la química. Un metal sólo podrá corroerse, o sea, pasar a un estado más oxidado, cuando sea inestable con respecto a los productos formados por su corrosión. Esta inestabilidad puede preverse en términos energéticos.

La termodinámica permite realizar los balances de energía que, para el caso de los metales puros colocados en una situación bien determinada, permitirán predecir su comportamiento; en este caso, si aparecerá o no en ellos tendencia a la corrosión.

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

a) la energía libre es positiva. El metal es activo y puede haber corrosión. Es el caso más frecuente entre los metales de uso común (hierro, aluminio, cinc);

b) la energía libre es positiva, pero el metal en vez de presentar corrosión, permanece inatacado aparentemente. Se dice que el metal está pasivo ó pasivado;

c) la energía libre es cero o negativa. El metal es indiferente a los agentes agresivos habituales, no siendo posible ninguna reacción de corrosión. Es el caso de los metales nobles.

Podemos resumir todo lo anterior diciendo que es posible prever el comportamiento de un determinado metal en un medio ambiente dado, ayudándonos de las predicciones que nos aporta la termodinámica. Así si el sistema formado por el metal y el medio ambiente posee una energía libre positiva, es posible que tenga lugar la corrosión. Si bien los entornos o ambientes para un metal pueden ser muy específicos (pensemos por ejemplo en los metales con los que se construye un reactor nuclear), uno de los más generales, es el más común a la vida humana: *la atmósfera*.

Como se verá más adelante, la presencia simultánea de agua (electrolito) y oxígeno (oxidante) hacen prácticamente inevitable la corrosión en estas condiciones para la mayoría de los metales más utilizados (hierro,

aluminio, cinc, etc.). La reacción de oxidación en el sistema formado presenta una energía libre positiva. Volvemos a lo que decíamos al principio: *la corrosión parece inevitable.*

2.1 LA CORROSIÓN ELECTROQUÍMICA

En presencia de un medio acuoso, la corrosión es de naturaleza electroquímica. Tal corrosión es un proceso espontáneo que denota la existencia de una zona anódica (que sufre la corrosión), una zona catódica y un electrolito, siendo imprescindible la presencia de estos tres elementos para que este tipo de corrosión pueda existir (se requiere asimismo de contacto eléctrico entre la zona anódica y la catódica).

El término *ánodo* se emplea para describir aquella porción de una superficie metálica en la que tiene lugar la corrosión (disolución) y en la cual se liberan electrones como consecuencia del paso del metal en forma de iones, al electrolito. La reacción que sucede en el ánodo, por ejemplo para el caso del cinc, es:

$\text{Zn (sólido)} - \text{Zn}^{2+} + (\text{electrolito}) + 2 \text{ electrones,}$

o sea, una reacción de oxidación.

Como los electrones, en un conductor metálico, se mueven en sentido opuesto al convencional, en el ánodo la corriente eléctrica sale del metal para entrar a la

¿POR QUÉ EXISTE LA CORROSIÓN?

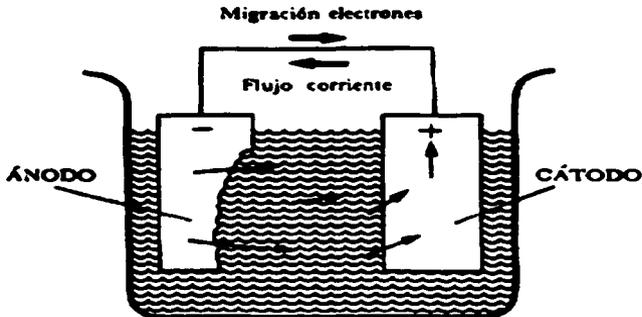
solución (figura 2). El término *cátodo* se aplica a la porción de una superficie metálica en la cual los electrones producidos en el ánodo se combinan con determinados iones presentes en el electrolito.

En un conductor metálico, sólo son libres las cargas negativas o electrones libres. De aquí que toda la corriente en un conductor metálico se produce por el movimiento de cargas negativas y, por tanto, los electrones se mueven en sentido opuesto al convencional. Las reacciones catódicas más comunes en presencia de agua son:



o sea, reacciones de reducción.

En el cátodo, la corriente eléctrica sale del electrolito para entrar al metal (figura 2), cerrándose el circuito eléctrico a través de un conductor metálico externo.



(figura 4) Dirección del flujo de corriente entre un ánodo y un cátodo en una celda de corrosión.

Los componentes esenciales se presentan en la figura 4. Las flechas representan corrientes eléctricas (no electrones) fluyendo a la solución desde el ánodo (—) al cátodo (+) y regresando desde el cátodo al ánodo a través de un hilo metálico conductor (cobre por ejemplo).

La corrosión más frecuente es toda de naturaleza electroquímica y resulta de la formación de multitud de zonas anódicas y catódicas sobre la superficie metálica, siendo el electrolito, caso de no estar el metal sumergido o enterrado, el agua de condensación de la atmósfera, para

lo cual se necesita que la humedad relativa del aire sea del orden del 70% o superior.

El proceso de disolución de un metal en un ácido (por ejemplo, cinc en ácido clorhídrico) es igualmente un proceso electroquímico. La infinidad de burbujas que aparecen sobre la superficie metálica corresponden a la formación de hidrógeno, H_2 , gaseoso, poniendo de manifiesto la existencia de infinitos cátodos, mientras en los ánodos se va disolviendo el metal.

Al cambiar continuamente de posición estas zonas anódicas y catódicas, llega un momento en que el metal se disuelve continuamente. Este tipo de corrosión se caracteriza porque casi siempre es más pronunciada en una zona que en otras, y su forma de manifestarse más característica es la aparición de picaduras.

2.2 LAS MANIFESTACIONES DE LA CORROSIÓN

Como vimos en el capítulo anterior, la corrosión, especialmente la de naturaleza electroquímica, se puede manifestar de muy diversas maneras.

Por lo que hace referencia al metal más comúnmente empleado, el hierro, la presencia de la herrumbre constituye la manifestación de que se está desarrollando un proceso de corrosión. Pero entonces, la pregunta que

nos podríamos hacer es ésta: ¿Qué hay más allá de la herrumbre?

El producto primario de la oxidación del hierro es el hidróxido ferroso blanco, $\text{Fe}(\text{OH})_2$ que a su vez se oxida a hidróxido férrico de color rojizo, $\text{Fe}(\text{OH})_3$.

Ayudémonos de una experiencia muy sencilla para comprender lo anterior. Veamos el ataque producido por una gota de agua salada. Esta experiencia es debida a Evans, uno de los investigadores que más han contribuido al conocimiento de la corrosión. Evans demostró que en el caso de una gota de agua salada, las diferencias en la cantidad de oxígeno disuelto en el líquido en contacto con la superficie metálica, lo que se conoce como *aireación diferencial*, crean pilas de corrosión en las que el ataque del metal ocurre en las áreas menos oxigenadas, provocando una corrosión rápida e intensa. Si se deposita una gota de agua salada (agua y cloruro de sodio) sobre la superficie horizontal de una lámina de acero perfectamente limpia y desgrasada, como en la figura 7, se puede observar, por ejemplo después de unos 30 minutos, un precipitado en el medio de la gota

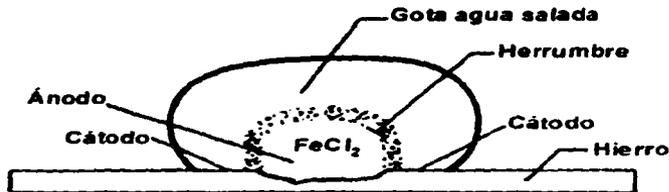


Figura 5. Ataque producido por una gota de agua salada.

La parte periférica o más exterior de la gota, más aireada (con un más fácil acceso para el oxígeno) que el centro, juega el papel de lo que hemos llamado cátodo, con relación al centro, que a su vez se convierte en ánodo. Entre estas dos zonas se forma una membrana de hidróxido de hierro (herrumbre). Con ayuda de un tubo capilar, se puede atravesar la membrana y comprobar la formación en el centro de la gota de una sal ferrosa (FeCl_2 , cloruro ferroso).

La presencia de la herrumbre es una manifestación clara de la existencia de corrosión para el caso del hierro y sus aleaciones (aceros). Para la mayoría de los metales, las manifestaciones de la corrosión pueden estudiarse en función de la forma o tipo de corrosión. En soluciones acuosas o en atmósferas húmedas, como ya se ha indicado, el mecanismo de ataque envuelve algunos

¿POR QUÉ EXISTE LA CORROSIÓN?

aspectos electroquímicos. Debe de existir un flujo de electricidad desde unas ciertas áreas a otras en la superficie metálica, a través de una solución (electrolito) capaz de conducir la electricidad, tal como el agua de mar o el agua dura (agua con un alto contenido de sales).

Una solución que conduce la electricidad es un electrolito. Su cualidad para conducir la electricidad es debida a la presencia de iones. Éstos, son átomos cargados positiva o negativamente o bien agrupaciones de átomos con una cierta carga eléctrica, en solución.

El agua pura está ionizada en proporción muy pequeña. Sólo una mínima fracción de las moléculas de agua se disocia en iones hidrógeno, H^+ (protones), y iones hidroxilo, OH^- . El ión hidrógeno se une a una molécula de agua, H_2O , para formar un ión hidronio, H_3O^+ , aunque por facilidad lo representaremos por H^+ .

La disociación del agua, H_2O , puede representarse así:



A efectos prácticos, el agua es un aislador casi perfecto. Entonces, cabría preguntarse ¿por qué una sustancia iónica disuelta en agua produce iones? La respuesta está en las propiedades dieléctricas del agua, o, en otras palabras, en las propiedades polares de las moléculas de agua. Cada molécula de agua es un pequeño dipolo, esto es, sus cargas positiva y negativa no coinciden. Podemos

representar estos dipolos de un modo exagerado por estructuras de forma oval.

Alrededor de un ión positivo habrán agrupadas un cierto número de moléculas de agua con sus extremos negativos próximos al catión. De modo análogo, los extremos positivos de algunas moléculas de agua se agruparán alrededor del ión negativo. De acuerdo con esta explicación, los iones de las sustancias disueltas deben estar libres en cualquier disolvente polar, como lo es el agua, como así ocurre en realidad.

Un electrolito capaz de formar un ambiente corrosivo puede ser, en principio, cualquier solución, lluvia o incluso la humedad condensada del aire. Puede abarcar desde el agua dura o salada hasta los ácidos y álcalis fuertes.

Los ánodos y cátodos involucrados en un proceso de corrosión se conocen como *electrodos*. Los electrodos pueden consistir en dos diferentes tipos de metal. En el *electrodo negativo* (ánodo) es donde tiene lugar la corrosión.

Podemos resumir lo anterior diciendo que para que exista corrosión deben cumplirse unas ciertas condiciones mínimas. Éstas son:

1. Debe haber un ánodo y un cátodo.
2. Debe existir un potencial eléctrico entre los dos electrodos (ánodo y cátodo).

¿POR QUÉ EXISTE LA CORROSIÓN?

3. Debe haber un conductor metálico que conecte eléctricamente el ánodo y el cátodo.

4. Tanto el ánodo como el cátodo deben estar sumergidos en un electrolito conductor de la electricidad, el cual está ionizado.

Una vez cumplidas estas condiciones, puede circular una corriente eléctrica dando lugar a un consumo de metal (corrosión) en el ánodo.

La diferencia de potencial creada entre el ánodo y el cátodo provoca una migración de electrones desde el ánodo al cátodo a lo largo del conductor metálico externo, un alambre de cobre por ejemplo, como se indica en la figura 8.

¿POR QUÉ EXISTE LA CORROSIÓN?

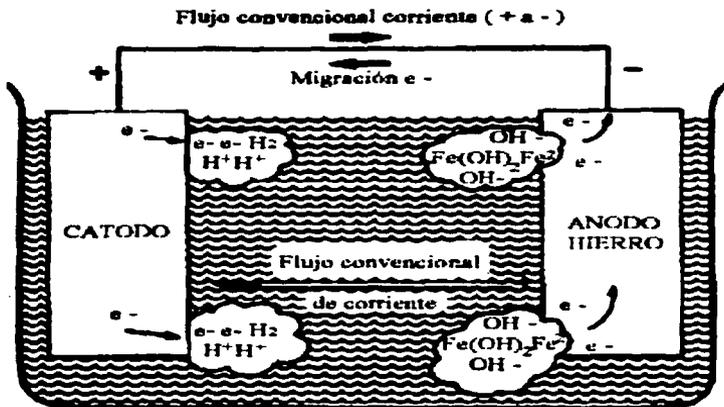


Figura 8. Sentido del flujo de electrones y del flujo convencional de la corriente eléctrica en una celda de corrosión.

En el ánodo, al perder electrones, quedan iones hierro cargados positivamente, Fe^{2+} , los cuales pueden combinarse con iones cargados negativamente, OH^- , que se encuentran en las inmediaciones del ánodo, pudiéndose formar ocasionalmente hidróxido ferroso, $Fe(OH)_2$, el cual puede reaccionar con posterioridad para

formar hidróxido férrico, $\text{Fe}(\text{OH})_3$, la familiar y conocida herrumbre.

En el cátodo y procedentes del ánodo van llegando, a través del conductor metálico externo, electrones. Estos electrones cargados negativamente, al llegar a la interfase cátodo-solución, se combinan con los iones hidrógeno cargados positivamente, H^+ , para formar hidrógeno gas, H_2 . Cuando los iones hidrógeno se convierten en hidrógeno gaseoso, al combinarse con los electrones procedentes del ánodo, se crea un exceso de iones OH^- en las inmediaciones del cátodo. Este exceso de iones OH^- hace que aumente la alcalinidad y, por tanto, el pH del electrolito adyacente al cátodo.

Desde un punto de vista conceptual, hay algunos puntos de importancia que conviene aclarar por lo que respecta al flujo de la corriente eléctrica. El concepto convencional de corriente supone un flujo desde un potencial positivo (+) a un potencial negativo (—). Esto puede llevar a una cierta confusión, ya que la representación convencional del flujo de la corriente eléctrica es precisamente en la dirección opuesta al flujo de los electrones, como se indica en la figura 4.

Conviene recordar los siguientes puntos, en los términos del flujo de corrientes convencionales:

¿POR QUÉ EXISTE LA CORROSIÓN?

- 1) La corriente eléctrica, de acuerdo con la convención, circula desde el polo positivo (+) al negativo (-) en un circuito eléctrico. Esto indica que en nuestro caso la corriente circulará del cátodo hacia el ánodo, a través del conductor metálico.
- 2) En el electrolito, el transporte de la corriente eléctrica tendrá lugar entonces del ánodo al cátodo.
- 3) Habrá un consumo y por tanto la consiguiente pérdida de metal, en aquellos lugares del *ánodo en que la corriente abandone el electrodo para pasar al electrolito.*

2.3 PRODUCCIÓN DE UNA CORRIENTE ELÉCTRICA EN UN PROCESO DE CORROSIÓN

Podemos plantear un experimento sencillo para visualizar la producción de una corriente eléctrica en un proceso de corrosión. La producción de una corriente eléctrica por aireación diferencial fue llevada a cabo en el año de 1923 por el profesor Ulick R. Evans y por este motivo se lo conoce como experimento de Evans. En la figura 7. se presentan los detalles del mismo.

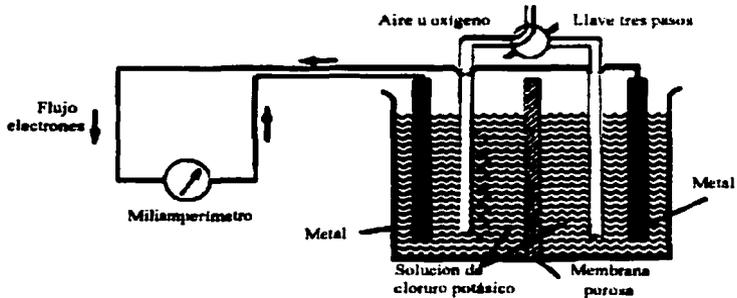


Figura 9. Producción de una corriente eléctrica por aireación diferencial. Experimento de Evans.

Dos muestras de hierro se conectan a través de un amperímetro, con el cero en el centro de la escala, y se colocan en una solución de una sal, separadas por una membrana porosa. Cuando se hace pasar aire u oxígeno hacia el compartimiento de la izquierda, se puede observar el paso de una corriente eléctrica a través del amperímetro y la corrosión del hierro situado en el compartimiento de la derecha, en el cual precisamente no hay oxígeno.

Parece evidente entonces que la presencia del oxígeno en el compartimiento izquierdo está promoviendo la corrosión del hierro precisamente en el compartimiento donde no hay oxígeno. Si se mueve la llave de tres pasos de

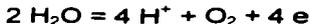
manera que el oxígeno (aire) pase ahora al compartimiento de la derecha en vez del de la izquierda, la dirección de la corriente, observable en el amperímetro, cambia progresivamente, al mismo tiempo que se puede observar que la corrosión del hierro tiene lugar en el compartimiento en que no hay oxígeno, el de la izquierda. Tales hechos pueden explicarse fácilmente, si se tiene en cuenta que la mayoría de las reacciones involucradas no son de naturaleza química sino electroquímica. Las reacciones químicas son reacciones en las cuales toman parte únicamente especies químicas. Por ejemplo, la disociación química del agua (H_2O) en sus iones, H^+ y OH^-



Las reacciones electroquímicas, en cambio, son reacciones en las cuales no sólo toman parte especies químicas, sino también cargas eléctricas, por ejemplo, electrones negativos. Dos ejemplos de reacciones electroquímicas lo constituyen la reacción de los iones hidrógeno a hidrógeno gas:



y la oxidación del agua a oxígeno gas:



La combinación de estas dos reacciones electroquímicas conduce a la reacción química global de descomposición del agua.



Para estudiar las reacciones electroquímicas es conveniente utilizar el concepto de potencial de electrodo, el cual veremos con detalle en el capítulo siguiente. Podemos adelantar que si un metal está en contacto con un electrolito, su potencial electródico será precisamente el potencial eléctrico de este electrodo medido con respecto al potencial eléctrico de un electrodo de referencia.

2.4 IMPORTANCIA DE LA CORROSIÓN EN LA PRODUCCIÓN Y EN EL DESARROLLO ECONÓMICO Y SOCIAL

Un estudio reciente efectuado por el National Bureau of Standards de los Estados Unidos (*Efectos económicos de la corrosión metálica en los Estados Unidos*, Departamento de Comercio, 1979) señala que tomando como base el año 1975, los costos totales de la corrosión metálica pueden estimarse del orden de los 70 billones de dólares, lo cual supone un 4.2% del Producto Nacional Bruto (PNB). El estudio señala que aproximadamente un 15%, o sea 10.5 billones de dólares (0.6% del PNB)

pudiera haberse evitado. En un país de un nivel de desarrollo tecnológico más parecido a México, como Egipto, se ha realizado un estudio similar. Durante una investigación en la que se invirtió un periodo de 3 años, se evaluaron los efectos económicos provocados por la corrosión de los materiales metálicos, los cuales se estimaron en aproximadamente 475 millones de dólares, un 4.9% del PNB de Egipto.

Los estudios de que disponemos hasta la fecha han sido realizados entre 1949 y 1979 y provienen básicamente de 9 países. Los resultados globales están reproducidos en la siguiente tabla, con la indicación del costo total de la corrosión expresado en dólares americanos del valor del año de estudio. Asimismo y en aquellos casos en que ha sido posible, se expresa el porcentaje del Producto Nacional Bruto para el año en que se realizó el estudio.

¿POR QUÉ EXISTE LA CORROSIÓN?

Costo de la corrosión por año.

<i>Año</i>	<i>País</i>	<i>En millones de dólares EUA</i>	<i>En % del PNB</i>
1949	EUA	5 500	
1960-61	India	320	
1964	Suecia	58 a 77	
1965	Finlandia	47 a 62	0.58 a 0.77
1968-69	RFA	6 000	3.0
1969	URSS	6 700	2.0
1969	Gran Bretaña	3 200	3.5
1973	Australia	550	1.5 a 3.0
1974	URSS	18 850	4.1
1975	EUA	70 000	4.2
1976 — 77	Japón	9 200	1.8

Para varios de los países de que se dispone de datos, el costo de la corrosión representa aproximadamente entre un 2 y un 4% del PNB. No existen muchos datos sobre cómo se reparten estos costos. El estudio realizado en la Gran Bretaña, conocido como informe Hoar, precisa que para este país los costos debidos a la corrosión soportados por algunos sectores industriales, se pueden desglosar aproximadamente así: transportes (26%), naval (21%), la industria de la construcción (18%), el petróleo y la química (13%), etc. Muchos de los estudios efectuados han señalado que entre un 20 y un 25% del costo total de la corrosión pudiera haberse evitado, mediante una mejor aplicación de las diferentes técnicas anti-corrosión existentes, y con una mayor toma de conciencia de los riesgos que conlleva la corrosión. Mas allá de la frialdad de los números y de los porcentajes del Producto Nacional Bruto, los problemas derivados de la corrosión se dejan sentir en tres vertientes:

- 1) económica (pérdidas directas e indirectas);
- 2) conservación de recursos (agotamiento de las reservas naturales);
- 3) seguridad humana (fallos fatales en medios de transporte, corrosión de bidones que contienen residuos radioactivos, escapes en tuberías de refrigeración de plantas nucleares, etc.)

La pérdida de vidas humanas es, desgraciadamente, una posibilidad que se puede presentar como una consecuencia directa o indirecta de la corrosión. ¿De qué datos se dispone en México para realizar un estudio semejante al efectuado en otros países sobre los costos de la corrosión? No disponen a la fecha los autores del presente libro de un estudio, siquiera aproximado, de lo que pueden suponer las pérdidas debidas a la corrosión. Una encuesta realizada sobre los problemas que plantea la corrosión a la Industria Química Mexicana (*Ciencia y Desarrollo* núm. 64 p. 103, septiembre-octubre 1985) ha señalado la incidencia del fenómeno en más de un 90% de las empresas que contestaron la encuesta. Ello habla por sí mismo de la gravedad del problema, y seguramente a nivel nacional, englobando a todos los sectores productivos, representa una cantidad más que respetable de dinero. No obstante, no son tanto los indicadores económicos lo preocupante, sino la incidencia que la corrosión tiene en la seguridad humana. El costo social de la corrosión puede llegar a ser tan elevado que debería prestársele una mayor atención por el lado de las autoridades, empezando por la propia toma de conciencia personal. Lo "normal" desgraciadamente entre los utilizadores de metales es su mayor o menor grado de

ignorancia acerca del cómo y cuándo puede ocurrir la corrosión y el modo de prevenirla o evitarla.

A la corrosión, en los apretados programas de las carreras técnicas, si acaso, se le reserva el papel de una materia optativa, muchas veces para cubrir unos créditos sobrantes al finalizar los estudios de ingeniería. La preparación de los profesionales que tienen que ver con la utilización de materiales metálicos, redundaría en una acertada utilización de los recursos anticorrosivos de que se dispone a la fecha y con ello se conseguiría un considerable ahorro en la monstruosa cifra que anualmente representan las pérdidas originadas por la corrosión.

En estos días de recortes presupuestales, de ahorro de energía y de conservación de los recursos naturales, parece increíble que no se haga aún nada al respecto.



Capítulo III

La física y la química de la corrosión

46-A

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

3. LA FÍSICA Y LA QUÍMICA DE LA CORROSIÓN.

3.1 LA CORROSIÓN METÁLICA COMO CIENCIA APLICADA

Ya en el capítulo II habíamos mencionado que algunos metales son más *activos* que otros debido a la energía acumulada que poseen. En el presente capítulo haremos hincapié en la naturaleza de dichas energías, su cuantificación y los efectos que acarrearán durante un proceso de corrosión.

La experiencia nos ha enseñado que todos los metales que conocemos poseen diferentes tendencias a corroerse. Es decir, unos serán más resistentes que otros a reaccionar frente a un mismo medio. Ejemplo de esto son el oro y el hierro en agua dulce. El primer metal posee una alta inmunidad frente al agua, conservando inalteradas todas sus propiedades físicas y químicas. En cambio el hierro se degrada y poco a poco se transforma en otro compuesto. El cuestionarnos el porqué de tal diferencia entre uno y otro metal, es regresar a los orígenes automáticos de los elementos químicos, es decir, a la estructura y composición atómica de los metales en sí. Si recordamos un poco nuestras clases de química elemental, nos daremos cuenta que un elemento químico cualquiera, como cada uno de los metales, está

constituido por átomos idénticos y únicos en el Universo. Cada átomo está formado de un núcleo conteniendo partículas elementales como los protones y los neutrones. Rodeando a este núcleo se encuentran los electrones, unidades elementales de carga eléctrica negativa que forman una nube que envuelve al núcleo atómico. Los electrones en un átomo ocupan niveles energéticos específicos y de diverso orden. Es decir, de acuerdo a la posición de un electrón en el átomo, aquel poseerá mayor o menor energía. Dependiendo de la complejidad del átomo, esto es, del número de electrones, las capas y orbitales se irán llenando de éstos en diversos niveles y por lo tanto sus energías serán diferentes de átomo a átomo. Esta estructura está reflejada en el arreglo encontrado en la tabla periódica de los elementos.

Las energías de un átomo surgen pues de energías de correlación debidas principalmente a interacciones entre electrones afectando su campo electrostático. Esto es muy importante en la química de los elementos ya que las energías que se involucran están directamente relacionadas con las reactividades químicas o con las diferentes tendencias para cambiar de un estado libre, como en el caso de un metal, a un estado de ión metálico, en donde el átomo ha cedido uno o más electrones.

Para ilustrar esta diferencia, tomemos de la naturaleza el ejemplo de los llamados metales *nobles* tales como el oro y el platino, que se encuentran usualmente como metales libres en la tierra y no como compuestos. Por otro lado, existen los llamados metales *activos* o *base* tales como el sodio, aluminio y magnesio, los cuales jamás se podrán encontrar como metales libres en nuestra atmósfera terrestre, sino como compuestos. Existen ocasiones en que ciertos metales con actividades intermedias a los anteriormente citados, pueden encontrarse en la tierra como elementos libres. Ejemplo de tales metales son el cobre, la plata y el hierro.

Los metales más "*nobles*", tales como el oro y el platino, son los menos "*activos*" y por tanto presentan la mayor resistencia a la corrosión. A estos metales se les refiere como metales relativamente *catódicos*. En cambio los metales menos "*nobles*" como el caso del aluminio y el magnesio, son más "*activos*" y poseen una resistencia menor a la corrosión y se les conoce como metales que son relativamente *anódicos*.

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

entidad cargada constituye un ión positivo o catión. Así pues:



siendo M un metal de valencia n, M^{+n} su forma iónica y e el número de electrones cedidos (figura 9).

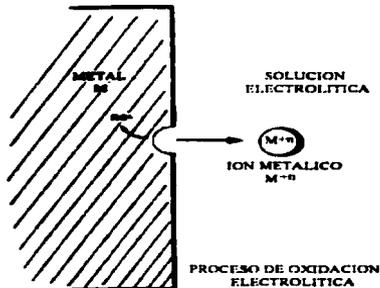


Figura 9

Ahora bien, si nosotros deseamos conocer la posibilidad de que una reacción de corrosión ocurra espontáneamente bajo ciertas condiciones reales dadas, tendremos forzosamente que estudiar primeramente cuales serían los cambios energéticos asociados con la reacción. Esto es, ver la magnitud de la energía que el metal poseía inicialmente antes de corroerse y luego ver la energía que poseen finalmente los productos de esa

corrosión. Esto es precisamente a lo que se dedica la termodinámica de la corrosión. La termodinámica nos puede indicar una posibilidad de reacción, pero jamás nos dirá nada acerca de la velocidad con que se llevará a cabo, si es que la reacción es posible. Esto se decide por otros factores ajenos a la termodinámica, factores propios de lo que conocemos como cinética.

Con el fin de que la distinción entre la aplicación de la termodinámica y la cinética en un proceso de corrosión le quede al lector lo suficientemente claro, vamos a usar una analogía muy útil. Supongamos que una persona ha subido a lo alto de un tobogán y está a punto de deslizarse. Por su posición, esta persona posee una energía dada (energía potencial) para hacer un trabajo. Al deslizarse hacia abajo, su energía cambia, disipándose gradualmente; al llegar al suelo nuestra persona ha adquirido otra energía debido a su posición, la cual es un poco menor que la inicial, cuando se encontraba arriba. La diferencia entre ambas energías fue lo que propició la caída. Se dice pues que hubo un cambio de energía durante el proceso de bajada. Así también cuando hablamos de una reacción de corrosión, estamos hablando de la energía que el metal y otros reactivos tienen al inicio de la reacción y la energía que poseen los productos finales de tal reacción. Habrá también un

cambio en energía del estado inicial y del estado final. La magnitud y signo de tal diferencia nos indicarán la mayor o menor tendencia a que el proceso ocurra. Para cualquier proceso, el cambio de energía se calcula de acuerdo a:

Diferencia de energía = Energía final - Energía inicial

y para un proceso químico:

**Cambio de
energía**

Energía libre de reacción	=	Energía libre de los productos	-	Energía libre de los reactivos
--	----------	---	----------	---

Cuanto mayor sea dicho cambio de energía, mayor será la tendencia a que el suceso ocurra. Si el signo del balance es negativo implica que se está pasando de un estado de mayor energía a otro de menor. A este tipo de proceso se le llama espontáneo y ocurre en la naturaleza por sí solo, disipando energía. Ejemplo, la caída de una piedra desde un puente, la degradación de hierro en un medio ácido, etc. Esto es lo que estudia la termodinámica, cambios de energía, tendencias a que el proceso ocurra o no, sin decirnos nada acerca de la rapidez con que el proceso o la reacción se llevan a cabo.

La cinética nos da por otro lado los factores que afectan la velocidad del proceso. En el ejemplo del tobogán podemos decir que aun sabiendo que existía una probabilidad energética muy alta para que una persona dada resbalara desde la parte más alta hasta el piso, habían factores que debían tomarse en cuenta para darnos una idea de cuan lento podría resultar el suceso. Por ejemplo, debimos considerar si el ángulo de deslizamiento del tobogán era adecuado o si estaba muy empinado o muy tendido, haciendo más fácil o más difícil el movimiento; también había que tomar en cuenta la superficie del tobogán, es decir, su rugosidad, la fricción causada entre el cuerpo que resbala y el canal del tobogán, la sinuosidad misma del camino a recorrer hacia abajo, etc. Hay muchos más factores que podríamos considerar que obstaculizaban o facilitaban el proceso mismo, haciéndolo más o menos difícil. Así pasa con la cinética de una reacción electroquímica como lo es el caso de la corrosión, en donde siempre habrá una dificultad dada a vencer para que el proceso ocurra, a pesar de que la termodinámica nos diga que la reacción es espontánea y que ocurrirá desde un punto de vista energético.

3.2 CELDAS GALVÁNICAS

Cuando dos metales diferentes, que tienen, por lo tanto reactividades diferentes, son sumergidos en una misma solución conductora, a la cual llamamos *electrolito*, y son conectados eléctricamente entre sí, tendremos un flujo de electrones del metal más *activo* o anódico hacia el metal más *noble* o catódico, dejando al material anódico con una deficiencia de electrones (figura 10). Esto trae como consecuencia que el metal más *activo* o ánodo se disuelva, es decir, se corra.

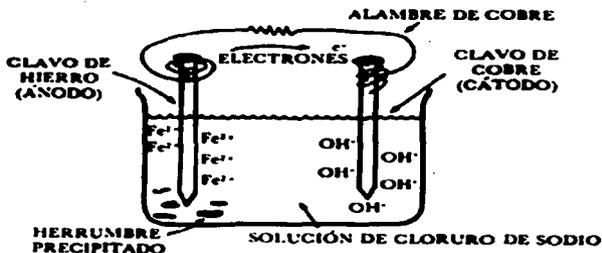


Figura 10.

A este sistema se le denomina una pila de corrosión, la cual está caracterizada por tener los componentes básicos para que un proceso de corrosión ocurra, que son: dos fases eléctricamente conductoras (el hierro y el cobre), un

medio acuoso en donde existan iones conductores de la corriente eléctrica (la solución de cloruro de sodio) y, para cerrar el circuito, un conductor eléctrico que una a las dos fases conductoras (el alambre de cobre). Es bien sabido que si uno de estos componentes falla, la corrosión no tendrá lugar. La corrosión ocurre en lo fundamental como se ha descrito anteriormente: una reacción electroquímica (porque hay flujo de electrones y también transformaciones químicas) que se lleva a cabo simultáneamente en zonas catódicas y anódicas. Dejemos que la mente nos ayude a construir una imagen de lo que realmente sucede a nivel atómico durante un proceso de corrosión. Vayamos a la zona anódica de la reacción, es decir, a la zona en donde el hierro se esta destruyendo gradualmente (figuras 10, 11(a)).

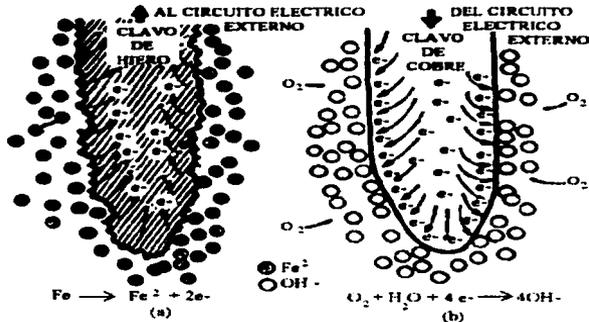


Figura 11.

En ese lugar, el material anódico (el hierro) cede electrones al circuito eléctrico externo (alambre de cobre) debido a la diferencia de potencial creado por el par hierro cobre. Como habíamos explicado anteriormente, cada metal (hierro y cobre) posee una estructura atómica diferente y, como consecuencia de ello, una reactividad eléctrica local a través de la interfase entre el metal y el medio que lo rodea. Al entrar en contacto el hierro y el cobre se crea pues una diferencia de potencial eléctrico entre los dos metales, que hace que se mueva un flujo de electrones entre ellos.

Las partículas metálicas sobre la superficie del clavo de hierro (que en un principio eran neutras) ceden electrones

y se convierten en átomos cargados positivamente (iones Fe^{2+}) los cuales al interactuar con las moléculas de agua pasan a la solución como especies solubles hidratadas. Reacciones químicas posteriores harán que estos iones Fe^{2+} se transformen en el óxido rojizo o herrumbre, tan familiar para nosotros.

Pero ¿qué ocurre con los electrones cedidos por los átomos de hierro que pasan la disolución?, ¿hacia dónde van a parar? Anteriormente ya habíamos planteado esta pregunta y vimos que la respuesta era simple. Debido a la diferencia de potencial creada, los electrones viajan a lo largo del circuito conductor externo hacia el cátodo (el clavo de cobre, figuras 10, 11(b)). Ahí, los electrones en exceso, presentes sobre la superficie catódica, se combinan con otras especies en solución con el fin de balancear la reacción química de corrosión. El oxígeno del aire disuelto en la solución es una de las especies que tienen afinidad por los electrones y que en combinación con el agua se transforma en especies oxhidrilo (OH^-). Así pues, el metal anódico se desintegra, mientras que el material catódico, el clavo de cobre en el ejemplo, permanece casi sin ser afectado.

Debe quedar claro que un proceso de corrosión involucra tanto la reacción anódica como la catódica, y que si una

de las dos reacciones falla, el proceso de corrosión se detiene.

A la actividad electroquímica de esta naturaleza se le conoce como acción galvánica, base de cualquier reacción de corrosión. La acción galvánica constituye también el principio de las llamadas pilas "secas" que todos conocemos. El lector empieza a sospechar que un metal que se corroe es análogo a un sistema capaz de producir energía electroquímica, tal como lo es una pila. En estos sistemas también se establece la formación de un par galvánico, una diferencia de potencial producida por la presencia de dos fases diferentes y un *electrolito* entre ambas fases. Supongamos que establecemos la celda galvánica mostrada en la figura 12.

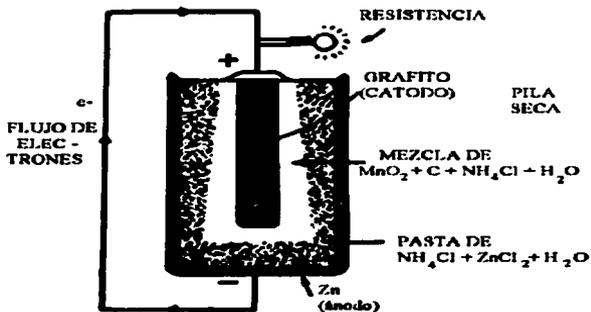


Figura 12.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Siendo el zinc más *activo* que el grafito, aquél se disolverá preferencialmente constituyéndose en el ánodo de la pila. Los electrones fluirán externamente a través de una resistencia. Para mantener esta corriente eléctrica, el zinc continuará disolviéndose y la barra de grafito sosteniendo reacciones catódicas con la pasta electrolítica. De modo que el par zinc-grafito es una celda productora de energía y se comporta muy similarmente a la celda galvánica de hierro-cobre mostrada en la figura 10, en donde suceden procesos anódicos y catódicos similares.

Por lo dicho anteriormente, el lector podría pensar correctamente que entonces cualquier par galvánico es capaz de crear energía en forma de una diferencia de potencial capaz de mover electrones y, aún más, que la corrosión es un proceso que produce energía. Correcto. El lector está en lo cierto. Un par galvánico, como el que está presente en cualquier proceso de corrosión, es capaz de generar una cierta energía. Sin embargo, y esto hay que admitirlo tal cual es, la energía generada por la corrosión no puede ser recuperada o usada. Se desperdicia sin que podamos hacer algo. Esto debido a que los procesos de corrosión ocurren a niveles microscópicos, en donde los pares galvánicos son sistemas tan locales que inclusive el conductor eléctrico externo, necesario en la constitución de una pila de corrosión, es la misma estructura metálica

que se corroe. Aquí radica la diferencia entre un sistema productor de energía, la cual podemos extraer y usar (en una linterna, en el encendido del motor de un coche, etc), y un proceso de corrosión, análoga en sus reacciones, pero donde la energía no puede ser usada y es, en cambio, desperdiciada

Hagamos referencia a un ejemplo de corrosión muy común para todos nosotros: el deterioro del acero en la atmósfera. Esto lo vemos muy seguido en las varillas de acero usadas en la industria de la construcción, en tuberías, en carrocerías de coches que no están protegidas por pintura, etc. En primer lugar, tendremos que decir que el acero es una aleación de hierro y carbono (contenido máximo de 2% en peso) que presenta diferentes fases, producto de la historia metalúrgica del acero, tal como el método usado en su fabricación, la concentración de carbono, la presencia de aleantes, la refinación del acero y su tratamiento térmico, el cual es necesario para imprimirle ciertas propiedades mecánicas. A nivel microscópico, una sección de la pieza de acero puede presentar la microestructura típica que se representa esquemáticamente en la figura 13. Se observan principalmente dos fases. Una fase rica en hierro que los metalurgistas llaman ferrita y otra fase conteniendo carburos de hierro en una matriz de ferrita. A

esta última fase se le denomina perлита. Puesto que son dos fases diferentes y ambas son conductoras, es fácil establecer un par galvánico con la presencia de un *electrolito*.

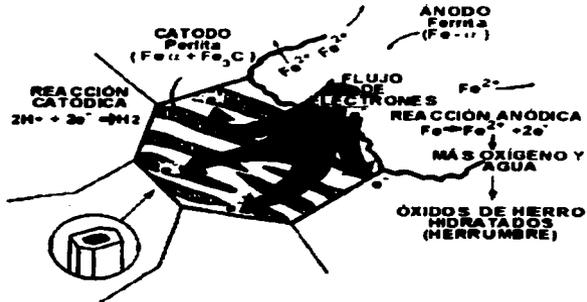


Figura 13.

El *electrolito* lo constituirá la humedad que existe en la atmósfera, la cual forma películas muy finas y casi imperceptibles sobre la superficie metálica. Esta película de agua acumulará y concentrará ciertos elementos e impurezas que están presentes en el aire, tales como el oxígeno, bióxido de carbono, anhídrido sulfuroso, cloruros, etc., dando como resultado una solución muy conductora y específicamente agresiva. En climas secos, con menos del 50% de humedad relativa, la oxidación del hierro es

casi despreciable. Así pues, la pila de corrosión queda constituida, la conexión eléctrica es la misma pieza metálica y el *electrolito* formado sobre la estructura baña a ambas fases. La ferrita es siempre más anódica (activa) que la fase perlítica (*noble*). La corrosión se produce a nivel de microceldas; millones de ellas están distribuidas a lo largo y a lo ancho de la pieza de acero. El mecanismo heterogéneo de la corrosión tiende a fijar las reacciones anódicas y catódicas en sitios definidos de la superficie metálica. El lector seguramente ha concluido que basta la presencia de heterogeneidades, aún dentro de una sola fase metálica, para que la corrosión se presente, existiendo, claro está, la presencia de un *electrolito*. Estas heterogeneidades pueden ser de un tipo o de otro, por ejemplo, diferentes fases metalúrgicas de una aleación, tales como la perlita y la ferrita, producto de muchas variables metalúrgicas como se mencionó anteriormente, la presencia de impurezas, una distribución no uniforme de esfuerzos en el metal, arreglos diferentes en la red cristalina, etc.

De cualquier manera, la lámina de acero se degradará con el tiempo. Fue preciso un gran flujo de electrones durante el proceso de corrosión, pero desgraciadamente en sucesos como estos, no se puede aprovechar nada de esa energía disipada.

3.3 CONVERSIÓN DE LA ENERGÍA DE UNA REACCIÓN QUÍMICA EN ENERGÍA ELÉCTRICA

Hemos estado hablando de energías eléctricas disipadas que provienen de una transformación de las energías originadas en una creación química. Cuando una reacción química sucede espontáneamente, libera energía. Este tipo de energía puede ser empleada parcialmente para efectuar algún tipo de trabajo, y es a lo que los termodinámicos denominan energía libre de una reacción y la representan como DG . Si el cambio de energía libre en una reacción es igual al trabajo reversible total que se puede realizar, esto se puede representar de la siguiente manera:

$$\text{— } DG = W$$

en donde — DG es el cambio de energía libre de una reacción espontánea y W es cualquier tipo de trabajo, por ejemplo eléctrico, de expansión (en motores de combustión interna), gravitacional, etcétera.

Cuando nos referimos a una reacción de corrosión, tal como la representada en la figura 10, teníamos que por el lado anódico el hierro se disolvía a través de cantidades equivalentes, químicamente hablando, a las generadas en la cátodo. En este último los protones tomaban los electrones dejados por el hierro para transformarse en una molécula de gas hidrógeno.

La reacción global era de hecho:



Habiendo ocurrido un cambio en la energía libre asociada con esta reacción. Pero también ha ocurrido algo más, esto es, el transporte de dos cargas eléctricas debido a la diferencia de potencial existente entre las dos fases diferentes que constituyen el sistema de corrosión (ferrita y perlita en el sistema acero). A esta diferencia de potencial se le llama potencial de celda. Vamos a suponer que esta diferencia de potencial es igual a la diferencia de los potenciales termodinámicos en equilibrio de ambas fases.

Volviendo al transporte de las cargas, es obvio que tuvo que existir un trabajo para transportarlas de una fase a otra. A este trabajo se le llama trabajo eléctrico y se le define como la carga total transportada (dos electrones por molécula de hidrógeno formada) multiplicada por la diferencia de potencial existente entre las dos fases, es decir, DE° . Se tiene entonces que:

$$\text{trabajo eléctrico} = nFDE^\circ$$

Aquí, el número de electrones transportados, n , es afectado por F , una constante de transformación electroquímica llamada Faraday y usada para homogeneizar unidades. Como no se obtiene otro tipo de trabajo de una reacción de corrosión, resulta ser que la

cantidad máxima de trabajo útil que se puede obtener de una reacción química se ha transformado en energía eléctrica, al transportar las cargas entre las dos fases, es decir:

$$- DG = nFE^{\circ}$$

el cambio de energía libre de una reacción química es directamente proporcional al potencial de celda generado. Este concepto es muy importante en el tratamiento de pilas "secas" o "húmedas" y en fuentes de energía alterna como lo son las celdas de combustible.

3.3.1 LAS DIFERENTES TENDENCIAS DE LOS METALES A CORROERSE: LA SERIE GALVÁNICA

A través de mediciones de laboratorio, es posible construir un cuadro de metales o aleaciones de acuerdo a su tendencia relativa a corroerse. Estas mediciones están basadas en el principio de la acción galvánica que existe entre dos metales cuando se sumergen en un *electrolito* común. Todo lo que necesitaríamos para hacer tal cuadro sería medir la diferencia de potencial entre pares de distintos metales y aleaciones, teniendo una solución conductora común que bien podría ser agua de mar. Los metales se irían ordenando de acuerdo a su mayor o menor tendencia a corroerse. A tal enumeración se le conoce como Serie Galvánica, en donde el arreglo de los

LA FÍSICA Y LA QUÍMICA DE LA CORROSIÓN

metales dependerá del *electrolito* escogido. La tabla siguiente muestra una Serie Galvánica para agua de mar.

Extremo noble	oro
	acero inoxidable (<i>pasivo</i>)
	níquel (<i>pasivo</i>)
	cobre
	Bronce al aluminio
	níquel (<i>activo</i>)
	latón naval
	estaño
	acero inoxidable (<i>activo</i>)
	hierro forjado
	aluminio
Extremo base	Zinc
	magnesio

Por experiencia, se ha observado que aquellos metales que poseen un potencial más positivo no sufren tanto por la corrosión y se les conoce como metales *nobles*. Ejemplo: el oro, el acero inoxidable *pasivo*, el cobre, etc.

Por otro lado, sabemos que aquellos metales con potenciales más negativos se corroen rápidamente y se les conoce como metales base. Como ejemplo tenemos al zinc, al magnesio y al aluminio.

El lector observará en esta Serie que algunos metales o aleaciones aparecen dos veces, dependiendo de la condición en que se encuentra su superficie, es decir, activa o pasiva. Brevemente, podemos decir que el término *pasivo* se refiere a una superficie metálica que contiene alguna película de óxido protector. El término *activo* se refiere a la superficie metálica desprovista de tal película. Las superficies activas siempre están asociadas con potenciales más *activos* o base que las superficies pasivas.

Sin embargo, es importante establecer que la información contenida en estas series carece de una base científica precisa. Sus posiciones relativas dependen de una concentración específica del *electrolito* y también de la temperatura. Durante aplicaciones de campo, la tendencia de un metal o aleación a corroerse puede alterarse si es que hay variaciones en el medio ambiente. Si el *electrolito* cambia o al menos su concentración lo hace, tendríamos seguramente un nuevo arreglo de los metales en el cuadro ofrecido.

3.3.2 SERIE ELECTROMOTRIZ DE POTENCIALES ESTÁNDAR DE ELECTRODO

Un intento más para poner todo lo anterior en una base más cuantitativa, lo constituye el diseño de una escala en donde los diversos metales se colocaban en soluciones que contenían sus mismas sales. Las condiciones de medida son muy rígidas, especificando precisamente valores idénticos de temperatura, de presión y de concentración de los *electrolitos*. Al conjunto de estas condiciones se les conoce como condiciones estándar. En la práctica cada metal se observa en equilibrio en una solución de sus propios iones a una concentración de un gramo ión por litro de solución, a una temperatura estándar de 25°C y a una presión atmosférica estándar. Así por ejemplo, el hierro sería medido bajo esas condiciones en una solución que contuviera iones hierro y el cobre en una solución con iones cobre, etc.

De hecho, es posible conocer el valor absoluto del potencial de cualquier interfase metal / solución, ya que en el mero intento de efectuar una medición con cualquier instrumento, siempre se tendrá que emplear una segunda terminal para cerrar el circuito de medida, introduciendo así una segunda interfase, cuyo potencial absoluto también se desconoce. Debemos de estar conscientes, pues, de que nunca podremos saber el potencial

"verdadero" o absoluto de un metal sumergido en una solución de sus propias sales, por ejemplo, cobre en contacto con una solución saturada de sulfato de cobre. Ante esta situación, se pensó en seleccionar arbitrariamente alguna interfase como patrón de referencia contra la cual se pudieran medir relativamente todos los demás potenciales de electrodo. Se seleccionó para ello la reacción de equilibrio de hidrógeno: $1/2 \text{H}_2 = \text{H}^+ + \text{e}$, llevada a cabo sobre un electrodo de platino y bajo las mismas condiciones estándares. A esta configuración de referencia se la conoce como electrodo estándar de hidrógeno y se le asigna un valor de 0.000 volts. A partir de esta convención es posible pues, medir potenciales estándar de electrodo de cualquier metal relativos a la reacción de hidrógeno e indicarlos de esta manera: E°_{H} . A la lista de metales en equilibrio con sus propios iones junto con sus potenciales estándares obtenidos de tales mediciones, se les llama la Serie de Fuerza Electromotriz, de la cual se ofrece una versión muy reducida en la tabla siguiente.

LA SERIE DE FUERZA ELECTROMOTRIZ

Reacción en Equilibrio			E°_H (volts)
<i>NOBLE</i>			
Au^{+2}	+ 2e ⁻	= Au	+ 1.7
$1/2 O_2$	+ 2H ⁺	+2e ⁻ = H ₂ O	+ 1.23
Pt^{+2}	+ 2e ⁻	= Pt	+ 1.20
Ag^{+1}	+ 1e ⁻	= Ag	+ 0.80
Cu^{+2}	+ 2e ⁻	= Cu	+ 0.34
$2H^{+}$	+ 2e ⁻	= H ₂	0.00 (por definición)
Ni^{+2}	+ 2e ⁻	= Ni	- 0.13
Fe^{+2}	+ 2e ⁻	= Fe	- 0.44
Cr^{+3}	+ 3e ⁻	= Cr	- 0.70
Zn^{+2}	+ 2e ⁻	= Zn	- 0.76
Al^{+3}	+ 3e ⁻	= Al	- 1.66
BASE			

Cuanto más negativo sea el valor de potencial E°_H mayor será la tendencia a la corrosión. La serie electromotriz nos puede explicar cuantitativamente, por ejemplo, la tendencia y el porqué de una adherencia de cobre metálico sobre un clavo de acero cuando sumergimos el clavo en una solución de sulfato de cobre. En este caso la fase *noble* la constituye el cobre que se encuentra en disolución y la activa o base el clavo de acero. La Serie

nos indica que existe una diferencia de potencial, bajo condiciones estándar, entre el cobre y el hierro de 0.78 volts, siendo el hierro el metal con mayor tendencia a ionizarse. De esta manera el cobre que está en solución como iones cobre, tomará los electrones liberados al formarse los iones hierro y pasará a depositarse como metal sobre el clavo. Lo que ocurrió aquí, una vez más, fue la presencia de un par galvánico.

Sin embargo, al ponernos a reflexionar sobre ejemplos prácticos de corrosión, casos que suceden a diario, nos damos cuenta de que muchas estructuras se corroen o fallan por corrosión en la ausencia de otro metal más *noble* que complete el par galvánico de la pila de corrosión. Por ejemplo, ¿cual fue la reacción catódica o de reducción, en el ejemplo de la figura 10 para la corrosión de una pieza de acero que cerrara el balance galvánico? ¿Existían iones metálicos más *nobles* en la solución agresiva? La respuesta es negativa. No había tales iones metálicos más *nobles*, pero si reacciones tales como la reducción del oxígeno y de hidrógeno iónico, cuyo equilibrio, según nos dice la Serie de Fuerza Electromotriz es más *noble* que el hierro. Entonces podemos tomar estas reacciones como si se trataran de reacciones de "metales *nobles*" que en unión con un metal más *activo* desencadenan el proceso de corrosión.

Así entonces, haciendo esta consideración, podemos decir que todos los metales que se encuentran por debajo de reacción de reducción de hidrógeno se disolverán siempre que estén en contacto con un medio que contenga H^+ , tal como el agua o las soluciones ácidas. Así, tanto el hierro como el zinc se corroerán totalmente en soluciones acuosas o ácidas. En cambio, el cobre permanecerá inmune a la reacción de hidrógeno, pues de acuerdo a su posición en la Serie, esta última reacción es más activa que el mismo cobre. En cambio, el cobre es más *activo* y susceptible a disolverse en presencia de la reacción de reducción de oxígeno. Por ejemplo, es muy común la corrosión del cobre en contacto con agua aerada, es decir, agua que contenga oxígeno disuelto (ver figura 12). Sólo el oro permanece intacto ante soluciones que contienen protones H^+ u oxígeno atmosférico, ya que su equilibrio es más *noble* que los de estas reacciones.

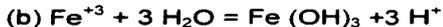
3.4 Diagramas de Pourbaix

La serie de fuerza electromotriz posee severas limitaciones a pesar de toda esa cantidad de información termodinámica tan interesante. La serie no considera el efecto que tiene una película de óxido presente en la superficie de un metal, en el potencial de equilibrio de ese

sistema, siendo así que estas situaciones prácticas son las que a un ingeniero de planta le gustaría saber. Por ejemplo, la serie considera que tanto el aluminio como el cromo son sumamente reactivos (-1.66 y -0.70 volts respectivamente) y sin embargo, nosotros sabemos que el aluminio, tal como lo conocemos, es muy resistente a la corrosión en condiciones normales y que al cromo incluso se le usa como elemento de aleación en los aceros para imprimirles mayor resistencia a la corrosión. Lo que sucede es que la Serie no considera la condición oxidada tanto del aluminio (Al_{2O_3}) como del cromo (Cr_{2O_3}), los cuales son así excepcionalmente resistentes a la corrosión; la serie sólo considera sus estados *activos*, es decir, no *pasivos*.

Otras reacciones que la Serie no toma en cuenta son reacciones muy comunes entre un metal y un medio acuoso.

Tomemos por ejemplo las reacciones siguientes:



Aquí no hay transferencia de electrones, es una reacción química, no electroquímica. Ambas reacciones y muchas otras son importantes para saber el estado en que se

encontrará una estructura de acero, dependiendo del potencial y de la acidez del medio, por ejemplo, si habrá o no formación de herrumbre.

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

Hace algunas décadas, el investigador belga Marcel Pourbaix no sólo obtuvo esos equilibrios sino que los representó gráficamente como función del potencial y del pH a través de unos diagramas que llevan su nombre. En estos diagramas, los equilibrios existentes entre un metal y agua a 25°C son representados por líneas que dependen del potencial, del pH o de ambos, delimitando así zonas termodinámicamente estables en donde el metal existe en alguna de sus formas. La figura 14 (a) nos muestra el diagrama simplificado para el hierro en contacto con agua. Un aspecto importante de los Diagramas de Pourbaix es que contienen una división natural del campo gráfico en tres regiones, las cuales pueden ser clasificadas de acuerdo a su conducta de

corrosión en: pasividad, corrosión e inmunidad, figura 14(b). La zona de pasividad, se aplica para cuando el metal posee películas oxidadas o de hidróxidos sobre su superficie que inhiben la corrosión. En la zona de corrosión, el metal se disuelve activamente, siendo los productos de corrosión solubles. En cambio en la zona de inmunidad, el metal se encuentra perfectamente preservado y estable bajo ciertas condiciones muy especiales de potencial y de pH.

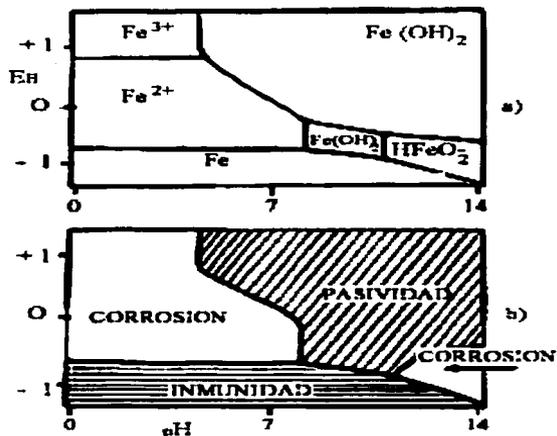


Figura 14.



Capítulo IV

Métodos de evaluación de la velocidad de corrosión

75.A

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

4. MÉTODOS DE EVALUACIÓN DE LA VELOCIDAD DE CORROSIÓN

4.1 MÉTODO DE PÉRDIDA DE PESO

El método utilizado tradicionalmente y que se viene creando hasta la fecha, es el de medida de la pérdida de peso. Como su nombre indica, este método consiste en determinar la pérdida de peso que ha experimentado un determinado metal o aleación en contacto con un medio corrosivo.

Las unidades más frecuentemente utilizadas para expresar esa pérdida de peso son: miligramos decímetro cuadrado día (mdd), milímetros por año (mm/año), pulgadas por año o milipulgadas por año (mpy, abreviatura en inglés). Así por ejemplo, si para una determinada aplicación podemos evaluar, mediante una serie de ensayos previos, la pérdida de peso de dos aceros en el mismo medio agresivo, podemos tener una idea de qué material se podrá emplear con mayores garantías, desde un punto de vista de resistencia a la corrosión, sin tener en cuenta otros muchos requerimientos y propiedades que para nuestro ejemplo, vamos a suponer iguales.

Supongamos que el resultado de los ensayos efectuados sea el siguiente:

	Pérdida de peso
Acero	4.1
1.....	mm/año
Acero	2.3
2.....	mm/año

Evidente, la selección en este caso favorecerá al acero con una menor velocidad de corrosión, el acero 2.

Las unidades anteriormente citadas constituyen las de mayor utilización en Ingeniería de la Corrosión.

4.2 MEDIDA DE LA VARIACIÓN DE LAS PROPIEDADES MECÁNICAS

La medida de la velocidad de corrosión por el método de la medida de la pérdida de peso supone el caso de la corrosión generalizada o uniforme, que es la que sufre el acero con más frecuencia.

La corrosión localizada supone muy a menudo una pérdida mínima de material, pero en cambio puede alterar drásticamente sus propiedades mecánicas. Por tanto, un

control de esas propiedades mecánicas puede poner de manifiesto este tipo de ataque. Por ejemplo, un ensayo de tracción permitirá determinar la resistencia del metal atacado en comparación con una probeta del mismo material que no haya sido sometida a las condiciones del medio agresivo.

Diferentes formas de corrosión, entre ellas la corrosión fisurante que se vio como responsable de la rotura del tambor de las lavadoras automáticas, son posibles de detectar y en su caso de controlar, mediante los ensayos y sus variaciones correspondientes en las propiedades mecánicas.

La aplicación masiva de los aceros inoxidable ha traído consigo la aparición de nuevas formas de corrosión, a las que son especialmente susceptibles éstos. Por ejemplo, los aceros inoxidables austeníticos pueden sufrir la llamada corrosión intergranular, debida a una precipitación de carburos de cromo en los bordes de grano, como consecuencia de un tratamiento térmico inadecuado. La localización de este tipo de corrosión puede realizarse mediante un examen metalográfico con un microscopio clásico de luz reflejada que permite visualizar la estructura superficial del metal, haciendo presente cualquier tipo de ataque, sea intergranular, como en el caso citado, o bien transgranular.

El desarrollo de los microscopios electrónicos de barrido permite actualmente lograr una excelente identificación de las formas de corrosión localizada que ocurren en los diferentes metales y aleaciones. La presencia, en muchos microscopios electrónicos de barrido, de un analizador de rayos X, permite además, un análisis puntual y con ello determinar la naturaleza de los constituyentes afectados por el proceso de corrosión, así como estudiar la influencia de ciertas adiciones y el efecto de diversos tratamientos térmicos, capaces de modificar la estructura del metal o aleación empleado.

La demostrada naturaleza electroquímica de los procesos de corrosión, especialmente de los que tienen lugar a la temperatura ambiente (corrosión atmosférica) o a temperaturas inferiores a los 100°C (frecuente en la mayoría de procesos industriales) ha permitido la aplicación de los métodos electroquímicos modernos, al estudio de la corrosión de los metales y en consecuencia, a la medición de la velocidad de corrosión.

Todas las técnicas electroquímicas modernas están basadas prácticamente en el desarrollo de un aparato que se conoce con el nombre de potencióstato. El potencióstato es un instrumento electrónico que permite imponer a una muestra metálica colocada en un medio líquido y conductor, un potencial constante o variable,

positivo o negativo, con respecto a un electrodo de referencia. Este electrodo de referencia no forma parte del circuito de electrólisis y, por el mismo, no circula corriente alguna. Su presencia se debe exclusivamente a que sirve de referencia para poner a prueba en todo momento el potencial de la probeta metálica que se está ensayando.

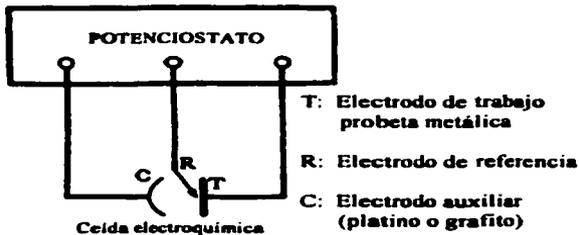


Figura 15. Potenciostato.

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

De una manera sencilla podemos entender el funcionamiento del potenciostato. Tomemos al hierro como metal de prueba. Si una solución (por ejemplo, un ácido mineral) es muy agresiva con el hierro, el ataque del metal producirá un paso importante de electrones, en

forma de iones de hierro cargados positivamente, a la solución. Esta producción de electrones es la responsable del alto potencial negativo de disolución del hierro en un medio agresivo. Se puede entender fácilmente que con la ayuda de una fuente externa de corriente, será posible tanto acelerar como frenar esta emisión de electrones y, por consiguiente, aumentar o detener la corrosión del hierro por modificación de su potencial.

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

En la figura 16 se presenta el diagrama que se obtiene para el caso de un acero en una solución de ácido sulfúrico, H_2SO_4 .



Figura 16.



Capítulo V

El control de la corrosión

81-A

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

5. EL CONTROL DE LA CORROSIÓN

Básicamente todos los métodos que existen para lograr controlar la corrosión de los materiales metálicos, son intentos para interferir con el mecanismo de corrosión, de tal manera que se pueda hacer que éste sea lo más ineficiente posible. Por ejemplo, disminuyendo el flujo de electrones entre los componentes metálicos de la celda de corrosión por el aumento de la resistencia eléctrica del metal, de alguna manera disminuiría la corriente de corrosión y, por tanto, la velocidad de corrosión. Esto no es practicable generalmente, pero disminuir el flujo de corriente en el componente electrolítico de la celda de corrosión produciría el mismo efecto, y esto sí es practicable.

Dado que para que exista un proceso de corrosión, debe formarse una pila o celda de corrosión y, por tanto, un ánodo, un cátodo, un conductor metálico y una solución conductora, además de una diferencia de potencial entre los electrodos o zonas anódicas y catódicas, la eliminación de alguno de los componentes esenciales de la mencionada pila, podría llegar a detener el proceso.

En la práctica, existen tres maneras de lograr lo anterior y por tanto de luchar contra la corrosión:

1) Aislamiento eléctrico del material. Esto puede lograrse mediante el empleo de pinturas o resinas, depósitos metálicos de espesor suficiente o por aplicación de recubrimientos diversos.

De esta forma, se puede lograr aislar el metal del contacto directo con el medio agresivo (agua, suelo y atmósfera por lo general).

2) Cambiando el sentido de la corriente en la pila de corrosión.

Conectando eléctricamente, por ejemplo, el acero con un metal más activo (cinc o magnesio) podemos llegar a suprimir la corrosión del acero, ya que dejará de actuar como ánodo y pasará a comportarse como cátodo, dejando el papel de ánodo al metal más activo (cinc o magnesio).

Este es el principio de la protección Catódica (el cual trataremos en el siguiente capítulo).

3) Polarización del mecanismo electroquímico.

Esto se puede lograr bien eliminando el oxígeno disuelto, bien mediante la adición en el medio agresivo de ciertas sustancias llamadas inhibidores, las cuales pueden llegar a polarizar uno de los electrodos de la pila de corrosión y por lo tanto, llegar a detener o cuanto menos disminuir sus efectos. En la práctica, lo anterior conlleva una

modificación del entorno o medio ambiente, al cual está expuesto el metal.

Veamos con un poco más de detalle, en qué consisten cada una de las tres maneras propuestas de luchar contra la corrosión.

5.1. RECUBRIMIENTOS PROTECTORES

Estos recubrimientos se utilizan para aislar el metal del medio agresivo. Veamos en primer lugar aquellos recubrimientos metálicos y no-metálicos que se pueden aplicar al metal por proteger, sin una modificación notable de la superficie metálica.

Recubrimientos no-metálicos: Podemos incluir dentro de éstos las pinturas, barnices, lacas, resinas naturales o sintéticas. Grasas, ceras, aceites, empleados durante el almacenamiento o transporte de materiales metálicos ya manufacturados y que proporcionan una protección temporal.

Recubrimientos orgánicos de materiales plásticos: Esmaltes vitrificados resistentes a la intemperie, al calor y a los ácidos.

Recubrimientos metálicos: Pueden lograrse recubrimientos metálicos mediante la electrodeposición de metales como el níquel, cinc, cobre, cadmio, estaño, cromo, etcétera.

Inmersión en metales fundidos: Cinc (galvanización en caliente), aluminio (aluminizado), etc.

Proyección del metal fundido mediante una pistola atomizadora. Metalizaciones al cinc, aluminio, estaño, plomo, etc.

Reducción química (sin paso de corriente): electroles. Por ese procedimiento se pueden lograr depósitos de níquel, cobre, paladio, etc. Recubrimientos formados por modificación química de la superficie del metal. Los llamados recubrimientos de conversión consisten en el tratamiento de la superficie del metal con la consiguiente modificación de la misma. Entre las modificaciones químicas de la superficie del metal podemos distinguir tres tipos principales:

Recubrimientos de fosfato: El fosfatado se aplica principalmente al acero, pero también puede realizarse sobre cinc y cadmio. Consiste en tratar al acero en una solución diluida de fosfato de hierro, cinc o manganeso en ácido fosfórico diluido. Los recubrimientos de fosfato proporcionan una protección limitada, pero en cambio resultan ser una base excelente para la pintura posterior.

Recubrimiento de cromato. Se pueden efectuar sobre el aluminio y sus aleaciones, magnesio y sus aleaciones, cadmio y cinc. Por lo general, confieren un alto grado de

resistencia a la corrosión y son una buena preparación para la aplicación posterior de pintura.

Recubrimientos producidos por anodizado. El anodizado es un proceso electrolítico en el cual el metal a tratar se hace anódico en un electrolito conveniente, con el objeto de producir una capa de óxido en su superficie. Este proceso se aplica a varios metales no-ferrosos, pero principalmente al aluminio y a sus aleaciones. Proporciona una buena protección y también resulta un buen tratamiento previo para la pintura posterior.

Podemos incluir también entre los recubrimientos con modificación de la superficie del metal los procesos de cementación. En este proceso, se convierte la superficie externa de la porción metálica que se quiere proteger, en una aleación de alta resistencia a la corrosión. El proceso consiste en calentar la superficie metálica en contacto con polvo de cinc (sherardizado), polvo de aluminio (calorizado) o un compuesto gaseoso de cromo (cromizado). Se obtienen capas de un considerable espesor.

5.1.1 PROPIEDADES FÍSICAS DE LOS RECUBRIMIENTOS METÁLICOS

Refiriéndonos al caso del acero como el material de más amplia utilización, la selección de un determinado

recubrimiento metálico se puede efectuar y justificar sobre la base de una de las siguientes propiedades físicas, cuando se trata de proteger de una manera eficaz y económica la superficie del acero en condiciones determinadas:

- Impermeabilidad, esto es, que el recubrimiento sea continuo y de espesor suficiente, lo cual permitirá aislar la superficie del acero de los agentes agresivos.
- Resistencia mecánica de los metales utilizados en los recubrimientos, para garantizar una buena resistencia a los choques, rozamientos ligeros o accidentales, etc.
- Buena adherencia al acero.
- Posibilidad de proporcionar superficies pulidas o mates, capaces de conferir a los objetos un acabado con fines decorativos.

Para obtener buenos resultados con los recubrimientos metálicos, hay que tener en cuenta una serie de operaciones que deben llevarse a cabo con anterioridad a la aplicación del recubrimiento.

5.1.2 ESTADO DE LA SUPERFICIE A PROTEGER. PREPARACIÓN DE LA SUPERFICIE

La limpieza y puesta a punto de la superficie del acero antes de la aplicación de un recubrimiento metálico, son operaciones indispensables, sea cual sea el

procedimiento de aplicación escogido. De la calidad de la preparación de la superficie dependerá la adherencia y, en consecuencia, la eficacia de la capa protectora.

Según el estado actual de la superficie por proteger, más o menos oxidada, se puede seleccionar el procedimiento mecánico de limpieza más adecuado, desde el granallado, chorreado de arena, pasando por una limpieza química o electroquímica, como los baños ácidos, con corriente eléctrica o sin ella.

La selección de un recubrimiento está en función de las dimensiones de los objetos y de la extensión de la superficie que se quiere recubrir.

Los procedimientos que se aplican en recintos como hornos, cubas electrolíticas o crisoles, sólo pueden utilizarse para aquellas piezas cuyas dimensiones no están limitadas por su capacidad. Esto es válido para la galvanización, electrólisis, tratamientos térmicos. Por el contrario, la metalización con pistola permite efectuar recubrimientos metálicos independientemente de las dimensiones de la pieza, en razón de la movilidad del equipo.

Por ejemplo, si se trata de hacer un recubrimiento de cinc o cadmio sobre unos tornillos, la operación se puede realizar mediante una electrólisis. Para proteger un bote de acero con un recubrimiento de cinc, se puede recurrir a

la galvanización en caliente. En fin, si se trata de proteger una obra de arte o la puerta de una esclusa, se debe recurrir al cinc proyectado por una pistola de metalización. Tanto la naturaleza como el espesor del metal protector son función de muchos parámetros, entre los cuales uno de los más importantes es el precio. Asimismo, es muy importante conocer con la mayor precisión posible el medio ambiente al cual va a estar sometida la pieza. En lo que cierne a los medios naturales, debe conocerse si es posible si se trata de una atmósfera exterior (y en este caso es de mucha ayuda conocer el tipo de atmósfera: rural, urbana, industrial, marina, etc.) o interior (climatizada, con calefacción, etc.).

Para los entornos diferentes a los naturales, es preciso conocer la mayor información posible sobre la composición química del medio, impurezas eventuales, estado físico, temperatura, etc. Por ejemplo, los recubrimientos de cinc aguantan el contacto con soluciones de pH comprendido entre 6 y 11; los recubrimientos de estaño son convenientes en contacto con ciertos productos alimenticios, etc.

5.1.3 PROCEDIMIENTOS DE APLICACIÓN

Los procedimientos más comúnmente empleados en la práctica para obtener recubrimientos metálicos sobre el acero son:

- inmersión en un metal
- metalización por proyección con pistola
- electrólisis
- tratamientos termoquímicos de difusión
- placado

Los procedimientos de aplicación son de suma importancia en cuanto a la eficacia de la protección contra la corrosión, pues tanto el espesor, porosidad, como la naturaleza misma de las capas obtenidas son función del procedimiento de aplicación. Así, por ejemplo, los recubrimientos electrolíticos que tienen espesores de algunos micrones, se reservan generalmente para su utilización en medio poco agresivo. En cambio, los recubrimientos obtenidos por inmersión en un metal fundido tienen espesores mayores.

Los recubrimientos obtenidos mediante proyección permiten obtener espesores más grandes y perfectamente controlables. Se utilizan especialmente en condiciones severas de corrosión.

El placado del acero permite asociar a la calidad mecánica del soporte, la resistencia a la corrosión del recubrimiento.

La selección entre los diferentes procedimientos de aplicación de los recubrimientos metálicos se realiza, pues, siguiendo criterios tales como: el espesor de protección, dimensión de las piezas, agresividad del medio, duración prevista, etc.

5.1.3.1 INMERSIÓN EN UN METAL EN FUSIÓN

Después de una adecuada preparación superficial (un decapado ácido por ejemplo), las piezas de acero se sumergen momentáneamente en un baño de un metal en fusión. Esta operación puede realizarse para una sola pieza o para un conjunto, o también en continuo para productos siderúrgicos como tuberías láminas, trefilados, etc. Tal técnica se utiliza habitualmente para los recubrimientos de cinc (galvanización en caliente), aluminio (aluminizado), estaño y plomo.

Después del enfriamiento, las piezas ya recubiertas pueden someterse a un tratamiento complementario de pasivación en ciertos casos.

5.1.3.2 METALIZACIÓN POR PROYECCIÓN CON PISTOLA

Esta técnica consiste en proyectar sobre la superficie del acero, ya preparada en unas condiciones especiales (por chorreado con arena o granallado), un metal en estado de fusión por medio de una pistola.

El espesor del recubrimiento se puede controlar fácilmente por el operador y puede variar según la naturaleza del metal proyectado y el resultado que se espera obtener. La mayoría de los metales o aleaciones pueden aplicarse de esta manera: cinc, aluminio, acero inoxidable, estaño, plomo, níquel, cobre, etc.

5.1.3.3 ELECTRÓLISIS

Después de una cuidadosa preparación superficial que incluye un decapado ácido, seguido de neutralización y lavado, las piezas por tratar se sumergen en soluciones que contienen sales de los metales a depositar. Las piezas se colocan en posición catódica, conectadas al polo negativo de un generador. Bajo la acción de la corriente eléctrica proporcionada por el generador, el acero se recubre del metal contenido en el baño o bien puede ser suministrado por un ánodo soluble del metal en cuestión.

Los metales corrientemente depositados por vía electroquímica son: cromo, cobre, níquel, cinc, cadmio y estaño. Los depósitos obtenidos son por lo general de espesor pequeño (2 a 30 micrones).

5.1.3.4 TRATAMIENTOS TERMOQUÍMICOS DE DIFUSIÓN

Los tratamientos termoquímicos de difusión, también conocidos como cementación, consisten en colocar las piezas de acero a tratar en una mezcla de polvo metálico y de enlazante (cemento) en un recinto a alta temperatura. El metal protector (recubrimiento) se difunde superficialmente en el metal base y forma una capa eficaz contra la corrosión. Los metales corrientemente aplicados por este método son el cinc (sherardización) y el aluminio.

5.1.3.5 PLACADO

Después de un tratamiento superficial especial, la lámina del metal para aplicar y el metal base se someten a un proceso de colaminación en caliente, obteniéndose al final lámina de acero recubierta del metal aplicado. Este proceso puede efectuarse sobre una o las dos caras de la lámina del acero. El acero inoxidable, níquel, monel y el cobre se aplican comúnmente por esta técnica.

5.2 LOS INHIBIDORES DE LA CORROSIÓN

Los inhibidores son sustancias químicas que mezcladas en pequeñas proporciones protegen al metal contra el ataque electroquímico de soluciones agresivas. Son usados ampliamente por la industria para modificar el

comportamiento de las aguas, combustibles y gases, a efectos de un mejor control de la corrosión.

El principio del funcionamiento de los inhibidores es formar en la superficie misma de los electrodos de la pila causante de la corrosión, sea un compuesto insoluble, sea la fijación de una determinada materia orgánica, con el objeto de polarizar la pila de corrosión.

El comportamiento de los inhibidores puede ser muchas veces peligroso, ya que en función de la concentración o de las circunstancias, pueden jugar tanto el papel de inhibidores como de estimuladores de la corrosión.

Los hay de dos tipos, aunque a veces se utiliza una combinación de ambos: inhibidores anódicos, hidróxido sódico, carbonato, silicato y barato de sodio, ciertos fosfatos, cromato sódico, nitrito y benzoato de sodio, etc; inhibidores catódicos sulfato de cinc, sulfato de magnesio, bicarbonato de calcio, etc.

La disolución del acero en aguas de pH neutro tiene lugar en ánodos asociados con defectos en la capa superficial del óxido formado sobre el acero. En cambio, la reacción catódica puede ocurrir en cualquier lugar de la superficie. La combinación de ánodos muy pequeños y una gran superficie catódica, conduce a la llamada corrosión localizada (picaduras). Los inhibidores anódicos actúan formando un compuesto insoluble (óxido férrico), el cual

precipita en los lugares anódicos, evitando la reacción anódica y por tanto, inhibiendo todavía más la corrosión.

Los inhibidores catódicos, en cambio, actúan sobre toda la superficie y son menos eficaces. Reducen la corrosión mediante la formación de una capa o película de alta resistencia eléctrica sobre la superficie, la cual funciona como una barrera para la corriente de corrosión.

Uno de los principales problemas de los inhibidores anódicos es que tienen que estar presentes en una concentración suficiente, con el objeto de asegurar que cualquier posible defecto en la película de óxido será cubierto, ya que, de lo contrario puede ocurrir una corrosión por picaduras (localizada) muy intensa. Este riesgo se puede minimizar utilizando los llamados sistemas de inhibidores de efecto sinérgico, los cuales, básicamente, son mezclas de inhibidores anódicos y catódicos. El constituyente catódico disminuye la velocidad de corrosión y así permite al constituyente anódico "sellar" la capa de óxido con una concentración mucho menor que si estuviera actuando solo. Actualmente, los sistemas de inhibidores que se están empleando para el control de la corrosión de aguas son de este tipo, por ejemplo, el sistema cromato/polifosfato de cinc. En los medios ácidos, los cuales disuelven la película superficial protectora de óxido formada sobre el acero, los

inhibidores anteriores, obviamente, no tienen efecto. En este caso se emplean los llamados inhibidores de adsorción específica —moléculas orgánicas— que aíslan el metal del medio ácido, protegiendo la superficie por adsorción. Algunos inhibidores de adsorción actúan predominantemente sobre la reacción anódica, mientras otros lo hacen sobre la catódica.

Hay que tener muy presente cuando se emplean estos inhibidores que los procesos de adsorción, muy a menudo son muy específicos y están afectados por muchos factores, como la temperatura, la velocidad de flujo del medio y las impurezas presentes en la superficie metálica. Todos estos factores deben ser evaluados cuidadosamente, antes de recomendar el uso de un inhibidor de adsorción.

El empleo de los inhibidores de la corrosión, entra dentro del control de ésta por modificación del medio ambiente. Los ambientes más comunes asociados con la corrosión son de tres tipos: aguas, la atmósfera y los suelos.

En el caso del agua hay que tener en cuenta todos los aspectos de la composición de ésta. Todas las aguas que están en contacto con metales, tanto en los procesos industriales como de otra naturaleza, provienen sea del agua de mar, sea del agua de lluvia. Por tanto, puede haber una gran variación en su composición química.

El principal método de tratamiento de aguas para control de la corrosión es la eliminación del oxígeno disuelto, junto con la adición de inhibidores. La presencia de oxígeno disuelto en el agua acelera la reacción catódica y, consecuentemente, la velocidad de corrosión aumenta en proporción a la cantidad de oxígeno disponible en el cátodo.

La eliminación tanto del oxígeno disuelto como del anhídrido carbónico (CO_2) de las aguas, antes de su uso, constituye un camino importante para el control de la corrosión no sólo del hierro y acero, sino también del cobre, bronce, cinc y plomo. El oxígeno puede ser eliminado por medios físicos de-aireación o químicos-de-activación.

La de-aireación se puede llevar a cabo subiendo la temperatura, bajando la presión o purgando el agua por paso de un gas inerte.

La de-activación química se realiza por tratamiento del agua con hidracinas o sulfito sódico.

Por lo que se refiere a la atmósfera hay que tener en cuenta que la corrosión depende fundamentalmente de dos factores: la presencia de contaminantes (partículas sólidas en suspensión, impurezas gaseosas como el anhídrido sulfuroso, SO_2) y el contenido de humedad del aire.

La humedad relativa es muy importante al considerar los problemas relacionados con la corrosión atmosférica. El hierro libre de óxido no desarrolla la herrumbre en aquellas atmósferas cuya humedad relativa es del 70% o menor. En general, para cualquier metal que se pueda corroer en la atmósfera, hay un valor crítico de la humedad relativa, por debajo del cual no se corroe. De aquí la gran influencia ejercida por los contaminantes atmosféricos.

Los métodos de control más efectivos para minimizar la corrosión atmosférica tendrían que ver con la modificación de la atmósfera, eliminando los contaminantes, particularmente el SO_2 . Esto no puede realizarse en el exterior y debe recurrirse a la protección de las estructuras y equipos sometidos a la intemperie, por alguno de los métodos citados anteriormente (pinturas, recubrimientos metálicos, etc.).

La corrosión en los suelos se parece en muchos aspectos a la corrosión por las aguas. En ambos casos, el electrolito contiene sustancias disueltas que alteran su comportamiento. La corrosión de un suelo puede cambiar de un área a otra por simple cambio de composición. Los principales factores que determinan cuándo un suelo es susceptible de ser agresivo con respecto a una estructura metálica enterrada son: la humedad, el acceso de oxígeno

(aireación), conductividad eléctrica (la cual está influenciada por la presencia de sales disueltas) y el pH del suelo. No hay que olvidar que muchos problemas de corrosión de metales enterrados provienen de las llamadas corrientes eléctricas parásitas o vagabundas, producidas por ejemplo por los trenes eléctricos.

Como ya se ha indicado, el método más utilizado para prevenir la corrosión de metales o estructuras enterradas es la protección catódica, junto con un adecuado revestimiento (tela asfáltica por ejemplo).

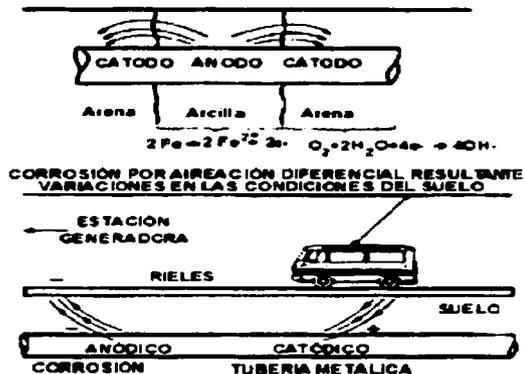


Figura 17. Corrosión de una tubería enterrada causada por corrientes eléctricas parásitas producidas por un tranvía.

5.3 SELECCIÓN DE MATERIALES EN MEDIOS AGRESIVOS

El control de la corrosión es sólo uno de los muchos factores que intervienen en la selección de un material. El ingeniero de materiales al efectuar una determinada selección debe tener en cuenta una serie de factores, como propiedades físicas y mecánicas del material, resistencia a la corrosión, disponibilidad, facilidad de trabajo, etc., además de los aspectos económicos, antes que pensar en el material en sí mismo. La selección debería realizarse en base al material más económico, pero que reuniera la combinación de propiedades necesarias para el uso que se le va a dar.

Las consideraciones económicas son muy importantes, así como el tiempo de vida esperado para el equipo e instalación. No se trata, por ejemplo, de esperar un material más barato, si el costo de la demora puede llegar a ser mayor que el de un material más caro, pero del que se tiene una disponibilidad inmediata. Tampoco se trata de seleccionar un material muy resistente a la corrosión, y por lo general muy caro, que supere largamente la duración prevista para el equipo. Lo mismo puede aplicarse en el caso de los recubrimientos.

Tanto el diseño como el mantenimiento planificado deben ser tenidos muy en cuenta a la hora de realizar la

selección de un material con miras a un buen control de la corrosión.

El control de la corrosión debe realizarse, siempre que sea posible, desde la etapa misma del diseño del componente o de la planta. Evitar dentro de las limitaciones del propio diseño la formación de huecos o cavidades en los cuales pueda quedar atrapada el agua, eliminar el contacto directo de metales disímiles (pares galvánicos), así como proporcionar un acceso fácil para un posterior y planificado mantenimiento por pintura durante el servicio, por ejemplo, constituyen alguna de las normas de buena práctica que ayudarán a un mejor control de la corrosión.

5.3.1 TIPOS DE MATERIALES DISPONIBLES

Ya que la corrosión es un proceso electroquímico, un camino evidente para evitarla es el empleo de materiales químicamente resistentes. Plásticos, cerámicas, vidrios, gomas, asbesto y cemento entran dentro de esta categoría. El problema es que en muchos casos no tienen o no reúnen aquellas otras propiedades, diferentes a la resistencia a la corrosión, como para satisfacer los requerimientos de servicio.

Los metales difieren mucho en cuanto a su resistencia a la corrosión. Por ejemplo, los metales nobles como el platino y el oro son inherentemente resistentes a muchos medios

agresivos; el cromo y el titanio tienen una buena resistencia a la corrosión; el acero, el cinc y el magnesio se corroen fácilmente. La resistencia a la corrosión "intrínseca" de un metal depende de muchos factores, incluyendo su posición en la serie galvánica, así como la adherencia y compacidad de la película formada en su superficie en contacto con el aire o el medio de servicio. Con una película de óxido protectora, el material se comporta como un metal noble, en el supuesto de que exista suficiente oxígeno en el medio como para reparar los defectos en la película, a medida que se formen.

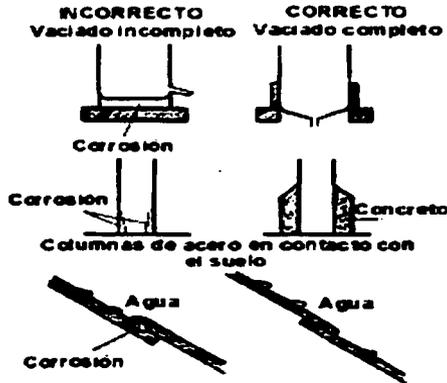


Figura 18. Diseños "geométricos" que pueden contribuir a evitar la corrosión.

El objetivo en último término, consiste en seleccionar el material más económico compatible con las demandas y especificaciones de la aplicación en particular.

Aparte de la resistencia a la corrosión, la selección obvia para muchas aplicaciones es un acero al carbono. El acero tiene una resistencia "intrínseca" a la corrosión pequeña, pero aleándolo se tiene el medio de combinar lo económico del acero con la intrínsecamente alta resistencia a la corrosión de metales relativamente costosos, como el cromo.

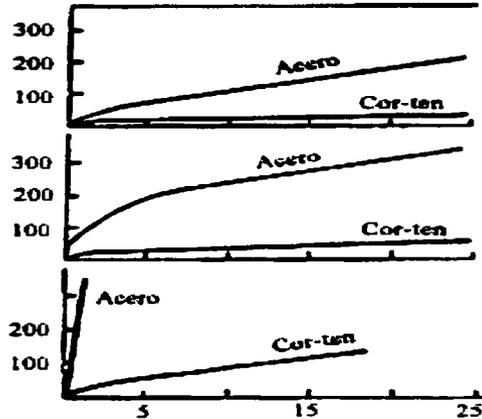


Figura 19. Efecto de pequeñas adiciones de aleantes en la resistencia del acero a la corrosión atmosférica. El acero Cor-ten (acero patinable) contiene 2-3% de aleantes, particularmente cobre, cromo, fósforo.

Añadiendo cuanto menos un 0.2% de cobre a un acero al carbono se aumenta considerablemente su resistencia a la corrosión atmosférica, transformando la herrumbre en un producto más compacto y adherente.

El cromo, aluminio, titanio, silicio, tungsteno y molibdeno forman películas de óxidos protectores y sus aleaciones están similarmente protegidas.

El níquel también forma aleaciones con una buena resistencia a la corrosión en medios ácidos, incluso cuando el contenido de oxígeno del medio es bajo.

Veamos algunos de los tipos más comunes de aleaciones resistentes a la corrosión utilizados en la práctica.

5.3.1.1 ACEROS INOXIDABLES

Existen tres tipos principales. Los aceros inoxidable martensítico y ferrítico contienen entre un 11 y un 18% de cromo. El acero inoxidable austenítico contiene aproximadamente entre un 16 a 27% de cromo y de un 8 a 22% de níquel. La resistencia más elevada a la corrosión se logra con el acero inoxidable austenítico.

Los aceros inoxidables mejoran sus características de resistencia a la corrosión en medios oxidantes o de buena aireación, que aseguran el mantenimiento de su película protectora superficial, pero están sujetos a corrosión por picaduras, por hendiduras y corrosión bajo tensión en ciertos medios específicos, y son resistentes a la corrosión atmosférica, ácido nítrico, algunas concentraciones de ácido sulfúrico y muchos ácidos orgánicos.

5.3.1.2 ALEACIONES DE COBRE

El cobre es resistente en agua de mar, agua corriente fría o caliente, ácidos deareados y no-oxidantes y al ataque atmosférico.

Ciertos elementos aleantes mejoran sus propiedades físicas y mecánicas y también su resistencia a la corrosión. De aquí la utilización de los bronce de aluminio y de las aleaciones cobre-níquel para los tubos de los condensadores. Los bronce de aluminio también se emplean para la construcción de los cuerpos de las bombas y de las hélices de los barcos.

5.3.1.3 ALEACIONES DE ALUMINIO

El aluminio ofrece una buena resistencia a la corrosión atmosférica y a muchos otros medios agresivos, como por ejemplo: ácido acético, ácido nítrico ácidos grasos, atmósferas sulfurosas, etc. Se fabrican aleaciones de aluminio con pequeñas adiciones de otros metales, principalmente con el objeto de mejorar sus propiedades mecánicas y físicas las aleaciones aluminio —magnesio y aluminio— manganeso son las que presentan una mayor resistencia a la corrosión, seguidas por las aleaciones de aluminio—magnesio—silicio y aluminio—silicio. En cambio las aleaciones de aluminio que contienen cobre son las que presentan menor resistencia a la corrosión.

5.3.1.4 ALEACIONES DE NÍQUEL

El níquel es resistente a los álcalis en frío y caliente, ácidos orgánicos y ácidos inorgánicos no oxidantes diluidos, así como a la atmósfera. La adición de cobre mejora su resistencia a la corrosión en los medios reductores y en el agua de mar.

El cromo aumenta su resistencia a la corrosión en los medios oxidantes. La presencia de molibdeno como aleante también aumenta la resistencia en condiciones reductoras. La adición de cobre y molibdeno mejora la resistencia a la corrosión tanto en medios reductores como oxidantes.

5.3.1.5 ALEACIONES DE TITANIO

El titanio y sus aleaciones tienen una gran resistencia a la corrosión en agua de mar y en atmósferas industriales, de tal manera que no necesitan protección. También se pueden utilizar con buenas garantías en las plantas químicas.



Capítulo VI
Protección Catódica

107-A

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

6. PROTECCIÓN CATÓDICA

6.1 CORROSIÓN ELECTROQUÍMICA

La corrosión electroquímica es un proceso espontáneo que denota siempre la existencia de una zona anódica (la que sufre la corrosión), una zona catódica y un electrolito, y es imprescindible la existencia de estos tres elementos, además de una buena unión eléctrica entre ánodos y cátodos, para que este tipo de corrosión pueda tener lugar. La corrosión más frecuente siempre es de naturaleza electroquímica y resulta de la formación sobre la superficie metálica de multitud de zonas anódicas y catódicas; el electrolito es, en caso de no estar sumergido o enterrado el metal, el agua condensada de la atmósfera, para lo que la humedad relativa deberá ser del 70%.

El proceso de disolución de un metal en un ácido es igualmente un proceso electroquímico. La infinidad de burbujas que aparecen sobre la superficie metálica revela la existencia de infinitos cátodos, mientras que en los ánodos se va disolviendo el metal. A simple vista es imposible distinguir entre una zona anódica y una catódica, dada la naturaleza microscópica de las mismas (micropilas galvánicas). Al cambiar continuamente de posición las zonas anódicas y catódicas, llega un momento en que el metal se disuelve totalmente.

Ya que la corrosión de los metales en ambientes húmedos es de naturaleza electroquímica, una aproximación lógica para intentar parar la corrosión sería mediante métodos electroquímicos. Los métodos electroquímicos para la protección contra la corrosión requieren de un cambio en el potencial del metal para prevenir o al menos disminuir su disolución.

La protección catódica, en este sentido, es un tipo de protección (electroquímico) contra la corrosión, en el cual el potencial del electrodo del metal en cuestión se desplaza en la dirección negativa

6.2 FUNDAMENTOS DE LA PROTECCIÓN CATÓDICA

Como se ha señalado, para que exista la corrosión electroquímica o húmeda, como se le conoce también, es fundamental que se ponga en funcionamiento una pila galvánica que denota la existencia de un ánodo, un cátodo y un electrolito. En el momento en que uno de estos tres elementos básicos para el funcionamiento de una pila falle, ésta dejará de funcionar y por tanto se detendrá la corrosión.

Los sistemas de protección contra la corrosión están basados en la eliminación de alguno de estos elementos o en hacerlos inoperantes.

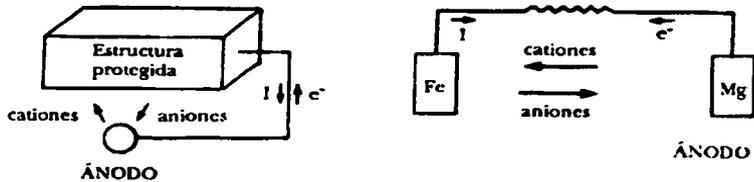
El procedimiento que elimina todos los ánodos de la superficie metálica haciéndola toda catódica, se conoce con el nombre de protección catódica.

6.3 ¿CÓMO SE PUEDE VOLVER CATÓDICA UNA SUPERFICIE METÁLICA?

Existen dos procedimientos diferentes para lograrlo:

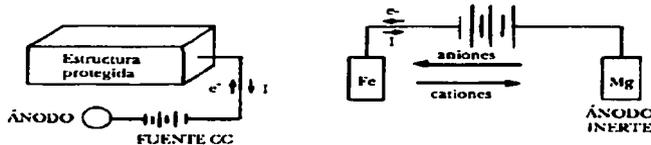
a) Conectando el metal que se trata de proteger a otro menos noble que él, es decir, más negativo en la serie electroquímica. Este sistema se conoce como protección catódica con ánodos galvánicos o de sacrificio y consiste realmente en la creación de una pila galvánica en que el metal a proteger actúe forzosamente de cátodo (polo positivo de la pila), mientras que el metal anódico se "sacrifica", o sea que se disuelve (Figura 20). Como el metal más comúnmente utilizado en la práctica por su bajo precio y alta resistencia mecánica es el acero, los metales que se puedan conectar a él y que deben tener un potencial más negativo quedan reducidos en la práctica al zinc (Zn), aluminio (Al), magnesio (Mg) y a sus aleaciones.

PROTECCIÓN CATÓDICA



(Figura 20) Protección catódica con ánodos galvánicos o de sacrificio.

b) Conectando el metal a proteger al polo negativo de una fuente de alimentación de corriente continua, pura o rectificada, y el polo positivo a un electrodo auxiliar que puede estar constituido por chatarra de hierro, ferrosilicio, plomo-plata, grafito, etc. Este sistema se conoce con el nombre de protección catódica con corriente impresa.



(Figura 21) Protección catódica con corriente impresa.

Desde el punto de vista de la termodinámica, la protección catódica se basa en la existencia de un potencial y de una zona de inmunidad. Para poder pasar el hierro a la zona de inmunidad hay que rebajar su potencial a un valor de 0.62 V con respecto al electrodo de referencia de hidrógeno. Esta será, pues, otra definición de la protección catódica. La densidad de corriente que será necesario aplicar para conseguir rebajar el potencial de la estructura a proteger (0.80 V) al valor señalado. Éste será un dato de gran valor ya que influirá directamente en la economía del sistema.

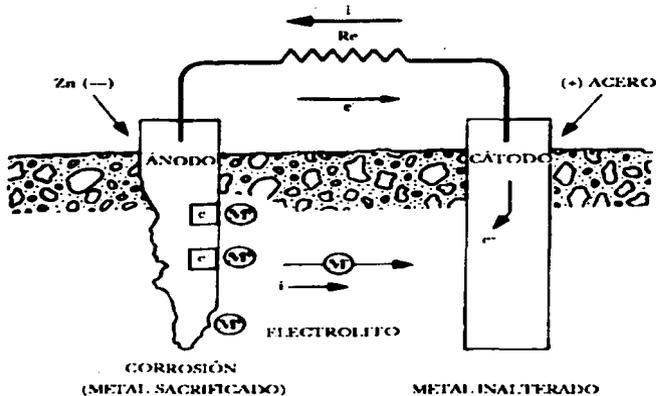
6.4 PROTECCIÓN CATÓDICA POR ANODOS DE SACRIFICIO

Se atribuye al inglés Davy la paternidad del descubrimiento de la protección catódica, ya que en 1824, para proteger la envoltura de cobre de los buques de guerra británicos utilizó, por vez primera, bloques de zinc, con lo que se inició lo que se conoce en la actualidad como protección catódica. La realización de la protección catódica con ánodos de sacrificio o galvánicos se lleva a cabo normalmente con tres metales característicos: zinc (Zn), magnesio (Mg), aluminio (Al) y

sus aleaciones. El zinc ha sido siempre el material anódico clásico, y es el pionero en el desarrollo de la protección catódica. Los ánodos de aleaciones de magnesio han sido también utilizados con éxito; principalmente se emplean para la protección de estructuras que requieren de una polarización rápida, o en medios agresivos de resistividad elevada, como los suelos. El aluminio es un material anódico de gran interés por sus características electroquímicas. Sin embargo, la obtención de aleaciones de aluminio adecuadas para ánodos de sacrificio ha sido más lenta que las de los dos otros metales, que en los últimos años han tenido un gran desarrollo.

6.4.1 PROPIEDADES DE UN MATERIAL ANÓDICO

Tomando en cuenta la serie electroquímica de los metales, un metal tendrá carácter anódico respecto de otro si se encuentra arriba de él en dicha serie. Así, por ejemplo, el hierro será anódico con relación al cobre y catódico respecto al zinc. El metal que actúa como ánodo se "sacrifica" (se disuelve) en favor del metal que actúa como cátodo; por esto el sistema se conoce como protección catódica con ánodos de sacrificio (figura 22).



(Figura 22) Mecanismo de protección catódica con ánodo de sacrificio.

6.4.2 INTENSIDAD DE LA CORRIENTE ANÓDICA

A partir de las leyes de Faraday se puede calcular la intensidad de corriente que es capaz de suministrar 1 kg de metal en su actuación anódica. Ahora bien, este valor está muy lejos de ser significativo, ya que no tiene en cuenta que:

a) la intensidad que es capaz de dar un metal en su actuación anódica es función de su forma geométrica; es decir, 1 kg de metal en forma cilíndrica suministrará una

intensidad de corriente menor que si tiene forma de estrella. Por otra parte, hay que tener en cuenta que cualquiera que sea su superficie, ésta va disminuyendo a medida que el ánodo se va desgastando, lo cual es un factor que habrá que tener en cuenta en el cálculo real de la intensidad.

b) el valor obtenido a partir de las leyes de Faraday equivale a un rendimiento electroquímico del 100%, que como ya se ha indicado, nunca se puede alcanzar en la práctica. La pila formada por el ánodo galvánico y su estructura darán un valor máximo de corriente en el instante de iniciar su funcionamiento, el cual decrecerá después por los procesos de polarización que tienen lugar en los electrodos. Por otra parte, la autocorrosión que, en mayor o menor grado, presentan los tres metales empleados como ánodos galvánicos hará siempre que su rendimiento sea inferior al 100%.

Cada tipo de ánodo, sumergido o enterrado, tendrá una resistencia determinada que dependerá de la resistividad del medio (ρ), de su longitud y del llamado radio equivalente y que viene dada por la fórmula:

$$R = \frac{\rho}{2 \pi L} (2.3 \log \frac{4 L}{r} - 1),$$

en donde:

- R** = resistencia del ánodo, en ohms (Ω)
L = longitud, en cm
p = resistividad del medio, en ohms por cm
 (Ωcm)
r = radio equivalente, en cm.

El radio equivalente es el radio de un cilindro de igual superficie transversal que el ánodo, cuando éste se haya consumido en 40%. Si la sección del ánodo es: $S = \pi r^2$ despejando r se tiene:

$$r = \sqrt{S / \pi \times 0.6}$$

Cada ánodo podrá suministrar una intensidad de corriente que vendrá fijada por la ley de Ohm

$$I = V / R,$$

en donde:

V= diferencia de potencial entre el potencia del metal anódico en el medio agresivo y el potencial de protección (0.80 v con respecto al electrodo de referencia Ag/AgCl para el acero)

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

R= resistencia del ánodo, calculada según la fórmula anterior.

6.4.3 VIDA DE LOS ÁNODOS

Un factor importante que se debe tener en cuenta es la duración o vida" de los ánodos. La vida para cada valor de intensidad de corriente será una función del peso del ánodo (ley de Faraday) y no del número de ánodos que se coloquen. Si se conoce la intensidad que es capaz de suministrar un ánodo (1) y su peso (kg), teniendo en cuenta su capacidad de corriente calculada teóricamente (Cuadro 6) así como su rendimiento y su factor de utilización, se puede calcular fácilmente su duración. El factor de utilización puede ser de 85%, ya que, cuando un ánodo se ha consumido, este porcentaje debe sustituirse, pues el material que queda es insuficiente para mantener un porcentaje adecuado de la intensidad de corriente que inicialmente era capaz de suministrar.

Valores electroquímicos para el cálculo de la vida de los ánodos.

<i>Metal ánodo</i>	<i>Capacidad corriente teórica (A-año/kg)</i>	<i>Rendimiento %</i>	<i>Factor utilización %</i>
Zinc (Zn)	0.094	90	85
Aluminio (Al)	0.340	90	85
Magnesio (Mg)	0.251	50	85

La vida del ánodo puede calcularse de la siguiente manera:

$$\text{Vida} = \frac{\text{capacidad de corriente (A-año/kg)} \times \text{peso ánodo (kg)} \times \text{rendimiento (\%)} \times \text{factor de utilización}}{\text{intensidad (A)}}$$

Por ejemplo, la vida de un ánodo de Zn de 14 kg de peso, capaz de suministrar una intensidad de corriente de 0.1 A, será:

$$\text{Capacidad de corriente} = 820 \frac{\text{A-h}}{\text{kg}}$$

teniendo en cuenta que un año tiene 8 760 horas

$$0.094 \frac{\text{A-año}}{\text{kg}}$$

rendimiento **90%**

factor utilización **85%**. Por tanto, su

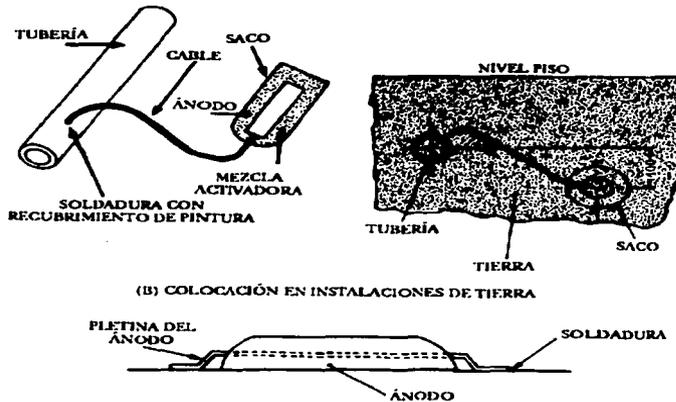
$$\text{Vida} = \frac{0.094 \times 14 \times 0.9 \times 0.85}{0.1} = 10.07 \text{ años}$$

6.4.4 FIJACIÓN DE LOS ÁNODOS

Los ánodos se pueden colocar en la estructura a proteger con distintos procedimientos, pero siempre con ayuda del alma que los atraviesa que suele ser redonda y de acero. Los extremos que sobresalen del alma pueden doblarse ligeramente y soldarse, lo que es el caso más común. Ahora bien, se utilizan también con frecuencia sistemas de grapas o espárragos o simplemente se atornillan.

Cuando van enterrados se introducen en una bolsa de tela y son rodeados de una mezcla de componentes de baja resistividad que proporcionan un funcionamiento homogéneo del ánodo. Por medio de un cable se une el alma de acero del ánodo con la estructura que se quiere

proteger (en la figura 23 se presenta el detalle de instalación de ánodos de sacrificio).



(Figura 23) Detalle de la instalación de ánodos de sacrificio.

6.4.5 CÁLCULO DEL NÚMERO DE ÁNODOS

Para conocer el número de ánodos que se van a necesitar para llevar a efecto la protección catódica es necesario determinar la superficie a proteger y conocer la densidad de corriente de protección. El producto de la superficie a proteger (en m^2) por la densidad de corriente de

protección (en mA/m²) nos dará la intensidad total necesaria para la protección catódica (It).

Por otra parte, como se conoce la intensidad que es capaz de suministrar un ánodo, tendremos que
 número de ánodos =

$$\frac{I_t}{I}$$

6.4.6 CAMPOS DE APLICACIÓN DEL ZINC, ALUMINIO, MAGNESIO Y SUS ALEACIONES COMO ÁNODOS GALVÁNICOS

La gran utilización del Zn como ánodo de sacrificio está justificada porque es el primer metal que se empleó como tal. El valor relativamente elevado de su potencial de disolución le confiere un alto rendimiento de corriente. Uno de los factores que más puede limitar la utilización del Zn es la resistividad del medio agresivo. Es aconsejable que su empleo quede limitado a las resistividades inferiores a los 5 000 ohms-cm. También hay que cuidar su utilización en presencia de aguas dulces a temperaturas arriba de 65°C, ya que en estas condiciones puede invertir su polaridad y hacerse catódico con relación al acero.

Como ánodo galvánico o de sacrificio se utiliza masivamente, sobre todo para la realización de la protección catódica en agua de mar: buques, pantalanés, andenes marítimos, refuerzos metálicos, diques flotantes, boyas, plataformas de perforación de petróleo, depósitos de agua, condensadores, etcétera.

El Al, por su situación en la serie electroquímica, es el metal más idóneo para la protección catódica, pues ocupa una posición intermedia entre el Zn y el Mg, y tiene una capacidad elevada de corriente. Debido precisamente a su elevada capacidad de corriente, un solo ánodo de Al puede ejercer la acción de tres de iguales características de Zn, para una misma duración del ánodo. Estas circunstancias han motivado que estos ánodos estén siendo muy utilizados en construcción naval, para la protección catódica de tanques de lastre de cargalastre y en los petroleros. Aunque el precio del Al es más elevado que el del Zn, al tenerse que colocar menos ánodos esta diferencia se compensa y si se considera además, el ahorro de mano de obra en la colocación de los ánodos de aluminio, éstos pueden llegar a ser incluso más económicos que los de Zn.

El campo de aplicación de los ánodos de Al es semejante al de los de Zn y su comportamiento es

satisfactorio en la protección catódica de estructuras sumergidas en aguas dulces.

Características electroquímicas de algunas aleaciones de zinc, aluminio y magnesio utilizadas en la actualidad

<i>Aleación</i>	<i>Potencial (V) Ag/AgCl</i>	<i>Potencial respecto al acero protegido (-0.8V)</i>	<i>Capacidad de drenaje de corriente A-h/kg</i>
Zn*	-1.05	-0.25	780
Al-Zn-Sn	-1.07	-0.27	2 420
Al-In	-1.15	-0.35	2 740
Al-Hg	-1.05	-0.25	2 830
Mg	-1.5 a -1.7	-0.7 a -0.9	1 050 a 1 200

* Especificación militar norteamericana.

La utilización del Mg y sus aleaciones resulta del valor bastante bajo de su potencial de disolución, que implica un bajo rendimiento de corriente y una disminución, a veces bastante grande, del potencial de la estructura a proteger. El magnesio puede utilizarse para la protección catódica de estructuras provistas de un recubrimiento de mala calidad situadas en un medio de resistividad elevada (10 000 ohms-cm) tal como es el caso de un suelo arenoso.

No son recomendables estos ánodos para su utilización en agua de mar, ya que su elevada autocorrosión hace que los rendimientos sean muy bajos; y su mejor campo

de aplicación es en medios de resistividad elevada (entre 5 000 y 20 000 ohms-cm).

El cuadro siguiente resume lo anterior y puede ayudar en la selección de un material anódico en función de la resistividad del medio.

Ánodos de sacrificio recomendables en función de la resistividad del medio

<i>Material</i>	<i>Medio</i>	<i>Resistividad Ω-cm</i>
	Agua	
Al		hasta 150
Zn		hasta 500
Mg (-1.5V)		mayor de 500
	Suelo	
Zn con backfill		hasta 1 500
Mg (-1.5V) con backfill		hasta 4 000
Mg (-1.7V) con backfill		4 000-6 000

6.4.7 VENTAJAS Y LIMITACIONES DE LA PROTECCIÓN CATÓDICA CON ÁNODOS GALVÁNICOS

Las ventajas y desventajas de la protección con ánodos galvánicos se resumen en el siguiente cuadro. Esencialmente la protección con ánodos de sacrificio puede utilizarse cuando se requiere de una corriente pequeña y la resistividad del medio agresivo es baja. Puede usarse además como complemento de la

protección catódica con corriente impresa, para proteger alguna parte de la estructura o bien para eliminar la posibilidad de corrosión por corrientes vagabundas.

Ventajas y limitaciones de la protección con ánodos galvánicos

<i>Ventajas</i>	<i>Limitaciones</i>
● Fácil de instalar.	● Corriente suministrada limitada.
● No se necesita de una fuente de corriente continua ni de un regulador de voltaje.	● Ineficaz en ambientes de resistividad elevada.
● No provoca problemas de interferencia.	● Costo inicial alto.
● Bajo costo de mantenimiento.	● Alto consumo de ánodos para estructuras enterradas mal revestidas y sin revestimiento en agua de mar.
● Permite obtener una distribución de corriente uniforme.	
● Se puede aumentar el número de ánodos, con el sistema en operación.	

6.5 PROTECCIÓN CATÓDICA POR CORRIENTE IMPRESA.

El sistema de protección catódica con corriente impresa se llevó a cabo aproximadamente cien años después que el de ánodos galvánicos. En este sistema de protección catódica se utiliza la corriente suministrada por una fuente

continua para imprimir la corriente necesaria para la protección de una estructura.

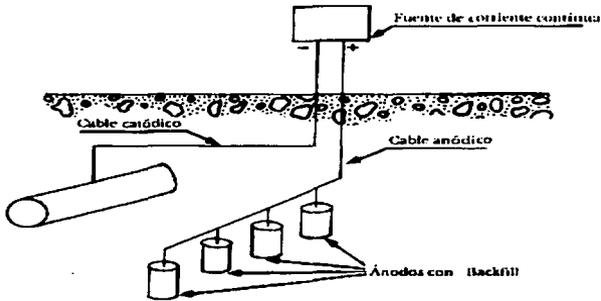
Este procedimiento consiste en unir eléctricamente la estructura que se trata de proteger con el polo negativo de una fuente de alimentación de corriente continua (pura o rectificadora) y el positivo con un electrodo auxiliar que cierra el circuito. Los electrodos auxiliares se hacen de chatarra de hierro, aleación de ferrosilicio, grafito, titanio platinado, etc. Es completamente indispensable la existencia del electrolito (medio agresivo) que completa el conjunto para que se realice el proceso electrolítico.

Este sistema de protección catódica tiene la característica de que utiliza como ánodo dispersor de la corriente (electrodo auxiliar) materiales metálicos que en mayor o menor grado se consumen con el paso de la corriente. Sin embargo, el intercambio necesario de corriente con el electrolito tiene lugar a través de reacciones electroquímicas, las cuales dependen tanto del material anódico, como del ambiente que rodea al mismo e incluso de la densidad de corriente que éste suministra.

Los componentes de un sistema de protección catódica con corriente impresa son:

- a) un ánodo dispersor
- b) una fuente de corriente continua
- c) el cable portador de la corriente.

En la figura 24 se presenta un esquema de la protección de una tubería enterrada en el suelo.



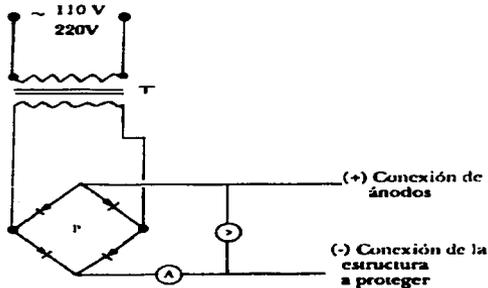
(Figura 24) Esquema de protección catódica con corriente impresa de una tubería enterrada.

6.5.1 FUENTES DE CORRIENTE

El sistema de corriente impresa requiere de una fuente de corriente continua, no importa de dónde provenga, a condición de que se mantenga pese al paso del tiempo. Un sistema de corriente impresa debe de poder funcionar de forma permanente al menos durante diez años.

6.5.1.1 RECTIFICADORES

Los aparatos que permiten el paso de la corriente en un solo sentido se conocen con el nombre de rectificadores. Estos aparatos se alimentan con corriente alterna. Si se trata de un rectificador monofásico (Figura 25), estará constituido por un transformador monofásico T, alimentado en el primario a 110 o 220 V (tensión de la red de distribución). La tensión de salida puede ajustarse según las necesidades. Un puente monofásico reductor P, compuesto por 4 diodos o grupos de diodos de selenio o silicio. Este puente reduce las dos alternancias de la corriente monofásica. El selenio es más barato, pero también es más frágil que el silicio.



(Figura 25) Esquema de un transformorrectificador monofásico.

Un voltímetro permite controlar la tensión de salida y un amperímetro la intensidad total.

La tensión de salida puede ser regulada con ayuda de regletas o por medio de un "variac", el cual permite una regulación continua desde el 0 al valor máximo.

Cuando se necesitan intensidades altas de corriente es más económico utilizar rectificadores alimentados con corriente trifásica de 380 V.

6.5.1.2 DINAMO CON MOTOR TÉRMICO

Permite la protección catódica en donde no existe posibilidad de suministrar energía eléctrica, como en el caso de los desiertos o zonas selváticas. El motor térmico puede estar alimentado, ya sea directamente a partir de la conducción que se desea proteger, ya sea por un depósito que se llena periódicamente.

6.5.2 ÁNODOS AUXILIARES

Todos estos ánodos van consumiéndose a mayor o menor velocidad con el paso de la corriente. Así, por ejemplo, la chatarra de hierro se consume muy rápidamente y el titanio platinado a un ritmo muy lento. A continuación se describen brevemente cada uno de estos electrodos.

6.5.2.1 CHATARRA DE HIERRO

Por ser lo más económico, la chatarra de hierro es utilizada con frecuencia como ánodo auxiliar. Dentro de los perfiles es el carril viejo el más utilizado y, dentro de las fundiciones, la tubería.

Puede ser aconsejable la utilización de este tipo de ánodos en terrenos de resistividad elevada, y es recomendable también que se le rodee de un relleno artificial constituido por carbón de coque (con un diámetro medio de partícula de 10 mm).

El consumo medio de los lechos constituidos por perfiles de acero viene a ser de 5 kg/A-año y de 8-10 kg/A-año para la tubería de fundición.

6.5.2.2 FERROSILICIO

El ánodo de ferrosilicio es recomendable en terrenos de media y baja resistividad. Se coloca hincado o tumbado, en el suelo, y normalmente rodeado de un relleno de carbón de coque.

A intensidades bajas de corrientes (1 A), su vida es prácticamente ilimitada, y su capacidad máxima de salida de corriente es de unos 12 a 15 A por ánodo. Su consumo oscila, a intensidades de corriente altas, entre 0.1 0.3 kg/A-año.

Sus dimensiones más normales corresponden a 1 500 mm de longitud, 75 mm de diámetro, y su peso aproximado es de 60 kg.

El ferrosilicio es muy frágil en virtud de su estructura cristalina, por lo que se ha de tener un extremo cuidado en su embalaje y transporte.

6.5.2.3 GRAFITO

El grafito puede utilizarse principalmente en terrenos de resistividad media, con un relleno de grafito o de carbón de coque.

Este ánodo es frágil, por lo que su transporte y embalaje debe ser cuidadoso. Sus dimensiones varían: su longitud oscila entre 1 000 y 2 000 mm y su diámetro entre 60 y 100 mm. Son más ligeros de peso que los de ferrosilicio.

La salida máxima de corriente que tienen estos ánodos es de 3 a 4 A por ánodo y su desgaste varía entre 0.5 y 1 kg/A-año.

6.5.2.4 TITANIO PLATINADO

El de titanio platinado es un ánodo especialmente indicado para instalaciones en agua de mar, aunque también es perfectamente utilizable en aguas dulces o incluso en suelos. Su característica más relevante es que con pequeños voltajes (12 V) se pueden sacar

intensidades elevadas de corriente, y además, su desgaste es apenas perceptible. En el agua de mar tiene, sin embargo, algunas limitaciones con respecto a la tensión a la que se puede aplicar, la cual nunca puede pasar de 12 V, ya que las tensiones más elevadas podrían ocasionar que se despegara la capa de óxido de titanio y que, por tanto, se deteriorara el ánodo. En aguas dulces que no tengan cloruros estos ánodos pueden actuar a tensiones de 40-50 V. La salida máxima de corriente puede ser de 3 000 A/m², y su desgaste en las condiciones más adversas es de 0.01 g/A-año.

Su forma es diversa: pueden estar hechos en forma de una barra maciza, de tubo, chapa, alambre, etc. El platinado puede ser continuo o a intervalos, según las necesidades, y los espesores de platino pueden ser de 2.5 y 5 micras. La vida de los ánodos con 2.5 micras de espesor de platino se estima en 10 años aproximadamente y los de 5 micras duran entre 20 y 25 años.

Su resistencia mecánica es pequeña, y por simple abrasión, como en los casos de buques que naveguen por zonas que tengan arena, puede suceder que el platino desaparezca y quede el ánodo pasivado instantáneamente, y resulte, por tanto, inservible. Es éste

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

un caso extremo, que no suele suceder, pero al menos se tiene que saber que esto puede pasar.

6.5.2.5 TÁNTALO PLATINADO

El ánodo de tántalo platinado es semejante al anterior, aunque tiene sobre aquél la ventaja de que en agua de mar puede trabajar a tensiones altas (50-60 V); sin embargo, su adquisición es menos fácil y su precio es más elevado. Dado que en agua de mar y a voltajes bajos se emplean grandes intensidades de corriente, el uso de este ánodo, en general, no se justifica del todo.

6.5.2.6 PLOMO-PLATA

La aleación plomo plata está constituida por 1% de plata y una pequeña cantidad de antimonio. El peróxido de plomo que se forma al actuar anódicamente (que tiene el color del cacao) posee unas propiedades mucho más elevadas en virtud de los elementos de aleación que se traducen en un mejor funcionamiento y duración del electrodo.

Se utiliza más frecuentemente en agua de mar, en donde la corriente máxima de salida no pueda ser superior a 270 A/m². Se desgasta entre 50 y 200 g/A-año.

Estos ánodos deben presentar una superficie plana, con lo cual se evitan en lo posible las aristas, pues en estas

zonas la capa de peróxido de plomo se forma mal o no se forma, por lo que en estos puntos se puede presentar una corrosión fuerte.

6.5.2.7 TITANIO-ÓXIDO DE TITANIO Y ÓXIDO DE RUTENIO

Estos ánodos, desarrollados en Estados Unidos en 1968, están constituidos por una combinación de óxidos de titanio y de rutenio, que se adhieren a un soporte de titanio, mientras se controla el proceso a alta temperatura (700° C) Como resultado se obtiene una estructura cristalina y dura que presenta una superficie extremadamente rugosa, lo que aminora los problemas de resistencia y facilita el proceso electroquímico. Su máxima capacidad de corriente (1100 A/m²) lo coloca a la altura de los ánodos de titanio platinado, y su costo es, aproximadamente, 20% menor.

6.5.3 ÁNODOS AUXILIARES: PROPIEDADES

Como se ha visto, los diversos tipos de materiales que se utilizan como ánodos para los sistemas de protección catódica con corriente impresa se escogen básicamente en función de sus prestaciones necesarias y del medio en que serán colocados.

En general, un buen ánodo debe poseer las propiedades siguientes:

- a) Bajo consumo,
- b) densidad de corriente erogada elevada,
- c) pequeñas dimensiones,
- d) baja resistividad,
- e) buena resistencia mecánica, y
- f) elevado potencial de ruptura

Los ánodos que se utilizan en la corriente impresa pueden dividirse, en cuanto a su consumo, en: a) ánodos solubles, b) semiinertes y c) inertes. Actualmente se prefieren los inertes ya que, pese a que su costo es más alto, tienen las mejores características. En el siguiente cuadro se resumen las propiedades principales de los ánodos utilizados en la corriente impresa, clasificados según su consumo. En el mismo cuadro se incluye el medio en el cual pueden utilizarse.

Características de los ánodos empleados en protección catódica con corriente impresa.

Tipo	Peso específico g/cm ³	Consumo kg/A-año	Densidad de corriente A/m ²		Utilización (medio)
			máxima	práctica	
Aceero Chatarra	7.8 7.0	~9. 4.5-1	5	1	todos
Grafito	1.6	0.1-1	10-100	2.5-40	terreno, agua de mar; excluido el fondo marino y el agua dulce
Ferro-silicio: 0.95% C, 16% Si, 0.75% Mn	~7	0.25-1	30-40	10-100	agua dulce, terreno
Fe-Cr-Si: 0.95% C, 0.75% Mn, 4.5% Cr, 14.5% Si	7	0.25-1	270		terreno, agua de mar, fondo marino
Pb-Ag (2% Ag)	11.3	~0.2	300	30-65	sólo agua de mar; excluido el fondo marino
Pb-Ag-Sb (1% Ag, 6% Sb)	11	~0.5	300	50-200	
Titanio platinado	4.5	8.10*	400	500-1 000	terreno no salino con backfill, agua de mar; excluido el fondo marino y el agua dulce
Niobio platinado	8.4		por cada micra de platino de espesor	500-700	
Tántalo platinado	16.6		500-1 100		
Titanio-óxido de rutenio (DSA)	4.5	5.10*	1100	700-1 100	todos

6.5.4 CÁLCULO DE LA PROTECCIÓN Y DISTRIBUCIÓN DE LOS ÁNODOS

El cálculo de un sistema de protección catódica con corriente impresa es relativamente más sencillo que el de ánodos galvánicos. De hecho, no es necesario optimizar

las dimensiones y peso de los ánodos para garantizar por un lado el suministro de la corriente necesaria para la protección, y por el otro la duración de los ánodos elegidos.

Una vez establecida la corriente total de protección, se elige el tipo de ánodo con base en los criterios examinados en el párrafo anterior y, teniendo en cuenta la densidad de corriente máxima que puede suministrar cada ánodo, se determina su número por exceso con respecto al teórico, para así poder obtener un mayor grado de confiabilidad.

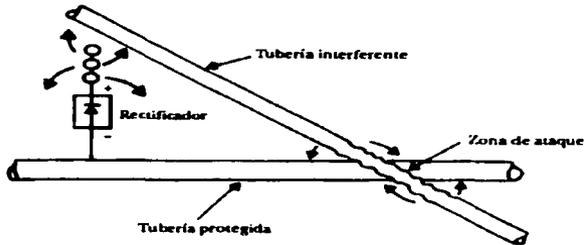
Todavía deberá tenerse en cuenta, para lograr una protección lo más económica posible, la optimización del número y dimensiones de los ánodos, en relación con la mayor o menor resistencia total que se determine, lo que se reflejará en la potencia del generador o fuente de corriente continua y en su costo de instalación.

Para la protección de estructuras ya existentes en agua de mar (por ejemplo la protección de estructuras viejas, protegidas inicialmente con ánodos de sacrificio) la elección de pocos pero potentes ánodos remotos, o al revés, de muchos pequeños distribuidos sobre toda la estructura, puede llevar a grandes diferencias en el costo de instalación, todo ello ligado al elevado costo de la instalación submarina de los ánodos. La elección de

instalar pocos ánodos resulta sin duda más económica, pero en este caso es necesario tener presente que si se instalan pocos ánodos el sistema pierde confiabilidad, pues si uno de los ánodos queda fuera de servicio, esto significará una pérdida de protección que puede oscilar entre 50 y 100%, lo cual no sucede cuando se colocan muchos ánodos pequeños distribuidos en toda la estructura.

En la ubicación de los ánodos o del lecho anódico es muy importante conocer la posición de posibles estructuras que pudieran estar presentes en las vecindades, con objeto de evitar fenómenos de interferencia que puedan provocar ataques graves de corrosión. Por ejemplo, si se debe proteger una tubería que cruza a otra, disponiendo los ánodos como se indica en la figura, se interfiere la tubería extraña. Ésta, de hecho, representa el "camino" preferible (de menor resistencia) para la corriente suministrada por los ánodos. Aquella zona de la tubería extraña que recibe la corriente queda protegida catódicamente, mientras que en aquella de la cual sale la corriente, hay corrosión. Como la mayoría de la tuberías enterradas, está además protegida con algún tipo de recubrimiento aislante, la corriente está relacionada con algún defecto del recubrimiento, por lo cual la densidad de corriente local

puede resultar muy elevada y por ahí producir un ataque particularmente severo.



(Figura27) Ejemplo de interferencia provocada por una tubería extraña situada en la proximidad de una tubería protegida catódicamente.

6.5.5 VENTAJAS Y LIMITACIONES DEL MÉTODO DE PROTECCIÓN CATÓDICA CON CORRIENTE IMPRESA

Las ventajas y desventajas que presenta el método de protección catódica por corriente impresa se resumen en el cuadro. Esencialmente, se puede decir que este método es más conveniente que el de los ánodos de sacrificio, cuando se tratan de proteger estructuras muy grandes o con una gran demanda de corriente y cuando la resistividad del ambiente es elevada, como en el caso de los suelos.

Ventajas y limitaciones de la protección catódica con corriente impresa.

Ventajas	Limitaciones
<ul style="list-style-type: none"> ● Puede diseñarse para un amplio intervalo de potencial y corriente. ● Un ánodo o lecho anódico puede suministrar una gran corriente. ● Con una sola instalación se pueden proteger superficies muy grandes. ● Potencial y corriente variables. ● Se puede utilizar en ambientes de resistividad elevada. ● Eficaz para proteger estructuras no recubiertas o mal recubiertas. 	<ul style="list-style-type: none"> ● Puede causar problemas de interferencia. ● Está sujeto a rotura de la fuente de corriente. ● Requiere de una inspección periódica y de mantenimiento. ● Requiere de una fuente de corriente continua. ● Posibilidad de condiciones de sobreprotección con daños a recubrimientos y problemas de fragilización por la acción del hidrógeno. ● Conexiones y cables sujetos a roturas. ● Tiene un costo elevado.

Una gran ventaja de este método es su posibilidad de proteger una gran superficie con un solo ánodo. Por otra parte, tanto la diferencia de potencial como la corriente suministrada son variables y de aquí se desprende que el sistema presenta una gran flexibilidad operacional.

Este tipo de sistemas debe ser proyectado con cuidado para no causar problemas de corrientes erráticas (parásitas), las cuales pueden provocar la corrosión de estructuras vecinas.



Capítulo VII
Corrosión Microbiana

140-A

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

7. CORROSIÓN BACTERIANA

Desde hace mucho tiempo se conoce el papel que desempeñan las bacterias en los procesos de corrosión metálica. Los primeros trabajos en este campo se deben a Von Wolzogen-Kuhr, que en 1923 puso en evidencia el mecanismo electroquímico del ataque del hierro por los microorganismos sulforreductores.

Los microorganismos constituyen un vasto mundo de seres unicelulares extendidos por toda la biosfera, y desempeñan un importante papel en la naturaleza. Gran número de ellos, en el suelo o en el agua, descomponen activamente la materia orgánica y los minerales, participando así en los ciclos naturales del carbono, nitrógeno y azufre.

Durante los procesos biológicos se forman numerosos productos. Hay productos finales de combustión: CO_2 y H_2O , por ejemplo; gases, como hidrógeno, nitrógeno y oxígeno; sustancias, como el amoníaco, agua oxigenada, azufre, etc. productos ácidos o alcalinos. Todos estos productos se acumulan en el medio, modificando de forma continua su composición.

Ciertas bacterias son capaces de efectuar su síntesis a partir del agua, del anhídrido carbónico (CO_2) y de algunas sales minerales; éstas son las bacterias

autótrofas. Se consideran como bacterias heterótrofas las especies incapaces de efectuar por sí mismas la síntesis de todos sus factores de crecimiento.

La corrosión microbiana puede definirse como *un proceso metabólico bacteriano que origina o acelera la destrucción de los metales*.

Los microorganismos influyen sobre los procesos de corrosión a través de mecanismos que les permiten adquirir la energía necesaria para las actividades vitales.

Esta energía puede adquirirse a través de tres medios:

a) Respiración aerobia, que consiste en la eliminación progresiva de hidrógeno de los sustratos orgánicos. El hidrógeno es oxidado por el oxígeno del aire.

b) Respiración anaerobia, en la cual el sustrato orgánico es también oxidado por eliminación de hidrógeno, y éste reduce los compuestos inorgánicos.

c) Fermentación, proceso anaerobio en el cual el sustrato orgánico no es completamente oxidado.

Al igual que la corrosión, los procesos metabólicos se basan en la transferencia de iones hidrógeno o de electrones. La actividad de los microorganismos corresponde a valores de pH del medio que son también muy favorables a la corrosión.

Los microorganismos que desempeñan un papel en la corrosión pueden clasificarse de dos maneras: desde los

puntos de vista fisiológico y los taxonómico. Se piensa, generalmente, que la corrosión de los metales se debe a las bacterias anaerobias, por ejemplo, el *desulfovibrio*. Sin embargo, existen diversos tipos de bacterias que hay que tener muy en cuenta desde el punto de vista de la corrosión, como las bacterias del hierro, *thiobacterias*, y las bacterias aerobias que producen ácido sulfhídrico.

El potencial de oxidación de las bacterias se puede medir, y la intensidad de la oxidación se caracteriza por la pérdida de electrones. No hay dificultad en medir estas ganancias o pérdidas de electrones con la ayuda de un potenciómetro, utilizando un electrodo de platino como *punto cero* y un electrodo de referencia, por ejemplo, uno de calomelanos (mercurio/cloruro mercurioso).

Cuando una sustancia puede ceder electrones a un electrodo inerte y la sustancia oxidada puede recibir electrones de este electrodo, se dice que es una sustancia electroactiva.

Los cultivos microbianos son casi siempre sistemas fuertemente reductores. La actividad metabólica de las bacterias, resultante de su crecimiento y de su nutrición, sólo es posible gracias a la energía suministrada por la oxidación de los elementos nutritivos que ocasionan condiciones de reducción en el medio.

Las bacterias aerobias reducen los medios hasta un cierto nivel, que en general es moderado, aunque en algunos casos se llega a niveles altos. Las anaerobias presentes se aprovechan de estas nuevas condiciones y proliferan a su vez.

Así, los fenómenos de óxido-reducción desempeñan un papel muy importante en los procesos biológicos. Existen sustancias más fácilmente oxidables que otras. Esto puede determinarse midiendo la fuerza electromotriz o la diferencia de potencial generada por la corriente de electrones, obligándolos a pasar por un hilo conductor. Es lo que se conoce como *potencial redox* del medio. Este potencial se relaciona con el pH, la temperatura y la relación existente entre la concentración de sustancia oxidada y reducida. Las condiciones de oxidación corresponden a un potencial elevado; las de reducción, a una disminución del potencial.

Las bacterias más comunes se desarrollan a potenciales próximos o inferiores a 0 y pH comprendidos entre 6 y 9, zonas favorables a la corrosión. Esto quiere decir que si en un medio donde hay bacterias (que existen en todas partes en la naturaleza) los aportes nutritivos de origen orgánico son suficientes, las bacterias entran rápidamente en actividad, multiplicándose y metabolizando diferentes sustancias. Estos procesos

ocasionan, de forma automática, la disminución del potencial redox, originando las condiciones electroquímicas favorables a la corrosión.

Los microorganismos no pueden desarrollarse más que en determinadas condiciones de pH. Para cada grupo microbiano existen pH límites y un pH óptimo. En general, los medios neutros convienen a las bacterias heterótrofas que pueblan los medios naturales. Los límites de crecimiento de estas bacterias oscilan entre los pH de 5.5 a 8.5 o 9. Ciertas especies, como el *Thiobacillus*, se cultivan a pH muy bajos, de entre 1.8 y 2.

La corrosión anaerobia se considera posible en valores de pH comprendidos entre 5.5 y 8.5, en cuyo caso el valor del potencial redox permite establecer la siguiente clasificación de suelos debida a Starkey y Wright.

Potencial edox y corrosión anaerobia en suelos con contenido de sulfatos (SO_4^{2-}) apreciable.

<i>Potencial redox, mV</i>	<i>Riesgo de corrosión anaerobia</i>
<100	Severo
100-200	Moderado
200-400	Ligero
>400	Nulo

Hablando en términos generales, cualquier suelo con un contenido apreciable de sulfatos y con un potencial redox de +200 mV a menor está, probablemente, en camino de convertirse en anaerobio y debe considerarse peligroso.

7.1 CORROSIÓN ANAEROBIA

La corrosión anaerobia, originada por el desulfobivrio, se observó por primera vez en el suelo de los Países Bajos, en 1923, donde se comprobó la aptitud de estas bacterias para corroer el hierro y el acero, formándose sulfuro ferroso como producto de la corrosión.

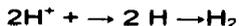
Para comprender la forma en que estos organismos intervienen en los mecanismos de corrosión, debemos recordar los procesos básicos de la corrosión

electroquímica. Para que exista corrosión, para que se pueda formar la clásica "herrumbre", constituida por hidróxido férrico, deben estar presentes tres elementos: hierro metálico, humedad y oxígeno.

La corrosión del hierro o el acero en presencia de oxígeno es un proceso electroquímico. El lugar donde el metal sufre la corrosión, donde el hierro pasa del estado metálico al iónico, y después al de solución, se llama ánodo. La reacción anódica puede escribirse de la manera siguiente:



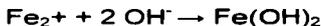
Los dos electrones liberados en el proceso anódico se desplazan, a través de la masa metálica, al cátodo o zona catódica. En ésta, los dos electrones son captados por los iones H^{+} presentes en la solución (electrolito), que pasan a hidrógeno atómico (H), el cual es liberado como moléculas de hidrógeno gas (H_2). La reacción catódica se puede escribir de la siguiente forma:



Esta simple exposición nos sirve para ilustrar la naturaleza electroquímica de los procesos de corrosión.

En el ánodo tienen lugar las reacciones de oxidación o deselextronación, mientras que en el cátodo tienen lugar las de reducción o electronación.

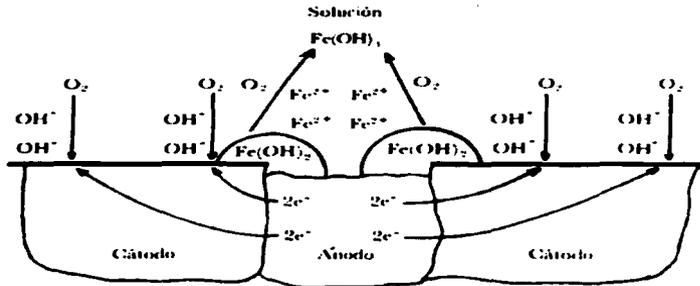
En el caso de una pila de corrosión sencilla existe una interacción entre los productos originados por las reacciones anódicas y catódicas. El hidróxido ferroso, $\text{Fe}(\text{OH})_2$, es un resultado de los iones ferrosos, Fe^{2+} , formados en el ánodo y los iones hidróxilo, OH^- , formados en el cátodo; la carga negativa de los iones hidróxilo dará lugar a que estos iones migren en la solución hacia las áreas anódicas, en las cuales hay un exceso de carga positiva, debido a la presencia de los iones ferrosos formados. El hidróxido ferroso se forma cuando ambos iones con carga opuesta se encuentran, reaccionan y se precipita el correspondiente hidróxido. La reacción es la siguiente:



Este hidróxido ferroso se oxida a hidróxido férrico, $\text{Fe}(\text{OH})_3$, la conocida *herrumbre*, por el oxígeno disuelto en el agua (electrolito):



La figura 28 ilustra, de forma esquemática, este proceso.

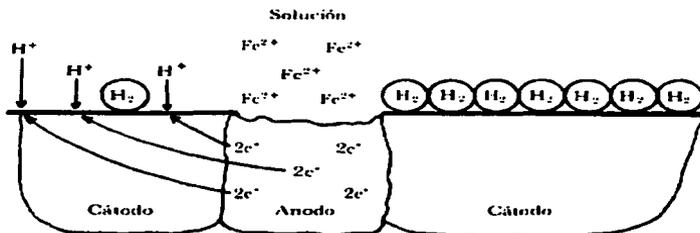


(Figura 28) Diagrama que muestra la formación de hidróxido ferroso e hidróxido férrico (herrumbre) por el proceso de corrosión.

Aunque el *desulfovibrio* causa la corrosión del hierro y del acero en ausencia de aire, queda patente, con lo indicado anteriormente, que el oxígeno es necesario en los procesos electroquímicos de corrosión, en los cuales se produce el hidróxido ferroso y el hidróxido férrico como productos resultantes. Veamos la relación existente entre los dos mecanismos de corrosión, el de oxidación y el bacteriano.

De acuerdo con la teoría electroquímica de la corrosión, para que ésta pueda tener lugar es necesaria la existencia de un ánodo, un cátodo y un electrolito (medio

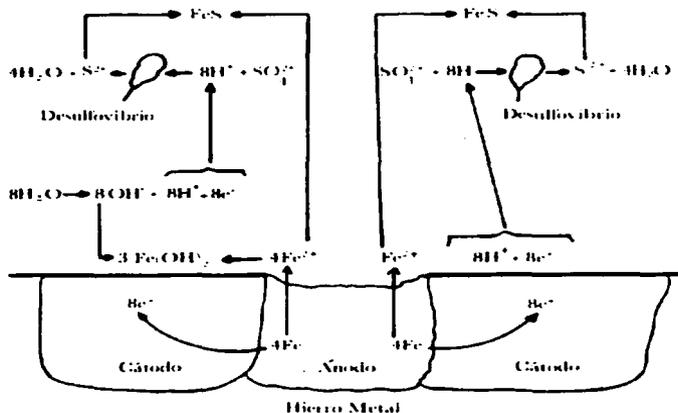
agresivo). En la figura 29 puede comprobarse que de la reacción en las áreas catódicas resulta la formación de hidrógeno molecular; H_2 , sobre la superficie del cátodo. En soluciones neutras, como las de cloruro de sodio, la formación de hidrógeno y su evolución como hidrógeno gaseoso son muy lentas. Éste puede ser el origen de la formación de burbujas de hidrógeno sobre la superficie catódica. Cuando esto sucede, esta película de burbujas de hidrógeno formada sobre el cátodo puede ocasionar tal disminución de la velocidad de corrosión, que puede llegar a detenerla completamente. Este fenómeno se conoce con el nombre de polarización catódica. La polarización catódica por burbujas de hidrógeno se presenta esquemáticamente en la figura 29.



(Figura 29) Esquema representativo de la polarización local de un cátodo por una capa de burbujas de hidrógeno.

El oxígeno disuelto en el electrolito neutro reacciona con el hidrógeno acumulado para formar agua, H_2O ; de esta forma el proceso de corrosión continúa. En este proceso, el oxígeno actúa como un despolarizante catódico.

El *desulfavibrio*, al igual que el oxígeno disuelto, actúa como despolarizante catódico; de esta forma el proceso de corrosión continúa. La figura 30 presenta, en forma esquemática, la corrosión bacteriana del hierro y del acero por el *desulfavibrio*.



(Figura 30)

Esquema representativo de la corrosión bacteriana del hierro por el *desulfovibrio*, de la cual se obtiene, como producto de corrosión, el sulfuro ferroso (FeS) reacción global: $L_4Fe + SO_4 + 4 H^2O \rightarrow FeS + 3Fe(OH)_2 + 2OH^-$.

La teoría electroquímica de la corrosión bacteriana del acero por el *desulfovibrio* fue publicada por primera vez en 1934, por Von Wolzogen-Kuhr. Sin embargo, esta bacteria se asoció con la corrosión y deterioro de las tuberías enterradas en Holanda mucho antes, en 1923.

Aunque el mecanismo electroquímico de la corrosión bacteriana ha sido probado y aceptado, investigaciones posteriores han puesto de manifiesto que no es el único mecanismo a través del cual el *desulfovibrio* ataca al hierro y al acero. El mecanismo electroquímico de corrosión dispone de varias especies de *desulfovibrio*, las cuales producen la enzima hidrogenasa.

Recordemos que las sustancias que aceleran las reacciones químicas, sin que se consuman en el proceso, se llaman catalizadores; los catalizadores que están formados por células vivas de animales y plantas reciben el nombre de enzimas.

La hidrogenasa es una sustancia orgánica que cataliza la oxidación del hidrógeno (es decir cataliza la transferencia de electrones), activando, por tanto, la despolarización catódica:



Durante algún tiempo se llegó a pensar que sólo estas especies de *desulfovibrio*, las que producían la enzima, causaban la corrosión del hierro y del acero. Sin embargo, actualmente se sabe que tanto en las especies que producen hidrogenasa como en aquellas que no la producen la velocidad de corrosión es lineal y aproximadamente igual. Esto se debe a que la película parcialmente protectora de sulfuro ferroso no se forma sobre la superficie del metal. La velocidad de corrosión depende de la naturaleza y comportamiento de la película sulfurosa formada sobre la superficie del metal.

Con una película parcialmente protectora, formada sobre la superficie del metal, la velocidad de corrosión originada por la hidrogenasa positiva fue mucho mayor que la originada por la hidrogenasa negativa.

La acción corrosiva de la hidrogenasa negativa permite suponer que la corrosión ocurre como resultado del ácido acético formado en la interfase metal/sulfuro ferroso.

Es evidente también que hay corrosión por el simple ataque del sulfuro de hidrógeno generado por estos organismos sobre el hierro y el acero, dando lugar así a la formación y precipitación de sulfuro ferroso negro. Los

iones sulfuro que así se forman actúan, por otro lado, como despolarizantes anódicos, al reaccionar con los iones ferrosos para formar el sulfuro ferroso.

7.2 CORROSIÓN AEROBIA

Al igual que las bacterias anaerobias, las aerobias pueden ser también el origen de fuertes corrosiones. Por un lado, ocasionan la formación de ácido sulfúrico y, por otro, forman sobre el metal precipitados que, al quedar adheridos en forma aislada, originan procesos de aireación diferencial y, por lo tanto, de formación de picaduras.

Estas bacterias están representadas por las bacterias *ferruginosas* y los *thiobacillus*.

Bacterias ferruginosas. Estas bacterias están muy extendidas en la naturaleza; se las encuentra, a veces, en gran abundancia en aguas que contienen sales ferrosas disueltas. Van siempre asociadas a depósitos de hidróxido férrico.

Existen dos tipos de bacterias ferruginosas: las unicelulares y las pluricelulares. Las verdaderas bacterias ferruginosas son aerobias y, en principio, *autótrofas*. Se caracterizan por acumular hidróxido férrico alrededor de sus células, lo que origina que en sus proximidades aparezcan zonas manchadas con el conocido color de la

herrumbre. La más conocida es la *Gallionella*. La clásica reacción de su metabolismo es la siguiente:



Estas bacterias son el origen de la formación de incrustaciones sobre la superficie metálica y, por lo tanto, de procesos de aireación diferencial que desembocan en la formación de picaduras.

Thiobacillus. Las bacterias *Thiobacillaceae* son aerobias autótrofas, y se caracterizan por crear en el medio donde se multiplican una reacción fuertemente ácida. Su pH óptimo de crecimiento se sitúa entre 3 y 4, y se pueden incluso cultivar a pH 0.2-0.6.

Todos los metales susceptibles al ataque por ácido sulfúrico diluido (10%) sufrirán una fuerte corrosión en presencia de estas bacterias. Estas bacterias son el origen de formación de pH muy bajos, concretamente de formación de H_2SO_4 . En suelos que contengan sulfuros (piritas) pueden ocasionar fuertes corrosiones en cualquier estructura que pueda estar bajo sus efectos.

Los representantes más conocidos de este grupo son: *Thiobacillus thiooxidans*, *Thiobacillus thioparus*, *Thiobacillus denitrificans*, *Thiobacillus ferroxydans*, etcétera.

Por último, cabe señalar que el medio marino, de pH próximos a 7.5-8, es siempre favorable al crecimiento microbiano. Desde el momento en que las partículas cargadas de microbios se depositan en la superficie de los metales para constituir la película microbiana (lo cual puede suceder en pocas horas), las bacterias entran en actividad y provocan la disminución del potencial redox. Las condiciones de corrosión se realizan *in situ* y el deterioro del metal aparece en unos días.

A modo de conclusión de todo lo anterior, es importante señalar que si no existen las condiciones para que haya corrosión en un determinado medio, las bacterias pueden crearlas, a condición (para las heterótrofas) de que exista en el medio materia orgánica. Cuanto mayor sea la cantidad de materia orgánica contenida en un electrolito, mayores serán los gérmenes y mayor y más intensa la actividad bioquímica, y por lo tanto, la corrosión.

Las aguas de muchos puertos, lagunas y zonas costeras, fuertemente contaminadas por los desechos de las ciudades, son origen de graves problemas en las instalaciones portuarias, eléctricas, etc., que se encuentran en ellas.



Conclusiones

156-A

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

CONCLUSIÓN

Este trabajo considero que fue bueno ya que ofrece a los ingenieros, que no están adentrados en la materia de corrosión, una idea muy buena y clara del fenómeno ya que se abarcaron temas básicos en el estudio de esta.

La corrosión podemos decir que existe, claro con ciertas excepciones, en cualquier metal que este en contacto directo con el medio ambiente ya sea en la superficie terrestre o por debajo de ella, lo que nos lleva a decir que la corrosión es prácticamente imposible de erradicar de lo metales, ya que por la naturaleza propia de cada metal, heterogeneidades e incluso procesos de producción, estos cambien en cierto grado sus características lo cual habrá metales que se corroan por si mismos.

Habrà que tener cuidado especial en el momento de hacer nuestros diseños, ya que si no tomamos en cuenta el efecto tan destructivo de la corrosión tendremos efectos poco deseables.

Teniendo un buen diseño y haciendo la programaciones de mantenimiento pertinentes se tendrán instalaciones seguras y funcionales, y si no libres de corrosión, si con el efecto muy controlado. Esto nos lleva a hacer énfasis en los recubrimientos que nos dan una muy buena solución en el combate contra la corrosión, siempre y cuando las

condiciones lo permitan, ya que son económicos, accesibles en la instalación y ofrecen una protección muy efectiva y en el caso de que los recubrimientos no sea lo mas factible para nuestra protección tenemos otras opciones como lo es la protección catódica ya cual es también muy efectiva en condiciones de alto grado de humedad.

Entonces si hacemos un análisis, la corrosión solo la podremos controlar si conocemos la causa o causas que la originan y solo así se podrá dar la solución mas confiable y económica.

El tema queda abierto a futuras investigaciones, ya que el área de ingeniería civil esta directamente ligada con los aceros, tanto estructurales como de refuerzo, por lo que sería muy interesante continuar con las investigaciones del efecto de la corrosión en los aceros.

Finalmente espero que este trabajo sirva de apoyo a futuras generaciones de ingenieros, para lo cual va dirigida, y se adentren mas en esta fascinante materia que es la corrosión.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

BIBLIOGRAFÍA

1. **Mas allá de la herrumbre**
Javier Ávila Mendoza / Joan Genscá
Fondo de cultura económica 1987
2. **Mas allá de la herrumbre II El control de la corrosión**
Javier Ávila Mendoza / Joan Genscá
Fondo de cultura económica 1989
3. **Mas allá de la herrumbre III Corrosión y Medio Ambiente.**
Joan Genscá
Fondo de cultura económica 1994
4. **Monitoreo y Control de la Corrosión en Estructuras de Concreto.**
F. Almeraya Calderón, Tiburcio C. Gaona, A Martínez Villafane.
5. **Corrosion Engeneering**
M. G. Fontana, Mc Grow Hill

**TESIS CON
FALLA DE ORIGEN**