



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA
DE MÉXICO**

**FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES
CUAUTITLÁN**

CORROSIÓN DE HIERRO Y ACERO

T E S I S

**QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE LICENCIADO EN
QUÍMICA INDUSTRIAL**

PRESENTA:

DANIEL ALMONACI ROSALES

ASESORA:

DRA. ADRIANA MORALES PÉREZ

CUAUTITLÁN IZCALLI, EDO. MEX.

2006



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



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.

CORROSIÓN DE HIERRO Y ACERO

CORROSIÓN DE HIERRO Y ACERO



Universidad Nacional Autónoma de México
Facultad de Estudios Superiores Cuautitlán

ÍNDICE

1 Resumen	7
2 Introducción	9
3 Objetivos	11
4 Definición e importancia de la corrosión	13
5 Fundamentos Electroquímicos	17
5.1 Conductores y aislantes ^[3]	17
5.2 Carga y corriente ^[4]	18
5.3 El volt ^[4]	18
5.4 Fuerza electromotriz ^[4]	19
5.5 Resistencia ^[4]	19
5.6 Ley de Ohm ^[4]	19
5.7 Resistores en serie y paralelo ^[4]	19
5.8 Resistividad eléctrica ^[4]	21
5.9 Definición de cátodo y anodo ^[2]	22
5.10 Tipos de pilas ^[2]	22
5.11 Ley de Faraday ^{[5] [2]}	25
6 Tendencia a la corrosión y potenciales de electrodos	27
6.1 La energía libre de GIBBS. ^{[6] [2]}	27
6.2 Potencial de semipila y la ecuación de Nerst ^{[2] [8]}	29
6.3 El electrodo normal de hidrogeno (ENH) y calculo de fem ^{[2] [5] [6]}	30
6.4 El electrodo de oxigeno y la pila de aireación diferencial ^{[2] [3]}	34
6.5 Serie electroquímica y potenciales estándar ^{[2] [5] [8]}	35
6.6 Potenciales de unión líquida ^[2]	36
6.7 Electroodos de referencia ^{[3] [5]}	38
7 Polarización y velocidades de corrosión	41
7.1 Polarización	41
7.2 La pila polarizada ^[2]	41
7.3 Causas de la polarización ^{[2] [5] [9]}	44
7.4 Sobretensión de hidrogeno ^{[2] [9]}	47
7.5 Influencia de la polarización en la velocidad de corrosión ^[2]	49
7.6 Velocidades de corrosión a partir de los datos de polarización ^{[2] [10]}	50
8 Pasividad ^{[2] [10]}	53
8.1 Características de la pasivación ^{[2] [10]}	54
8.2 Comportamiento de los pasivadores ^[10]	55
8.3 Teorías de la pasividad ^[10]	55
8.4 Acción de los iones Cl ⁻ , pilas activas – pasivas. ^[9]	56
8.5 Pasividad en las aleaciones ^[2]	57
8.6 Efecto de la polarización catódica	58

9 Corrosión en Hierro y Acero ^{[1] [2] [11]}	59
9.1 Oxígeno disuelto ^{[2] [10]}	61
9.2 Bacterias Anaerobias ^{[1] [2]}	62
9.3 Bacterias aerobias ^{[2] [10]}	63
9.4 Temperatura ^[2]	64
9.5 pH ^[2]	65
9.6 Ácidos ^{[2] [10]}	66
9.7 Pares Galvánicos ^[2]	66
9.8 Cavitación – Erosión ^{[1] [2]}	68
9.9 Sales disueltas ^{[1] [2]}	70
9.10 Efecto de la composición ^[12]	73
9.11 Corrosión bajo tensiones ^{[2] [12]}	74
9.12 Corrosión con fatiga ^{[2] [12]}	76
9.13 Corrosión por fricción ^[2]	77
9.14 Corrosión atmosférica ^{[2] [13]}	79
9.15 Corrosión del hierro en el subsuelo ^{[3] [13]}	83
9.16 Oxidación ^{[2] [9]}	85
10 Prevención de la corrosión	89
10.1 Protección Catódica ^{[2] [3] [10]}	89
10.2 Condiciones de protección catódica. Criterios de potencial y requerimientos de corriente ^[3]	109
10.3 Protección catódica en suelos ^{[2] [3] [13]}	118
10.4 Protección anódica ^{[33] [34]}	133
10.5 Recubrimientos metálicos ^{[2] [9] [12]}	137
10.6 Recubrimientos orgánicos ^{[1] [2] [10]}	140
10.7 Recubrimientos inorgánicos ^{[1] [2]}	145
10.8 Aceros inoxidable ^{[2] [12]}	145
10.9 Gases disueltos ^[2]	148
10.10 Inhibidores y pasivadores ^{[1] [2] [10]}	151
11 Casos Específicos	155
11.1 Activación de ánodos de sacrificio de aluminio aleado con selenio ^[14]	155
11.2 Ciencia de corrosión en el siglo XXI ^[15]	157
11.2 Comportamiento de corrosión de diferentes aceros rolados en caliente ^[16]	160
11.3 Conferencia de protección catódica ^[17]	161
11.4 Corrientes galvanicas inducidas por estructuras heterogéneas en hilos de acero inoxidable ^[18]	163
11.5 Corrosión localizada de acero al carbono en electrolitos de NaHCO ₃ / NaCl : papel de compuestos que contienen Fe (II) ^[19]	167
11.6 Corrosión localizada y selección del inhibidor ^[20]	171
11.7 Corrosión temprana de acero templado en agua de mar ^[21]	176
11.8 Efecto adverso de la temperatura sobre el potencial operativo de ánodos de Al - Zn - In ^[22]	178
11.9 Efecto de la concentración de hidrógeno en la fragilización de un acero inoxidable duplex ^[23]	182

11.10 El concepto de la pila bacterial ^[24]	185
11.11 Entrada de hidrógeno al acero durante el proceso de corrosión atmosférica. ^[25]	186
11.12 Influencia de las bacterias sobre la formación de películas inhibidoras de corrosión. ^[26]	189
11.13 Influencia del esfuerzo dinámico en la sobretensión de hidrógeno de aceros UNS-S31803 y UNS-G41300 en ambientes de baja concentración de H ₂ S ^[27]	191
11.14 Inhibición de corrosión del latón en presencia de ligandos terdentados en solución Cl ⁻ ^[28]	193
11.15 Interacciones galvánicas durante la corrosión-erosión ^[29]	195
11.16 Inyección electroquímica de inhibidores de corrosión orgánicos en el concreto ^[30]	196
11.17 La corrosión de acero al carbono por oxidación del hierro y bacterias sulfato reductoras en sistemas de enfriamiento de agua ^[31]	200
11.18 Reducción del ión hidrógeno en el proceso de oxidación del hierro. ^[32]	204
12 Discusion y conclusiones	208
13 Índice de Figuras	212
14 Índice de Tablas	216
15 Bibliografía	218

RESUMEN

1

El presente trabajo tiene como finalidad ampliar los conocimientos teóricos sobre la corrosión del hierro y acero, y su control; mediante la investigación bibliográfica de este tema. Se pretende con ello enfocar la atención a los efectos indeseables que la corrosión deja en equipos, maquinarias y estructuras.

El trabajo consta de un desarrollo del tema, desde conceptos y conocimientos básicos de las causas de la corrosión, hasta la propuesta de soluciones para minimizar los efectos adversos de este fenómeno.

Se entiende por corrosión la interacción de un metal con el medio que lo rodea, produciendo el consiguiente deterioro en sus propiedades tanto físicas como químicas. La característica fundamental de este fenómeno, es que sólo ocurre en presencia de un electrolito, ocasionando regiones catódicas y anódicas plenamente identificadas, en donde ocurren reacciones de oxidación en las cuales los electrones son liberados dirigiéndose a otras regiones. En la región anódica se producirá la disolución del metal (corrosión) y, consecuentemente en la región catódica la inmunidad del metal.

Los enlaces metálicos tienden a convertirse en enlaces iónicos, que son favorecidos cuando en cierto momento el material puede transferir y recibir electrones, creando zonas catódicas y zonas anódicas en su estructura. La velocidad a que un material se corroe puede ser lenta o rápida dependiendo del ambiente donde se encuentre, pero en ambos casos es continua. 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 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 por fatiga) o fragilizarse súbitamente y ser inoperativos (fragilidad por hidrógeno). Se designa químicamente corrosión por suelos, a los procesos de degradación que son observados en estructuras enterradas. La intensidad depende de varios factores tales como el contenido de humedad, composición química, pH del suelo, etc. En la práctica suele utilizarse comúnmente el valor de la resistividad eléctrica del suelo como índice de su agresividad; por ejemplo un terreno muy agresivo, caracterizado por presencia de iones tales como cloruros, tendrá resistividades bajas, por la alta facilidad de transportación iónica.

Este mecanismo es analizado desde un punto de vista termodinámico electroquímico, el cual indica que el metal tiende a retornar al estado primitivo o de mínima energía, siendo la corrosión por lo tanto la causante de grandes perjuicios económicos. Por esta razón, es necesaria la oportuna utilización de algún sistema de control.

La protección catódica es un método electroquímico cada vez más utilizado hoy en día, el cual aprovecha el mismo principio electroquímico de la corrosión, transportando un gran cátodo a una estructura metálica, ya sea que se encuentre enterrada o sumergida. Para este fin es necesaria la utilización de fuentes de energía externa mediante el empleo de ánodos galvánicos, que difunden la corriente suministrada por un transformador-rectificador de corriente. El mecanismo, consecuentemente implicará una migración de electrones hacia el metal a proteger, los mismos que viajarán desde ánodos externos que estarán ubicados en sitios plenamente identificados, cumpliendo así su función.

Hay 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 a proteger se oxida electrolíticamente, es decir, se le somete a condiciones tales que produce una película superficial de óxido del mismo metal, transparente, duro y muy protector. 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 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 pinturas anticorrosivas. La mayoría de estas 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.

En la parte final de esta recopilación bibliográfica se mencionan y sintetizan artículos publicados en revistas especializadas en el tema de la corrosión, únicamente con el objetivo de proporcionar al lector algún panorama del avance de las investigaciones, trabajos, protecciones y estudio de varias causas de la corrosión del acero.

INTRODUCCIÓN

2

Se ha estimado que una quinta parte del hierro que se utiliza se pierde cada año por corrosión. Esto puede resultar muy conveniente para la industria del acero, pero supone una pérdida económica para los consumidores además de un gasto excesivo de los depósitos de mineral que conduce a su agotamiento.^[1]

La importancia de los estudios de la corrosión está triplemente cimentada. La primera área significativa es la economía, que incluye el objetivo de reducir pérdidas de material resultante de la corrosión de tuberías, tanques, componentes metálicos de maquinarias, etc. La segunda área es la seguridad mejorada de operación del equipo, el cual, por la corrosión, puede fallar con consecuencias catastróficas. Y finalmente tenemos la tercera área que es la conservación aplicada primeramente al suministro de materiales, principalmente metales; este suministro es limitado y su desperdicio incluye las correspondientes pérdidas de las reservas de agua y energía asociadas con la producción y fabricación de estructuras metálicas. También es importante considerar el logro de la conservación del esfuerzo humano para diseñar y reconstruir el equipo metálico corroído y que puede estar disponible para otros propósitos.

La corrosión por tanto es un proceso destructivo en lo que a ingeniería se refiere y representa una enorme pérdida económica. Por eso no es sorprendente que el ingeniero que trabaja en la industria esté interesado en el control y la prevención de la corrosión.

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 su vida cotidiana y, casi sin quererlo, ha creado una dependencia tal que sería imposible hablar del desarrollo y avance de la civilización moderna sin el uso de metales y aleaciones.

Vivimos en una civilización basada en el metal y que requiere que los materiales metálicos en los cuales está basada dicha civilización sean estables en nuestra atmósfera y que al menos duren en uso varios años. Sin embargo, los metales se degradan con el tiempo de muy diversas formas, dejan de ser funcionales, perdiendo sus propiedades decorativas o mecánicas. 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.

Se invierte mucha energía para extraer el metal de los yacimientos encontrados en la Tierra. Por ejemplo, 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 se invierten 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 pirometalúrgicos tales como aquellos empleados para obtener cobre, cinc, níquel, plomo y otros metales, el consumo de energía ocurre de una manera similar. 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 sal fundida, la alúmina u óxido de aluminio. 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.⁽¹⁾

Sin embargo, 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 se hace 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. En la naturaleza, el metal pasa de un estado inestable a uno más estable que es la forma combinada con el desprendimiento de energía. Industrialmente se suministra al mineral 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 de ingeniería, 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.⁽¹⁾

OBJETIVOS

3

OBJETIVO GENERAL

Realizar una revisión bibliográfica de los conceptos básicos de la corrosión, sus mecanismos, causas y métodos de prevención.

OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Brindar un apoyo en el conocimiento y reconocimiento de la corrosión del hierro y el acero, mediante la investigación y comprensión de los elementos responsables.
- Brindar a la comunidad en general una guía primaria para el tratamiento de la corrosión
- Mostrar el papel de las ciencias químicas en la prevención del fenómeno de la corrosión.
- Contribuir al aprendizaje académico proporcionando una compilación de temas dirigidos al estudiante de ingeniería.

DEFINICIÓN E IMPORTANCIA DE LA CORROSIÓN

4

La corrosión puede ser definida como el deterioro o degradación de un metal a consecuencia de un ataque químico o electroquímico por su entorno. Siempre que la corrosión esté originada por reacción química, la velocidad a la que tiene lugar dependerá en alguna medida de la temperatura, la concentración de los reactivos y de los productos.

“Los daños causados por medio físicos no se denominan corrosión, sino erosión, abrasión o desgaste. En algunos casos el ataque químico va acompañado de daños físicos y entonces se denomina corrosión – erosión o corrosión por fricción.”

De acuerdo con ello también es posible definir la corrosión desde un punto de vista más químico como el tránsito de un metal de su forma elemental a su forma iónica o combinada con cesión de electrones a un no-metal como el oxígeno o el azufre; es decir, el metal, a través de la corrosión, retorna a la forma combinada formando óxidos, sulfuros, hidróxidos, etc., que es como los metales se encuentran habitualmente en la naturaleza, por tratarse de formas termodinámicamente más estables.^[2]

Desde el primer momento de su extracción, para lo cual es necesario cambiar las condiciones termodinámicas utilizando agentes reductores, altas temperaturas, etc., el metal muestra una tendencia inherente a reaccionar con el medio ambiente (atmósfera, agua, suelo, etc.) retornando a la forma combinada. El proceso de corrosión es natural y espontáneo, y cuando mayor es la energía gastada en la obtención del metal a partir del mineral, tanto más fácilmente el metal revierte al estado combinado, es decir, estará más favorecida termodinámicamente la reacción de corrosión. La metalurgia extractiva y corrosión son, por lo tanto procesos de acción opuesta. Por ejemplo, los óxidos de hierro se encuentran muy difundidos en la naturaleza y son reducidos por aplicación de energía térmica a hierro elemental, el cual está en un estado de energía mayor. Existe, por tanto, una tendencia del hierro metálico a volver espontáneamente a óxido de hierro por corrosión (herrumbre) y así permanecer en un estado energético más bajo. Materiales no metálicos como las cerámicas y los polímeros no sufren el ataque electroquímico pero pueden ser deteriorados por ataques químicos directos.

Comúnmente, el motivo principal para la investigación de problemas de corrosión está determinado por el factor económico. Las pérdidas económicas por problemas de corrosión las podemos dividir en dos tipos:

1. Pérdidas directas
2. Pérdidas indirectas

Se entiende por pérdidas directas los costos originados por el reemplazo de las estructuras y maquinarias o sus componentes corroídos, incluyendo la labor o mano de obra. Incluyen el costo extra de usar metales resistentes a la corrosión y aleaciones en vez de acero al carbón, donde este último tiene propiedades mecánicas adecuadas pero no suficiente resistencia a la corrosión. Se tienen también los costos de galvanización o níquel-platinado del acero, de adicionar al agua inhibidores de la corrosión o el secado de cuartos húmedos para almacenaje de equipo metálico.

La corrosión es la causa general de la alteración y destrucción de la mayor parte de los materiales naturales. Recientemente la producción de acero y la mejora de sus propiedades mecánicas han hecho posible su empleo en los lugares más variados. Desgraciadamente, el desarrollo en la utilización de los productos siderúrgicos va acompañado, paralelamente, de un aumento en la corrosión de los mismos. “Para tener una pequeña idea de lo que esto pueda suponer, sépase que aproximadamente un 25% de la producción anual de acero es destruida por la corrosión”.^[1] 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 pérdidas indirectas son más difíciles de considerar, pero una breve descripción de algunas de ellas explica que también adicionan muchos miles de millones a las pérdidas directas ya descritas. Tenemos las ocasionadas por las siguientes circunstancias:

1. PAROS DE PRODUCCIÓN. A menudo hay que parar una planta entera o una parte de un proceso debido a una falla por corrosión en algún elemento del mismo. Una inspección periódica puede ayudar a prevenir un paro no programado.
2. PERDIDA DE PRODUCTO. Este problema se presenta frecuentemente en sistemas de tuberías y tanques de almacenamiento corroídos que causan una contaminación del producto. Estas pérdidas continúan hasta que se hace la reparación correspondiente.
3. PERDIDA DE LA EFICIENCIA. La corrosión y los productos resultantes de la misma son causa de la pérdida de la eficiencia del equipo, estructura o tubería en que se presenta el problema.
4. CONTAMINACIÓN DEL PRODUCTO. En algunos casos el valor comercial de un producto depende principalmente de su pureza y de su calidad. La ausencia de contaminación del producto es un factor vital en la manufactura de plásticos transparentes, pigmentos, alimentos, medicinas, etc. A veces una contaminación provoca una descomposición catalítica, en estos casos hay que usar materiales muy resistentes para prevenir la corrosión.
5. SOBREDISEÑO DE INSTALACIONES. Este factor es muy común en el diseño de reactores, calentadores, condensadores, tanques de almacenamiento, etc. Debido a que se desconocen las velocidades de corrosión o a que los métodos para el control de la misma son inciertos, los equipos

son diseñados con características “sobradas” para los requerimientos del proceso, y esto implica un mayor costo de adquisición del equipo.

6. EFECTOS SOBRE LA SEGURIDAD Y CONFIABILIDAD. La seguridad es uno de los factores más importantes en la industria en general y sobre todo en la de productos tóxicos, peligrosos, explosivos, ácidos, etc. La cuestión de pérdidas de salud o de la vida a causa de fallas impredecibles de algún equipo ocasionadas por corrosión de partes críticas, es hoy en día un problema muy serio. Las pérdidas indirectas por este tipo de problemas son muy difíciles de valorar y van mas allá del costo económico que pudieran tener.

FUNDAMENTOS ELECTROQUÍMICOS

5

5.1 Conductores y aislantes ^[3]

La conductividad eléctrica es el movimiento de la carga eléctrica. La habilidad de diferentes sustancias para permitir el flujo de una carga está determinada por la movilidad de los electrones portadores de la carga o de los iones que contenga la sustancia.

5.1.1. Conductores de primer orden

Los conductores de primer orden son aquellos que poseen conductancia eléctrica, en los cuales los portadores de la carga son los electrones. Se caracterizan por tener una conducción sin transferencia substancial de masa. La mayoría de los metales, el grafito y algunos óxidos muestran este tipo de conducción. A veces, a estos materiales se les conoce como conductores metálicos y su conductividad disminuye cuando aumenta la temperatura.

5.1.2. Conductores de Segundo orden

Los conductores de segundo orden poseen conductancia iónica o electrolítica, y los portadores de la carga son los iones. En este tipo de conductores se da una transferencia de masa asociada con la conductividad. Las soluciones acuosas con sales disueltas, los suelos y las sales iónicas son algunos ejemplos de este tipo de conductores. Su conductividad aumenta cuando se incrementa la temperatura.

5.1.3. Conductores mixtos o de tercer orden

Algunos materiales, llamados comúnmente semiconductores, poseen tanto conductancia iónica como eléctrica. Por lo general predomina el carácter eléctrico. Su conductividad es demasiado baja en general, pero aumenta rápidamente con la temperatura. La mayoría de los óxidos metálicos (NiO, ZnO, etc.) y algunos metales se agrupan dentro de esta categoría.

Los aislantes son materiales de baja o nula conductancia, sin importar el tipo de mecanismo que participe en la conductividad, sobre todo si se les compara con la de los conductores mencionados antes.

La influencia del proceso de conducción en la conducta electroquímica de las reacciones es muy importante en cada reacción de corrosión, así como en los sistemas de protección catódica, tiene un origen electroquímico y se presenta en la interfase entre un conductor de primer orden (eléctrico) y uno de segundo orden (electrolítico). Por ejemplo, si un metal (conductor) tiene una película de óxido o una capa de pintura (aislante) sobre su superficie, se estaría esperando con esto que tuviera una alta resistencia en la transferencia de electrones; esto cambiaría la velocidad de la reacción y la energía requerida para llevarla a cabo.

5.2 Carga y corriente ^[4]

La carga eléctrica tiene como unidad fundamental el coulomb. Un coulomb corresponde a 6.24 trillones de electrones (6.24×10^{12}). A la velocidad de flujo de la carga eléctrica se le conoce como corriente eléctrica o intensidad (**I**).

El flujo de la carga puede trasladarse por medio de electrones (corriente eléctrica) o por iones (corriente iónica). El flujo de corriente en metales se da a través de un flujo de electrones y en un electrolito se conduce corriente por flujo iónico.

La unidad básica de la corriente eléctrica (**I**) es el ampere (**A**). Un ampere se define como la velocidad de flujo de una carga (**Q**) de un coulomb, por segundo. Así se expresa esta unidad para el consumo de algunos equipos eléctricos grandes o de celdas electrolíticas industriales a diferencia de los circuitos electrónicos transistorizados o las técnicas electroquímicas, en los cuales se emplean comúnmente dos submúltiplos de esta unidad que son el miliampere (**mA**: 0.001 A) y el microampere (**mA**: 0.000001 A).

$$1 \text{ ampere} = 1 \text{ coulomb/segundo}$$

$$A = Q/\text{seg.}$$

De lo anterior se deduce que la cantidad total de electricidad (**Q**), en coulombs, que pasa por cualquier punto de un circuito eléctrico es el producto de la corriente (**I**), en amperes, y el tiempo (**t**) en segundos:

$$Q = (I)(t).$$

5.3 El volt ^[4]

Cuando una corriente eléctrica fluye a través de un alambre conductor, se dice que lo hace porque existe una diferencia de potencial entre los dos extremos del alambre. La diferencia de potencial entre dos puntos se define como el trabajo efectuado (en joules), cuando un coulomb de electricidad se mueve de un punto al otro. A la unidad con que se mide la diferencia de potencial se le llama volt y se define como sigue:

“Dos puntos tienen una diferencia de potencial de 1 volt cuando se realiza un trabajo de 1 joule por cada coulomb de electricidad que transita de un punto al otro”; por lo tanto

$$\text{Volt} = \text{joule/coulomb}$$

$$V = J/Q$$

5.4 Fuerza electromotriz ^[4]

La fuerza electromotriz (fem) de una celda se mide en Volts y se define como “la suma de las diferencias de potencial que se pueden producir a través de todos los componentes de un circuito al cual está conectado, incluyendo la diferencia de potencial requerida para impulsar la corriente a través de la misma celda”.

La fem de una celda en Volts se define entonces como “el trabajo total efectuado en joules por los coulombs de electricidad transportados en un circuito en el que la celda está conectada”.

5.5 Resistencia ^[4]

Se ha dicho que los diferentes materiales pueden ser clasificados como conductores buenos o malos o bien como aislantes. En lo que se refiere a la corriente eléctrica, la resistencia es la habilidad de una sustancia para oponerse al flujo de corriente que pasa por ella. Un buen conductor, se dice, tiene una resistencia pequeña y un mal conductor, una resistencia alta. La resistencia de un material depende de sus dimensiones y de la sustancia con que está hecho.

5.6 Ley de Ohm ^[4]

En 1826 el profesor de física Simón Ohm estableció esta ley como resultado de varios experimentos que efectuó para investigar la relación entre la corriente que pasa por un alambre y la diferencia de potencial establecida entre los extremos del mismo: "La corriente que pasa por un alambre a temperatura constante es proporcional a la diferencia de potencial en sus extremos." El conductor que siga esta relación obedece a la ley de Ohm:

$$R = \frac{V}{I} \quad \text{Ohms} = \frac{\text{Voltios}}{\text{Amperes}}$$

A la unidad de resistencia eléctrica se le llama ohm y se define como: "la resistencia de un conductor dado, cuando se aplica una diferencia de potencial de 1 volt en sus extremos y una corriente de 1 ampere fluye por él"

La resistencia de un metal puro aumenta con la temperatura, pero la resistencia de otros materiales conductores, como el carbón por ejemplo, decrece con la temperatura. En otras sustancias, como los semiconductores (germanio, silicio y selenio), las disoluciones iónicas que contienen las sales y los suelos, la resistencia también disminuye cuando aumenta la temperatura.

5.7 Resistores en serie y paralelo ^[4]

Se dice que un número de resistores, ($R_1, R_2, R_3, \dots, R_n$) están conectados en serie si su conexión es consecutiva extremo con extremo, de tal suerte que la misma corriente (I), en amperes, fluya a través de cada uno (Figura 1).

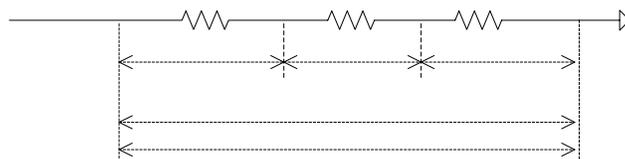


Figura 1. Resistores en Serie

(Tomada de SERWAY, Raymond A. BEICHNER, Robert J. "Física para ciencias e ingeniería" 5ª ed)

Si R es la resistencia combinada (en ohms) y V , es la diferencia de potencial total (en Volt) a través de los resistores:

$$V = IR$$

Pero como V es igual a la suma de las diferencias de potencial individuales a través de R_1, R_2 y R_3 :

$$V = V_1 + V_2 + V_3$$

Por lo tanto,

$$IR = IR_1 + IR_2 + IR_3$$

Y dividiendo todo entre I , tenemos que:

$$R = R_1 + R_2 + R_3$$

Se dice que los resistores están en paralelo cuando son colocados uno al lado del otro y sus extremos permanecen unidos (Figura 2). La misma diferencia de potencial será entonces aplicada a cada uno, pero compartirán la corriente en el circuito.

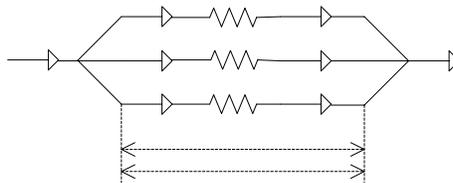


Figura 2. Resistores en paralelo

(Tomada de SERWAY, Raymond A. BEICHNER, Robert J. "Física para ciencias e ingeniería" 5ª ed)

Supondremos que la corriente (I) se divide en I_1 , I_2 e I_3 al pasar por R_1 , R_2 y R_3 , respectivamente, y que la diferencia de potencial común es V . 11

La corriente total es:

$$I = I_1 + I_2 + I_3$$

Por lo tanto,

$$\frac{V}{R} = \frac{V}{R_1} + \frac{V}{R_2} + \frac{V}{R_3}$$

12

13

Y dividiendo todo entre V , tenemos que:

$$\frac{1}{R} = \frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} + \frac{1}{R_3}$$

Se denomina batería a un grupo de celdas conectadas entre sí. Normalmente las celdas se conectan en serie, es decir, el polo positivo de una es conectado al extremo negativo de la próxima celda; sin embargo, pueden ser conectadas en paralelo, es decir, todos los extremos positivos conectados entre sí y los negativos también conectados entre sí.



Figura 3. a) Celdas en serie b) Celdas en Paralelo

(Tomada de SERWAY, Raymond A. BEICHNER, Robert J. "Física para ciencias e ingeniería" 5ª ed)

Cuando se requiere de la corriente máxima de un número dado de celdas, el arreglo empleado dependerá de la resistencia del circuito externo. Hablando de manera general, se usa una conexión en serie cuando la resistencia del circuito es alta, comparada con la de las celdas, y se emplea una en paralelo cuando la resistencia es baja.

Cuando las celdas están conectadas en serie, la fem (fuerza electromotriz) total de la batería es igual a la suma de las fems por separado y la resistencia interna es igual a la suma de las resistencias internas de las celdas por separado. Cuando celdas de igual fem y resistencia son conectadas en paralelo, la fem que resulta es la misma que

la de una sola celda y la resistencia interna de la batería se calcularía de acuerdo con la fórmula de los resistores en paralelo.

Una ventaja que se obtiene al conectar celdas en paralelo es que existe un drenaje menor de corriente en las celdas, ya que éstas comparten la corriente total, mientras que en las conexiones en serie la misma corriente principal es proporcionada por cada una de las celdas.

5.8 Resistividad eléctrica ^[4]

La resistividad es el inverso de la conductividad. Cuando se fabrica un resistor, se emplea alambre grueso y corto si se quieren obtener bajas resistencias, ó alambre delgado y largo si se desean resistencias altas. Además de la longitud y del espesor, existe otro factor importante que se debe tomar en cuenta cuando se toma la decisión de seleccionar la longitud y el calibre de alambre para una resistencia en particular: el material del que esté hecho el alambre.

La resistividad de un material es expresada en una unidad ohm centímetro y es numéricamente igual a la resistencia de un conductor hecho de material con una longitud de 1 cm y de sección transversal de 1 cm².

Se puede decir que, la resistividad es una constante del material, lo cual es independiente de la forma geométrica del resistor. Por ejemplo, la resistencia que presenta un suelo al paso de la corriente eléctrica es una variable que depende de la longitud y del área transversal al flujo de corriente. Sin embargo, la resistividad de ese suelo tiene un valor fijo, e independiente del flujo de corriente, del área transversal y de la longitud del terreno. Su valor sólo variará con la temperatura, el contenido de humedad, acidez y otros factores.

Un material con alta conductividad tiene baja resistividad y viceversa. De esta manera se tiene que la *resistencia al flujo de corriente es mínima* cuando:

1. El medio presenta baja resistividad (alta conductividad).
2. Existe una distancia pequeña para el flujo de corriente.
3. Y si el área transversal es grande para el flujo de corriente.

En cambio, la *resistencia al flujo de corriente es máxima* cuando:

1. El medio presenta alta resistividad (baja conductividad).
2. Las distancias son grandes para el flujo de corriente.
3. El área transversal es pequeña para el flujo de corriente.

5.9 Definición de cátodo y ánodo ^[2]

Dentro de un electrolito la corriente es transportada por iones positivos y negativos, la corriente que porta cada uno de los iones depende de su movilidad y carga eléctrica. Para la notación de los dos electrodos en una celda electroquímica (galvánica o electrolítica) son válidas las siguientes definiciones:

- a) El *ánodo* es el electrodo a través del cual, la corriente positiva pasa hacia el electrolito.
- b) El *cátodo* es el electrodo en el cual entra la corriente positiva proveniente del electrolito.

Generalmente, se toman como válidas las siguientes reglas:

1. La reacción anódica es una oxidación y la reacción catódica una reducción.
2. Los aniones (iones negativos) migran hacia el *ánodo* y los cationes (iones positivos) hacia el *cátodo*.

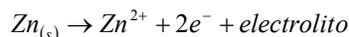
5.10 Tipos de pilas ^[2]

En una pila galvánica, una reacción química produce un flujo de corriente eléctrica; la energía química se convierte en energía eléctrica. En una célula electrolítica, un flujo de corriente produce una reacción química; la energía eléctrica de una fuente externa se convierte en energía química.

5.10.1. Pilas de Electrodo Diferenciales

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 de una pila seca es:



La cual es una reacción de oxidación.

En un tipo de pila como el mostrado en la figura 4, los electrones se mueven en sentido opuesto al convencional, en el ánodo la corriente eléctrica sale del metal para entrar a la solución, los electrolitos transportan esta corriente y la depositan en el cátodo de grafito; si conectáramos una bombilla eléctrica, esta emitiría luz por medio de la resistencia que posee, este es el principio de las lámparas de mano

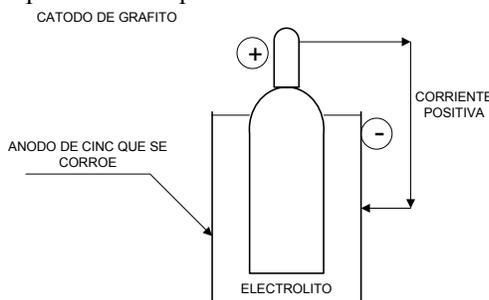


Figura 4. Dirección de la corriente positiva en una pila seca
(Tomada de UHLIG, Herbert H. "Corrosión y Control de Corrosión")

En realidad lo que pasa con los materiales de las pilas es una corrosión del metal con el potencial de oxidación menor, en este caso el cinc, incluso cuando la pila no está en uso, en su interior se lleva el intercambio de corriente que se llama corriente de acción local. En la práctica, cualquier superficie metálica en situación similar a la del cinc es una pila de acción local que está compuesta de electrodos en corto circuito a través del cuerpo del propio metal. Mientras el metal está seco no habrá corrosión, pero al exponerlo al agua o a soluciones acuosas

comienzan a funcionar las cientos de pilas de acción local y entonces el metal empieza a corroerse. Las impurezas de un metal pueden funcionar como pilas de acción local, y su eliminación contribuye a una mayor resistencia a la corrosión.

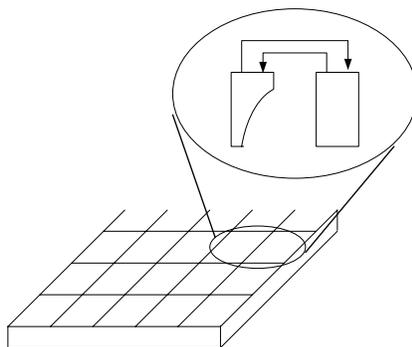


Figura 5. Pilas de acción local de un metal en medio acuoso (Tomada de UHLIG, Herbert H. "Corrosión y Control de Corrosión")

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 otra, y su forma de manifestarse más característica es la aparición de picaduras.

Este tipo de celda de corrosión de dimensiones muy pequeñas, < 0.1 mm, se conoce como *celda de acción local o microcelda galvánica*. Las celdas locales o micropilas se dan, por ejemplo, en aleaciones multifásicas o en metales con recubrimientos que presentan buena conductividad eléctrica o en inclusiones de óxidos, sulfuros, carbón, etc. La acción de estas celdas a menudo conduce a un ataque localizado, tal como picaduras o corrosión bajo tensión.

5.10.2. Pilas de concentración

Estas pilas tienen 2 electrodos iguales en contacto cada uno de ellos con solución de diferente composición. Hay 2 clases de estas pilas:

- *Pilas de concentración salina*: Se forman cuando un electrodo está en contacto con una solución concentrada de una sal del metal y el otro a una solución diluida; al poner la pila en corto circuito el metal en contacto con la solución diluida se disuelve y se deposita con el otro electrodo. Esta reacción se equilibra cuando ambas soluciones llegan a tener la misma concentración.

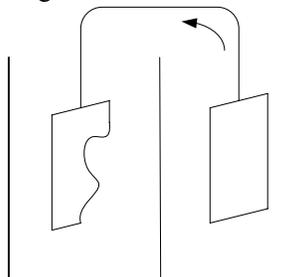


Figura 6. Pila de concentración salina (Tomada de UHLIG, Herbert H. "Corrosión y Control de Corrosión")

Ánodo

Meta

+ - +
- + - +
+ - + - +

- *Pilas de aireación diferencial*: esta formada por 2 electrodos del mismo metal en una solución diluida de electrolito, la solución que rodea aun electrodo esta mas aireada (con oxigeno) que la otra; esta diferencia de concentración de oxigeno produce una diferencia de potencial y da origen al flujo de corriente y a la corrosión del metal menos aireado.

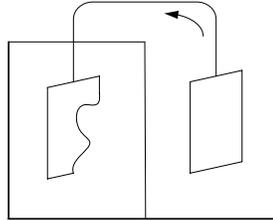


Figura 7. Pila de aireación diferencial
(Tomada de UHLIG, Herbert H. "Corrosión y Control de Corrosión")

5.10.3. Pilas de temperatura diferencial

Este tipo se compone de electrodos del mismo metal, donde cada uno esta a una temperatura diferente y ambos en un electrolito de la misma concentración. En este caso la temperatura es la que origina la diferencia de potencial y provoca que el electrodo con menor temperatura se disuelva.

5.11 Ley de Faraday ^{[5] [2]}

Cuando los electrones procedentes de una reacción redox circulan por un circuito eléctrico, se puede recabar información sobre la reacción, midiendo la corriente y el voltaje en el circuito. La corriente eléctrica en una célula electroquímica es proporcional a la velocidad de la reacción. El voltaje es proporcional a la variación de la energía libre de la reacción electroquímica.

La carga eléctrica (q) se mide en culombios (C). La carga de un electrón es 1.602×10^{-19} C, de manera que un mol de electrones tiene una carga de 9.649×10^4 C; esta es la constante de Faraday. En el caso de las pilas que mencionamos anteriormente; cuanto mayor es el flujo de electricidad a través de la pila, mayor es la cantidad de metal corroído. Michael Faraday demostró que esta relación es cuantitativa de acuerdo a la siguiente relación:

$$\text{Peso del metal reaccionante: } kIt$$

Donde: I es la intensidad en amperios

t es el tiempo de reacción en segundos

k es una constante llamada equivalente electroquímico del metal en cuestión en g/C

6

TENDENCIA A LA CORROSIÓN Y POTENCIALES DE ELECTRODOS

6.1 La energía libre de GIBBS. ^{[6] [2]}

El objetivo de esta sección es el de correlacionar la energía química de una reacción con la energía eléctrica, en forma de diferencia de potencial eléctrico presente en una reacción electroquímica como lo es la corrosión.

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 llamamos energía libre de una reacción y se representa como ΔG . Si el cambio de energía libre en una reacción es igual al trabajo reversible total que puede realizar, esto se puede representar de la siguiente manera:

$$-\Delta G = W$$

Cuando nos referimos a una reacción de corrosión, tal como la del hierro en medio acuoso, tenemos que por el lado anódico el hierro se disuelve a través de cantidades equivalentes, químicamente hablando, a las generadas en el cátodo. En este último los protones toman los electrones dejados por el hierro para transformarse en una molécula de gas hidrógeno.

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. 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, ΔE° . Se tiene entonces que:

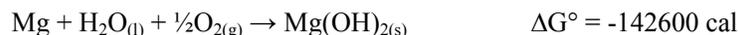
$$\text{Trabajo eléctrico} = nF(\Delta E^\circ)$$

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:

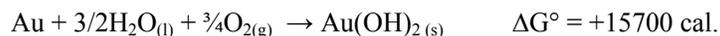
$$-\Delta G = nF\Delta E^0$$

El cambio de energía libre de una reacción química es directamente proporcional al potencial de celda generado.

En cualquier reacción química, la tendencia a realizarse se mide por la variación de la energía libre de Gibbs (ΔG). Cuanto más negativo es el valor de ΔG , mayor es la tendencia a realizarse. Consideremos la reacción:



el gran valor negativo de ΔG° indica una alta tendencia a que la reacción se realice; por otra parte en la reacción



la variación de energía libre es positiva y la reacción no se lleva a cabo, en consecuencia el oro no se corroe en medio acuoso para formar el hidróxido correspondiente.

Es importante señalar que la tendencia a la corrosión no es una medida de la velocidad de reacción, es decir, un gran valor de ΔG° puede o no estar acompañado de una elevada velocidad de corrosión, pues esta última dependerá de diversos factores. En vista de que la corrosión es un mecanismo electroquímico, la tendencia de un metal a corroerse también puede expresarse como el valor de la fuerza electromotriz (fem) de las pilas de corrosión que se forman en este proceso. La relación entre ΔG en joules y la fem en voltios se define como:

$$\boxed{\Delta G = -nFE}$$

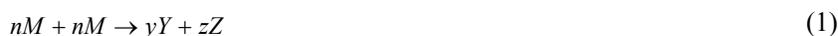
Donde; n es el número de electrones o equivalentes químicos que participan en la reacción

F es el faradio (96500 C/eq)

Entonces, entre mayor sea el valor de E en cualquier pila mayor será la tendencia a realizarse la reacción total en la pila.

6.2 Potencial de semipila y la ecuación de Nerst ^{[2] [8]}

Suponiendo que la reacción general de una pila galvanica es:



La variación correspondiente de la energía libre de Gibbs para esta reacción es la diferencia en la energía libre de productos y reactivos, donde G_m es la energía libre molar de la sustancia M,

$$\Delta G = (yG_y + zG_z) - (mG_M + nG_N) \quad (2)$$

y la energía libre de Gibbs en condiciones estándar es:

$$\Delta G^\circ = (yG^\circ_Y + zG^\circ_Z) - (mG^\circ_M + nG^\circ_N) \quad (3)$$

Si consideramos que a_M es la concentración o presión corregida de la sustancia M, llamada su actividad, la diferencia de energía libre para M, en cualquier estado y en estado estándar se relaciona con a_M así:

$$m(G_M - G^\circ_M) = mRT \ln a_M = RT \ln a_M^m \quad (4)$$

donde $R = 8.314 \text{ J/}^\circ\text{K.mol}$

$T =$ temperatura absoluta en $^\circ\text{K}$

restando las ecuaciones (3) y (2) y haciendo una analogía con (4) e igualando con las actividades correspondiente tenemos;

$$\Delta G - \Delta G^\circ = RT \ln \frac{(a_Y^y)(a_Z^z)}{(a_M^m)(a_N^n)} \quad (5)$$

Cuando la reacción está en equilibrio, no se realiza, entonces $\Delta G = 0$ y

$$\frac{(a_Y^y)(a_Z^z)}{(a_M^m)(a_N^n)} = K$$

Donde K es la constante de equilibrio de la reacción.

$$\boxed{\Delta G^\circ = -RT \ln K} \quad (6)$$

Puesto que $\Delta G = -nF E$; entonces $\Delta G^\circ = -nF E^\circ$; donde E° es la fem de todos los reactivos y productos en estados normales, o sea, cuando las actividades son iguales a la unidad, sustituyendo estas igualdades obtenemos la ecuación de Nerst que expresa la fem exacta de una pila en términos de los productos y reactivos de la misma.

$$E = E^\circ - \frac{RT}{nF} \ln \frac{(a_Y^y)(a_Z^z)}{(a_M^m)(a_N^n)} \quad (7)$$

La actividad a_M de una sustancia disuelta M es igual a su concentración molar multiplicada por un factor de corrección γ , llamado coeficiente de actividad, que es una función de la temperatura y la concentración. Si M es un gas, su actividad es igual a su fugacidad, a temperaturas ordinarias aproximadas a la presión atmosférica. La actividad de un sólido puro o de un soluto en equilibrio con un sólido es igual a la unidad.

Por ejemplo, para la reacción:



$$E_{\text{Zn}} = E^\circ_{\text{Zn}} - \frac{RT}{2F} \ln \frac{(\text{Zn}^{2+})}{(\text{Zn})} \quad (9)$$

Donde (Zn^{2+}) es la actividad de los iones de cinc (molaridad x coeficiente de actividad)

(Zn) es la actividad del cinc metálico, igual a 1

E°_{Zn} es el potencial normal de oxidación del cinc.

La ecuación de Nerst se puede someter a un análisis algebraico para simplificar los términos constantes, el valor RT/F se multiplica por el factor de conversión de 2.303 y se convierte en 0.0592 V; y se obtiene una ecuación de Nerst simplificada.

6.3 El electrodo normal de hidrogeno (ENH) y calculo de fem ^{[2] [5] [6]}

Los procesos que tienen lugar en la interfase metal-solución de cualquier metal en contacto con un electrolito en medio acuoso, no se pueden medir de una manera absoluta. El metal en contacto con el electrolito tiene, por un lado, tendencia a disolverse, con lo que queda cargado negativamente.



y, por otro lado, a que iones del electrolito se depositen sobre el metal:



con lo que se alcanza el equilibrio en un determinado momento:



Se ha creado, pues, una diferencia de potencial entre el metal y el electrolito. Para poder medir esta diferencia de potencial se adoptó un electrodo patrón normal de hidrógeno, al cual, por convención y a cualquier temperatura, se le asignó el valor cero.

Este electrodo está constituido por una lámina de platino-platinado, sobre la cual se hace burbujear hidrógeno gaseoso a la presión de una atmósfera, sumergida en una solución ácida (electrolito) saturada de hidrógeno, cuya actividad de iones hidrógeno a 25°C es la unidad, de acuerdo con la reacción de equilibrio:



$$E_{H_2} = 0 - \frac{RT}{2F} \ln \frac{(H^{+})^2}{(\rho_{H_2})} \quad (14)$$

En las condiciones mencionadas, el potencial de este electrodo es únicamente función del pH, según la siguiente expresión:

$$\boxed{E = 0.059 pH} \quad (15)$$

dado que $E^{\circ} = 0$ y $-\log (H^{+}) = pH$

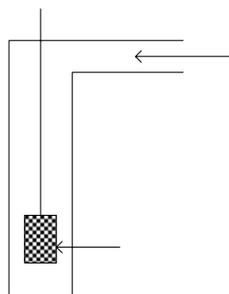


Figura 8. Esquema de electrodo de hidrógeno
(Tomada de UHLIG, Herbert H. "Corrosión y Control de Corrosión")

Tomando como referencia el electrodo de hidrógeno, el potencial de un metal cualquiera sumergido en una solución de sus iones de actividad igual a la unidad, corresponde a la fuerza electromotriz de una pila, en la cual el semielemento metal/solución de sus iones actúa como polo negativo, o sea de ánodo, y el electrodo de H_2 como polo positivo, o cátodo, según la convención propuesta por la Unión Internacional de Química Pura y Aplicada (IUPAC), universalmente aceptada. Lo anterior lo podemos representar de una manera esquemática como:



Pt Platina

La reacción se escribe sustrayendo la reacción de oxidación del término de la derecha de la reacción de oxidación del término de la izquierda:

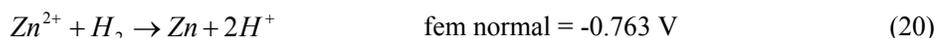


Como la variación de $\Delta G^\circ = -0.763 \times 2F$ julios, el valor negativo indica que la reacción es termodinámicamente posible en condiciones estándar.

Por otra parte, para la pila:



La reacción es:



Y la fem normal es negativa y por consecuencia ΔG° es positivo, es decir, la reacción no es posible en estados normales de productos y reactivos. Obviamente el potencial normal de reducción del cinc tiene un signo opuesto al del potencial de oxidación:

$$\boxed{\varphi^\circ = -E^\circ} \quad (21)$$

Se acordó que el potencial de reducción de cualquier reacción de electrodo de semipila sería llamado "el potencial", esto concuerda con el potencial físico, también con la polaridad de un voltímetro o potenciómetro al que se conecte el electrodo, por ejemplo: el cinc tiene un potencial de reducción negativo, y también es el polo negativo de una pila galvánica en la que el otro electrodo es el normal de hidrógeno; además con la convención se dicta el flujo espontáneo de electricidad, ya que, si al poner en corto circuito una pila, fluye de izquierda a derecha corriente positiva, la fem es positiva y en consecuencia el electrodo izquierdo es el ánodo y el derecho el cátodo y viceversa.

El potencial de la pila propuesta se puede determinar a partir de

$$E_{pila} = E_{catodo} - E_{anodo} \quad (22)$$

Basándose en lo anterior, se pueden presentar dos casos:

a) $E_{pila} > 0$

Se supone, dado que el electrodo de H_2 , por convenio, se toma con un potencial de 0 voltios, que necesariamente el semielemento que actúa como polo positivo debe de tener un potencial de reducción positivo, lo cual en términos energéticos equivale a decir que la reacción



está desplazada hacia la derecha. Un voltímetro que uniera los dos semielementos que constituyen la pila debería conectarse de tal manera que el polo (-) se uniera al electrodo de hidrógeno y el polo (+) al del metal. Es decir, el polo (+), de mayor potencial siempre (cátodo), se une a ese mismo polo del voltímetro y el polo (-), de menor potencial (ánodo), se une al negativo del voltímetro.

b) $E_{pila} < 0$

En el segundo caso, al ser el potencial de la pila menor que cero (negativo), esto implica necesariamente que el flujo de electrones irá en sentido contrario, es decir, que la producción de electrones se deberá a la oxidación (disolución) del metal del semielemento de la derecha:



Lo cual implica que la reacción está desplazada hacia la derecha, favorecida energéticamente. Estos electrones suministrados serán tomados por el otro semielemento, y tendrá lugar la siguiente reacción.

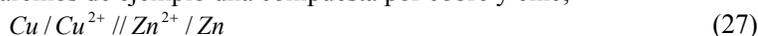


La reacción global sería:



Todos aquellos semielementos que unidos a un electrodo normal de hidrógeno den un potencial de pila negativo, con la convención propuesta, tendrán un potencial de reducción más negativo que el del hidrógeno, o sea menor que 0.

Para el cálculo de la fem de una semipila tomaremos de ejemplo una compuesta por cobre y cinc;



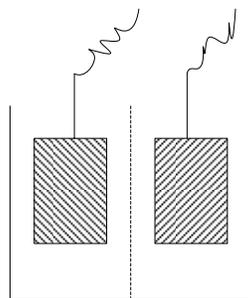
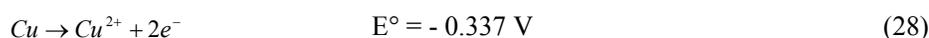


Figura 9. Pila cobre – cinc
(Tomada de UHLIG, Herbert H. “Corrosión y Control de Corrosión”)

+

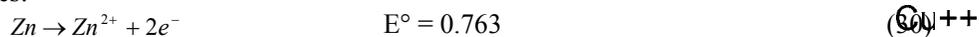
Primero podemos anotar la reacción del electrodo izquierdo como si fuera el ánodo



$$E_{\text{Cu}} = -0.337 - \frac{0.0592}{2} \log(\text{Cu}^{2+}) \quad (29)$$

Cu

La reacción del lado derecho es:

SO₄⁻⁻

$$E_{\text{Zn}} = 0.763 - \frac{0.0592}{2} \log(\text{Zn}^{2+}) \quad (31)$$

La reacción (30) se resta de la ecuación (28) de manera que se elimine el total de electrones; y la reacción que queda es:



La fem se obtiene sumando los correspondientes potenciales de oxidación.

$$fem = E_{\text{Cu}} - E_{\text{Zn}} = -1.1 - \frac{0.0592}{2} \log \frac{(\text{Cu}^{2+})}{(\text{Zn}^{2+})} \quad (33)$$

Es importante tener en cuenta que la inversión de una reacción cambia de signo el potencial pero el multiplicar la ecuación no tiene efecto sobre los valores del mismo; ya que hablando en términos de E° la tendencia de la reacción a realizarse no depende de la cantidad de reactivos.

Si las actividades de Cu^{2+} y Zn^{2+} son iguales, entonces la fem = -1.1 V, y puesto que la fem es negativa, la corriente fluye de derecha a izquierda; entonces la polaridad verdadera de la pila es: el electrodo izquierdo es el cátodo (el de cobre) y el derecho el ánodo (el de cinc).

De la relación $\Delta G^{\circ} = -E^{\circ}nF$, la ΔG° es positiva y por lo tanto la reacción no es espontánea, de hecho se realiza en sentido opuesto, o sea que cuando se saca corriente de la pila se deposita Cu^{2+} sobre el electrodo de Cu y el electrodo de Zn se corroe.

6.4 El electrodo de oxígeno y la pila de aireación diferencial ^{[2] [3]}

El electrodo de oxígeno es una lamina de platino platinado sumergida en un electrolito saturado con oxígeno, este electrodo es importante en particular para los estudios de corrosión por su formación en las pilas de aireación diferencial que toman parte en el mecanismo de corrosión en ranuras y por picaduras. El equilibrio de este electrodo se expresa como:



$$E_{O_2} = -0.0401 - 0.0592 \log \frac{p_{O_2}^{1/4}}{(OH^-)} \quad (35)$$

Esta reacción, a diferencia de la del electrodo de hidrógeno no es estrictamente reversible y el potencial medido puede variar con el tiempo. Sin embargo es útil conocer la dirección del cambio de potencial cuando se altera la presión de oxígeno. Vamos a considerar dos electrodos de oxígeno en una solución acuosa, uno en contacto con O_2 a 1 atmósfera de presión y el otro a 0.2 atmósferas. El potencial de oxidación de los electrodos es:

Para el izquierdo



$$E_{1atm} = -0.0401 - 0.0592 \log \frac{1^{1/4}}{(OH^-)} \quad (37)$$

Para el derecho



$$E_{0.2atm} = -0.0401 - 0.0592 \log \frac{0.2^{1/4}}{(OH^-)} \quad (39)$$

Restando (36) – (38)



Y también restando (37) – (39)

$$E_{1atm} - E_{0.2atm} = -0.0592 \log \frac{01^{1/4}}{0.2^{1/4}} = \frac{0.0592}{4} \log 0.2 = -0.0103V \quad (41)$$

El valor negativo de la fem indica que ΔG para la reacción es positiva y no espontánea, entonces la electricidad positiva fluye dentro de la pila de derecha a izquierda. Por lo tanto el electrodo izquierdo es el cátodo y el derecho el ánodo. Esto confirma el hecho de que, en cualquier pila de aireación diferencial el electrodo en contacto con el oxígeno a menor presión, tiende a ser el ánodo y en consecuencia es el que tiende a corroerse.

Cuando se forma una pila similar en donde los electrodos sean de hierro, se deposita sobre las áreas catódicas un óxido de hierro adherente y conductor de la electricidad que, en contacto con soluciones aireadas, actúa como un electrodo de oxígeno, pero en las áreas anódicas se forma Fe^{2+} y el electrodo actúa como un electrodo de hierro.

La fem de funcionamiento de esta clase de pila es mucho mayor que la de electrodos de platino y su valor esta dado por:

$$E = -0.440 - 0.0401 - \frac{0.0592}{2} \log \frac{P_{O_2}^{1/2}}{(OH^-)^2 (Fe^{2+})} \quad (42)$$

Si se supone que la actividad del ion ferroso en el ánodo es igual a 0.1, el pH = 7 y la presión de O₂ en el cátodo igual a la del aire (0.2 atm), la fem de esta pila es de 1.27 V; y este es un valor apreciable para el flujo de corriente resultante y la corrosión del ánodo.

6.5 Serie electroquímica y potenciales estándar ^{[2] [5] [8]}

La serie electroquímica es una disposición ordenada de los potenciales de oxidación o reducción de los metales. Los valores de oxidación más positivos o los valores de reducción más negativos corresponden a los metales más reactivos; para la obtención de estos valores se mide el potencial de equilibrio del metal en contacto con sus iones a una concentración igual a 1.

Esta serie tiene utilidad limitada para predecir qué metal es anódico con respecto a otro, en la práctica las actividades de los iones en equilibrio con un metal dado varían ampliamente con el medio. Por ejemplo, los agentes complejantes como el EDTA, cianuros y álcalis fuertes, tienden a incrementar la velocidad de corrosión de muchos metales por reducción de la actividad del ion metálico, desplazando los potenciales del metal en la dirección activa de forma notoria. Otro factor que altera la posición galvánica de un metal es la tendencia de algunos metales en medios oxidantes a formar películas superficiales específicas. Por ello el cromo aunque está próximo al cinc en la serie electroquímica, en muchas soluciones acuosas saturadas de aire tiene un comportamiento más parecido a la plata, debido a la película pasiva que se forma sobre su superficie, y actúa como un electrodo de oxígeno en vez de como cromo y de aquí que cuando se acopla con hierro, el cromo se convierte en cátodo y el flujo de corriente acelera la corrosión del hierro.

Otra limitante de las series electroquímicas para predecir reacciones galvánicas es que no incluyen las aleaciones, es por ello que han surgido las "series galvánicas", que son una disposición de metales y aleaciones de acuerdo con sus potenciales reales medidos en un medio específico, incluyen también a los metales pasivos. Puede haber diferentes series galvánicas debido a las diferentes tendencias a formar complejos en los diferentes medios o en las diferencias en las tendencias a formar películas superficiales.

El daño que se produzca al acoplar 2 metales depende no solo de cuán alejados estén en la serie galvaniza, si no también del grado en que se polaricen. La polarización de uno o ambos electrodos determina cuánta corriente fluye entre ellos.

6.6 Potenciales de unión líquida ^[2]

Además de las diferencias de potencial entre dos metales sumergidos en un electrolito, también se generan diferencias de potenciales cuando dos soluciones de diferente composición o concentración entran en contacto. Esta diferencia de potencial se llama "potencial de unión líquida", y su signo y magnitud se determinan por la movilidad relativa de los iones y sus diferencias de concentración.

Por ejemplo, en una unión formada por HCl concentrado y HCl diluido, los iones H^+ se mueven con mayor velocidad que los iones Cl^- ; es por ello que la solución acuosa diluida adquiere una carga positiva respecto a la solución concentrada.

Para el caso del KCl, la movilidad el K^+ y Cl^- son similares y en consecuencia los potenciales de unión líquida para el KCl son pequeños en comparación con los del HCl.

Tabla 1. Potenciales de oxidación de algunos metales.

Semireacción	Potencial E°_{ENH} , (V) a 25°C
Li $\leftrightarrow Li + 1e^-$	3.045
K $\leftrightarrow K^+ + 1e^-$	2.925
Cs $\leftrightarrow Cs^+ + 1e^-$	2.923
Ba $\leftrightarrow Ba^{2+} + 2e^-$	2.90
Sr $\leftrightarrow Sr^{2+} + 2e^-$	2.89
Ca $\leftrightarrow Ca^{2+} + 2e^-$	2.87
Na $\leftrightarrow Na^+ + 1e^-$	2.714
Mg $\leftrightarrow Mg^{2+} + 2e^-$	2.37
Al $\leftrightarrow Al^{3+} + 3e^-$	1.66
Mn $\leftrightarrow Mn^{2+} + 2e^-$	1.18
Cr $\leftrightarrow Cr^{2+} + 2e^-$	0.913
V $\leftrightarrow V^{3+} + 3e^-$	0.876
Zn $\leftrightarrow Zn^{2+} + 2e^-$	0.762
Cr $\leftrightarrow Cr^{3+} + 3e^-$	0.74
Fe $\leftrightarrow Fe^{2+} + 2e^-$	0.99
Cd $\leftrightarrow Cd^{2+} + 2e^-$	0.402
In $\leftrightarrow In^{3+} + 3e^-$	0.342
Co $\leftrightarrow Co^{2+} + 2e^-$	0.277
Ni $\leftrightarrow Ni^{2+} + 2e^-$	0.250
Sn $\leftrightarrow Sn^{2+} + 2e^-$	0.136
Pb $\leftrightarrow Pb^{2+} + 2e^-$	0.126
Fe $\leftrightarrow Fe^{3+} + 3e^-$	0.036
$H_2 \leftrightarrow 2H^+ + 2e^-$	0.000
Cu $\leftrightarrow Cu^{2+} + 2e^-$	-0.337
2 Hg $\leftrightarrow Hg^{2+} + 2e^-$	-0.789
Ag $\leftrightarrow Ag^+ + 1e^-$	-0.799
Hg $\leftrightarrow Hg^{2+} + 2e^-$	-0.857
Pd $\leftrightarrow Pd^{2+} + 2e^-$	-0.987
Pt $\leftrightarrow Pt^{2+} + 2e^-$	-1.19
Au $\leftrightarrow Au^{3+} + 3e^-$	-1.50

En la tabla 2 se dan valores característicos de algunas soluciones, se asigna arbitrariamente un valor de cero al LiCl. Por ejemplo, el potencial de unión HCl 0.1 N : KCl 0.1 N es igual a $35.65 - 8.78 = 26.78$ mV con la solución de KCl positiva y la de HCl negativa.

Tabla 2. Potenciales de unión líquida de algunas soluciones salinas

Electrolito	Concentración	
	0.1 N	0.01 N
HCl	35.65 mV	33.87 mV
KCl	8.87	8.20
NH_4Cl	6.92	6.89
NaCl	2.57	2.63
LiCl	0.00	0.00

6.7 Electrodo de referencia ^{[3] [5]}

6.7.1. Electrodo de calomelanos (ECS)

Este electrodo está formado por mercurio cubierto por una capa de cloruro insoluble (calomelanos), Hg_2Cl_2 en equilibrio con una disolución de cloruro potásico, KCl , que puede ser **0.1 N**, **1 N** o saturada. El contacto eléctrico con el mercurio se realiza por medio de un hilo de platino. Un esquema de este electrodo se presenta en la figura 10.

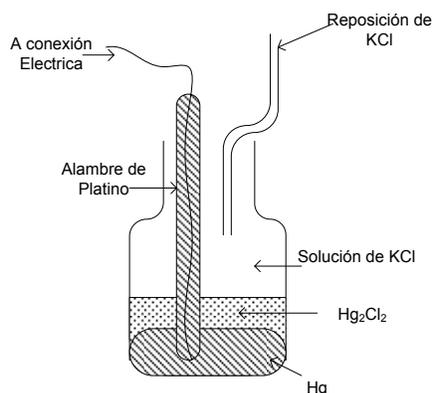
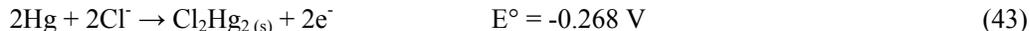


Figura 10. Electrodo de calomelanos saturado, ECS
(Tomada de ÁVILA, Javier / GENESCÁ Juan "Mas Allá de la Herrumbre 2")

La reacción del electrodo de calomelanos es:



La actividad de Hg^{2+} depende de la concentración de Cl^- puesto que el producto de solubilidad (Hg^{2+}) (Cl^-)² es una constante. Así pues, si el electrodo actúa como ánodo (-) la reacción es hacia la derecha (oxidación); si el electrodo actúa como cátodo (+), la reacción es hacia la izquierda (reducción).

6.7.2. Electrodo de plata / cloruro de plata

Está formado por un hilo de Ag sobre el cual se deposita AgCl , generalmente por vía electroquímica, en una solución de NaCl o KCl , en la cual el hilo de Ag actúa como ánodo, como se muestra en la figura 11. Durante su acción la plata se convierte gradualmente en AgCl haciendo que actúe como ánodo el HCl diluido. El potencial del electrodo debe de ser lo más parecido al electrodo de Calomel, a causa de que con el envejecimiento sufre un cambio gradual.

La reacción de electrodo es la siguiente:



Y su potencial de equilibrio a 25°C es:

$$E = 0.2224 - 0.059 \log [\text{Cl}^-]. \quad (45)$$

En agua de mar, el valor del potencial es aproximadamente de + 0.25 V respecto al electrodo normal de hidrógeno (ENH) a 25°C. El potencial del electrodo depende muy especialmente de la salinidad de la solución en la cual el

electrodo está sumergido; se pueden obtener los potenciales a otras concentraciones del ion Cl^- sustituyendo en la ecuación de Nerst su correspondiente actividad media.

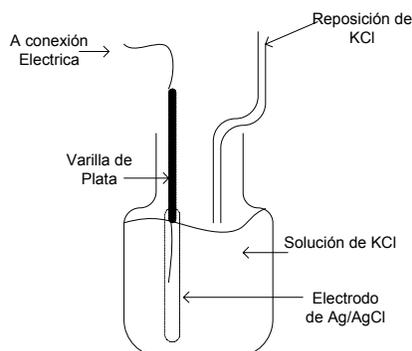


Figura 11. Electrodo de plata /cloruro de plata, Ag/AgCl
(Tomada de ÁVILA, Javier / GENESCÁ Juan "Mas Allá de la Herrumbre 2")

Tabla 3. Electrodo de referencia

Tipo de electrodo	Reacción del electrodo	Potencial a 25°C ref. ENH
Calomelanos Hg/Hg ₂ Cl ₂ , Cl ⁻	$\text{Hg}_2\text{Cl}_2 + 2\text{e}^- \leftrightarrow 2\text{Hg} + 2\text{Cl}^-$	$E = 0.276 - 0.059 \log(\text{Cl}^-)$ KCl sat. $E = 0.211 \text{ V}$ Chef. Temp.: $-0.65 \text{ mV}/^\circ\text{C}$
Mercurio / Sulfato Mercurioso Hg/Hg ₂ SO ₄ , SO ₄ ²⁻	$\text{Hg}_2\text{SO}_4 + 2\text{e}^- \leftrightarrow 2\text{Hg} + \text{SO}_4^{2-}$	$E = 0.6151 - 0.295 \log(\text{SO}_4^{2-})$ K ₂ SO ₄ sat. $E = 0.710 \text{ V}$
Plata/ Cloruro de Plata Ag/AgCl, Cl ⁻	$\text{Ag} + \text{Cl}^- \rightarrow \text{AgCl} + \text{e}^-$	$E = 0.222 - 0.059 \log(\text{Cl}^-)$ Coef, Temp: $-0.65 \text{ mV}/^\circ\text{C}$ 0.1 M KCl $E = 0.288 \text{ V}$ 0.2 0.1 M KCl $E = 0.288 \text{ V}$ 0.3 0.1 M KCl $E = 0.288 \text{ V}$
Cobre/ Sulfato de Cobre Cu/CuSO ₄ , Cu ²⁺	$\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- \leftrightarrow \text{Cu}$	$E = 0.340 + 0.0295 \log(\text{Cu}^{2+})$ CuSO ₄ sat: $E = 0.318 \text{ V}$
Cinc / Agua de Mar	$\text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^- \leftrightarrow \text{Zn}$	$E = -0.80 \text{ V}$

6.7.3. Electrodo de Cinc

Está constituido por un bloque de Zn de alta pureza; generalmente se utiliza una aleación de Zn como la empleada para los ánodos galvánicos de Zn de composición como la especificada por la norma militar americana: MIL-A-18001 H.

La reacción electródica es la siguiente:



Y su potencial de equilibrio a 25°C es:

$$E = -0.763 + 0.0295 \log [\text{Zn}^{2+}] \quad (47)$$

Se emplea como electrodo de referencia fijo en agua de mar, como alternativa a los de Ag/ AgCl. También puede utilizarse en el suelo.

6.7.4. Electrodo de cobre / Sulfato de cobre

Está formado por una barra cilíndrica de Cu metálico sumergida en una solución de CuSO_4 saturada. El contacto electrolítico con la solución o suelo se realiza mediante un puente salino formado por un tapón de madera de balsa. En la figura 12 se ilustra este tipo de electrodo.

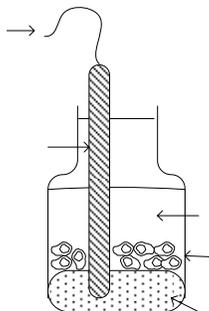


Figura 12. Electrodo de cobre/ sulfato de cobre, Cu/CuSO₄.
(Tomada de ÁVILA, Javier / GENESCA Juan "Mas Allá de la Herrumbre 2")

La reacción de electrodo es:



Y su potencial de equilibrio a 25°C es:

$$E = 0.340 + 0.0295 \log [\text{Cu}^{2+}] \text{ V} \quad (49)$$

Con la solución saturada de CuSO_4 , se tiene $E = +0.318 \text{ V vs. ENH}$, pero para uso práctico se considera un valor de 0.30 V. Este tipo de electrodo puede utilizarse en cualquier ambiente, sea en el suelo o agua de mar, aguas dulces o saladas.

Barra de
Cobre

POLARIZACIÓN Y VELOCIDADES DE CORROSIÓN

7

7.1 Polarización

En la práctica, las velocidades de corrosión son nuestro principal interés, algunos metales cuya tendencia a reaccionar es grande, por ejemplo el aluminio y el manganeso, reaccionan con tal lentitud que satisfacen los requisitos para un metal estructural y pueden llegar a ser más resistentes en algunos medios que otros metales con menor tendencia a corroerse.

Los estados de no – equilibrio y cálculo de velocidades de corrosión comienzan con la consideración de que el equilibrio ha sido alterado. Por lo tanto, se debe conocer el estado de equilibrio del sistema antes de valorar los factores que afectan la velocidad a la cual el sistema tiende al equilibrio, es decir, se corroe.

Un electrodo deja de estar en equilibrio cuando una corriente fluye a/o desde su superficie. La dirección del cambio de potencial es siempre tal que se opone a la alteración del equilibrio y, por lo tanto, se opone al flujo de corriente, ya sea que se aplique o sea de origen galvánico. Por ejemplo, cuando en una pila galvánica fluye corriente, el potencial del ánodo se hace más catódico y el del cátodo más anódico y la diferencia de potencial disminuye. La magnitud de la variación de potencial causado por la corriente aplicada o extraída de un electrodo, medida en voltios, es la polarización.

7.2 La pila polarizada ^[2]

Consideremos una pila formada por cinc en solución de $ZnSO_4$ y cobre en solución de $CuSO_4$ (llamada pila de Daniell), cuyos electrodos están conectados a una resistencia variable R , un voltímetro V y un amperímetro A .

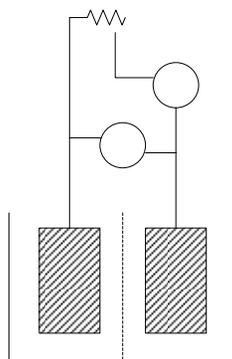


Figura 13. Esquema de la pila de Daniell
(Tomada de UHLIG, Herbert H. "Corrosión y Control de Corrosión")

La diferencia de potencial (fem) de los electrodos de Cu y Zn de la pila sin paso de corriente (circuito abierto) es de aproximadamente 1 V . Si se permite que fluya la corriente a través de la resistencia externa la diferencia de potencial cae por debajo de 1 V debido a que ambos electrodos se polarizan. El voltaje disminuye a medida que se incrementa la corriente hasta que en corto circuito completo (resistencia externa muy pequeña) fluye el máximo de corriente y la diferencia de potencial entre los dos electrodos llega a ser casi cero.

El efecto del flujo de corriente neta sobre el voltaje de la pila de Daniell se puede representar relacionando los potenciales de reducción de ambos electrodos en un gráfico (figura 14) con la corriente total (I).

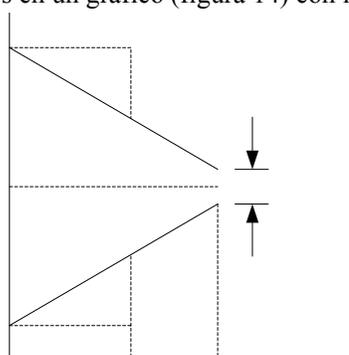


Figura 14. Diagrama de polarización de la pila de Daniell
(Tomada de UHLIG, Herbert H. "Corrosión y Control de Corrosión")

Los denominados potenciales de circuito abierto son ϕ_{Zn} y ϕ_{Cu} . El electrodo de cinc se polariza siguiendo la línea abc y el de cobre, def . Para un valor de intensidad que atraviese el amperímetro igual a I_1 la polarización del Zn en voltios esta dada por la diferencia entre el potencial real del Zn en el punto b y el valor en circuito abierto a , y la polarización del Cu es igual a la diferencia de los puntos $e - d$. El voltaje de la pila es igual a la intensidad I_1 multiplicada por la resistencia (suma de resistencia metálica externa R_m mas la resistencia electrolítica interna R_e).

$$V = I_1(R_m + R_e) \quad (50)$$

Al cerrar el circuito la intensidad alcanza el valor máximo $I_{(\max)}$. Entonces R_m se puede despreciar y la diferencia de potencial de ambos electrodos cae a un mínimo. La intensidad máxima es equivalente a

$$\left(\frac{65.38}{2} \right) \left(\frac{I_{(\max)}}{F} \right) \text{ Gramos de Zn que se corroen por segundo} \quad (51)$$

Donde $I_{(\max)}$ se da en Amperios

$$F = 96500 \text{ C/eq}$$

65.38/2 s el peso equivalente del Zn

La reacción catódica corresponde a idénticos equivalentes de Cu depositados por segundo sobre el cátodo. La velocidad de corrosión del Zn puede exceder la velocidad de corrosión equivalente indicada por $I_{(\max)}$ si se introducen algunos sodios para reducir la polarización del Zn o del Cu o de ambos, de este modo se reduce la pendiente de la líneas adc o def, lo que conduce a que los extremos de las líneas tiendan a unirse a un valor mayor de $I_{(\max)}$. De manera similar, cualquier factor que tienda a incrementar la polarización, decrece el paso de corriente por la pila y disminuye la velocidad de corrosión del Zn.

Las pilas electrolíticas responsables de la corrosión de los metales son análogas a la pila de Daniell en corto circuito. El potencial de un metal que esta corroyéndose es el potencial intermedio de ánodos y cátodos polarizados, conocido como potencial de corrosión $\phi_{(\text{corros})}$. El valor $I_{(\max)}$ se conoce como corriente de corrosión. Y según la ley de Faraday, la velocidad de corrosión de las áreas anódicas de una superficie metálica es proporcional a $I_{(\text{corros})}$, es por ello que la velocidad de corrosión por unidad de área se pueda expresar en todos los casos como densidad de corriente. En el caso del cinc, una velocidad de corrosión de 1 mpy equivale a 3.42×10^{-7} A/cm² y para el hierro es de 4.0×10^{-7} A/cm².

De la figura 14 se sabe que se puede calcular la velocidad de corrosión si conocemos datos sobre el potencial de corrosión, comportamiento de polarización y potencial de circuito abierto en cualquiera de los electrodos, cátodo o ánodo.

La resistencia de una solución electrolítica de L cm. de longitud y A cm² de sección es igual a: (L/xA) , donde x es la conductividad específica. De aquí que la caída de IR en voltios sea igual a (iL/x) , donde i es la densidad de corriente

7.3 Causas de la polarización ^{[2] [5] [9]}

7.3.1. Polarización por concentración

Es debida a las concentraciones del electrolito con las cuales los electrodos tienen contacto. Por ejemplo: si se coloca cobre como cátodo en una solución diluida de CuSO_4 , y la actividad del ion cúprico la representamos como (Cu^{2+}) , tenemos que el potencial de oxidación E_1 en ausencia de corriente externa es:

$$E_1 = -0.337 - \frac{0.0592}{2} \log(\text{Cu}^{2+}) \quad (52)$$

Cuando fluye corriente, se deposita cobre sobre el electrodo, por lo que la concentración de iones Cu^{2+} en la superficie disminuye a una actividad $(\text{Cu}^{2+})_s$ y el potencial de oxidación sería:

$$E_2 = -0.337 - \frac{0.0592}{2} \log(\text{Cu}^{2+})_s \quad (53)$$

Puesto que $(\text{Cu}^{2+})_s$ es menor que (Cu^{2+}) , el potencial del cátodo polarizado es menos noble o más activo que en ausencia de corriente externa. La diferencia de potencial $E_2 - E_1$ se conoce como polarización por concentración y es igual a:

$$E_2 - E_1 = -0.337 - \frac{0.0592}{2} \log \frac{(\text{Cu}^{2+})}{(\text{Cu}^{2+})_s} \quad (54)$$

Cuanto mayor es la intensidad de corriente, más pequeña es la concentración del ion Cu^{2+} en la superficie del electrodo, por lo tanto mayor es la polarización correspondiente. Cuando el valor de $(\text{Cu}^{2+})_s$ en la superficie se acerca a cero, la polarización por concentración infinita esta próxima y la intensidad de corriente que produce este limite bajo del valor de $(\text{Cu}^{2+})_s$ se llama *densidad de corriente limite*.

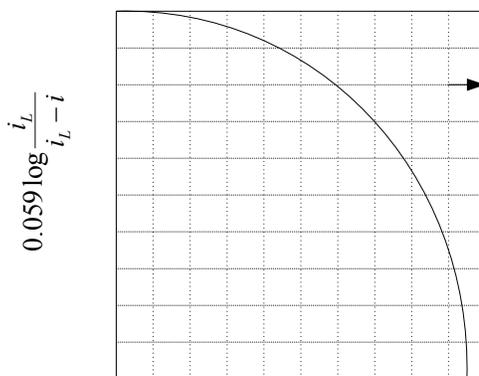


Figura 15. Polarización de concentración en un cátodo en función de la densidad de corriente
(Tomada de UHLIG, Herbert H. "Corrosión y Control de Corrosión")

Si i_L es la densidad de corriente límite de un proceso catódico e i la densidad de corriente aplicada, tenemos lo siguiente:

$$E_2 - E_1 = \frac{0.059}{n} \ln \frac{i_L}{i_L - i} \quad (55)$$

A medida que i se aproxima a i_L , $E_2 - E_1$ se aproxima a infinito como se muestra en la figura 15. La densidad de corriente límite (A/cm^2) se puede valorar por la siguiente expresión:

$$i_L = \frac{DnF}{\delta} c(10^{-3}) \quad (56)$$

Donde D es la constante de difusión del ion que se reduce

n es el número de electrones que participan en el equilibrio

$F = 96500 \text{ C/eq}$

δ es el espesor de la capa estacionaria del electrolito próxima a la superficie del electrodo (aproximadamente 0.05 cm. para una solución no agitada.)

t es el numero de transferencia de todos los iones de la solución excepto el ion que esta siendo reducido (igual que la unidad si están presentes muchos iones)

c es la concentración Molar del ion que se difunde.

Puesto que D para todos los iones (excepto H^+ y OH^-), en solución diluida a $25^\circ C$, tienen un valor aproximado a $1 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/s$, la densidad de corriente límite se obtendrá así:

$$i_L = 0.032nc \quad (57)$$

Para H^+ $D = 9.3 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/s$ y para OH^- es $D = 5.2 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/s$

Si el electrodo de cobre se polariza anódicamente, la concentración en la proximidad de la superficie del electrodo es mayor que en el seno de la solución La polarización por concentración en el ánodo polariza al electrodo en dirección catódica o noble, en el caso del ánodo de cobre el valor limite superior de la polarización por concentración corresponde a la formación de sales de cobre saturadas en la superficie del electrodo.

7.3.2. Polarización por activación

También se denomina polarización química, causada por una reacción lenta del electrodo, o bien, la reacción del electrodo necesita una energía de activación para que se realice. El ejemplo más importante es el de la reducción del ion hidrogeno en un cátodo:



Este fenómeno de polarización se conoce como *sobretensión de hidrógeno*. Por ejemplo, en un electrodo de platino se lleva acabo la reacción:



Donde $H(\text{ads})$ son los átomos de hidrogeno adsorbidos por la superficie del metal; esta reacción va seguida de una combinación de los átomos de hidrógeno adsorbidos para formar moléculas de hidrogeno y burbujas de hidrogeno gaseoso



Esta reacción es lenta y su velocidad determina el valor de la sobretensión de hidrogeno en el platino. El desarrollo lento que regula la descarga de H^+ no es siempre el mismo, depende del metal, la densidad de corriente y el medio.

También tiene lugar una pronunciada polarización por activación con descarga de OH^- en el ánodo, acompañada de desprendimiento de oxígeno.



Esta polarización se conoce como *sobretensión de oxígeno*. También puede haber sobretensión de Cl^- o Br^- , pero sus valores son muy pequeños en comparación con los de hidrogeno y oxígeno

La polarización por activación es también característica de la deposición o la disolución de iones metálicos. El valor puede ser pequeño para los metales de no-transición como Ag, Cu o Zn pero es mayor para los metales de transición como Ni, Co, Fe, Cr. El anión asociado con el ion metálico influencia los valores de sobretensión metálica mas que en el caso de sobretensión por hidrogeno, se sospecha que la etapa que regula la reacción es la lentitud de hidratación del ion metálico cuando deja la red cristalina o la deshidratación del ion hidratado cuando entra a la red metálica. La polarización por activación, η , de cualquier clase aumenta con la densidad de corriente, i , de acuerdo a la ecuación de Tafel.

$$\eta = \beta \log \frac{i}{i_0} \quad (62)$$

Donde β e i_0 son constantes para un metal en un medio específico y ambas dependen de la temperatura. La *corriente de intercambio*, i_0 , representa la densidad de corriente equivalente a las reacciones directa e inversa que ocurren en el electrodo en equilibrio. Cuanto mayor es el valor de i_0 y más pequeño el valor de β más pequeña es la sobretensión correspondiente

En la figura 16 se muestra una grafica típica de polarización por activación o sobretensión por descarga de H^+ . Por ejemplo, en el potencial de equilibrio para el electrodo de hidrogeno (-0.059 pH), la sobretensión es cero.

7.3.3. Polarización por Caída de IR

Las medidas de polarización incluyen el concepto denominado *caída de potencial óhmico*, que se produce a través de la porción del electrolito que rodea al electrodo o de la película superficial del producto de la reacción con el metal formado sobre la superficie. Esta contribución a la polarización es igual a iR , donde i es la densidad de corriente y R es igual a L/x y representa el valor en ohms del trayecto de la resistencia de 1 cm. de longitud y conductividad específica x .

El producto iR decae simultáneamente con la desconexión de la corriente, mientras que la polarización por concentración y la polarización por activación decaen a velocidades mensurables

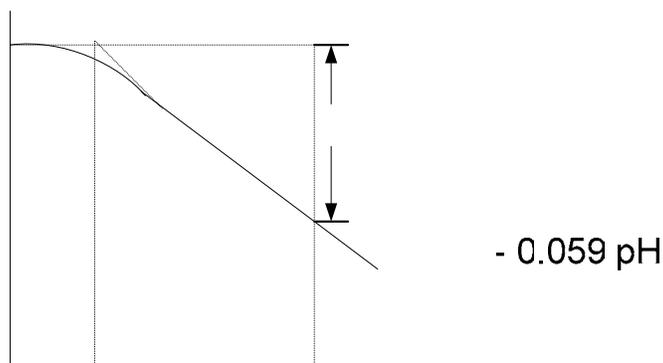
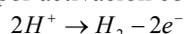


Figura 16. Sobretensión de hidrógeno en función de la densidad de corriente
(Tomada de UHLIG, Herbert H. "Corrosión y Control de Corrosión")

7.4 Sobretensión de hidrógeno ^{[2] [9]}

El tipo principal de polarización que controla las velocidades de corrosión de muchos metales Φ en especial en aguas desaireadas o en ácidos no oxidantes es la sobretensión de hidrógeno en las áreas catódicas del metal. La sobretensión de hidrógeno es la diferencia de potencial entre un cátodo en el cual se está desprendiendo hidrógeno, $\Phi_{(\text{determinado})}$, y un electrodo de hidrógeno en equilibrio en la misma solución, o sobretensión de $H_2 = \Phi_{(\text{determinado})} - (-0.059 \text{ pH})$. Por lo tanto esta sobretensión se mide como la polarización.

Idealmente, incluye solo el tipo de polarización por activación correspondiente a la reacción:



Los valores de sobretensión de hidrógeno para un metal específico disminuyen con:

- Incremento de temperatura:* La i_0 aumenta, en los metales que se corroen por desprendimiento de H_2 este es el factor responsable del incremento de corrosión cuando se eleva la temperatura.
- Rugosidad de la superficie:* Una superficie rugosa tiene una sobretensión de hidrógeno menor que una superficie pulida, porque tiene mayor área de contacto y una actividad catalítica mejorada.
- Disminución de la densidad de corriente:* La ecuación de Tafel: $\eta = \beta \log \frac{i}{i_0}$ se cumple dentro de la región

de densidad de corriente aplicada i , por debajo de la densidad de corriente límite para la polarización por concentración y por encima de la densidad de corriente de intercambio i_0 . El término β es igual a $TR/\alpha F$, donde α es una constante; este término tiene valores de casi 2 para el Pt y el pD y entre 0.4 – 0.6 para el Fe, Ni, Cu, Hg y otros metales. Por lo general los valores de la sobretensión de hidrógeno no son muy sensibles a los cambios de pH.

Se ha mostrado que para un metal que se corroa

$$\eta = \beta \log \frac{i + i_r + i_{(\text{corros})}}{i_0} \quad (63)$$

Donde i_r es la corriente inversa para la reacción $H_2 \rightarrow 2H^+ + 2e^-$ que varía con el potencial y que en equilibrio es igual a i_0 . Esta ecuación explica la pequeña inclinación observada de $\frac{d\eta}{d \log i}$ para valores pequeños de densidad de

corriente impresa i , la inclinación aumenta a medida que i se aproxima a $i_{(\text{corros})}$. Similarmente, la sobretensión para un metal que se corroa se presenta mejor por una ecuación de Tafel modificada:

$$\eta = \beta \log \frac{i_0 + i}{i_0} \quad (64)$$

Que es valida desde cero hasta valores finitos de i .

Se ha propuesto que la fase lenta de la reacción de desprendimiento de hidrogeno sobre el hierro es probablemente



Esta misma fase puede aplicarse a metales con sobretensión de hidrogeno intermedia como el Ni o Cu; para metales de elevada sobretensión, por ejemplo, Hg o Pb, la fase lenta es en apariencia la descarga lenta del ion hidrogeno hidratado



La antedicha fase de descarga lenta es también para muchos metales, a densidades de corriente elevadas, la reacción reguladora. O, de otro modo, puede serlo la reducción de H_2O de acuerdo con:



La reducción de agua como fase reguladora se aplica por lo general a metales en soluciones alcalinas, a cualquier densidad de corriente. La rapidez con que el $H(ads)$ se combina para formar H_2 , ya sea por combinación consigo mismo o con H^+ , esta afectada por las propiedades catalíticas del electrodo. Un buen catalizador como el Pt o Fe conducen a un valor bajo de sobretensión de hidrogeno, mientras que el Hg o Pb aumentan dicho valor. Si adicionamos al electrolito compuestos como H_2S o compuestos de arsénico o fósforo, se retarda la formación de H_2 molecular e incrementan la acumulación de átomos de hidrogeno adsorbido por la superficie del electrodo.

El aumento de la concentración de hidrogeno en la superficie favorece la entrada de los átomos de hidrogeno en la red del metal, lo que produce fragilidad por hidrogeno y perdida de ductibilidad, y en algunas aleaciones ferrosas puede inducir grandes tensiones internas suficientes para causar un agrietamiento espontáneo. Los venenos que anulan a los catalizadores aumentan la absorción de hidrogeno ya sea que el metal este polarizado por corriente externa o por reacción de corrosión acompañada por desprendimiento de hidrogeno. Por esta razón, algunas aguas salobres de los pozos de petróleo que contiene H_2S son dificiles de manejar en tubería de acero de baja aleación; una ligera corrosión general del tubo produce hidrogeno, del que una parte penetra en el tubo sometido a tensiones para causar agrietamiento por hidrogeno.

Los aceros de alta resistencia mecánica debido a su ductibilidad limitada son más susceptibles al agrietamiento por hidrogeno que los aceros de baja resistencia, pero el hidrogeno entra en la red metálica en ambos casos y tiende a ampollarlos.

7.5 Influencia de la polarización en la velocidad de corrosión ^[2]

La cantidad de corriente producida en una celda galvánica esta limitada por la resistencia del electrolito y la polarización de los electrodos. En las pilas de acción local formadas en la superficie de un metal los electrodos están tan próximos uno de otro, que la resistencia del electrolito es despreciable en comparación con la polarización. Cuando la polarización tiene lugar principalmente en los ánodos, se dice que la reacción de corrosión esta controlada *anódicamente*.

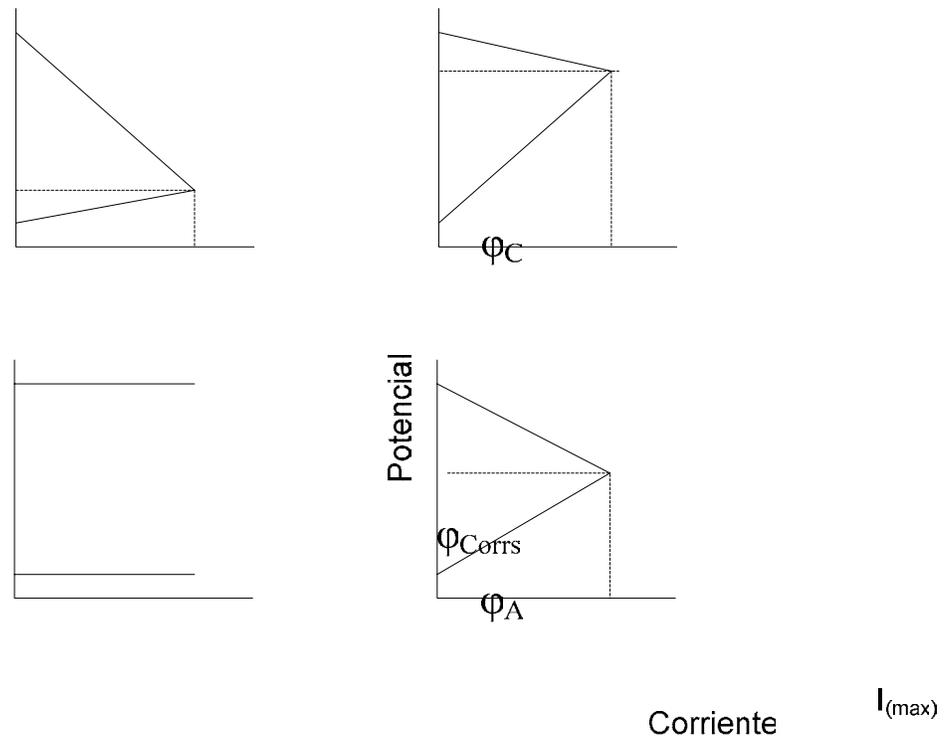


Figura 17. Diagramas típicos de control de corrosión **Control Catódico**
 (Tomada de UHLIG, Herbert H. "Corrosión y Control de Corrosión")

En la figura 17 se muestran curvas típicas de diferentes polarizaciones, hay que notar que el potencial de corrosión es próximo al potencial en circuito abierto del cátodo para el control anódico. Un ejemplo práctico se tiene en el comportamiento del plomo impuro sumergido en H_2SO_4 , donde las áreas anódicas se cubren con una película de sulfato de plomo y las impurezas catódicas quedan expuestas.

Cuando la polarización tiene lugar principalmente en el cátodo se dice que la velocidad de corrosión esta controlada *catódicamente* y el potencial de corrosión es próximo al potencial del ánodo en circuito abierto, como ejemplo se puede mencionar al cinc corroyéndose en ácido sulfúrico o al hierro expuesto a aguas naturales.

El control de corrosión por resistencia del medio ocurre cuando la resistencia del electrolito es tan alta que la corriente resultante no es suficiente para polarizar de manera apreciable los ánodos o los cátodos. Un ejemplo es el recubrimiento aislante poroso que cubre las superficies metálicas. La corriente de corrosión en este caso estará controlada por la caída de IR a través del electrolito de los poros del recubrimiento.

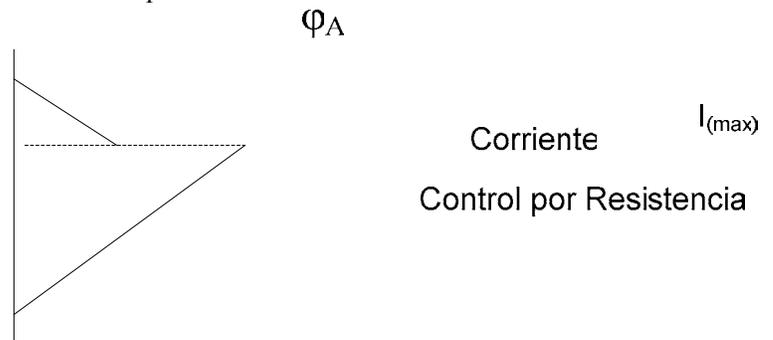


Figura 18. Diagrama de polarización cuando el área del ánodo = $\frac{1}{2}$ del área del cátodo
 (Tomada de UHLIG, Herbert H. "Corrosión y Control de Corrosión")

Por ultimo, en el control mixto la polarización ocurre tanto en cátodos como en ánodos.

Se debe mencionar que el grado de polarización depende de la naturaleza del metal, del electrolito y de la superficie expuesta del metal. Si el área anódica de un metal que se corroe es muy pequeña, puede haber considerable polarización anódica acompañada por corrosión, aun cuando las medidas muestren que la polarización por unidad de área desnuda del ánodo es solo muy débil a una densidad de corriente dada. En consecuencia la relación ánodo – cátodo es también un factor importante para determinar la velocidad de corrosión. Si se traza una grafica con la densidad de corriente en lugar de la corriente de corrosión total, cuando el área del ánodo es la mitad del área del cátodo; las curvas de polarización son las mostradas en la figura 18.

7.6 Velocidades de corrosión a partir de los datos de polarización [2] [9]

Cuando la corrosión ocurre de manera uniforme en una superficie metálica (ataque generalizado) los ánodos y los cátodos se mueven constantemente, siempre intercambiándose a medida que aparecen bordes y otras irregularidades en la superficie. Entonces el área anódica efectiva coincide con el área catódica y ambas son iguales al ambiente nominal que se presenta al ambiente corrosivo. Esta es la razón por la que los diagramas de Evans se trazan teniendo como abscisa la densidad de corriente; pues cuando la corrosión es general, también las densidades de corriente son iguales. La velocidad de corrosión puede expresarse ya sea como una densidad de corriente (A/m^2) o como rapidez promedio de penetración (mm/año).

Un método para medir la rapidez de corrosión es la determinación del potencial de corrosión. Se mencionó que la corrosión sucede a un potencial mixto, $E_{\text{Corrosión}}$, se esperaría entonces que la rapidez dependiera del sobrepotencial anódico, es decir, de la diferencia de $E_{\text{Corrosión}}$ respecto al potencial individual de equilibrio del metal. Conociendo la pendiente de Tafel apropiada y los efectos del cambio de concentración, debe ser posible deducir la velocidad de corrosión solo a partir de la medición de $E_{\text{Corrosión}}$; para el hierro en agua de mar a partir de la ecuación

$$E_{\text{Corrosión}} = E_{\text{eq}} + b_a \log \left(\frac{i_{\text{Corrosión}}}{i_0} \right) \quad (68)$$

En donde

$$i_{\text{Corrosión}} = i_0 \exp \left(\frac{2.303(E_{\text{Corrosión}} - E_{\text{eq}})}{b_a} \right) \quad (69)$$

Si las cantidades de i_0 , b_a y E_{eq} no se conocen con precisión puede obtenerse una estimación razonable si se supone que:

i_0 tiene una entalpía de activación de 50 kJ/mol aprox.

b_a esta dado por $4.606 RT/zF$

La actividad que afecta E_{eq} es del orden de 10^{-6} mol/kg.

La medición de $E_{\text{Corrosión}}$ se hace con un voltímetro de lata impedancia conectado al metal y con un electrodo de referencia sumergido en el electrolito; puede realizarse directamente la medición en la escala de EEH si se utiliza un electrodo de estándar de hidrogeno como referencia, aunque es difícil ya que requieren de una fuente de hidrogeno gaseoso purificado; mas bien se utilizan los electrodos de calomel saturado (+0.25 V respecto al EEH) y el de sulfato de cobre saturado (+0.32 V respecto al EEH).

Otro método para determinar de la velocidad de corrosión es mediante la medición de la conductancia de polarización, la cual es básicamente el recíproco de la pendiente lineal dE/di de las curvas de polarización cerca del potencial de corrosión. Este método de polarización lo desarrollo Stern basado en que frecuentemente la corrosión se encuentra controlada por el sobrepotencial de activación (ecuación 68). También puede usarse cuando la polarización por concentración sea la que controle la velocidad. En este método, se aplica un incremento de potencial $\pm\Delta E$, entre 1 y 6 mV al componente que se corre libremente, y la corriente que fluye por el circuito externo utilizado para aplicar el potencial aumenta desde cero hasta $\pm\Delta I$ (a $E_{\text{corrosión}} \pm\Delta E$). Al dividir entre el área superficial nominal del componente, se obtiene el cambio correspondiente en la densidad de corriente de corrosión $\Delta i = \frac{\Delta I}{\text{área}}$.

Stern derivó una ecuación tomando en cuenta los parámetros mencionados:

$$i_{\text{corrosión}} = \left(\frac{1}{2.303} \right) \left(\frac{b_a |b_c|}{b_a + |b_c|} \right) \frac{\Delta i}{\Delta E} \quad (70)$$

La cantidad $\frac{\Delta i}{\Delta E}$ es la conductancia de polarización K_{corr} . Y puesto que b_a y b_c generalmente están entre 0.03 – 0.25 V por década; la $i_{\text{corrosión}}$ variara entre 0.01 – 0.03 multiplicado por K_{corr} .

La polarización por concentración puede aumentar la pendiente lineal dE/di de la curva de polarización catódica hasta $5\Omega\text{m}^2$, si este es el caso, entonces la ecuación 70 se acerca a :

$$i_{\text{corrosión}} = b_a \left(\frac{K_{\text{corr}}}{2.303} \right) \quad (71)$$

8

PASIVIDAD ^{[2][10]}

Un metal pasivo es aquel que es activo en la serie electroquímica, pero que se corroe a velocidad muy pequeña. La pasividad es la propiedad fundamental de la resistencia útil y natural a la corrosión de muchos metales estructurales, incluidos el aluminio, cromo y acero inoxidable. Algunos metales y aleaciones se pueden pasivar por exposición a medios pasivadores, por ejemplo, el hierro en soluciones de cromatos o nitritos, o por polarización anódica a densidades de corriente elevadas, por ejemplo, en H_2SO_4 .

Casi al final del siglo XIX, se observó que el hierro reacciona con rapidez en HNO_3 diluido, pero que en este ácido concentrado no hay un ataque visible. Al sacar el hierro del ácido concentrado y sumergirlo en ácido diluido persistía un estado temporal de resistencia a la corrosión. En 1836, se definió al hierro en este estado de resistencia a la corrosión como “pasivado” y también se demostró que puede pasivarse por polarización anódica. Faraday realizó varios experimentos sobre la pasivación demostrando que en una pila compuesta de hierro pasivado acoplado a platino en HNO_3 concentrado produce poca o ninguna corriente, en contraste con la elevada corriente producida por cinc amalgamado acoplado con platino en H_2SO_4 diluido; también señaló que una baja velocidad de corrosión no es por sí sola una medida de la pasividad.

Después de muchas investigaciones y análisis de comportamiento de diversos metales en diferentes medios se tienen las siguientes dos definiciones de un metal pasivo:

Definición 1: Un metal es pasivo si, al incrementar la concentración de un agente oxidante en una solución adyacente o fase gaseosa, la velocidad de oxidación, en ausencia de corriente externa, es menor que la velocidad a alguna concentración más baja del agente oxidante.

Definición 2: Un metal o aleación es pasivo si persiste sustancialmente a la corrosión en un medio donde termodinámicamente hay una gran disminución de energía libre asociada con su paso desde el estado metálico a los apropiados productos de corrosión.

8.1 Características de la pasivación [2] [10]

Supongamos que se hace al hierro ánodo en H_2SO_4 1 N de forma que a medida que el potencial se incrementa gradualmente, la corriente de polarización correspondiente alcanza cualquier valor a fin de mantener el potencial. La curva de polarización obtenida, se llama curva potencioestática.

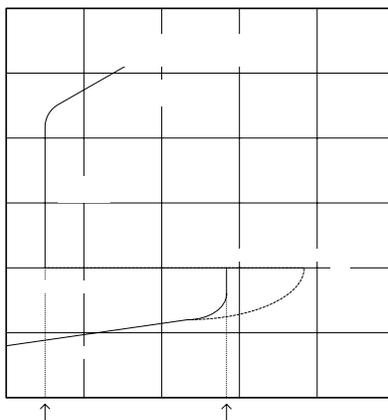


Figura 19. Curvas potencioestáticas de polarización anódica para Fe en H_2SO_4 1 N
(Tomada de UHLIG, Herbert H. "Corrosión y Control de Corrosión") 2 5

Respecto a esta figura, el hierro es activo a densidades de corriente pequeñas y se corroe anódicamente como Fe^{2+} de acuerdo con la ley de Faraday. A medida que aumenta la corriente se forma una película aislante sobre la superficie del electrodo compuesta muy probablemente por FeSO_4 . A una densidad de corriente crítica, $i_{(\text{crítica})}$ de unos 200 mA/cm^2 , la corriente cae bruscamente a un valor de magnitud inferior llamado densidad de corriente de pasivación, $i_{(\text{pasiva})}$.

El valor de estado estable de $i_{(\text{pasiva})}$ es aproximado a $7 \mu\text{A/cm}^2$. En este punto se disuelve la gruesa película aislante y es reemplazada por una película mucho más delgada y el hierro se hace pasivo. Durante la posterior variación de potencial, la densidad de corriente se estaciona en el valor mencionado y el producto de corrosión ahora es Fe^{3+} . A unos 1.2 V se alcanza el potencial de equilibrio de electrodo de oxígeno, pero no hay desprendimiento de O_2 apreciable hasta que el potencial excede el valor de equilibrio, es decir, cuando hay sobretensión de oxígeno.

La verdadera densidad de corriente para conseguir la pasivación del hierro en ausencia de una capa de producto de reacción aislante es de $10 - 20 \text{ A/cm}^2$.

Cuando se interrumpe la corriente anódica, la pasividad disminuye después de cierto tiempo. Al principio el potencial varía con rapidez a un valor aun noble en la escala de hidrogeno, después varía lentamente durante un tiempo y después disminuye con rapidez al potencial normal del hierro.

El potencial noble al que se llega antes del rápido descenso es más noble cuanto más ácida es la solución; este potencial se llama potencial de Flade, ϕ_F es una función lineal del pH.

8.2 Comportamiento de los pasivadores ^[10]

La Pasivación tiene lugar por un mecanismo electrolítico donde los pasivadores se reducen en las áreas catódicas a una densidad de corriente equivalente a la densidad verdadera de las áreas anódicas.

El pasivador se reduce sobre una gran área catódica de la superficie del metal en una extensión necesaria para formar una película pasiva equivalente químicamente a las pequeñas áreas anódicas residuales. A su vez las pequeñas áreas pasivas adsorben pasivador haciendo nobles a las áreas contiguas, pasivas o no pasivas, extendiendo así la pasividad. Cuando la película pasiva es completa actúa como cátodo en su totalidad y la reducción subsiguiente del pasivador prosigue a la velocidad mucho mas baja, equivalente a la velocidad de rotura de la película pasiva contigua.

Los pasivadores como grupo son agentes oxidantes inorgánicos que tiene la propiedad característica de reaccionar lentamente solo cuando están en contacto directo con el hierro, pero que se reducen con mas rapidez en la corriente catódica. Por esta razón pueden ser primero adsorbidos por la superficie del metal, añadiendo cada punto de adsorción al área catódica. Cuanto más elevada es la concentración del pasivador, mayor es la rapidez de la adsorción y más pequeñas se hacen las áreas anódicas residuales; entonces se favorece la polarización anódica y finalmente la pasivación.

8.3 Teorías de la pasividad ^[10]

Respecto a la naturaleza de la película pasiva se manifiestan dos puntos de vista. El primero sostiene que la película pasiva es siempre una barrera de difusión formada por una capa de productos de reacción, por ejemplo, un óxido metálico u otro compuesto que separa al metal del medio y reduce la velocidad de corrosión. A esta teoría se le llama “teoría de la película de óxido”.

El segundo mantiene que los metales pasivos según la definición 1 están cubiertos de una película quimisorbida, por ejemplo, de O_2 o iones pasivadores. Esta capa desplaza a las moléculas de agua adsorbidas y reduce la velocidad de disolución anódica que implica la hidratación de los iones del metal. La especie adsorbida químicamente disminuye la densidad de corriente de intercambio (incrementa la sobretensión anódica) correspondiente a la reacción $M \leftrightarrow M^+ + e^-$. Aun menos de una monocapa sobre la superficie que puede tener efecto pasivante; entonces la película no puede actuar en primer lugar como una capa barrera de difusión. Esta segunda teoría es llamada “teoría de la pasivación por adsorción”.

El principal soporte del punto de vista de que la película producto de reacción es siempre el origen de la pasividad, procede del aislamiento de delgadas películas de óxido obtenidas del hierro pasivo, conseguida por inmersión del metal en soluciones acuosas de yoduro de potasio - yodo o soluciones de alcohol metílico - yodo; por otro lado, las películas aisladas de hierro previamente pasivado en solución aireada de NaOH o en cromatos han revelado la presencia de $Fe_2O_3 \gamma$.

La teoría de adsorción apoya el hecho de que la mayor parte de los metales comprendidos en la definición 1 son metales de transición de la tabla periódica, cuyos átomos contienen la sub-capa *d* sin saturar o con electrones no apareados; estos son los responsables de la formación de fuertes enlaces con componentes del medio agresivo, en especial con O_2 , que también contiene electrones sin aparear, lo que conduce al enlace por un par de electrones. Los metales de transición poseen altos calores de sublimación comparados con los metales de no-transición, propiedad que favorece la adsorción del medio, ya que los átomos metálicos tienden a permanecer en su red,

mientras que la formación de óxido requiere que los átomos abandonen la red metálica. Las elevadas energías características para la adsorción de O_2 por los metales de transición corresponden a la formación de enlaces químicos y por eso las películas son quimisorbidas en contraste con películas de energía más baja llamadas físicamente adsorbidas. Sobre los metales de no-transición, por ejemplo, el cinc y cobre, tienden a formarse óxidos inmediatamente y cualquier película quimisorbida sobre el metal tiene poca vida.

Sin embargo todas las películas pasivas quimisorbidas reaccionan, con el tiempo, con el metal subyacente para formar compuestos como óxidos, pero tales óxidos son menos importantes como responsables de la pasividad que las películas meta-estables quimisorbidas que se forman inicialmente cuando el metal queda expuesto en los poros del óxido. La teoría de la adsorción señala que el potencial observado de Flade del hierro pasivo es demasiado noble, en un valor aproximado de 0.6 V, para ser explicado por cualquiera de los óxidos conocidos en equilibrio con el hierro. Este valor noble se ha explicado suponiendo que en el presunto óxido existe un elevado gradiente de potencial o que hay una película de Fe_2O_3 γ en equilibrio con una capa subyacente de Fe_3O_4 .

Para el Cromo y los aceros inoxidable, según la teoría de la adsorción, la pasividad se debe a su acusada afinidad por el oxígeno, puede realizarse por quimisorción directa del oxígeno del aire o de soluciones acuosas y se ha encontrado que los equivalentes de oxígeno adsorbidos son del mismo orden de magnitud que los equivalentes de la película pasiva formada sobre el hierro cuando se ha pasivado anodinamente por HNO_3 concentrado. De manera similar, el oxígeno puede ser adsorbido directamente sobre el hierro y pasivarlo en soluciones alcalinas aireadas y en soluciones de pH más bajo, si se incrementa lo suficiente la presión parcial de oxígeno.

8.4 Acción de los iones Cl^- , pilas activas – pasivas. ^[9]

Los iones cloruro y en menor grado otros iones halógenos destruyen la pasividad o evitan su formación en el Fe, Cr y los aceros inoxidable. Según la teoría de la película de óxido, el Cl^- penetra en la película a través de los poros con mayor facilidad que otros iones, por ejemplo SO_4^{2-} , o puede dispersar en forma coloidal la película de óxido e incrementar su permeabilidad.

De acuerdo con la teoría de la adsorción, el Cl^- es adsorbido sobre la superficie del metal en competencia con el O_2 disuelto o el OH^- . El Cl^- una vez en contacto con la superficie del metal favorece la hidratación de los iones del metal e incrementa la facilidad de estos iones a disolverse, efecto opuesto al del oxígeno adsorbido, que decrece la velocidad de disolución del metal. En otras palabras, los iones cloruro adsorbidos aumentan la corriente de intercambio (decrecen la sobretensión), de la disolución anódica de los metales, sobre el valor que prevalece cuando el oxígeno cubre la superficie. El efecto es tan notorio que el Fe, Cr y acero inoxidable no pueden ser pasivados anodinamente en soluciones de concentración apreciable de Cl^- .

La ruptura de la pasividad por el Cl^- suele ser local mas que generalizada sobre la superficie pasiva, situándose preferentemente en los puntos donde la película pasiva presenta variaciones estructurales y de espesor; entonces se forman diminutos ánodos de metal activo rodeados por grandes áreas catódicas de metal pasivo. La diferencia de potencial entre estas áreas llega a ser hasta de 0.5 V y la pila formada recibe el nombre de “pila activa – pasiva”. Las elevadas densidades de corriente en los ánodos producen grandes velocidades de penetración en el metal, acompañado de la protección catódica de la superficie de metal que rodea a los ánodos. Esto fija la localización del ánodo y produce corrosión por picaduras. Cuanto mayor es el flujo de corriente y la protección catódica desarrolladas en una picadura, menor probabilidad habrá de que se inicie otra picadura cerca.

Las picaduras se desarrollan como resultado de la acción de pilas de aireación diferencial, que después se convierten en pilas activas – pasivas. Es por ello que cualquier ranura entre dos superficies metálicas o entre metal

y no-metal, el oxígeno u otro despolarizador se agota, creándose una deficiencia de O_2 y un área anódica; después se pierde la pasividad de esta zona y se crea una diferencia de potencial de 0.5 a 0.6 V respecto a la gran zona catódica circundante. La elevada densidad de corriente esta acompañada de una gran velocidad de corrosión del ánodo y al mismo tiempo protege catódicamente al área circundante. En los aceros inoxidable acompañados de soluciones saturadas de cloruros, debido al flujo de corriente, se transfieren iones Cl^- al interior de la ranura, que forma soluciones concentradas de Fe^{2+} , Ni^{2+} y Cr^{3+} . La elevada concentración de Cl^- asegura que la superficie de la picadura permanezca activa y el alto peso específico de los productos hace que la picadura se propague en el sentido de la gravedad, induciendo la rotura de la pasividad donde quiera que los productos de corrosión hagan contacto con la aleación; es por ello que en la practica se observan picaduras profundas alargadas en lugar de picaduras de diámetro ancho

8.5 Pasividad en las aleaciones ^[2]

Diversos metales son por naturaleza pasivos cuando se exponen a la acción atmosférica y permanecen brillantes, sin empañarse, en contraste con el hierro o el cobre que se corroen o empañan en poco tiempo; las propiedades pasivas del cromo se manifiestan en las aleaciones Cr – Fe con al menos 12 % en peso, las cuales son los aceros inoxidable. En la figura 20 se observa que la $i_{(critica)}$ de pasivación de las aleaciones Cr – Fe, a pH = 7, alcanza el valor mínimo en aproximadamente 12 % de Cr, del orden de $2 \mu A/cm^2$. Este valor es tan bajo que las corrientes de corrosión en medios acuosos aireados lo alcanzan o exceden con facilidad, lo que explica por que las aleaciones que tienen mas de 12 % Cr se autopasivan. Además la película pasiva se hace más estable con el aumento del contenido de cromo.

También se han observado composiciones de aleación de pasividad para aleaciones de 3 o 4 componentes, por ejemplo, sistemas de Fe – Cr – Ni – Mo, Fe – Ni – Mo y Cr – Ni – Fe. Las composiciones criticas basados en los datos de corrosión dependen del medio al cual se exponen las aleaciones. En soluciones de ácido clorhídrico, debido a la actividad específica de los iones Cl^- no es posible obtener la pasividad para ninguna de las aleaciones de Cr – Fe, incluyendo al Cr puro.

En la teoría de la adsorción se considera en particular que el oxígeno es quimisorbido en las aleaciones de Fe – Cr por encima de la composición critica correspondiente a la pasividad, y debajo de esta reaccionan inmediatamente para formar óxidos no protectores o cualquier otro tipo de película. Si la aleación favorece la quimisorción o la formación de película compuesta por productos de la reacción depende de la configuración electrónica de la superficie de la aleación, en particular de la interacción de los electrones d .

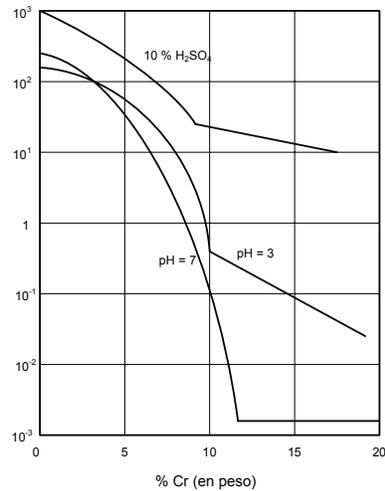


Figura 20. Densidades de corriente crítica para pasivación de aleaciones Cr- Fe en Na₂SO₄ al 3 % de contenido de cromo, pH = 3 y 7, a 25°C

(Tomada de UHLIG, Herbert H. "Corrosión y Control de Corrosión")

8.6 Efecto de la polarización catódica

Cuando se polarizan catódicamente el Cr, aceros inoxidable o el hierro pasivo, se destruye la pasividad. Esto se debe a la reducción de la película de óxido pasivo o de oxígeno adsorbido. Los átomos de hidrógeno que se descargan en los metales de transición tienden a disolverse en cierto grado dentro del metal, el hidrógeno se disocia parcialmente en protones y electrones y estos últimos pueden llenar las vacantes de la capa *d* del metal; entonces, un metal que contenga suficiente hidrógeno no es capaz de quimisorber oxígeno o de pasivarse debido a que la capa *d* está completada.

Densidad de corriente crítica (mA/cm²)

9

CORROSIÓN EN HIERRO Y ACERO ^{[1][2][11]}

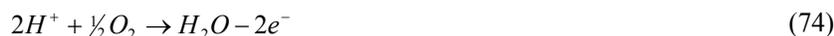
La teoría electroquímica de la corrosión muestra a la corrosión como una red de pilas galvánicas en corto circuito sobre la superficie del metal. Para el hierro los iones del metal se disuelven en las áreas anódicas en cantidad equivalente a la reacción de las áreas catódicas. En las áreas anódicas ocurre la siguiente reacción:



Esta reacción es rápida en casi todos los medios. Cuando el hierro se corroe, la velocidad esta usualmente controlada por la reacción catódica, que es mucho más lenta; en soluciones desaireadas la reacción catódica es la siguiente:



Esta reacción es bastante rápida en ácidos, pero es lenta en medios acuosos o en alcalinos neutros. Por ejemplo, la velocidad de corrosión del hierro en agua desaireada, a temperatura ambiente, es menor de 1 mpy. La velocidad de desprendimiento de hidrogeno a un pH específico depende de la presencia de impurezas de baja sobretensión de H₂ en el metal. La reacción catódica se puede acelerar por el oxígeno disuelto, proceso que se denomina “despolarización”.



El oxígeno disuelto reacciona con los átomos de hidrogeno adsorbidos sobre la superficie del hierro, independientemente de la presencia de impurezas. La reacción de oxidación procede con la misma rapidez con la que el oxígeno alcanza la superficie del metal. Sumando las ecuaciones 71, 72 y 73, obtenemos lo siguiente:



El óxido ferroso hidratado (FeO nH₂O) ó hidróxido ferroso (Fe(OH)₂) compone la capa de la barrera de difusión próxima a la superficie del hierro a través de la cual tiene que difundirse el O₂. El pH del Fe(OH)₂ saturado es de 9.5, o sea que la superficie del hierro que se corroe en agua pura aireada es siempre alcalina. El color del Fe(OH)₂ puro es blanco, aunque en las tuberías se observa de color verde a negro verdoso debido a la oxidación

que produce el aire; en la cara externa de la película de óxido, el acceso del oxígeno disuelto convierte al óxido ferroso en óxido férrico hidratado:



El óxido férrico hidratado es de color anaranjado a rojo oscuro y forma la mayor parte de la herrumbre ordinaria. Existe como $Fe_2O_3 \alpha$ (Hematita) y como $Fe_2O_3 \gamma$ (magnetita), la forma α tiene mayor estabilidad y el $Fe(OH)_3$ tiene un pH cercano a 7. Entre el FeO y el Fe_2O_3 es frecuente que se forme una capa de color negro, de óxido ferroso – férrico hidratado magnético, ($Fe_3O_4 \cdot nH_2O$), es decir, las películas de herrumbre se componen de tres capas de óxidos de hierro en diferentes estados de oxidación.

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 excepcionalmente resistentes a la corrosión; la serie sólo considera sus estados activos, es decir, no pasivos.

Otras reacciones que la serie electroquímica no toma en cuenta son reacciones muy comunes entre un metal y un medio acuoso. Si se toman por ejemplo las reacciones siguientes:



La reacción 76 es la que sufre el hierro en contacto con el agua para formar el hidróxido férrico. El equilibrio de esta reacción ya no depende solamente de un potencial eléctrico que haga mover esos tres electrones por mol de $Fe(OH)_3$ formado, sino también del pH, la acidez del medio ó de la concentración de iones H^+ . La reacción 77 no depende del potencial, sino sólo del pH del medio. 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.

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 zonas termodinámicamente estables en donde el metal existe en alguna de sus formas (disuelto, como óxido, como hidróxido, como metal, etc.).

La figura 21a, 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 21b). 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.

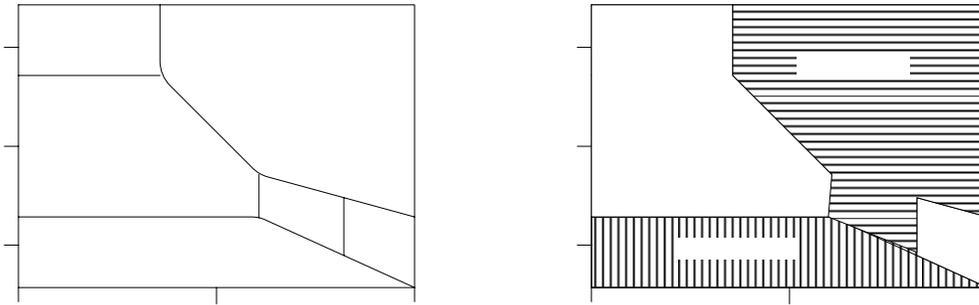


Figura 21. Diagramas tipo Pourbaix para las especies del hierro
(Tomada de UHLIG, Herbert H. "Corrosión y Control de Corrosión")

9.1 Oxígeno disuelto [2] [10]

Para que el hierro sufra corrosión apreciable en agua con valores de pH cercanos a la neutralidad y a temperaturas ordinarias, es necesario que haya O_2 disuelto. En agua saturada con aire la velocidad de corrosión inicial puede alcanzar hasta los 100 mpy. Este valor disminuye después de un periodo de días a medida que se forma una película de óxido de hierro que actúa como una barrera para la difusión de oxígeno. La velocidad estable es de entre los 10 – 25 mpy, tendiendo a aumentar con el movimiento relativo del agua. Puesto que la velocidad de difusión en el periodo estabilizado es proporcional a la concentración de oxígeno se desprende de la ecuación 74 que la velocidad de corrosión del hierro es también proporcional a la concentración de oxígeno. Aunque el aumento en la concentración de O_2 acelera en principio la velocidad de corrosión del hierro, se ha encontrado que por encima de una concentración crítica, la velocidad disminuye a un valor bajo. En agua destilada, la concentración crítica de O_2 por encima de la cual la corrosión decrece es de casi 12 ml de O_2/l , este valor aumenta con las sales disueltas y con la temperatura y decrece con el aumento en la velocidad y el pH. Para un valor de pH = 10 la concentración crítica es de 6 ml de O_2/l ; y todavía es menor para sales alcalinas.

0

7

14

pH

21a

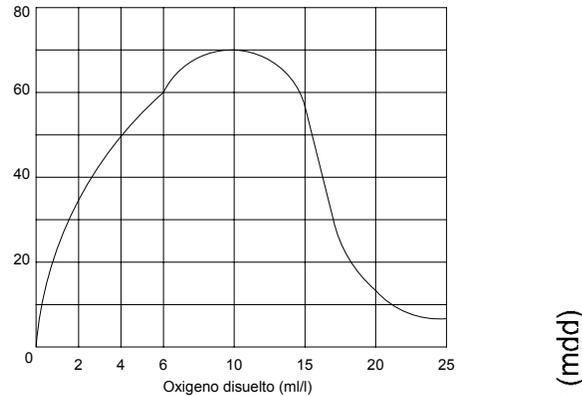


Figura 22. Efecto de la concentración de O_2 disuelto sobre la corrosión del acero en agua destilada
(Tomada de UHLIG, Herbert H. "Corrosión y Control de Corrosión")

La disminución de la velocidad de corrosión se debe a la pasivación del hierro producida por el oxígeno, esto se comprueba midiendo los potenciales del hierro en agua saturada de aire, de -0.4 a -0.1 V, y de 0.1 a 0.4 V en agua saturada de oxígeno ($28 \text{ ml } O_2/l$). Se esperaría que con presiones más altas llegue más oxígeno a la superficie del metal que el que puede ser reducido por la reacción de corrosión, por lo tanto el exceso queda disponible para formar una película pasiva. Basándonos en la teoría de la pasivación de la película de óxido, el exceso de oxígeno oxida la película de óxido ferroso a otro óxido que posee un mayor valor protector como barrera de difusión. Según la teoría de la adsorción, el exceso de oxígeno disponible es quimisorbido sobre la superficie del hierro y forma una película pasiva adsorbida.

Puesto que la pasividad está asociada con presiones de oxígeno más elevadas, en el caso de que la pasividad se destruya localmente, por ejemplo, con ranuras, se establecen pilas activas – pasivas. Esta ruptura de la pasividad provoca fuertes picaduras, en especial a temperaturas altas. Este comportamiento limita el empleo de presiones de O_2 elevadas para reducir la velocidad de corrosión del acero. Cuando los cloruros son elevados, por ejemplo en agua de mar, no es posible conseguir la pasividad del hierro y el aumento de la presión de oxígeno solo conduce a la elevación de la corrosión.

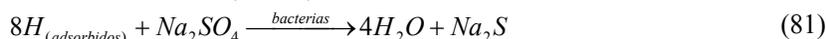
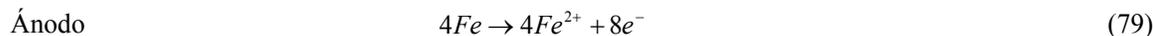
9.2 Bacterias anaerobias ^{[1][2]}

Aunque por lo general el hierro no sufre corrosión apreciable en aguas naturales, en algunos medios se encuentran velocidades de corrosión anormalmente elevadas; una de las causas de lo anterior es la presencia de bacterias reductoras de sulfatos (*Sporovibrio desulfuricans*). Su relación con velocidades de corrosión es favorecida en donde hay bajo contenido de O_2 disuelto. Estas bacterias tienen forma curva, miden alrededor de 1×4 micras y crecen solo bajo condiciones de escasa o nula aireación a $\text{pH} = 5.5 - 8.5$. Ciertas variedades crecen en aguas dulces y en suelos que contienen sulfatos, otras en aguas salobres y de mar, o en suelos profundos donde la temperatura llega a $60 - 80^\circ\text{C}$.

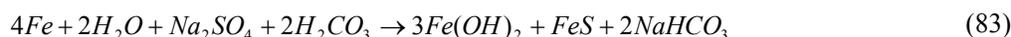
Estas bacterias reducen con facilidad los sulfatos inorgánicos a sulfuros en presencia de H_2 o materia orgánica, proceso que se facilita con una superficie de hierro; la ayuda que presta el hierro en esta reducción consiste en suministrar el hidrógeno que en circunstancias normales es adsorbido sobre la superficie del metal y que las bacterias utilizan en la reducción de SO_4^{2-} . Por cada equivalente de átomos de hidrógeno que consumen las

bacterias se disuelve un equivalente de Fe^{2+} para formar orín y FeS . Por lo tanto, es probable que las bacterias actúen en esencia como agentes despolarizantes.

Las reacciones se llevan a cabo en el siguiente orden:



La reacción global de este tipo de corrosión es:



Se puede detectar cualitativamente la presencia de estas bacterias como origen de la corrosión en agua inicialmente libre de sulfuros, por adición de unas gotas de HCl al orín formado y detectar la presencia del gas H_2S . La cloración es un medio para reducir el daño causado por estas bacterias, la aireación de las aguas reduce la actividad de ellas porque en presencia de O_2 disuelto no pueden desarrollarse; también se pueden añadir ciertos bactericidas, la estreptomycinina no tiene efecto, pero los tannatos, telurito potásico, bromuro de útil-piridinio, *orto*-nitrofenol y los seleniatos inorgánicos son efectivos

9.3 Bacterias aerobias ^{[2] [10]}

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 bacterias ferruginosas unicelulares y 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 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.

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 ferrooxydans*, 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.

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.

9.4 Temperatura ^[2]

Cuando la corrosión esta regulada por la difusión de oxígeno, la velocidad para una concentración específica de oxígeno se duplica por aproximadamente cada 30°C que aumente la temperatura. En un recipiente abierto que permita escapar al O_2 disuelto la velocidad aumenta con la temperatura hasta casi los 80°C y después desciende a un valor muy bajo cerca del punto de ebullición.

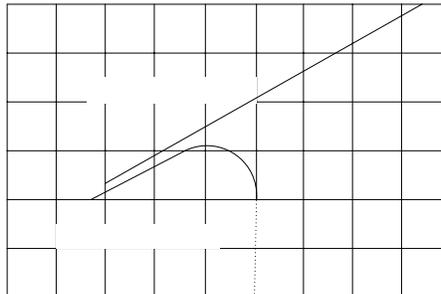


Figura 23. Efecto de la temperatura en la corrosión del hierro en agua con oxígeno disuelto.
(Tomada de UHLIG, Herbert H. "Corrosión y Control de Corrosión")

La disminución de la corrosión por encima de los 80°C esta asociada con el decrecimiento de la solubilidad del O_2 en el agua a esta temperatura, esto contrarresta el efecto acelerador propio del aumento de la temperatura. Por otra parte, en un sistema cerrado el oxígeno no puede escapar y la velocidad de corrosión continua aumentando con la temperatura hasta que se agota el O_2 y abandona el agua.

Cuando la corrosión se hace con desprendimiento de hidrogeno, la velocidad aumenta mas del doble por cada 30°C de aumento de temperatura. Por ejemplo, la velocidad de corrosión del hierro en acido clorhídrico se duplica por cada 10°C de aumento de temperatura.

9.5 pH ^[2]

En la figura 24 se muestra el efecto del pH en la corrosión del hierro en agua aireada a temperatura ambiente. Dentro de la zona de pH = 4 – 10, la velocidad es independiente del pH y solo depende de la velocidad de

difusión del oxígeno a la superficie del metal. La barrera de difusión principal de óxido ferroso hidratado se renueva continuamente por el proceso de corrosión. Independientemente del pH del agua dentro de la zona indicada, la superficie del hierro está siempre en contacto con una solución alcalina saturada de óxido ferroso hidratado, cuyo pH es de alrededor de 9.5.

Dentro de la región ácida ($\text{pH} < 4$), la película de óxido ferroso se disuelve, el pH de la superficie del metal disminuye y el hierro queda en mayor contacto directo con el medio acuoso; como resultado la velocidad de reacción aumenta como consecuencia de la acción conjunta del alto desprendimiento de hidrógeno y la despolarización por el oxígeno.

Por arriba de pH 10, el aumento de la alcalinidad del medio eleva el pH de la superficie del hierro y la velocidad de corrosión disminuye, puesto que el hierro aumenta la pasividad en presencia de álcalis y O_2 disueltos. Confirmando la formación de la pasividad según la definición 1; el potencial del hierro en agua a $\text{pH} < 10$, con un valor activo de $-0.4 - -0.5 \text{ V}$ cambia a un valor noble de 0.1 V en $\text{NaOH} 1\text{N}$, con un descenso de la velocidad de corrosión. Si se aumenta la alcalinidad en gran cantidad se destruye la pasividad y el potencial se vuelve tan activo como -0.86 V .

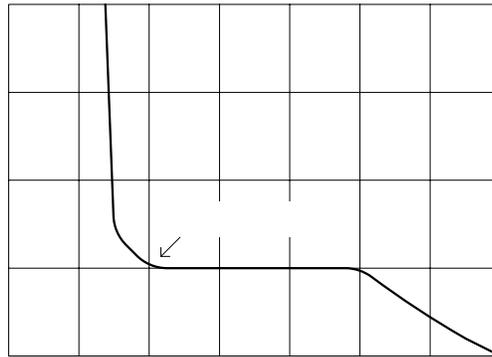


Figura 24. Efecto del pH sobre la corrosión del hierro en agua aireada
(Tomada de UHLIG, Herbert H. "Corrosión y Control de Corrosión")

En esta región el hierro se corroe con formación de ferrito sódico soluble (NaFeO_2). En ausencia de oxígeno disueltos, hay desprendimiento de hidrógeno y se forma el hipoferrito sódico (Na_2FeO_2). El hecho de que los iones Fe^{2+} formen un complejo con los OH^- en álcalis concentrados para formar FeO_2^- con la consiguiente reducción de la actividad del Fe^{2+} es responsable del valor de potencial tan alto mencionado.

Mientras las reacciones estén controladas por la velocidad de difusión del oxígeno, las variaciones de composición del acero, su tratamiento térmico, trabajado en frío, en caliente o regenerado; no tienen efecto sobre las propiedades de corrosión. La velocidad de reacción la determinan la concentración de oxígeno, la temperatura y la velocidad de movimiento del agua; estos parámetros son importantes ya que la mayor cantidad de aguas quedan dentro de las zonas de $\text{pH} = 4 - 10$. Esto significa que si se expone al agua dulce o al agua de mar acero de alto y bajo carbono, acero de baja aleación, hierro maleable fundido, acero suave laminado en frío; la corrosión observada es, en todos los casos, la misma.

En la zona ácida ($\text{pH} < 4$) la velocidad de corrosión ya no la controla la difusión del oxígeno, sino más bien el desprendimiento de hidrógeno; este último depende de la sobretensión de hidrógeno y de las impurezas o fases

Velocidad de Corrosión (mm/año)
0.75
0.50
0.25

del acero o hierro. En esta zona de pH la velocidad de corrosión llega a ser tan elevada que hace que la protección catódica sea un factor cooperador. Debido a que la cementita (CFe_3) es una fase de baja sobretensión de H_2 , los aceros de bajo carbono se corroen en ácidos a velocidad menor que los de alto carbono; por esta razón, el tratamiento térmico que determina la presencia y tamaño de las partículas de cementita puede tener un gran efecto sobre la velocidad de corrosión. El acero laminado en frío se corroe más rápido que el acero recocido o sin tensiones, por que el trabajo en frío produce áreas finamente divididas de baja sobretensión cuyo origen principal procede del nitrógeno y carbono intersticial.

9.6 Ácidos ^{[2] [10]}

En ácidos fuertes, por ejemplo HCl y H_2SO_4 , la película de óxido que forma la barrera de difusión sobre la superficie del hierro se disuelve por debajo de $\text{pH} = 4$. En ácidos débiles por ejemplo, acético o carbónico, la disolución del óxido ocurre a un pH más elevado y la corrosión por desprendimiento de hidrógeno ocurre entre $\text{pH} = 5 - 6$. Esta diferencia se explica por la mayor acidez total o capacidad neutralizante de los ácidos parcialmente disociados comparados con los ácidos totalmente disociados; en los primeros hay más iones H^+ disponibles para reaccionar con la barrera de óxido y disolverla, que en un ácido fuerte. El aumento de la velocidad de corrosión del hierro, a medida que el pH disminuye, no es causado nada más por el aumento del desprendimiento de hidrógeno; con frecuencia la razón más importante es la acción despolarizante del oxígeno, cuya accesibilidad a la superficie del metal está favorecida por la disolución de la película de óxido.

9.7 Pares galvánicos ^[2]

Por medio de experimentos se ha demostrado que la pérdida de peso del hierro unido al cobre es la misma que cuando toda la superficie es hierro, y también que la penetración real en el hierro aumenta cuando se le une a un metal más noble. Este experimento arroja información respecto al efecto que tiene la formación de un par galvánico en la velocidad de corrosión del metal menos noble. En las situaciones en las que el control está ejercido por la acción de un despolarizador, la relación general entre la penetración p (que es proporcional a la velocidad de corrosión) de un metal de área A , acoplado a un metal más noble de área B , donde p_0 es la penetración normal del metal A sin acoplar, es la siguiente:

$$p = p_0 \left(1 + \frac{B}{A} \right) \quad (85)$$

Si la relación de áreas B/A es grande, el aumento de la corrosión causado por el acoplamiento de B con A es considerable. La conductividad del electrolito y la geometría del sistema forman parte del problema, puesto que solo es efectiva aquella parte del área del cátodo para la cual la resistencia entre ánodo y cátodo no sea un factor determinante. En aguas potables blandas, la distancia crítica entre el cobre y el hierro es de 0.5 cm.; en agua de mar puede llegar a ser de varios centímetros. La distancia crítica aumentará cuando más grande es la diferencia de potencial entre ánodo y cátodo. Todos los metales más nobles aceleran la corrosión de manera similar, excepto cuando una película superficial, por ejemplo el plomo, actúa como barrera de difusión del O_2 , o cuando el metal es un catalizador malo para la reducción del O_2 .

En el caso de metales acoplados en soluciones desaireadas la corrosión está acompañada de desprendimiento de hidrógeno, el aumento del área del metal más noble incrementa la corrosión del menos noble. La figura 25 muestra curvas de polarización de un ánodo que produce poca polarización en comparación con un ácido en el

cual se desprende H₂. La línea 1 es la polarización de una superficie de metal noble que manifiesta elevada sobretensión de H₂ y las líneas 2 y 3 representan metales con sobretensión de H₂ menores.

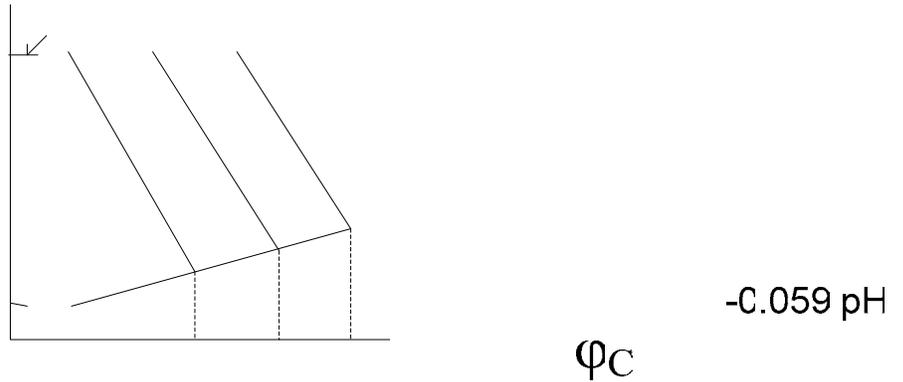


Figura 25. Efecto de la sobretensión de H₂ del cátodo sobre corrosión galvanica en ácidos desaireados (Tomada de UHLIG, Herbert H. "Corrosión y Control de Corrosión")

Las corrientes galvánicas correspondientes vienen dadas por la proyección de los puntos de intersección hacia el eje de las abscisas. Hay que hacer notar que cualquier metal sobre el que se descargue hidrogeno actúa como un electrodo de hidrogeno, cuyo potencial de equilibrio a una presión de H₂ de una atmósfera es -0.059 pH.

Cuando un metal corroible se acopla a un metal más noble, la variación de la relación de áreas influencia la situación en el sentido mostrado en la figura 26, si se acopla el ánodo de área A a un metal mas noble de área B,

$$\log i_{(galv)} = -\frac{-\varphi_{(corros)} - 0.059 pH}{\beta} + \log\left(\frac{B}{A}\right) i_0 \tag{86}$$

Donde $\varphi_{(corros)}$ es el potencial de corrosión del par (en escala de H₂)

B e i_0 son las constantes de Tafel para la descarga del ion hidrogeno sobre el metal noble.

El aumento de penetración en el ánodo esta dado por:

$$p - p_0 = \frac{i_{(galv.)}}{k} \tag{87}$$

Si suponemos que el ánodo se polariza muy poco como resultado del acoplamiento, podemos establecer que:

$$\frac{-\varphi_{(corros)} - 0.059 pH}{\beta} = \log K \tag{88}$$

Y entonces se puede hacer esta aproximación:

$$p - p_0 = \left(\frac{K}{k}\right) \left(\frac{B}{A}\right) i_0 \tag{89}$$

De la ecuación anterior se desprende que aparte del efecto proporcional de la relación de áreas B/A, la velocidad de corrosión del metal menos noble aumenta con el incremento de la densidad de corriente de intercambio i_0 del metal mas noble y con la disminución de β . Para el hierro como ánodo en la zona acida $p -$

p_0 debería ser casi igual para cualquier valor de pH, debido a que el potencial ϕ_A cambia con el pH casi lo mismo y en dirección igual al electrodo de H_2 .

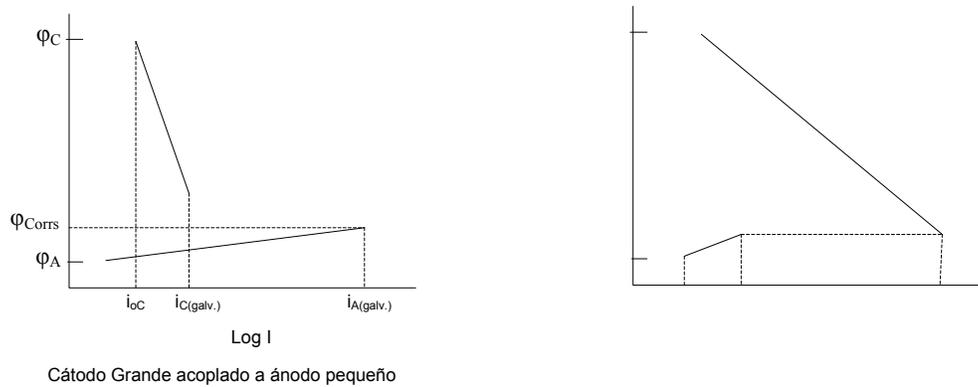


Figura 26. Efecto de la relación de áreas cátodo – ánodo sobre la corrosión de pares galvanicos en ácidos no oxidantes (Tomada de UHLIG, Herbert H. "Corrosión y Control de Corrosión")

9.8 Cavitación – Erosión ^{[1][2]}

En las aguas dulces naturales generalmente el pH es muy alto para que el desprendimiento de hidrogeno sea importante, y el movimiento relativo del agua lleva mas O_2 a la superficie y aumenta la velocidad de corrosión. A velocidades del medio lo suficientemente elevadas puede llegar a la superficie suficiente oxigeno para producir la pasividad parcial. Si sucede esto la velocidad de corrosión disminuye después de un aumento inicial, como se muestra en la figura 27.

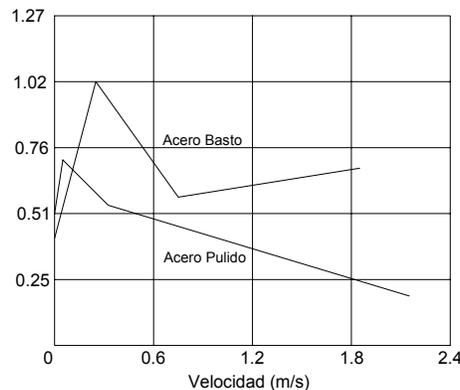


Figura 27. Efecto de la velocidad del medio sobre la corrosión de tubos de acero dulce (Tomada de UHLIG, Herbert H. "Corrosión y Control de Corrosión")

Si la velocidad del medio se incrementa, la erosión mecánica de las películas de los productos de corrosión aumenta la corrosión del metal. El primer máximo de la velocidad de corrosión, antes de la pasividad, se alcanza a una velocidad del medio que varía según la rugosidad de la superficie del metal y las impurezas del agua. En presencia de una elevada concentración de Cl^- no se consigue la pasividad a ninguna velocidad del medio y la corrosión aumenta sin observarse disminución.

Si las condiciones de velocidad del medio favorecen la formación de áreas alternas de elevada y baja presión, se desarrollan y contraen burbujas en la intercara metal – líquido. A este fenómeno se le denomina “cavitación” y al daño que causa al metal “cavitación – erosión” o deterioro por cavitación. La superficie se pica profundamente y adquiere un aspecto esponjoso; estos daños pueden ser solo mecánicos, como los experimentados en los vidrios o en los plásticos, así como en los metales en líquidos orgánicos, o pueden implicar factores químicos o mecánicos, en particular si destruyen películas protectoras. En presencia de medios corrosivos, la fatiga por corrosión localizada puede producir pérdidas más elevadas y peligrosas.

La cavitación – erosión es un fenómeno típico en los rotores de bombas, caras de arrastre de hélices de las palas de turbinas de agua y en las paredes refrigeradas por agua de los cilindros de motores. Se puede reducir el daño en algunas bombas giratoria, haciéndolas funcionar a la más elevada carga de presión que sea posible, a fin de evitar la formación de burbujas. También los recubrimiento de goma, elastómero o neopreno aplicados sobre el metal son muy resistentes a este daño. Puesto que el acero inoxidable 18 – 8 es una aleación que presenta una resistencia relativamente buena, se emplea para revestir algunas turbinas. Para aminorar el deterioro es eficaz adicionar al agua de refrigeración 2000 ppm de cromato de sodio.

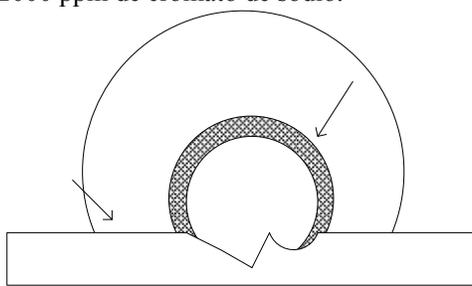


Figura 28. Esquema de la corrosión causada por una gota de agua salada en la superficie metálica (Tomada de UHLIG, Herbert H. “Corrosión y Control de Corrosión”)

9.9 Sales disueltas ^{[1] [2]}

9.9.1. NaCl

En la figura 29 se muestra el efecto de la concentración de NaCl sobre la corrosión del hierro en agua saturada de aire a temperatura ambiente. Inicialmente la velocidad aumenta con la concentración de NaCl y luego disminuye hasta un valor correspondiente al agua destilada cuando se satura al 26%. Puesto que la despolarización por oxígeno controla la velocidad de corrosión a las diferentes concentraciones de NaCl, es interesante conocer porque la velocidad aumenta en un inicio, alcanzado un valor máximo cuando la solución tiene 3% de NaCl (concentración de agua de mar) y luego disminuye.

La solubilidad del O_2 en agua decrece con el aumento de la concentración de NaCl lo cual explica la disminución de la velocidad de corrosión; pero esto no explica el aumento inicial, ya que la solubilidad del oxígeno disminuye en el preciso momento en que se agrega NaCl al agua. El efecto parece estar asociado con un cambio en la naturaleza protectora de la película de óxido que forma la barrera de difusión. Los iones OH^- que se forman en los cátodos de acuerdo a:



Están siempre en la proximidad de los iones Fe^{2+} que se forman en los ánodos contiguos, lo que produce una película de $Fe(OH)_2$

Catodo

Fe

An

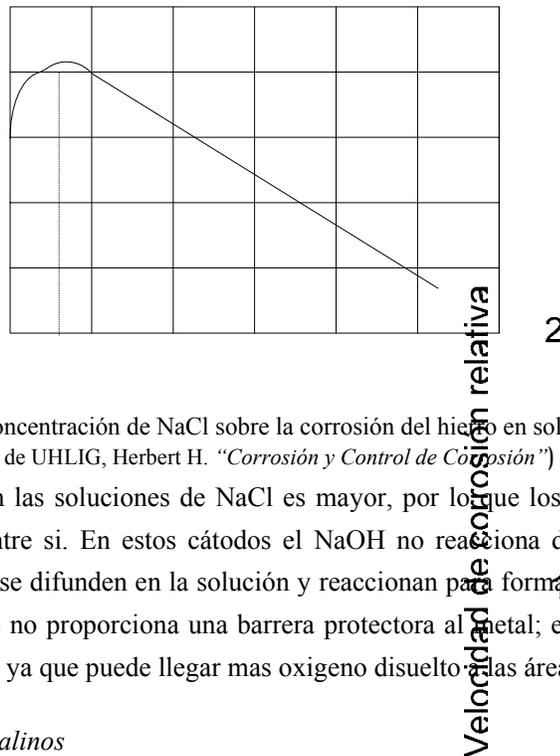


Figura 29. Efecto de la concentración de NaCl sobre la corrosión del hierro en soluciones aireadas
(Tomada de UHLIG, Herbert H. "Corrosión y Control de Corrosión")

Por otro lado, la conductividad en las soluciones de NaCl es mayor, por lo que los ánodos y cátodos pueden funcionar mucho más alejados entre sí. En estos cátodos el NaOH no reacciona de inmediato con el FeCl₂ formado en los ánodos, más bien, se difunden en la solución y reaccionan para formar Fe(OH)₂ lejos del metal. Es obvio que el Fe(OH)₂ formado no proporciona una barrera protectora al metal; es por ello que el hierro se corroe más rápido en NaCl diluido ya que puede llegar más oxígeno disuelto a las áreas catódicas.

9.9.2. Sales de metales alcalinos

Las sales de los metales alcalinos, por ejemplo KCl, LiCl, Na₂SO₄, KI, NaBr, etc., afectan a la velocidad de corrosión del hierro y el acero casi de igual manera que el NaCl. Los cloruros son algo más corrosivos según el orden Li, Na, K; las sales de los metales alcalinotérreos, por ejemplo CaCl₂, SrCl₂, MgCl₂, etc., son menos corrosivas que las de los metales alcalinos. Los nitratos parecen ser menos corrosivos que los cloruros o sulfatos a bajas concentraciones (0.1 – 0.25 N) pero no necesariamente a concentraciones altas.

Las diferencias entre estas soluciones se pueden deber a su diferente forma de actuar en la barrera de difusión de Fe(OH)₂, o debido a que las diferentes propiedades de adsorción de los iones en la superficie del metal originen diferentes relaciones de las áreas ánodo – cátodo o diferente sobretensión para la reducción de O₂.

9.9.3. Sales ácidas

Las sales ácidas son aquellas que se hidrolizan para formar soluciones ácidas, por ejemplo AlCl₃, NiSO₄, MnCl₂, FeCl₂, etc., producen corrosión con desprendimiento de hidrógeno y despolarización por oxígeno combinadas, a velocidad similar a la de los ácidos correspondientes para un mismo valor de pH. Las sales amónicas, por ejemplo NH₄Cl, también son ácidas y producen una velocidad de corrosión mayor que la que corresponde a su pH; el aumento de corrosividad se atribuye a las propiedades de los iones NH₄⁺ para complejar a los iones Fe²⁺. El nitrato de amonio en concentraciones elevadas es casi 8 veces más corrosivo que el cloruro o sulfato, debido en parte al efecto despolarizante de los iones NO₃⁻. En presencia de un exceso de NH₃ la velocidad de corrosión en NH₄NO₃ puede alcanzar casi los 50 mm/año; el complejo formado en este caso tiene la estructura [Fe(NH₃)₆](NO₃)₂.

9.9.4. Sales alcalinas

Las soluciones alcalinas, por ejemplo Na₃PO₄, Na₂B₂O₇, Na₂SiO₃, Na₂CO₃, que se hidrolizan para formar soluciones de pH > 10 actúan como inhibidores de la corrosión. En presencia de O₂ disuelto pasivan al hierro de

igual manera que la sosa. Además de favorecer la pasivación, son capaces de formar capas de productos de corrosión, en el caso del Na_3PO_4 de fosfatos ferroso o férrico, y compuestos análogos en el caso del Na_2SiO_3 ; estas capas actúan como barreras de difusión mas eficientes que el FeO hidratados, también tienen la facultad de inhibir la corrosión por debajo de $\text{pH} = 10$; y por encima de $\text{pH} = 10$ inhiben mejor que el NaOH y el Na_2CO_3 .

9.9.5. Sales oxidantes

Las sales oxidantes se dividen en 2 grupos, las que son buenos agentes despolarizantes y por lo tanto corrosivas, por ejemplo FeCl_3 , CuCl_2 , HgCl_2 , NaClO ; y las que son pasivadoras y eficientes inhibidoras, por ejemplo Na_2CrO_4 , NaNO_2 , KMnO_4 , K_2FeO_4 .

9.9.6. Sales de aguas naturales

Las aguas dulces naturales contienen sales disueltas de Ca y Mg en diferentes concentraciones, si la concentración de estas sales es elevada el agua se denomina “dura”, y en el caso contrario se llama “blanda”. En la actualidad se sabe que el agua blanda es más corrosiva que la dura.

El mecanismo de protección que proporciona el agua dura, reside en la deposición natural de una delgada película – barrera de difusión compuesta principalmente de CaCO_3 . Esta película dificulta la difusión del oxígeno disuelto hacia la superficie del metal. En las aguas blandas no se puede formar tal película protectora. Pero la dureza no es el único factor que determina la formación de esta película. La facultad del carbonato de calcio para precipitar sobre el metal también depende de la acidez o alcalinidad total, del pH y de la concentración de sólidos disueltos en agua.

En 1936 Langelier dividió las aguas dulces naturales en 2 grupos, sobresaturadas de CaCO_3 y no saturadas. Puesto que solo las aguas cuya concentración es casi la de sobresaturación y las sobresaturadas tienden a formar sobre el hierro la película protectora, se estableció estimar la corrosividad del agua por el criterio de sobresaturación y no saturación. Langelier demostró que el valor de pH , llamado pH de saturación (pH_s), al cual el agua está en equilibrio con CaCO_3 sólido (es decir, no precipita ni se disuelve CaCO_3), se puede calcular por la siguiente ecuación:

$$\text{pH}_s = (\text{p}K'_2 - \text{p}K'_s) + \text{p}(\text{Ca}) + \text{p}(\text{alk}) \quad (91)$$

Donde $\text{p}K'_2$ constante de ionización del ácido carbónico

$K'_s = [(\text{Ca}^{2+})(\text{CO}_3^{2-})]$ Producto de solubilidad del CaCO_3

(Ca) es la concentración de iones en ppm CaCO_3

(alk) es la alcalinidad M en ppm CaCO_3

P es el (- log)

Así, el índice de saturación se define como la diferencia entre el pH medido y el pH_s de equilibrio para el CaCO_3

$$\text{Índice de Saturación} = \text{pH}_{(\text{medido})} - \text{pH}_s$$

(92)

El agua blanda con índice de saturación negativo se puede tratar con $\text{Ca}(\text{OH})_2$ o Na_2CO_3 ; según las condiciones predominantes, para elevar el índice de saturación a un valor positivo y hacer el agua menos corrosiva. Algunos ingenieros consideran un índice de saturación de +0.5 satisfactorio, valores mas elevados pueden producir una deposición excesiva de CaCO_3 y provocar la incrustación de costras, en particular a temperaturas elevadas.

Se han elaborado cartas, gráficos y nomogramas para obtener los valores de pH_s de aguas de diferente composición a varias temperaturas. De lo anterior se desprende que cualquier agua dulce se puede situar en una de las dos categorías siguientes:

Tabla 4. Clasificación de aguas dulces según su índice de saturación

Índice de Saturación	Característica del agua	
Positivo	Sobresaturada con respecto al CaCO_3	Forma película protectora de CaCO_3
Cero	En equilibrio	
Negativo	No saturada con respecto al CaCO_3	Corrosiva

Para cualquier alcalinidad específica hay un valor correspondiente de pH , al cual la disminución del pH medido con la temperatura se compensa casi exactamente con la disminución del factor $(pK'_2 - pK'_3)$. Bajo estas condiciones el índice de saturación es casi constante con la temperatura y la formación de costras tiende a ser igual en caliente o frío. La alcalinidad y pH de las aguas se pueden ajustar para minimizar este efecto.

Tabla 5. pH de aguas dulces para determinados valores de alcalinidad

Alcalinidad ppm como CaCO_3	pH del medio
50	8.10 – 8.65
100	8.60 – 9.20
150	8.90 – 9.50
200	8.90 – 9.70

El índice de saturación se ve limitado si un agua contiene sílice coloidal o materia orgánica (algas, bacterias, etc.), ya que el CaCO_3 puede precipitar sobre las partículas coloidales u orgánicas en vez hacerlo sobre la superficie metálica. En tal caso la velocidad de corrosión continuara siendo elevada aunque el índice de saturación sea positivo. Otra limitación es que las aguas con alto contenido de sales disueltas, tales como NaCl , o a temperaturas elevadas, la película de CaCO_3 puede perder su carácter protector en zonas locales dando lugar a corrosión por picaduras.

Aparte de estas excepciones, el índice de saturación es una guía cualitativa útil de la corrosividad relativa del agua dulce en contacto con metales cuya velocidad de corrosión depende de la difusión del oxígeno disuelto en la superficie de metales tales como el hierro, cobre, latón y plomo. Este índice no tiene aplicación para estimar la corrosividad del agua en contacto con metales pasivos que se corroen menos cuanto más elevada es la concentración de oxígeno en la superficie del metal, tal como el aluminio y los aceros inoxidables.

9.10 Efecto de la composición ^[12]

La composición del hierro y del acero dentro de los límites comerciales usuales de los aceros al carbono y de baja aleación, no tiene efecto sobre la velocidad de corrosión en aguas naturales y suelos. La corrosión se reduce de manera apreciable solo cuando el acero se alea en las proporciones de un acero inoxidable, o sea con más del 12% de Cr, o de un hierro de alto silicio, una aleación hierro – níquel alto, para las cuales la difusión de oxígeno no controla la velocidad de ataque. Para exposiciones atmosféricas, la adición de ciertos elementos en pequeñas cantidades, por ejemplo de 0.1 – 1 % de Cr, Cu, o Ni, tienen un buen efecto sobre la calidad protectora de las películas de óxido ferroso.

Aunque el contenido de carbono no tiene efecto en la velocidad de corrosión de aguas dulces, en la aguas de mar la velocidad aumenta casi un 20% cuando el contenido de carbono se eleva de 0.1% a 0.8%. La causa de este aumento está relacionada con la mayor importancia de la reacción de desprendimiento de hidrógeno en soluciones con cloruros y la formación de complejos de FeCl_2 , que suplementa la despolarización del oxígeno a medida que aumenta la superficie catódica de cementita (CF_3). En los ácidos la velocidad de corrosión del acero aumenta con el contenido de carbono y nitrógeno, la cantidad de variación depende del tratamiento térmico previo del acero.

La aleación con fósforo y azufre incrementa mucho la velocidad del ataque en ácidos. Estos elementos forman compuestos que parecen tener una baja sobretensión de hidrógeno; además, tienden a disminuir la polarización anódica y estimulan la corrosión del hierro en las dos áreas.

El arsénico está presente en pequeñas cantidades en casi todos los aceros; incrementa la velocidad de corrosión en ácidos de manera similar al fósforo y azufre; pero en cantidades mayores de 0.2% disminuye la velocidad. El manganeso añadido alrededor de 1% no tiene efecto en la velocidad de corrosión. El cobre adicionado al hierro puro en cantidades de 0.1 – 0.6 % aumenta de manera moderada la velocidad en ácidos; sin embargo, en presencia de P y S, el Cu contrarresta el efecto acelerante de estos componentes, es por ello usual que los aceros con cobre se corroen menos en los ácidos oxidantes que los aceros sin cobre.

9.11 Corrosión bajo tensiones ^{[2] [12]}

Un acero comercial trabajado o deformado en frío se corroe en aguas naturales a la misma velocidad que un acero recocido. Sin embargo, en ácidos el efecto de la deformación en frío aumenta la velocidad de corrosión varias veces, este incremento está causado por la precipitación de carburos o nitruros o formación de envolturas de átomos de carbono o nitrógeno en puntos de imperfecciones, por ejemplo, acumulación de dislocaciones producidos por el proceso en frío; que tiene una sobretensión inherente de hidrógeno más baja que el hierro. Como resultado de la deformación plástica se establecen pilas de acción local entre las impurezas intersticiales aglomeradas y la ferrita, que ayudan a aumentar la corrosión. El tratamiento térmico subsiguiente del acero trabajado en frío causa una aglomeración adicional de las impurezas con la reducción del área catódica efectiva y consiguiente reducción de la corrosión.

El incremento inicial de la velocidad de corrosión del acero trabajado en frío y sometido a tratamiento térmico a poco menos de 100°C es debido al aumento de la difusión de átomos de nitrógeno y carbono intersticial hacia las imperfecciones de la red del metal, y por lo tanto, aumentan las áreas catódicas de baja sobretensión de hidrógeno. En aceros tratados por arriba de los 100°C la densidad de tales zonas disminuye de nuevo, debido a

que la forma de los carburos y nitruros aumenta de tamaño cuanto mas elevada es la temperatura y mayor el tiempo del tratamiento, lo cual reduce el área periférica catódica próxima a la fase ferrita.

Siempre que el acero suave se somete a elevadas tensiones de tracción aplicadas o residuales próximas o mayores al límite elástico y se expone a soluciones de álcalis o nitratos calientes y concentradas, sufre agrietamiento intergranular, llamado “agrietamiento por corrosión bajo tensiones”. El tiempo necesario para que ocurra la rotura es función de la agresividad del medio y de la recurrencia y grado de las tensiones.

Las impurezas o los componentes de la aleación forman senderos en el metal a lo largo de los cuales se pueden desarrollar las grietas; para producirse el agrietamiento de corrosión bajo tensiones de cualquier metal, son condiciones necesarias que la corrosión selectiva se propague siguiendo estos senderos continuos intergranulares, o atravesando los propios granos, mas la existencia de elevadas tensiones que actúan separando al metal; el efecto de las tensiones es abrir fisuras que destruyen las películas protectoras y exponen nuevo material anódico al medio corrosivo. En este concepto, los cursos o senderos sensibles al agrietamiento se forman durante la solidificación de la aleación en fusión o el tratamiento térmico posterior.

Los cursos continuos de diferente composición dentro de una aleación se convierten en los componentes naturales de las pilas electroquímicas; en presencia de un electrolito se localiza una rápida corrosión a lo largo de los canales anódicos, que producen agrietamiento.

Las medidas que pueden tomarse para evitar este tipo de corrosión en soluciones de nitratos y álcalis, incluyen las siguientes:

- a) *Intenso trabajado en frío*: se conoce que a bajas temperaturas, de entre los 100 – 200°C, la resistencia del acero aumenta en mucho la vida útil.
- b) *Tratamiento Térmico*: El acero suave es resistente cuando se ha enfriado con lentitud desde los 950°C, o enfriado bruscamente desde 950°C y luego revenido a 250°C durante 30 minutos. Esta resistencia es temporal y de poca duración (200 horas) para temperaturas del orden de los 400°C, pero se ha pronosticado que alcanza miles de horas a 300°C o menos. La relación entre el tiempo critico y la temperatura en °K, del tratamiento térmico para reducir la susceptibilidad esta dado por:

$$\log(hr) = \frac{7800}{T} - 9.13$$
- c) *Chorreado o Granallado de la superficie*: Esto produce tensiones de compresión en la superficie del metal, que son efectivas para evitar el daño en tanto que las capas comprimidas sean continuas, permanezcan intactas y no se disuelvan por la corrosión general.
- d) *Protección Catódica*: Se sabe que la polarización catódica del acero tensionado en solución caliente de hidróxido – silicato sódico retrasa bastante e inclusive evita el agrietamiento. Las densidades de corriente necesarias son por lo general bajas. Por ejemplo, para el acero inoxidable 18 – 8 en MgCl₂ al 42% en ebullición es de 0.03 mA/cm².
- e) *Aleaciones especiales*: los aceros que contienen pequeñas adiciones de aluminio, titanio o niobio más talio, que reaccionan preferentemente con el carbono y el nitrógeno, manifiestan mejor resistencia al agrietamiento por corrosión bajo tensión, aunque no son inmunes.

- f) *Empleo de inhibidores*: se puede usar NaNO_3 como inhibidor práctico para el acero expuesto al agua de calderas, se deben evitar concentraciones elevadas de álcalis para no adicionar soluciones amortiguadoras y evitar la presencia excesiva de OH^- .

9.12 Corrosión con fatiga ^{[2] [12]}

Cuando un metal se agrieta al ser sometido a tensiones alternativas o repetidamente se dice que falla por fatiga. Cuanto mayor sea la tensión aplicada en cada ciclo, menor es el tiempo para llegar a la falla. La figura 30 muestra una gráfica llamada curva T – N, la cual indica la tensión en función del número de ciclos hasta alcanzar el fallo. Un número de ciclos a la tensión correspondiente, a la derecha de la línea superior de trazo continuo produce el fallo, pero no hay fallo para un número de ciclos infinito en o por debajo del límite de fatiga. Para los aceros existe un verdadero límite de fatiga que es aproximadamente igual a la mitad de su resistencia a la tracción; por otra parte, la resistencia a la fatiga es la carga por debajo de la cual no hay fallo por debajo del número de ciclos establecido. En ocasiones también se establece la frecuencia de la aplicación de la carga ya que este factor influye en el número de ciclos para llegar al fallo.

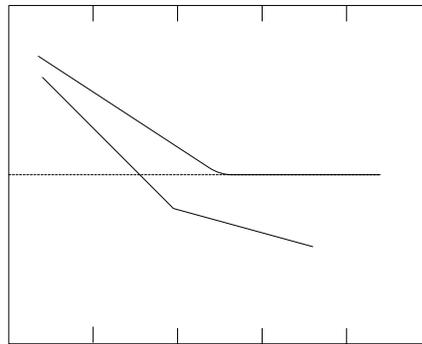


Figura 30. Curva T – N para aceros sujetos a tensiones cíclicas
(Tomada de UHLIG, Herbert H. “Corrosión y Control de Corrosión”)

En un medio corrosivo, por lo general el fallo para un nivel de carga ocurre dentro de un número mucho menor de ciclos y no se observa un verdadero límite de fatiga; es decir, el fallo ocurre a cualquier carga aplicada si el número de ciclos es suficientemente largo. El agrietamiento de un metal como resultado de la acción combinada del medio corrosivo y cargas repetidas o alternadas, se llama “fatiga por corrosión”. El daño causado es mayor que la suma de los daños que causa la corrosión y la fatiga si actúan por separado.

Las grietas de fatiga con corrosión son típicamente intergranulares y con frecuencia ramificadas. Las grietas de fatiga son de manera similar transgranulares, pero es raro encontrar más de una grieta principal, y la grieta se inicia desde la superficie. En la fatiga con corrosión a menudo se forman en principio picaduras por corrosión en la superficie del metal y posteriormente se inicia la grieta. Los medios acuosos que causan fatiga con corrosión son numerosos, por ejemplo, agua de mar, aguas dulces naturales, productos condensados de la combustión, medios químicos en general, etc.

9.12.1 Mecanismo de la corrosión por fatiga

El mecanismo de la fatiga en aire como medio, implica deslizamientos localizados dentro de los granos del metal, lo cual lleva a la formación de extrusiones e intrusiones del metal en la superficie. La nucleación y desarrollo de la grieta comienza en la superficie siguiendo agrupaciones de bandas de deslizamiento. Existen pruebas de que el metal sometido a tensiones alternativas es más susceptible a la corrosión en las aglomeraciones de bandas de deslizamiento, esto se origina por el hecho de que en cada ciclo de la aplicación de tensión se produce una superficie metálica limpia; el resultado es una tendencia a la disolución de tales áreas que actúan como ánodos.

Pueden derivarse factores secundarios de la reducida polarización anódica de un metal que sufre una fuerte deformación, o de la segregación de impurezas o de átomos aleados siguiendo zonas de imperfecciones producidas por deslizamientos, actuando estos átomos como electrodos de pilas galvánicas que forman parte del mecanismo de corrosión.

Un factor adicional es la contribución de la concentración de oxígeno o de las pilas activas – pasivas que se establecen en las hendiduras producidas por intrusiones o grietas incipientes. Estas pilas pueden ser las responsables de la disolución del metal en la base de la hendidura anódica y ayudar a que se transforme en grieta. Es probable que la propagación de las grietas se deba en parte a la adsorción de O_2 y H_2O y de varias especies iónicas a lo largo de las paredes de la grieta, las cuales reducen la energía superficial del metal y evitan que la grieta se vuelva de nuevo en cada ciclo de tensión.

También pueden producirse productos de corrosión dentro de la hendidura, por ejemplo cloruros metálicos de bajo pH, más corrosivos que el medio original. La disolución anódica en la punta de la grieta está asegurada por los continuos movimientos relativos durante los ciclos de fatiga que eliminan del metal la película superficial.

9.12.2 Medidas preventivas

Hay varios sistemas utilizables para reducir la fatiga con corrosión. Cuando el medio es una solución acuosa, la protección catódica es efectiva, incluso consiguiendo que el límite de fatiga se eleve hasta el valor obtenido en ausencia de oxígeno. También son efectivos los inhibidores, se ha encontrado que la adición de 200 ppm de $Na_2Cr_2O_7$ al agua potable reduce la fatiga del alambre de acero. Los recubrimientos de sacrificio, por ejemplo, Zn o Cd electro-depositados sobre los aceros protegen al metal base en los defectos del recubrimiento. Los recubrimientos orgánicos son útiles si contienen pigmentos inhibidores como el $ZnCrO_4$ en la capa de imprimación. El granallado de las superficies metálicas u otra forma de esfuerzos de compresión son beneficiosos.

9.13 Corrosión por fricción ^[2]

Se produce debido a tensiones mecánicas y, en extremo, puede llegar a causar rotura por fatiga. Se define como el deterioro que ocurre en la interacción de dos superficies en contacto sujetas a ligeros deslizamientos relativos. El deslizamiento es, por lo general, oscilatorio continuo. También se han aplicado a este tipo de corrosión los nombres de corrosión por desgaste y oxidación por fricción. La corrosión por fricción es causa frecuente de rotura de muelles de suspensión, cabezas de pernos, pivotes del mecanismo de dirección de automóviles, pivotes de relojería, hélices, piezas ajustadas en caliente y muchas partes sujetas a vibraciones.

El daño producido se caracteriza por el cambio de color de la superficie metálica y, en el caso de movimiento oscilatorio, por formación de picaduras, donde posteriormente se formarían grietas de fatiga. La rápida conversión del metal en óxido puede ser causa del mal funcionamiento de máquinas debido a la pérdida de precisión dimensional, o a que los productos de corrosión causen obstrucciones o agarrotamientos. Los productos de corrosión son exudados de las superficies en contacto, que en el caso del acero se componen de α - Fe_2O_3 más poco polvo de Fe metálico.

La corrosión por fricción de acero con acero requiere de oxígeno, pero no de humedad; el deterioro es menor en aire húmedo que en aire seco y mucho menor en atmósfera de nitrógeno. Los daños se incrementan con la disminución de la temperatura. Por lo tanto, el mecanismo no es electroquímico. El aumento de carga incrementa el daño, esto explica porque las picaduras tienden a desarrollarse en las superficies de contacto debido a que los productos de corrosión, por ejemplo el $\text{Fe}_2\text{O}_3 \alpha$, ocupan más volumen que el metal a partir del cual se forma el óxido. Puesto que los óxidos no pueden escapar durante los deslizamientos, su acumulación aumenta la tensión local y acelera el deterioro. La corrosión por fricción aumenta también por el aumento del deslizamiento, solo si la superficie no es lubricada.

9.13.1 Mecanismo de la corrosión por fricción

Cuando dos superficies se tocan, el contacto tiene lugar solamente en relativamente pocos puntos donde la superficie forma protuberancias llamadas asperezas. El deslizamiento relativo de las superficies hace que las asperezas formen una senda o huella limpia en la superficie opuesta, que en el caso de un metal se cubre inmediatamente con gas adsorbido o se oxida superficialmente.

La siguiente aspereza que pasa por ahí desaloja el óxido, o activa mecánicamente la reacción del oxígeno adsorbido por el metal para formar óxido, que a su vez es desprendido, exponiendo de nuevo un surco de metal limpio. Este es el factor químico del deterioro por fricción.

Además las asperezas hacen surcos en la superficie produciendo cierta cantidad de desgaste por soldadura o por acción de cizallamiento, el cual desaloja partículas metálicas, este es el factor mecánico. Estas partículas se convierten inevitablemente en óxido, sea por la acción de fricciones posteriores o por frotación entre ellas o con las superficies adyacentes. También la superficie metálica después del periodo inicial sufre desgaste por las partículas de óxido que se mueve con relación a la superficie del metal más bien que por el roce directo con la otra superficie.

La siguiente ecuación se ha derivado para el cálculo de la pérdida de peso (W) de una muestra metálica que padece corrosión por fricción por movimiento oscilatorio basado en el mecanismo descrito.

$$W = (k_0 L^{1/2} - k_1 L) \frac{C}{f} + k_2 L C C \quad (93)$$

Donde L = carga,
 C = número de ciclos
 f = frecuencia
 l = el deslizamiento
 k_0, k_1, k_2 son constantes

Los dos primeros términos de la ecuación representan el factor químico de la corrosión por rozamiento, cuanto mayor sea la frecuencia (f), correspondiendo menos tiempo útil para la reacción química o adsorción por ciclo.

El último término es el factor mecánico, que no depende de la frecuencia pero es proporcional al deslizamiento y a la carga. Resulta que cualquiera de los dos factores, químico o mecánico, puede predominar como causante del deterioro, dependiendo de las condiciones específicas del sistema. En medio de nitrógeno solo se afecta el factor mecánico, el residuo es polvo de hierro metálico y la pérdida de peso es independiente de la frecuencia.

La humedad adsorbida sobre la superficie metálica puede tener algún efecto lubricante. Además el Fe_2O_3 hidratado es menos abrasivo que el óxido anhidro; con temperaturas bajas los daños son mayores debido a que el O_2 puede ser adsorbido más rápido y más homogéneamente.

9.13.2 Medidas preventivas

- a) *Combinación de un metal blando con un metal duro*: sirve para excluir el aire de la intercara, además el metal blando puede fluir por efecto de cizalla en lugar de deslizarse en la intercara y esto reduce el daño. Se ha recomendado recubrir los metales en contacto con acero, con Sn, Pb, Ag, In y Cd. El latón en contacto con el acero es menos perjudicial que el acero - acero; y las combinaciones de aceros inoxidables no se recomiendan.
- b) *Empleo de Lubricantes*: los aceites de baja viscosidad, en particular con superficies fosfatadas, son útiles si la carga no es elevada; los aceites se difunden con mayor rapidez a la superficie del metal limpio. El sulfuro de molibdeno es eficaz como lubricante sólido.
- c) *Empleo de juntas de elastómeros o materiales de bajo coeficiente de fricción*: la goma absorbe el movimiento y evita el deslizamiento de la intercara, el teflón tiene un bajo coeficiente de fricción y reduce bastante el daño; la limitante es que estos materiales solo son efectivos bajo cargas moderadas.

9.14 Corrosión atmosférica ^[2] ^[13]

La corrosión atmosférica, que es la causa más frecuente de la destrucción de metales y aleaciones, es posible únicamente cuando la superficie metálica está humedecida. Los contaminantes gaseosos y sólidos potencian el efecto corrosivo de los factores meteorológicos. Así, el proceso de corrosión depende fundamentalmente de la humedad relativa del aire y de los contaminantes presentes en el mismo. El cloruro de sodio (NaCl) y el dióxido de azufre (SO_2) son los principales contaminantes corrosivos en la atmósfera. El primero es un contaminante "natural" y llega a la atmósfera proveniente del mar (atmósfera marina). El SO_2 se encuentra en el aire, y es originado principalmente por la combustión de derivados del petróleo. Los niveles más altos de contaminación sulfurosa se registran en las áreas industriales (atmósfera industrial) y en las grandes ciudades (atmósfera urbana). El grado de contaminación salina depende de la distancia al mar. Más allá de unos pocos cientos de metros del borde del mar, la salinidad y la velocidad de corrosión suelen decaer ostensiblemente.

La humedad relativa es importante en el grado de corrosión atmosférica. El hierro desnudo no se corroe en zonas urbanas ni industriales con una humedad relativa (HR) ambiente menor de 70%. La humedad crítica está asociada con la naturaleza higroscópica del sólido contaminante presente, como la de los productos de corrosión. Sus valores oscilan entre el 50 y el 70% en el acero, cobre, níquel y cinc.

Las partículas de polvos en suspensión en la atmósfera, en conjunción con la humedad, forman celdas de corrosión por aireación diferencial en la superficie. A través de la absorción de SO_2 también se puede acelerar la corrosión en la zona de contacto con el metal. Tanto la exposición directa como el resguardo de la lluvia pueden ser beneficiosos o perjudiciales. El agua de lluvia puede lixiviar inhibidores solubles de revestimientos protectores, así como productos de corrosión con características similares. Otro tipo de contaminantes que

pueden estar presentes en ciertas atmósferas son los vapores de ácidos orgánicos de tipo alifático (fórmico, acético, propiónico, etc.), originados por degradación de algunas maderas, plásticos, gomas y pinturas, y constituyen otra fuente de corrosión atmosférica. En atmósferas húmedas concentraciones muy bajas de estos compuestos, hasta de 0.1 partes por millón (ppm) resultan agresivas para algunos metales.

9.14.1 Mecanismo de corrosión atmosférica

El electrolito es una capa de humedad sobre la superficie del metal cuyo espesor varía desde capas muy delgadas (invisibles) hasta capas que mojan perceptiblemente el metal. La duración del proceso de corrosión depende sobre todo del tiempo durante el cual la capa de humedad permanece sobre la superficie metálica. Como el mecanismo de corrosión es electroquímico, su característica principal es la presencia de un proceso anódico y otro catódico, con un electrolito de resistencia óhmica determinada.

En el proceso anódico el metal se disuelve en la capa del electrolito, en la cual la concentración se eleva hasta la precipitación de un compuesto poco soluble.

En el proceso catódico, bajo la capa de humedad, la mayoría de los metales expuestos a la atmósfera se corroen por el proceso de reducción de oxígeno.

La resistencia óhmica entre las zonas anódica y catódica de las minúsculas pilas de corrosión que se distribuyen sobre el metal es grande cuando el espesor de la capa de humedad es pequeño.

La corrosión atmosférica puede ser clasificada en:

- Corrosión seca. Se produce en los metales que tienen una energía libre de formación de óxidos negativa.
- Corrosión húmeda. Requiere de la humedad atmosférica, y aumenta cuando la humedad excede de un valor crítico, frecuentemente por encima del 70%.
- Corrosión por mojado. Se origina cuando se expone el metal a la lluvia o a otras fuentes de agua

Las capas de herrumbre que se forman tienden a ser protectoras, es decir, la velocidad de corrosión decrece con el tiempo. En el hierro puro, esto ocurre con menor grado ya que su velocidad de corrosión es relativamente elevada en comparación con las de aceros al Cu y de baja aleación. En estos aceros las películas de óxido son compactas y adherentes mientras que las de hierro puro están compuestas por productos poco compactos y pulverizados. La velocidad de corrosión alcanza con el tiempo la estabilidad y varía muy poco con las futuras exposiciones.

Las superficies metálicas situadas donde se humedezcan o retengan humedad, pero fuera de la lluvia se corroen con mayor rapidez que los metales totalmente sumergidos. La razón de esto es que el ácido sulfúrico absorbido de la atmósfera por el óxido continuará acelerando la corrosión, y la película de herrumbre contaminada cataliza la formación de más óxido.

9.14.2 Factores que afectan la corrosión atmosférica

En orden de cantidad, el polvo es el principal contaminante de muchas atmósferas. Un aire de una ciudad promedio contiene alrededor de 2 mg/m^3 mientras que las atmósferas de zonas industriales llegan a contener hasta 1000 mg/m^3 . Las atmósferas industriales pueden mantener en suspensión partículas de carbón, óxidos metálicos, H_2SO_4 , $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, NaCl y otras sales. Estas sustancias combinadas con la humedad inician la

corrosión por formación de pilas galvánicas de aireación diferencial o porque, debido a su naturaleza higroscópica forman electrolitos sobre la superficie del metal.

La pequeña cantidad de CO_2 que normalmente existe en la atmósfera no inicia ni acelera la corrosión; de hecho, el contenido normal de CO_2 en el aire disminuye un poco la corrosión, probablemente porque favorece la formación de una película de óxido más protectora.

El componente corrosivo más importante en atmósferas industriales es el SO_2 . La elevada concentración de ácido sulfúrico en atmósferas industriales y urbanas acorta la vida de las estructuras metálicas, ese efecto es mayor en metales como el cinc, cadmio y el hierro y menores para el plomo, aluminio y aceros inoxidables. El cobre cuando se expone a este tipo de atmósferas forma un compuesto de color verdoso que es protector llamado Pátina, constituido en su mayor parte por sulfato de cobre básico $\text{CuSO}_4 \cdot 3\text{Cu}(\text{OH})_2$.

La acción conjunta de los factores de contaminación y los meteorológicos determinan la intensidad y naturaleza de los procesos corrosivos, y cuando actúan simultáneamente, aumentan sus efectos. También es importante mencionar otros factores como las condiciones de exposición, la composición del metal y las propiedades del óxido formado, que combinados entre sí influyen en los procesos de corrosión.

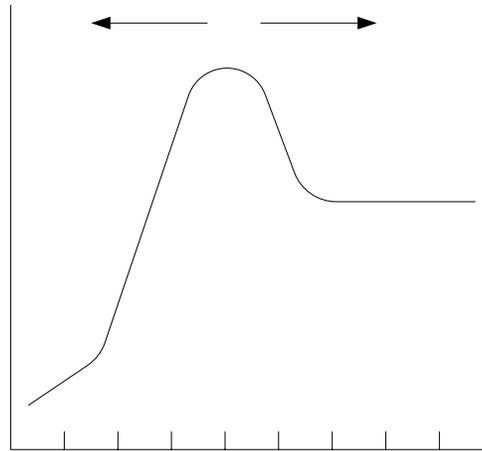
La característica atmosférica más importante que se relaciona directamente con el proceso de corrosión es la humedad, que es el origen del electrolito necesario en el proceso electroquímico.

La figura 31 muestra la relación que existe entre la corrosión atmosférica y el espesor de la capa del electrolito sobre la superficie metálica. Se observa que en espesores pequeños la corrosión no existe, pues la resistencia óhmica de la capa del electrolito sobre la superficie metálica es muy grande y la disolución del metal es difícil. Al aumentar el espesor disminuyen la resistencia de la capa del electrolito y la polarización catódica, lo que origina un aumento en la velocidad de corrosión hasta que alcanza un nivel máximo, que disminuye después con el aumento del espesor. En esta zona, la reacción catódica es determinante en el proceso de corrosión; el factor óhmico y la polarización anódica pierden importancia, pues la difusión de oxígeno en la superficie metálica es muy lenta y por tanto determinante del proceso global.

La causa más importante en la formación de películas de humedad es la precipitación atmosférica en forma de lluvia o niebla espesa. Existe también la condensación de humedad, que se origina cuando la humedad relativa de la atmósfera sobrepasa el 100%. Es importante mencionar también la condensación por adsorción, la condensación capilar y la condensación química.

Cuando se alcanza el nivel de humedad necesario para la formación de pilas de corrosión, comienza a ser importante el factor de la contaminación atmosférica. Los contaminantes atmosféricos de mayor importancia son: partículas suspendidas totales, ozono, monóxido de carbono, dióxido de nitrógeno y dióxido de azufre.

Los agentes contaminantes inorgánicos son generados por los vehículos y las industrias; los orgánicos, por los basureros. Las centrales termoeléctricas, las refinerías y las fábricas de papel contribuyen con el 85% del SO_2 en la atmósfera; los automóviles con un 95% de CO , en el caso de una ciudad.



Control
Anódico

Figura 31. Influencia del espesor de la película de humedad condensada sobre la superficie metálica en la velocidad de corrosión.

(Tomada de ÁVILA, Javier. GENESCÁ Juan "Mas Allá de la Herrumbre 3, corrosión en medio ambiente")

La oxidación del dióxido de azufre y la incorporación de ácido sulfúrico en las gotas de niebla pueden aumentar la acidez de las precipitaciones de la misma forma en que lo hacen la oxidación y la separación de los óxidos de nitrógeno, de manera que las regiones con altos niveles de óxidos de azufre y de nitrógeno tienen con cierta frecuencia lluvias ácidas. La lluvia normal, no contaminada, tiene un pH de aproximadamente 5,6, acidez debida a la presencia de ácido carbónico, formado en la atmósfera por combinación del bióxido de carbono y el agua. La lluvia ácida se caracteriza por un pH inferior a 5.6 y contiene pequeñas pero significativas cantidades de ácido sulfúrico y ácido nítrico.

9.14.3 Medidas Preventivas

Es evidente que la forma más efectiva de disminuir la corrosión atmosférica sería a través de la eliminación de las sustancias agresivas y en especial del SO_2 . Como esto no puede realizarse en equipos y estructuras situados en zonas industriales, se requiere, por lo tanto, de técnicas de protección adecuadas. En interiores, el aire acondicionado mantenido continuamente puede asegurar una atmósfera filtrada, limpia y seca, con una humedad relativa baja, pero su interrupción (por ejemplo, durante la noche) puede causar condensación de agua con la consiguiente iniciación de la corrosión.

Cabe señalar que un material resistente al ataque de un determinado tipo de atmósfera no necesariamente será resistente a otra. Existen diferentes tipos de recubrimientos para proteger especialmente al acero de la corrosión atmosférica. Por otra parte, también hay metales y aleaciones que son muy resistentes. Así, los aceros inoxidable y el aluminio, que tienen buena resistencia a la corrosión en atmósferas industriales, urbanas y rurales, no la tienen en las marinas.

Pequeñas cantidades de metales aleados como cobre, fósforo, níquel y cromo incorporados al acero aumentan considerablemente su resistencia a la corrosión atmosférica. Algunos aceros de este tipo son los llamados autopasivables, por formar con el medio películas protectoras y adherentes, de composición compleja. Por lo tanto, no requieren de recubrimientos de pintura, la principal protección contra la corrosión atmosférica utilizada para el acero.

Para proteger al acero descubierto en lugares inaccesibles (embalajes, componentes internos de maquinaria, etc.) se usan inhibidores volátiles o en fase vapor. Los más comunes son el carbonato de ciclohexilamina (con gran poder inhibidor, pero de bajo tiempo de protección por su alta presión de vapor) y el nitrito de dicitclohexamina. Estos compuestos actúan por evaporación lenta, depositándose sobre la pieza de acero como una película protectora. Sin embargo, algunos de ellos corroen los metales (cobre, cinc y cadmio) que pueden estar junto al acero. Su acción es efectiva si los envoltorios están sellados adecuadamente, si los componentes metálicos no se encuentran ya corroídos y si la presión parcial del inhibidor volátil es suficiente.

9.15 Corrosión del hierro en el subsuelo ^[3] [13]

El comportamiento del hierro y acero enterrados se asemeja al comportamiento frente a la inmersión total en agua. Las pequeñas variaciones de estructura y composición de un acero, resultan poco importantes para resistir esta corrosión, es por ello que las velocidades de corrosión en un terreno específico sean casi las mismas para un acero al cobre, acero de baja aleación, suave o hierro maleable; y el trabajo en frío del metal o tratamiento térmico no afecta grandemente la resistencia. La fundición gris enterrada esta sujeta a corrosión grafitica, como si estuviera en agua; los efectos galvánicos debidos al acoplamiento de hierro y acero de una composición con otros de composiciones diferentes, ya que enterrados están en las mismas condiciones de inmersión total. Las velocidades de corrosión, aunque en general son más altas que en la atmósfera, también varían en función de la clase y tipo de suelo.

9.15.1 Factores que afectan la corrosividad de los suelos

- a) Los factores que influyen la corrosividad de un suelo específico son:
- b) La porosidad (aireación)
- c) La conductividad eléctrica
- d) Las sales disueltas, incluidos despolarizadores e inhibidores
- e) Humedad
- f) Acidez y alcalinidad

Un suelo poroso puede retener la humedad durante mas tiempo, o permitir una aireación mayor, factores que tienden a aumentar la velocidad de corrosión inicial. Sin embargo, la situación es más compleja debido a que los productos de corrosión que se forman en los suelos aireados son más protectores que los formados en suelos no aireados. En la mayor parte de los suelos ocurre corrosión por picadura, la cual es mucho más perjudicial para una tubería que una corrosión generalizada; otro factor a considerar es que los suelos de aireación pobre contienen sulfatos y puede encontrarse bacterias reductoras de sulfatos y aumentar la velocidad de corrosión.

En los suelos bien aireados la velocidad de formación de picaduras, en un inicio elevada, disminuye con rapidez en función del tiempo debido a que con abundante oxígeno, la oxidación y precipitación del hierro como hidróxido férrico ocurre cerca de la superficie del metal, y la membrana protectora formada tiende a disminuir la velocidad de formación de las picaduras. Por otro lado, en suelos de aireación pobre la velocidad inicial de formación de picaduras disminuye con lentitud o en algunos suelos no disminuye. Bajo estas condiciones los productos de corrosión permanecen en estado no oxidado y tienden a difundirse en el suelo y no ofrecen protección al metal que se corroe.

La pendiente de una curva de profundidad de picaduras – tiempo también puede ser afectada por la corrosividad del suelo, en un suelo bien aireado la concentración excesiva de sales solubles podría evitar la precipitación de capas protectoras de productos de corrosión.

La velocidad con que se desarrollan las picaduras en el suelo bajo un determinado conjunto de condiciones, tiende a decrecer el transcurso del tiempo y sigue una ecuación de ley exponencial:

$$P = Kt^n \quad (94)$$

Donde P = la profundidad de la picadura mas profunda en el tiempo t, y k y n son constantes. Se sabe que los valores de n para los aceros oscilan entre 0.1 para suelos bien aireados y 0.9 para suelos mal aireados. Cuanto mas pequeño es el valor de n mayor es la tendencia de la velocidad de formación de picaduras a disminuir con el transcurso del tiempo; cuando n se aproxima a la unidad la velocidad se acerca a un valor constante, o sea, que la penetración es proporcional al tiempo.

En los grandes conductos de tuberías (pipe-Gines) se manifiesta tendencia a un mayor desarrollo de las picaduras en la parte inferior. A veces esta tendencia es tan grande como para hacer girar el conducto 180° después de un tiempo de exposición para aumentar la vida de la tubería. La formación de las picaduras en la cara inferior es por el contacto constante con el suelo, mientras que en la parte superior, debido al asentamiento de la tubería se forma una capa de aire entre el tubo y el suelo.

La aireación del suelo puede afectar también por la influencia para reaccionar con los despolarizadores orgánicos nativos que estimulan mucho las pilas de acción local; aquí la aireación es beneficiosa si se extiende a suelos con bacterias sulfato-reductoras. Los suelos que contienen ácidos orgánicos derivados del humus son relativamente corrosivos para el acero, cinc, plomo y cobre; en esta clase de suelos parece ser que la medida de la acidez total es un mejor índice de corrosividad que el pH.

Las concentraciones de NaCl y Na₂SO₄ hacen que el suelo sea muy corrosivo; además del aumento de la actividad de las pilas de acción local, las pilas macrogalvánicas o “corrientes de larga distancia”, establecidas por diferentes concentraciones de oxígeno, suelos de diferente composición o distintas superficies del metal, se hacen mas importantes cuando aumenta la conductividad eléctrica, en este caso los ánodos y cátodos pueden estar separados por inclusive kilómetros de distancia, y aun así interactuar para el proceso corrosivo; un suelo mal conductor, ya sea por falta de humedad o pocas sales disueltas, es menos corrosivo que un suelo buen conductor

9.15.2 Medidas preventivas

- a) *Recubrimientos orgánicos o inorgánicos*: los recubrimientos se pintura de espesor normal solo garantizan la protección algunos meses, en cambio, se han encontrado convenientes las aplicaciones de recubrimientos gruesos de alquitrán de carbón, con pigmentos reforzados o fibras reforzadas para reducir la fluencia en frío; estos recubrimientos tienen un costo moderado y dan protección eficaz; también se ha encontrado que los recubrimientos a base de cemento Pórtland aplicados sobre el acero protegen con efectividad durante bastante tiempo.

- b) *Recubrimientos metálicos*: estos recubrimientos se deterioran con mayor rapidez cuando están acoplados galvánicamente a superficies de hierro desnudo, acero o cobre, en cuyo caso es útil emplear acoplamientos aislantes.
- c) *Alteración del suelo*: puede hacerse que un suelo con mucho contenido de ácidos orgánicos sea menos corrosivo rodeando la estructura metálica con pequeños trozos de caliza; en suelos que sean propensos a causar corrosión microbiológica se puede emplear una mezcla de carbonato de calcio y tierra para recubrir el tubo.
- d) *Protección catódica*: en general todos los conductos y tanques enterrados están protegidos por una combinación de protección catódica y alquitrán de carbón. Esta combinación protege al acero contra la corrosión en todos los tipos de suelo con eficacia y economía, tantos años como se mantenga adecuadamente la protección catódica.

9.16 Oxidación ^{[2] [9]}

Cuando se expone un metal a temperaturas elevadas en una atmósfera de un gas oxidante, por ejemplo, oxígeno, halógenos o azufre, puede haber corrosión en ausencia de un electrolito líquido; a esto se le llama corrosión “seca”. Aquí se forma una película sólida de productos de corrosión o cascarilla sobre la superficie metálica, a través de la cual es preciso que se difunda el metal o el medio, o ambos, para que la reacción continúe. Por lo general, son iones y no átomos los que emigran a través de los sólidos, sulfuros y haluros sólidos, de aquí que el producto de reacción puede considerarse como un electrolito. En la oxidación del cobre en el aire y el empañamiento de la plata en la atmósfera, los electrolitos sólidos son Cu_2O y Ag_2S ; los iones migrantes no están hidratados y se difunden simultáneamente con electrones.

La velocidad de reacción depende de si la película de cascarilla es continua y protectora, o si tiene grietas y poros y es relativamente no protectora. Casi todas estas películas no son frágiles y de escasa ductibilidad, la iniciación de las grietas depende de si la película superficial se ha formado en tensión favorable a la fractura o en compresión. A su vez esta situación depende de si el volumen de producto de reacción es mayor o menor que el volumen de metal del cual procede.

Si $\frac{Md}{nmD} > 1$ se forma una cascarilla protectora; en donde M es el peso molecular de la cascarilla; D es la

densidad de la cascarilla; m es el peso atómico del metal; d es la densidad del metal; y n es el número de átomos del metal en la fórmula molecular de la sustancia que forma la cascarilla. Por otra parte, cuando esta relación es menor que la unidad, la cascarilla se ha formado bajo tensión y tiende a no ser protectora.

Las ecuaciones principales que expresan el espesor (y) de la película o cascarilla que se forma sobre un metal dentro de un tiempo (t) son:

- La ecuación lineal: donde la velocidad de oxidación es constante, es decir $\frac{dy}{dt} = k$; donde $y = kt + \text{const.}$, donde k es una constante. De aquí el espesor (y) de la cascarilla llevado a una gráfica en función del tiempo es lineal. Esta ecuación es válida siempre que la velocidad de reacción en la intercara sea constante, por ejemplo, cuando el medio agresivo alcanza la superficie del metal a través de grietas o poros que puedan existir en la cascarilla, por ello, para esta clase de metales la relación $\frac{Md}{nmD}$ es siempre menor de 1.

- La ecuación parabólica: el factor predominante es la difusión de iones o migración de electrones a través de la cascarilla y la velocidad de formación. Por lo tanto, es inversamente proporcional al espesor de la cascarilla. $\frac{dy}{dt} = \frac{k'}{y}$ ó $y^2 = 2k't + \text{const.}$; en consecuencia, si y^2 se lleva a una grafica en función de t , se obtiene una relación lineal. Esta ecuación aplica para cascarillas protectoras que corresponde a $\frac{Md}{nmD} > 1$, y es aplicable a la oxidación a elevadas temperaturas de metales como el Cu, Ni, Fe, Cr, y Co.
- Le ecuación logarítmica: aplica para películas protectoras relativamente delgadas, como las que se forman en la oxidación inicial o a temperaturas bajas; tiene la siguiente forma $\frac{dy}{dt} = \frac{k''}{y}$ ó $y = k'' \ln\left(\frac{t}{\text{const.}} + 1\right)$; si construimos una grafica para esta ecuación también se tiene una línea recta, este tipo de ecuación expresa el comportamiento de metales como el Cu, Fe, Zn, Ni, Pb, Cd, Sn, Mn, Ti, y Ta.

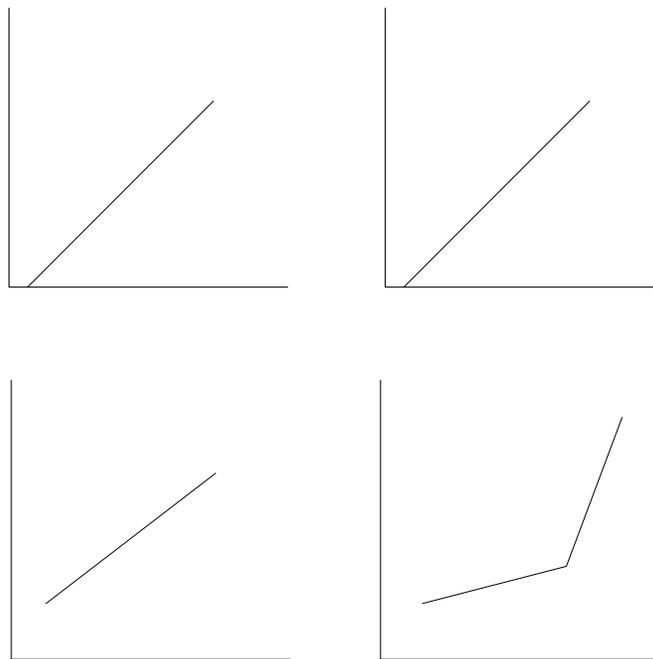


Figura 32. Gráficos de las ecuaciones de crecimiento de espesor de las películas de oxido, en función del tiempo
(Tomada de UHLIG, Herbert H. "Corrosión y Control de Corrosión")

Para todos los metales, cualquier factor que altere la función de trabajo del metal (energía requerida para extraer un electrón), como la orientación del grano, la transición de la red cristalina o la transición magnética (temperatura Curie), cambia la velocidad de oxidación.

Los óxidos metálicos están comprendidos por lo común en la clase de los semi-conductores; su conductividad aumenta con ligeras desviaciones en las proporciones estequiométricas del metal y oxígeno y con el aumento de la temperatura. Hay dos tipos de óxidos semiconductores:

- *Tipo p*: en donde las desviaciones de las proporciones estequiométricas toman la forma de un cierto número de iones metálicos perdidos en la red cristalina del óxido, llamados vacantes catiónicas representadas por \square en la figura 15, donde se representa una red cristalina de óxido cúprico, durante la oxidación del Cu se forman vacantes catiónicas y lagunas positivas en la superficie externa de óxido – oxígeno; estas migran a la superficie del metal, en un proceso equivalente a la migración inversa de Cu^{2+} y electrones. Al mismo tiempo, para mantener la neutralidad eléctrica se forman un número equivalente de “lagunas positivas”, es decir, puntos donde se han perdido electrones. Un ion cúprico, Cu^{2+} , en una red cristalina de Cu_2O es un ejemplo de laguna positiva. Los óxidos Cu_2O , NiO , FeO , CoO y Cr_2O son del tipo *p*.
- *Tipo n*: en los óxidos de este tipo existe un exceso de iones metálicos ocupando posiciones intersticiales de la red cristalina del óxido y estos migran durante la oxidación junto con los electrones a la superficie exterior del óxido, ejemplos de este tipo de óxidos son el ZnO , CdO , TiO_2 y Al_2O_3 .

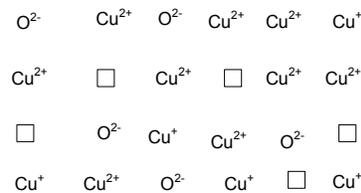


Figura 33. Defectos en la Red de Cu_2O
(Tomada de UHLIG, Herbert H. “Corrosión y Control de Corrosión”)

Los elementos de aleación mas eficaces para mejorar la resistencia del hierro a la oxidación en el aire son el cromo y aluminio, también son buenas las aleaciones de estos últimos con níquel y silicio. Por ejemplo, la aleación 8% Al – Fe posee la misma resistencia a la oxidación que la 20% Cr – 80% Ni. Desafortunadamente, en las aleaciones de Al – Fe se combinan sus bajas propiedades mecánicas, la sensibilidad de sus óxidos protectores al deterioro y tendencia a formar nitruros que causan fragilización. La mejora en la resistencia a la oxidación del hierro aleado con aluminio o cromo se debe probablemente a un marcado enriquecimiento del propio óxido más intenso de la cascarilla con respecto a el Al o Cr del óxido adyacente a la fase del metal; estos óxidos internos resisten la migración de iones y electrones mejor que el FeO. En aleaciones de Cr – Fe la formación de la cascarilla de óxido enriquecido esta acompañada por disminución de Cr en la superficie de la aleación inmediata a la cascarilla; esto es responsable del rolado adicional y de la baja resistencia a la corrosión de los aceros inoxidable laminados en caliente que no se han decapado de manera adecuada después de la oxidación a alta temperatura.

PREVENCIÓN DE LA CORROSIÓN

10

10.1 Protección Catódica ^{[2] [3] [10]}

La protección catódica es el método más importante de todos los intentados para conseguir la prevención y control de la corrosión; básicamente por medio de una corriente eléctrica aplicada exteriormente la corrosión se reduce prácticamente a cero y se puede mantener una superficie metálica sin daño en un medio corrosivo durante tiempo indefinido.

El mecanismo de protección depende de la corriente externa que polariza los elementos catódicos de las pilas de acción local el potencial de circuito abierto de los ánodos; si esto sucede, la superficie se hace equipotencial, es decir, los potenciales de cátodos y ánodos adquieren el mismo valor, y las corrientes de corrosión no continúan fluyendo. En otras palabras, aplicando una densidad de corriente externa de valor lo suficientemente elevado, entra en el metal en todas las regiones de su superficie (incluyendo áreas anódicas) una corriente positiva neta, que elimina la tendencia de los iones metálicos a disolverse.

Se puede aplicar la protección catódica para proteger metales como el acero, cobre, plomo, latón y aluminio, contra la corrosión en todos los suelos y casi todos los medios acuosos, puede emplearse para evitar eficazmente el agrietamiento por corrosión bajo tensión, fatiga por corrosión ó la corrosión intergranular. No puede emplearse para evitar la corrosión por encima del nivel del agua en una tubería o contenedores de metal, ya que la corriente impresa no puede alcanzar las áreas del metal que no están en contacto con el electrolito; la corriente tampoco puede entrar en zonas eléctricamente blindadas, a menos que el ánodo auxiliar entre en el tubo.

La sobreprotección moderada del acero no es perjudicial; las principales desventajas que representa son la pérdida de electricidad y el aumento en el consumo de los ánodos auxiliares, en casos extremos se produce hidrogeno en tal cantidad como para causar el desconchado de recubrimientos orgánicos, o la fragilización ó agrietamiento del acero por hidrogeno.

El costo de la protección catódica es mucho menor que el de cualquier otro sistema que ofrezca los mismos resultados; la disminución de la corrosión de la cara exterior del metal hace posible especificar tuberías de

paredes mas delgadas, adecuadas para resistir las presiones internas y eliminar los espesores extras destinados a medidas de seguridad contra la corrosión.

Como se ha señalado, para que exista la corrosión electroquímica 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*. Existen dos procedimientos diferentes para lograr esto:

- 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. 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 cinc (**Zn**), aluminio (**Al**), magnesio (**Mg**) y a sus aleaciones.

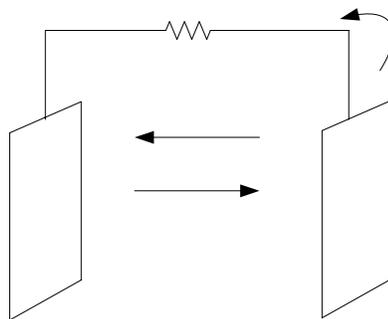


Figura 34. Protección catódica con ánodos galvánicos o de sacrificio.
(Tomada de ÁVILA, Javier / GENESCÁ Juan "Mas Allá de la Herrumbre 2")

- 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, ferro-silicio, plomo-plata, grafito, etc. Este sistema se conoce con el nombre de *protección catódica con corriente impresa*. Un esquema simplificado del mismo se presenta en la figura 35.

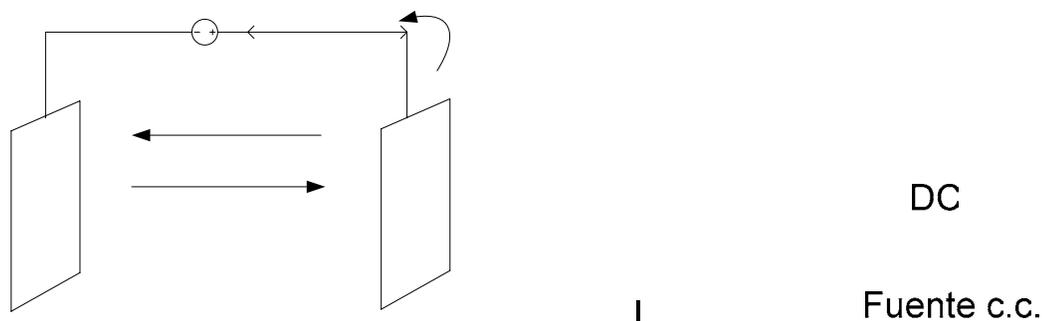


Figura 35. Protección catódica con corriente impresa.
(Tomada de ÁVILA, Javier / GENESCÁ Juan "Mas Allá de la Herrumbre 2")

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, en el correspondiente diagrama de estabilidad termodinámica o diagrama Pourbaix (figura 21). Si consideramos este diagrama para el caso del hierro, se puede observar en él que están perfectamente delimitadas las zonas de corrosión, inmunidad y pasividad. 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, que equivale a -0.80 V con respecto al Ag/AgCl. La densidad de corriente que será necesario aplicar para conseguir rebajar el potencial de la estructura a proteger (0.80 V) al valor señalado influirá directamente en la economía del sistema.

Desde un punto de vista cinético, en un sistema cualquiera en el cual tenga lugar el fenómeno de corrosión, existe un balance entre las reacciones anódicas y catódicas sobre la superficie del metal. En un diagrama de Evans (figura 36a) se muestra la relación entre la densidad de corriente y el potencial. Por razones de simplicidad en la construcción gráfica, se acostumbra representar ambos procesos, anódico o de oxidación y catódico o de reducción, en un mismo cuadrante con lo que se obtiene la figura 36b el diagrama de Evans, o el de Evans-Tafel si en lugar de utilizar la corriente se emplea el logaritmo de la corriente (Figura 36c). Polarizando la superficie del metal que se corroe a un valor igual o inferior a E_A se anula la reacción anódica en el metal, siendo I_{pc} la corriente catódica que tendrá que ser suministrada por el sistema de protección catódica.

Cuando la cinética de los dos procesos, anódico y catódico, es tal que una pequeña variación en la corriente catódica provoca una gran variación en la corriente anódica (o sea en la corriente de corrosión), se dice que el sistema está bajo control catódico. Inversamente, cuando una pequeña variación en la corriente anódica produce un gran desequilibrio en el proceso catódico, o sea, en la intensidad de corrosión, se dice que el sistema está bajo control anódico.

Por lo general, un sistema de protección catódica puede considerarse como una pila o celda galvánica. Teniendo en cuenta una micropila de corrosión cualquiera, como la que se muestra en la figura 37, se tiene:

$$I_A = I_C = I_0 = I_{Corros.} \quad (95)$$

En esta misma figura, E_A es el potencial del ánodo, E_C el potencial del cátodo, R_a la resistencia del ánodo y R_c la resistencia del cátodo. Existe siempre una resistencia asociada al ánodo y al cátodo que limita la corriente producida por una pila de corrosión, I_0 , que como se desprende del circuito eléctrico de la figura, debe ser

igual a la corriente que circula por ambos electrodos, I_a e I_c , o sea: conocida como la corriente de corrosión de la pila I_{corr} .

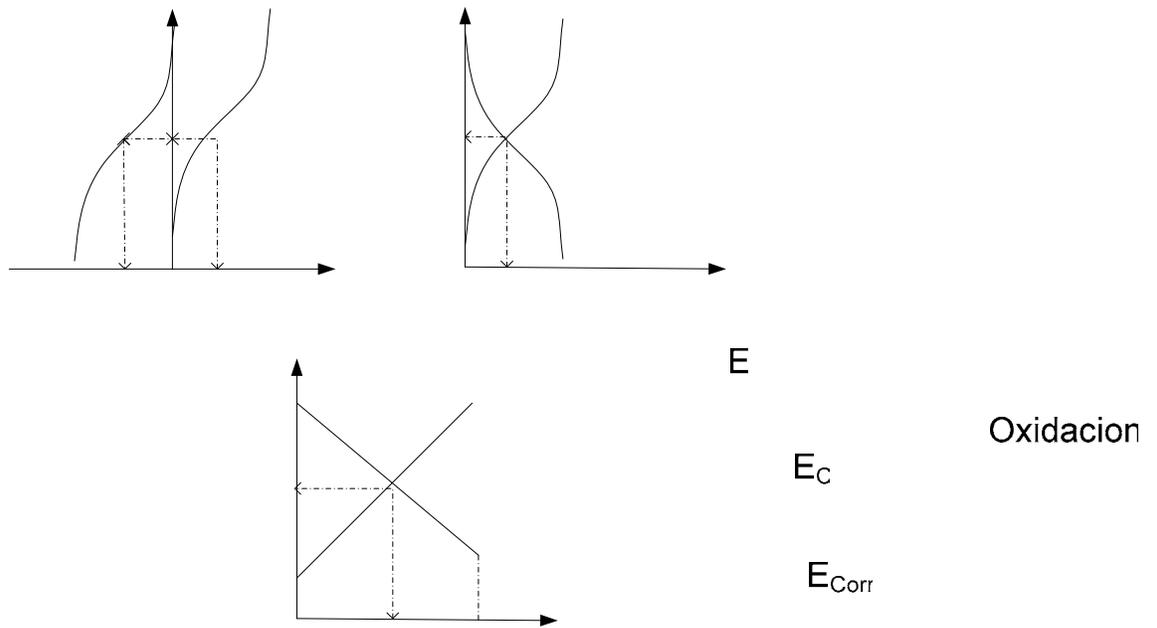


Figura 36. Diagrama de Evans de un sistema en corrosión.
(Tomada de ÁVILA, Javier / GENESCÁ Juan "Mas Allá de la Herrumbre 2")

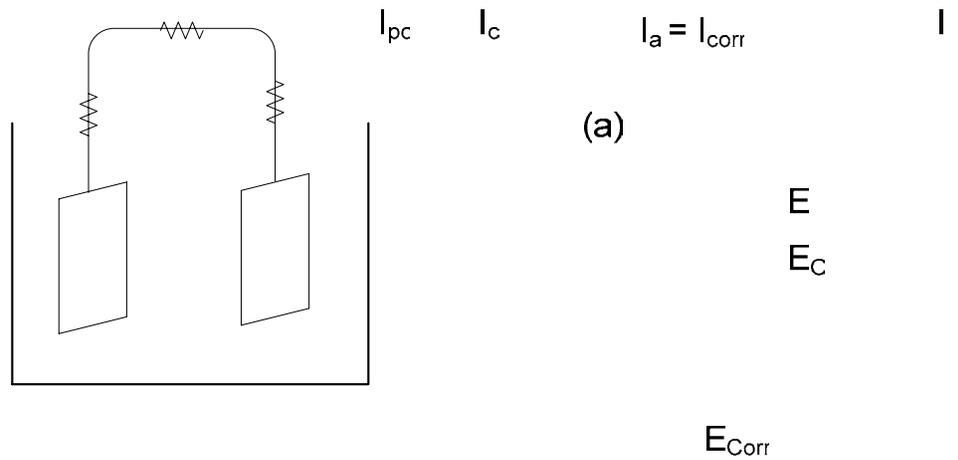


Figura 37. Esquema eléctrico de una micropila de corrosión
(Tomada de ÁVILA, Javier / GENESCÁ Juan "Mas Allá de la Herrumbre 2")

Si se introduce en el sistema anterior un tercer electrodo, un ánodo galvánico, designado como P, tendremos una pila con tres electrodos (Figura 38). Si aplicamos la ley de Kirchoff se obtiene:

$$I_C = I_A + I_p$$

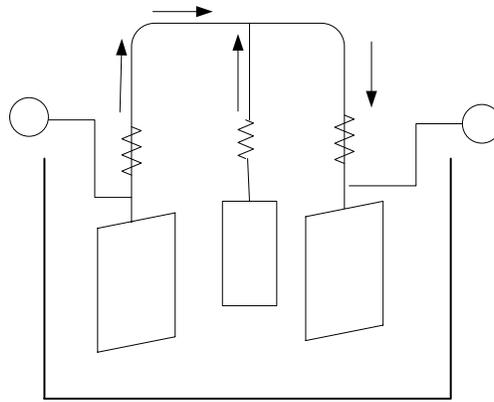


Figura 38. Esquema eléctrico equivalente.
(Tomada de ÁVILA, Javier / GENESCA Juan "Mas Allá de la Herrumbre 2")

La fuerza electromotriz (fem) entre el ánodo y el cátodo es:

$$E_C - E_A = (I_C R_C) - (I_A R_A) \tag{96}$$

Y como

$$I_C = I_A + I_p \tag{97}$$

Resulta

$$\begin{aligned} E_C - E_A &= (I_A - I_p)R_C + (I_A R_A) = (I_A R_C) + (I_p R_C) + (I_A R_A) \\ E_C - E_A &= I_A (R_C + R_A) + (I_p R_C) \end{aligned} \tag{98}$$

De donde, despejando I_A se tiene lo siguiente:

$$I_A = \frac{(E_C - E_A) - (I_p R_C)}{(R_C + R_A)} \tag{99}$$

Por otro lado,

$$\frac{(E_C - E_A)}{(R_C + R_A)} = I_0 \tag{100}$$

Y haciendo

$$\frac{(R_C)}{(R_p + R_A)} = K \tag{101}$$

Con lo cual se obtiene:

$$I_A = I_0 - KI_p \tag{102}$$

Haciendo que $KI_p = I_0$, se tiene que $I_a = 0$, o sea la condición de que la corriente de corrosión sea cero, para lo cual se tiene que cumplir que

$$I_p = \frac{I_0}{K} = I_0 \frac{(R_A + R_p)}{R_C} \quad (103)$$

Anulando así la corriente de corrosión, se proporciona el sistema de protección.

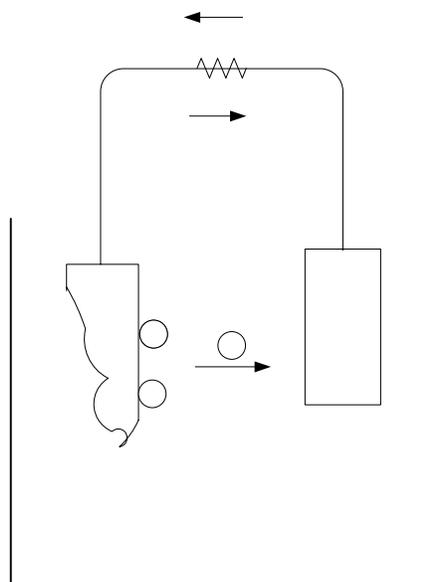
10.1.1 Protección catódica con ánodos galvánicos ^{[2] [3]}

Se atribuye al inglés Davy el 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 cinc. La realización de la protección catódica con ánodos de sacrificio o galvánicos se lleva a cabo normalmente con tres metales característicos: cinc (Zn), magnesio (Mg), aluminio (Al) y sus aleaciones. El cinc 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.

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 cinc. 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*. Lo anterior se ilustra en un esquema de la figura 39.

- Debe tener un potencial de disolución lo suficientemente negativo como para polarizar la estructura de acero (que es el metal que normalmente se protege) a -0.80 V. Sin embargo, el potencial no debe ser excesivamente negativo ya que eso motivaría un gasto innecesario de corriente. El potencial práctico de disolución puede estar comprendido entre - 0.95 V y - 1.7 V.
- Cuando el metal actúe como ánodo debe presentar una tendencia pequeña a la polarización, no debe desarrollar películas pasivantes protectoras y debe tener un elevado sobrepotencial para la formación de hidrógeno.
- El metal debe tener un elevado rendimiento eléctrico, expresado en amperes-hora por kg. de material (Ah/kg.) lo que constituye su capacidad de drenaje de corriente.
- En su proceso de disolución anódica, la corrosión deberá ser uniforme.
- El metal debe ser de fácil adquisición y deberá de poderse fundir en diferentes formas y tamaños.
- El metal deberá tener un costo razonable, de modo que en conjunción con las características electroquímicas correctas, pueda lograrse una protección a un costo bajo por ampere-año.



Zn(-)

Figura 39. Mecanismo de protección catódica con ánodo de sacrificio.
(Tomada de ÁVILA, Javier / GENESCÁ Juan "Mas Allá de la Herrumbre 2")

Características electroquímicas del cinc (Zn), magnesio (Mg) y aluminio (Al)

Las propiedades que deben reunir los materiales anódicos para que puedan ser utilizados como tales en la práctica, remiten, pues, al **Zn**, **Al** y **Mg** como metales seleccionados. Otros posibles candidatos, como los metales alcalinos (**Li**, **Na**, **K**) y los alcalino-térreos (**Be**, **Ca**, **Sr**), quedan descartados porque son demasiado activos (tienen un sobrepotencial de hidrógeno pequeño y un potencial de disolución muy elevado) y otros, como el cromo (**Cr**), porque son fácilmente pasivables.

En una reacción electroquímica, un metal se disuelve de acuerdo con las leyes de Faraday, las cuales dicen que, prácticamente, el paso de una cantidad de corriente de 96 500 coulombs (número de Faraday) disuelve una cantidad equivalente de cualquier elemento químico. Por tanto, si una cantidad de electricidad de Q coulombs pasa, la cantidad de metal disuelto será:

$$(QC) \left(\frac{1eq.}{96500C} \right) \left(\frac{1mol}{n.eq.} \right) \left(\frac{P.A.}{1mol} \right) = pg \quad (104)$$

Además $Q = (I)(t)$ y utilizando la equivalencia de 1 coulomb = ampere por segundo.

$$p = (I)(t) \left(\frac{P.A.}{(n)(96500)} \right) \quad (105)$$

En donde:

- p** = gramos de metal disuelto
- I** = intensidad de la corriente en amperes (A)
- t** = tiempo en segundos (s)
- P.A.** = peso atómico del metal en gramos (g)
- n** = valencia del elemento, número de electrones que pierde el metal al disolverse

El cociente $\left(\frac{P.A.}{(n)(96500)}\right)$ se conoce como *equivalente electroquímico*.

De esta manera se puede calcular la cantidad de metal consumido para suministrar la cantidad determinada de corriente. Estos datos se presentan en el cuadro 6.

Tabla 6. Propiedades físicas y electroquímicas del Mg, Zn y Al

Propiedades	Mg	Zn	Al
Peso Atómico (g)	24.32	36.38	26.97
Peso Específico a 20°C (g/cm ³)	1.74	7.14	2.70
Punto de Fusión (°C)	651	419.4	660.1
Resistividad Eléctrica (Ω-cm.)	4.46 x 10 ⁻⁶	6.0 x 10 ⁻⁴	4.46 x 10 ⁻⁶
Valencia	2	2	3
Equivalente-gramo	12.16	32.69	9.0
Equivalente electroquímico (mg/C)	0.12601	0.3387	0.0931
Capacidad eléctrica teórica (A.h/kg)	2204	820	2982
Capacidad eléctrica teórica (A.h/dm ³)	3836	5855	8051
Capacidad eléctrica práctica (A.h/kg)	1322	738	1491
Rendimiento de Corriente (%)	60	90	50
Consumo teórico (Kg/A.año)	3.98	10.69	2.94
Consumo teórico (dm ³ /A.año)	2.3	1.5	1.1
Potencial normal a 25°C respecto a Ag/AgCl	-2.63	-1.05	-1.93
Potencial de disolución en agua de mar respecto a Ag/AgCl	-1.55	-1.05	-1.85

Estos valores consideran que el metal no sufre autocorrosión, es decir, que se utiliza íntegramente para producir corriente. Para un rendimiento de corriente del 100%, el aluminio es el que sufrirá la pérdida de peso más pequeña ya que, según el cuadro, es el que proporciona mayor capacidad eléctrica, o sea el mayor número de coulombs por kg de metal disuelto. Siguiendo este razonamiento, para suministrar una misma intensidad de corriente, sobre la base de un rendimiento en corriente del 100% (digamos 2 982 A-h), necesitaríamos 1 kg de aluminio, 3.64 kg de cinc y 1.35 kg de magnesio, lo cual implica, en porcentajes, un rendimiento práctico para el cinc de 27.5% y para el magnesio de 74% de corriente aproximadamente.

Ahora bien, los rendimientos prácticos no alcanzan nunca el 100%, ya que en la práctica industrial no se pueden fabricar ánodos galvánicos puros, porque resultan incosteables. Los rendimientos normales están entre 50% y 90% del rendimiento teórico considerado.

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:

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.

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 (p), de su longitud y del llamado radio equivalente y que viene dada por la fórmula:

$$R = \left(\frac{p}{2\pi L} \right) \left(2.3 \log \frac{4L}{r} - 1 \right) \quad (106)$$

En donde:

R = resistencia del ánodo, en ohms (Ω)

L = longitud, en cm.

p = resistividad del medio, en ohms por cm.
($\Omega \cdot \text{cm}$)

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:

$$r = \sqrt{\left(\frac{S}{0.6\pi} \right)} \quad (107)$$

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

$$I = \frac{V}{R} \quad (108)$$

En donde

V = diferencia de potencial entre el potencial de disolución 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)

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

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 (I) y su peso (kg),

teniendo en cuenta su capacidad de corriente calculada teóricamente (Tabla 7) 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 a este porcentaje, debe sustituirse pues el material que resta es insuficiente para mantener un porcentaje adecuado de la intensidad de corriente que inicialmente era capaz de suministrar.

Tabla 7. Valores electroquímicos para el cálculo de la vida de los ánodos.

Metal Anódico	Capacidad de Corriente teórica (A-año/kg)	Rendimiento (%)	Factor de utilización (%)
Cinc	0.094	90	85
Aluminio	0.340	90	85
Magnesio	0.251	50	85

La vida del ánodo puede calcularse de la siguiente manera:

$$\text{Vida} = \frac{\text{capacidad de corriente (A-año/kg)} \times \text{peso ánodo (kg)} \times \text{rendimiento (\%)} \times \text{factor de utilización}}{\text{intensidad (A)}} \quad (109)$$

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, con un rendimiento de 90% y tomado como factor utilización 85%, es:

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

Los ánodos se pueden colocar en la estructura a proteger con distintos procedimientos, pero siempre con ayuda de un soporte que los atraviesa que suele ser redondo y de acero. Los extremos que sobresalen del soporte pueden doblarse ligeramente y soldarse, lo que es el caso más común; se utilizan también 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.

Calculo 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 m²) por la densidad de corriente de protección (en mA/m²) nos dará la intensidad total necesaria para la protección catódica (I_t).

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

$$\text{No. Anodos} = \frac{I_t}{I} \quad (110)$$

Aleaciones para ánodos

La composición de los ánodos tiene una gran importancia ya que actúa de una forma muy directa sobre las cuatro propiedades que permiten apreciar el valor de un metal o aleación para poder ser utilizado como ánodo de sacrificio: el potencial de disolución, el rendimiento de corriente, la polarizabilidad y la homogeneidad en la corrosión del ánodo. Asimismo tienen una gran influencia sobre las propiedades de los productos de corrosión formados en el ánodo durante su actuación, propiedades como porosidad, adherencia, dureza, conductividad eléctrica, etc.

Cinc

Entre sus impurezas, las más perjudiciales son el Fe y el Pb; porcentajes de hierro superiores al 0.01% causan la pérdida de actividad del ánodo. Aunque se recomienda no sobrepasar el 0.002%. En aplicaciones de ánodos de Zn en agua de mar, sería recomendable un límite máximo de 0.0002% de Fe, aunque los ánodos de esta composición no se puedan obtener comercialmente. Por otro lado, la adición de pequeños porcentajes de Al, Al - Cd, o Al - Si al Zn es un recurso útil para contrarrestar los efectos del Fe como impureza.

Entre los elementos de aleación utilizados con resultados satisfactorios, para mejorar el comportamiento general de los ánodos de sacrificio de Zn, figuran principalmente el litio, cromo, magnesio, aluminio y el cadmio. En el cuadro 8 se presentan las calidades de Zn según la especificación B6-46 de la Asociación Americana para el Ensayo de Materiales (ASTM).

Tabla 8. Calidades del cinc según la especificación ASTM B6-46

Calidad	Contenido máximo de Impurezas				
	Pb	Fe	Cd	Total Aleado	Zn
Superior	0.006	0.005	0.004	0.01	99.99
Especial					
Superior	0.07	0.02	0.07	0.10	99.90
Intermedia	0.20	0.03	0.50	0.50	99.50
Brass Special	0.60	0.05	0.50	1.00	99.00
Selected	0.80	0.04	0.75	1.25	98.75
Prime Western	1.60	0.08		1.68	98.32

Las aleaciones más utilizadas en la actualidad son las MIL, norteamericanas, cuya composición se indica en la tabla 9.

Tabla 9. Composición comercial típica de ánodos de cinc (aleación Zn-Al-Cd)

Elemento	MIL-A-18001 H	Comercial	Comercial
Cu	0.005 máx.	0.005 máx.	0.005 máx.
Al	0.10 - 0.50	0.30 - 0.50	0.9 - 0.6
Si	0.125 máx.	0.003 máx.	0.125 máx.
Fe	0.005 máx.	0.002 máx.	0.115 máx.
Pb	0.006 máx.	0.005 máx.	0.3 máx.
Cd	0.0025 - 0.15	0.025 - 0.100	0.075 - 0.125
Rendimiento	95 %	95 %	95 %
Potencial (V)	-1.05 vs. Ag/AgCl	-1.05 vs. Ag/AgCl	-1.05 vs. Ag/AgCl
Capacidad (A-h/kg)	780	780	780

Magnesio

Se ha estudiado una amplia serie de aleaciones de Mg para su uso como ánodos de sacrificio. Las tablas 10 y 11 reúnen las composiciones más comunes. El rendimiento en corriente de estas aleaciones crece con la densidad de corriente.

Tabla 10. Composiciones de magnesio y sus aleaciones utilizadas como ánodos de sacrificio (todos son valores máximos)

Denominación	Al	Cu	Fe	Ni	Mn	Zn
Galvomag	0.10	0.02	0.03	0.001	0.5 – 1.3	
Magnesio Cell	0.01	0.01	0.027	0.001	0.10	0.01
Dowmetal Fs-1	2.6	0.003	0.005	0.001	0.4	1.1
Dowmetal H	6.0	0.01	0.09	0.001	0.26	2.5
Dowmetal H-1	6.5	0.01	0.001	0.001	0.24	3.4
Dowmetal J-1	6.5	0.005	0.001	0.001	0.23	0.78

El Dowmetal H - I es la aleación que ha tenido un comportamiento más satisfactorio frente al agua de mar por lo que es la aleación que más se utiliza en este medio. Presenta una buena distribución del ataque anódico y un consumo homogéneo del ánodo, una susceptibilidad muy pequeña a la polarización con el tiempo y un rendimiento de corriente entre los más elevados que se pueden obtener con ánodos de Mg (55-67%).

La mayoría de los metales son catódicos en relación con el Mg; así pues, las impurezas constituyen un peligro de corrosión espontánea, si se desean obtener buenos rendimientos es necesario mantenerlas dentro de los límites determinados. El hierro es particularmente perjudicial; su influencia es pequeña en tanto no exceda el 0.014%, pero si sube hasta el 0.03%, la corrosión espontánea del ánodo se multiplica aproximadamente 500 veces. El bajo rendimiento de la aleación "cell" se atribuye a su elevado contenido de Fe (0.03%). El Ni ocasiona efectos desastrosos sobre los ánodos de Mg; contenidos superiores a 0.001% dan lugar a la disolución del ánodo por corrosión espontánea y a potenciales de disolución sensiblemente nobles (positivos).

Tabla 11. Composición comercial típica de los ánodos de magnesio

Elemento	MIL-A-18001 H	Comercial	Comercial
Cu	0.1 máx.	0.02 máx.	0.02 máx.
Al	5 – 7	5.3 – 6.7	0.01 máx.
Si	0.3 máx.	0.1 máx.	
Fe	0.003 máx.	0.003 máx.	0.003 máx.
Mn	0.15 mín.	0.15 mín.	0.5 – 1.3
Ni	0.003 máx.	0.002 máx.	0.001 máx.
Zn	2 – 4	2.5 -3.5	
Otros	0.3 máx. (c/u)	0.3 máx. (c/u)	Pb, Sn 0.01 máx.
Rendimiento	50 %	95 %	95 %
Potencial (V)	-1.50 vs. Ag/AgCl	-1.50 vs. Ag/AgCl	-1.50 vs. Ag/AgCl
Capacidad (A-h/kg)	1100	1230	1230

El cobre es otro elemento que ejerce una acción nociva en el Mg. Si el contenido de Cu permanece inferior a 0.5% no se observan cambios notables en el potencial de disolución del ánodo; contenidos superiores dan lugar a un aumento en el potencial y a una disminución de la intensidad de corriente proporcionada por el ánodo para la protección de una estructura determinada. Cuando el contenido de Cu alcanza 4%, el potencial de disolución se vuelve tan positivo que se produce una inversión de la polaridad del magnesio. La acción que

ejerce el Al como elemento de aleación del magnesio es eliminar gran parte del Fe durante la preparación de la aleación. Las aleaciones Mg - Al tienen una buena resistencia a la corrosión espontánea.

El Zn produce efectos favorables como elemento de aleación del Mg, por una parte favorece el consumo homogéneo del ánodo, especialmente con contenidos entre 2.5 y 3.5% y por otra, actúa dando un margen mayor a la acción de las impurezas; se puede admitir hasta un 0.01% de Fe sin afectar el rendimiento.

Por último, el manganeso ejerce una acción favorable, ya que tiende a eliminar los efectos del Fe y a compensar los del cobre.

Aluminio

El Aluminio, a pesar de ser, por sus características electroquímicas, el material idóneo para ser utilizado como ánodo de sacrificio, su empleo como tal es relativamente reciente. La razón estriba en que este metal, aleado o no, presenta un inconveniente: se le forma una película de óxido de aluminio (pasivación anódica) que lo hace muy resistente a la corrosión y por tanto al "sacrificio".

Para la utilización del Al como ánodo galvánico se han realizado numerosas investigaciones cuyo objetivo principal ha sido la búsqueda de elementos de aleación que limiten la pasivación anódica del mismo. La tabla 12 reúne las características de algunas de las aleaciones de Al desarrolladas.

Tabla 12. Composición comercial típica de ánodos de aluminio.

Elemento	MIL-A-18001 H	Comercial	Comercial
Si	0.11 – 0.21	0.10 máx.	0.10 máx.
Fe	0.10 máx.	0.13 máx.	0.13 máx.
Zn	0.3 – 0.5	3.5 – 5.0	4 – 5
Sn			0.08 – 0.16
Mg		0.3 – 0.8	
Hg	0.02 – 0.5		
In		0.02 – 0.05	
Cu	0.006 máx.	0.006 máx.	0.01 máx.
Otros	0.2 máx. (c/u)	0.2 máx. (c/u)	0.02 máx. (c/u)
Rendimiento	95 %	90 %	50 – 80 %
Potencial (V)	-1.05 vs. Ag/AgCl	-1.10 vs. Ag/AgCl	-1.10 vs. Ag/AgCl
Capacidad (A-h/kg)	2830	2700 máx.	variable

El camino seguido en estas investigaciones fue determinar los efectos que un gran número de elementos, en forma aislada, ejercían sobre el potencial del Al. El Cu y Mn hacían más catódico el potencial del Al. El Zn, Cd, Mg y Ba lo hacían de -0.1 a -0.3V más anódico dicho potencial y el galio, mercurio, estaño e indio lo hacían también más anódico (entre -0.3 y 0.9V).

Las combinaciones que en principio tenía un interés especial fueron las de Al-Hg-Sn y Al-Hg-Bi, cuyo comportamiento es muy similar, pues tienen potenciales parecidos a los de las aleaciones Al-Hg. Estas aleaciones tienen potenciales alrededor de -1.05V y rendimientos elevados. Para la aleación Al-Hg-Zn se alcanzan rendimientos del 95%. Esta aleación y la de Al-In-Zn son de las más utilizadas en la actualidad. Las aleaciones con Hg tienen el problema de la acción contaminante del Hg.

Campos de aplicación del cinc, 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. 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.

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 5000 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.

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 a esto, un solo ánodo de Al puede ejercer la acción de tres de Zn con iguales características, 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 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; su comportamiento es satisfactorio en la protección catódica de estructuras sumergidas en aguas dulces.

Tabla 13. Características electroquímicas de algunas aleaciones de cinc, aluminio y magnesio utilizadas en la actualidad

Aleación	Potencial (V) Ag/AgCl	Potencial respecto al acero protegido (-0.8 V)	Capacidad de drenaje de corriente (A.h/kg)
Zn	-1.05	-0.25	780
Al - Zn - Sn	-1.07	-0.27	2420
Al - In	-1.15	-0.35	2740
Al - Hg	-1.05	-0.25	2830
Mg	-1.5 a -1.7	-0.7 a -0.9	1050 - 1200

La utilización del Mg y sus aleaciones resulta del valor bastante bajo de su potencial de disolución (Tabla 13), 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.). La tabla 14 resume lo anterior y puede ayudar en la selección de un material anódico en función de la resistividad del medio.

Tabla 14. Ánodos de sacrificio recomendables en función de la resistividad del medio

Material	Medio	Resistividad ($\Omega\cdot\text{cm}$)
Al	Agua	Hasta 150
Zn		Hasta 500
M (-1.5 V)		Mayor de 500
Zn con Backfill	Suelo	Hasta 1500
Mg (-1.5) con Backfill		Hasta 4000
Mg (-1.7) con Backfill		4000 - 6000

Ventajas y limitaciones de la protección catódica con ánodos galvánicos

Las ventajas y desventajas de la protección con ánodos galvánicos se resumen en la tabla 15. 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.

Tabla 15. Ventajas y limitaciones de la protección con ánodos galvánicos

Ventajas	Limitaciones
10. Fácil de Instalar	11. Corriente Suministrada limitada
12. No se necesita de una fuente de corriente continua ni de un regulador de voltaje	13. Ineficaz en ambientes de resistividad elevada
14. No provoca problemas de interferencia	15. Costo inicial alto
16. Permite tener una distribución de corriente uniforme	17. Alto consumo de ánodos para estructuras enterradas mal revestidas y sin revestimiento en agua de mar
18. Bajo costo de mantenimiento	
19. Se pueden hacer modificaciones con el sistema en operación.	

10.1.2 Protección catódica por corriente impresa ^{[2] [3]}

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 rectificada) 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.

Por ejemplo, en el caso de un ánodo de chatarra de hierro o de acero al carbono, la reacción electródica es la de disolución del hierro; $Fe \rightarrow Fe^{2+} + 2e^-$, y por tanto, el ánodo se consume con el tiempo.

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

a) un ánodo dispersor, b) una fuente de corriente continua y c) el cable portador de la corriente. En la figura 40 se presenta un esquema de la protección de una tubería enterrada en el suelo.

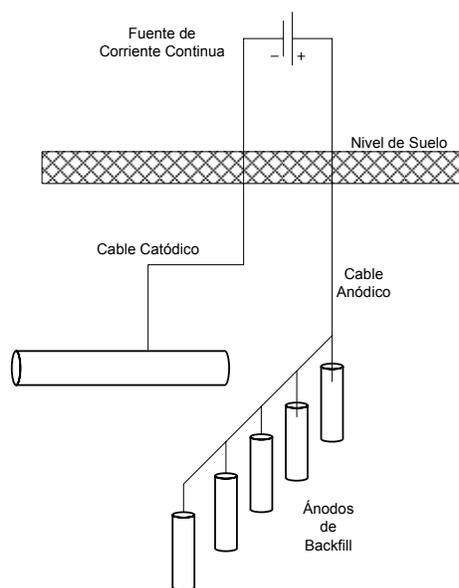


Figura 40. Esquema de protección catódica con corriente impresa de una tubería enterrada.
(Tomada de ÁVILA, Javier / GENESCÁ Juan "Mas Allá de la Herrumbre 2")

Fuentes de corriente

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, estará constituido por un transformador monofásico, alimentado en el primario a 110 o 220 V según la tensión de la red eléctrica. La tensión de salida puede ajustarse según las necesidades. 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 440 V.

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.

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 riel de ferrocarril 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.

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 1.5 m de longitud, 7.5 cm. 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.

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 y su longitud oscila entre 1 y 2 m y su diámetro entre 6 y 10 cm. Son más ligeros 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.

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 puede suceder que el platino desaparezca y quede el ánodo pasivado instantáneamente, y resulte, por tanto, inservible.

Tántalo platinado

El ánodo de tántalo platinado es semejante al anterior, aunque tiene la ventaja de que en agua de mar puede trabajar a tensiones altas (50-60 V); sin embargo, su adquisición es difícil 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.

Plomo - plata

La aleación Pb - Ag está constituida por 1% de Ag y una pequeña cantidad de antimonio. El peróxido de plomo que se forma al actuar anódicamente 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/m^2 . 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.

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/m^2) lo coloca a la altura de los ánodos de titanio platinado, y su costo es aproximadamente 20% menor.

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:

- Bajo consumo de corriente
- Densidad de corriente elevada
- Pequeñas dimensiones
- Baja resistividad
- Buena resistencia mecánica
- Elevado potencial de ruptura

En el suelo o terreno se usa principalmente la aleación Fe-Cr-Si, mientras que en el agua de mar se tiende a utilizar ánodos inertes del tipo Ti/Pt o Ti/RuO₂ (ánodos dimensionalmente estables).

La elección de un ánodo no se hace solamente en base a su consumo o a la densidad de corriente que puede proporcionar; hay que tener en cuenta, además, sus propiedades de resistencia mecánica, su resistencia a la erosión, su facilidad de instalación, el tiempo de sustitución e incluso su disponibilidad en el mercado.

En el terreno, los ánodos pueden ser instalados en un lecho de bentonita o polvo de coque, lo cual crea un medio homogéneo, húmedo y de baja resistividad alrededor del ánodo, con lo que se aumenta su diámetro aparente y las dimensiones efectivas del ánodo, y se disminuye de esta forma la resistencia ánodo-suelo, se evitan los problemas de corrosión localizada que pueden romper el ánodo y reducir el consumo del material anódico.

Tabla 16 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)		Medio Recomendable
			Máxima	Practica	
Acero	7.8	9	5	1	Todos
Chatarra	7.0	4.5 – 1.0			
Grafito	1.6	0.1 – 1.0	10 - 100	2.5 - 40	Suelo, Agua de

					mar, excluido del fondo marino y del agua dulce
Ferro – Silicio 0.95% C, 16% Si, 0.75% Mn	7	0.25 – 1.0	30 - 40	10 - 100	Agua dulce, suelo
Fe – Cr – Si 0.95% C, 0.75% Mn, 4.5% Cr, 14.5% Si	7	0.25 – 1.0	270	10 - 100	Suelo, agua de mar y fondo marino
Pb – Ag (2% Ag)	11.5	0.2	300	30 - 65	Agua de mar
Pb – Ag – Sb 1% Ag, 6% Sb	11	0.5	300	50 - 200	Agua de mar
Titanio Platinado	4.5	8 x 10 ⁻⁶	400 por cada micra de platino de espesor	500 – 1000	Suelo no salino con backfill y agua de mar
Niobio Platinado	8.4			500 – 700	
Tántalo Platinado	16.6			500 - 1100	
Titanio – Oxido de Rutenio	4.5	5 x 10 ⁻⁷	1100	700 - 1100	Todos

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 y seleccionado el tipo de ánodo teniendo en cuenta la densidad de corriente máxima que puede suministrar, se determina su número por exceso con respecto al teórico, para así poder obtener un mayor grado de confiabilidad.

La elección de instalar pocos ánodos resulta sin duda más económica, pero 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. Esto representa el "camino" preferible (de menor resistencia) para la corriente suministrada por los ánodos. Aquella zona de 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 las 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.

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 la tabla 17. 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.

Tabla 17. 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 puede proteger superficies muy grandes • Eficaz para proteger estructuras no recubiertas • Se puede utilizar en ambientes de resistividad elevada • Potencial y corriente variables 	<ul style="list-style-type: none"> • Puede causar problemas de interferencia • Esta sujeto a rotura de la fuente de corriente • Requiere de inspección periódica y mantenimiento • Posibilidad de condiciones de sobreprotección con daños a recubrimientos problemas de fragilización por la acción del nitrógeno • Conexiones cables expuestos a roturas • Costo elevado

10.2 Condiciones de protección catódica. Criterios de potencial y requerimientos de corriente ^[3]

El criterio de potencial se refiere exclusivamente a la aplicación de la protección catódica para eliminar o reducir, dentro de límites aceptables, la corrosión generalizada de una determinada estructura. Hay que resaltar que no se considera aquí la forma de prevenir los casos de corrosión localizada, para los cuales el potencial de protección se elige o selecciona con criterios diferentes a los que se señalan.

10.2.1 Criterio basado en consideraciones termodinámicas

Desde un punto de vista termodinámico se podría escoger el valor del potencial de equilibrio de la reacción de corrosión como potencial de protección, en cuanto que limita de una manera superior el intervalo de potencial en el cual el metal no puede corroerse (está en condiciones de inmunidad termodinámica). De hecho este criterio no es utilizado por dos motivos principales:

En primer lugar, si se toma el potencial de protección como potencial de equilibrio de la reacción de disolución del metal, esto implica necesariamente conocer la composición química de la solución en contacto con la superficie metálica bajo las condiciones de protección catódica. Dicha composición química es variable y depende de las condiciones ambientales, estado de la superficie, etc., por lo que es muy difícil precisarla.

En segundo lugar, al menos en el caso en que el ambiente no contenga prácticamente iones del metal que se corroe, o que su contenido sea muy bajo (lo que es un caso normal en la práctica de la protección catódica de estructuras metálicas enterradas en el suelo o sumergidas en agua de mar), el potencial de equilibrio toma valores muy negativos y tiende a infinito en concentraciones cercanas al valor cero.

Recuérdese que la relación entre el potencial de equilibrio de un metal que se corroe y la concentración de sus iones está fijada por la ley de Nernst

$$E = E^0 + \frac{0.059}{n} \log(Me^{n+}) \quad (111)$$

Para la reacción de disolución del acero (hierro):



En la ecuación de Nernst, sustituyendo $E^{\circ} = -0.44$ V y $n = 2$, se tiene que:

$$E = -0.44 + \frac{0.059}{2} \log(Fe^{2+}) \quad (113)$$

El profesor Marcel Pourbaix abordó el problema del potencial de protección, y le dio una solución basada en consideraciones termodinámicas. Propuso considerar "inmune" a la corrosión a un metal que se encuentre a potenciales más negativos que el que correspondería al valor de su potencial de equilibrio en una solución que contuviera sus iones a una concentración 10^{-6} moles/litro.

Así, aplicando la ecuación de Nernst, se tendría, por ejemplo para $[Fe^{2+}] = 10^{-6}$ M:

$$E_{\text{protección}} = -0.44 + \frac{0.059}{2} \log(10^{-6}) = -0.62V \quad (114)$$

El potencial de protección resulta ser entonces de -0.62 V respecto al electrodo de referencia de hidrógeno. En la figura 21 se presentó el correspondiente diagrama potencial - pH (diagrama de Pourbaix) para el sistema Fe-agua, en el cual se delimita la zona de inmunidad y corrosión.

En los términos propuestos por Pourbaix, aplicando una corriente se impone al metal que se quiere proteger el potencial que corresponda a una concentración mínima de iones metálicos en la solución. Por convención, habrá corrosión si la concentración de los iones metálicos en el electrolito es igual o mayor que 10^{-6} moles/litro.

Esto permite calcular, basándose en la ecuación de Nernst, el potencial de protección, el cual, sin embargo, es función del pH del electrolito. La información puede obtenerse del correspondiente diagrama potencial - pH del metal en cuestión (Tabla 18).

Tabla 18. Potencial de protección en Volts referidos al ENH a diferente pH de algunos metales, obtenido a partir de los correspondientes diagramas de potencial - pH a 25 ° C

Metal	pH = 0	pH = 7	pH = 14
Plata	+0.44	+0.44	+0.32
Cobre	+0.14	+0.14	-0.38
Plomo	-0.31	-0.31	-0.74
Hierro	-0.62	-0.62	-0.92

10.2.2 Otros criterios

En general, para la definición del potencial de protección no se utilizan criterios que supongan la condición de "inmunidad" del material, sino otros en los cuales se puede decir que está "casi inmune", y que correspondería a una velocidad de corrosión suficientemente pequeña y por tanto aceptable en la práctica.

Por ejemplo, si se pone como límite para el acero en solución acuosa una velocidad de corrosión de 12 micras/año, el potencial de protección a 25 y 50°C resulta ser, respectivamente, de -750 y -850 mV, contra Cu/CuSO₄ (saturado).

Experimentalmente, la determinación del potencial de protección puede realizarse encontrando las características de polarización catódica, potencial/logaritmo de la densidad de corriente, con lo que se determina el valor del potencial en el cual se inicia el comportamiento lineal (de Tafel) de las características catódicas. Este valor del potencial, de hecho, señala cuándo la velocidad del proceso de corrosión es despreciable.

Como un ejemplo, veamos el caso esquematizado en la figura 41, relativo al acero en una solución acuosa aireada. Se intuye rápidamente que no es adecuado para efectuar la protección que se alcance un potencial como E_4 , el cual corresponde a una elevada corriente que lleva a una protección completa, pero que produce un importante desprendimiento de hidrógeno. En este caso parece más indicado trabajar en el intervalo comprendido entre E_1 y E_2 , en el cual se está en unas condiciones tales que no se disminuye sensiblemente el efecto de protección (como sucede para potenciales tipo E_3 o superiores) y que al mismo tiempo mantiene la corriente catódica en valores pequeños y que por tanto resulta despreciable el desprendimiento de hidrógeno.

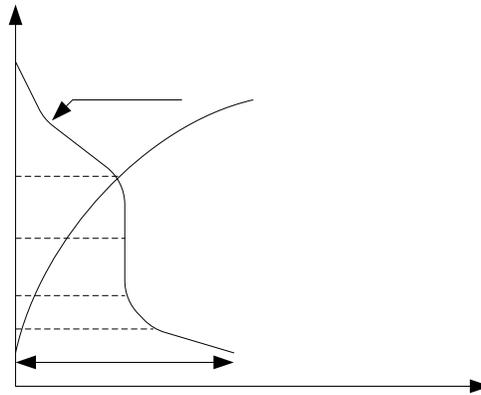


Figura 41. Diagrama potencial-intensidad de corriente en un sistema de corrosión en condiciones de control catódico por difusión de O_2

(Tomada de ÁVILA, Javier / GENESCÁ Juan "Mas Allá de la Herrumbre 2")

En otros casos puede resultar oportuno imponer una disminución del potencial mayor de la que es necesaria para reducir la velocidad de corrosión, por debajo del límite aceptable desde el punto de vista técnico. Por ejemplo, para una estructura desnuda sumergida en agua de mar, una disminución de 150 a 200 mV respecto al potencial de corrosión libre lleva a reducciones de la velocidad de corrosión de al menos dos órdenes de magnitud y de ahí a un grado de protección aceptable, al menos en la mayoría de aplicaciones. Por tanto, en este ambiente debería de aconsejarse un potencial de protección comprendido entre -700 y -750 mV y no uno de -800 mV (vs. Ag/AgCl), como se hace generalmente.

En efecto, se observa que polarizando la estructura a -700 mV, el aumento en el pH que se produce en el cátodo como consecuencia de la reducción del oxígeno, no es suficiente para lograr la precipitación de las capas de carbonato y de hidróxido; en cambio, a -800 mV se obtiene este depósito, lo que provoca una disminución de la corriente límite de difusión del oxígeno y por tanto de la corriente de protección (Figura 42).

En ciertas condiciones ambientales en las cuales la formación de depósitos calcáreos puede resultar obstaculizada (por ejemplo, por una fuerte acción abrasiva o en presencia de soluciones de salmuera poco

Potencial
Reducción de O_2
 E_{corr}
 E_3
 E_2
 E_1

incrustantes) puede resultar necesario operar con potenciales del orden de -900 mV para obtener los depósitos calcáreos y con ellos el efecto benéfico consecuente.

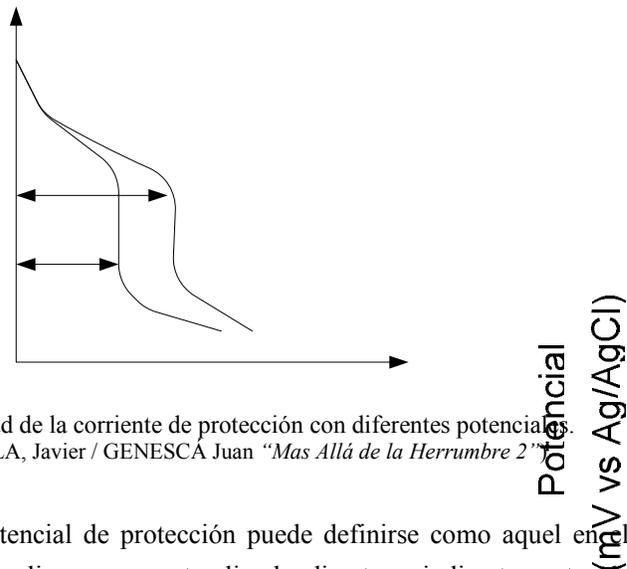


Figura 42. Densidad de la corriente de protección con diferentes potenciales.
(Tomada de ÁVILA, Javier / GENESCA Juan "Mas Allá de la Herrumbre 2")

Por lo revisado anteriormente, el potencial de protección puede definirse como aquel en el cual cualquier aumento del grado de protección implica poco costo, ligado directa o indirectamente al aumento de la corriente necesaria, con la ventaja que se deriva de la consecuente disminución de la velocidad de corrosión.

De hecho, en la gran mayoría de los casos, por ejemplo en la protección catódica en suelos, agua de mar, etc. los criterios que tienen aplicación son aquellos que están basados en la experiencia práctica.

En particular, el valor normalmente indicado para la protección de estructuras de acero enterradas nuevas y bien protegidas con algún tipo de recubrimiento es aquel que lleva a un potencial inferior a los -850 mV vs. Cu/CuSO₄ y a -900 mV en el caso de un suelo que contenga bacterias sulfato-reductoras que aumentan la agresividad del suelo.

Tabla 19. Potencial de protección adoptado generalmente en el suelo y agua de mar

Metal o Aleación	Suelo	Agua de mar
	Cu/CuSO ₄ (saturado)	Ag/AgCl/agua de mar
Acero al carbón		
Condiciones normales	-850 mV	-800 mV
Condiciones anaerobias	-950 mV	-900 mV
Plomo	-600 mV	-550 mV
Cobre y sus aleaciones	-500 a -650 mV	-450 a -600 mV
Aluminio	-950 a -1200 mV	-900 a -1150 mV

Un criterio análogo se emplea para proteger el acero en agua de mar; se toma como protegida una estructura cuando se encuentra a un potencial de -800 mV respecto del electrodo de referencia de Ag/AgCl, que es el más usado en agua de mar. Si el acero está en contacto con el lodo del fondo marino y en condiciones en las cuales pueden desarrollarse bacterias sulfato-reductoras, el potencial de protección se aumenta a -900 mV vs. Ag/AgCl.

La experiencia muestra, sin embargo, que no siempre se utilizan criterios de este tipo. Por ejemplo, si una estructura enterrada no está protegida con un buen recubrimiento, no es conveniente, especialmente en terrenos muy aireados, aplicar el criterio de los -850 mV vs. Cu/CuSO₄, por que la corriente necesaria para

alcanzar este potencial puede resultar muy elevada. En este caso, por ejemplo, se prefiere recurrir al criterio conocido como "desplazamiento del potencial", el cual consiste en disminuir 300 mV el potencial de la estructura con respecto al potencial de corrosión libre.

10.2.3 Medida del potencial

En la determinación del potencial de la estructura a proteger se puede incurrir en algunos errores, ligados sobre todo a una mala situación del electrodo de referencia, los cuales sólo pueden conocerse o eliminarse si se conoce la magnitud del potencial que se mide. El potencial de una estructura, respecto al electrodo de referencia colocado en su vecindad, es esencialmente la suma de tres contribuciones:

Una contribución de tipo termodinámico que depende del electrodo de referencia utilizado. Esta interesa sólo porque fija la diferencia al potencial cero en la escala convencional del ENH. Por ejemplo, en el caso de una estructura enterrada, el electrodo más utilizado como referencia es Cu/CuSO₄. El cero de potencial respecto a este electrodo se encuentra cerca de 300 mV por encima del cero en la escala del de hidrógeno.

Una contribución, debida esencialmente al sobrepotencial de activación y de concentración de la reacción que se produce en la interfase superficie metálica/electrolito. Este sobrepotencial está ligado a la naturaleza del proceso electroquímico, a su velocidad, etcétera.

Un término de caída óhmica que depende de la posición en la cual se sitúa el electrodo de referencia respecto de la estructura, de la geometría del sistema, de su conductividad, de la corriente que circula en virtud de la protección catódica o de corrientes parásitas, etcétera.

El potencial que se desea conocer, con el fin de valorar las condiciones de protección de la estructura, es precisamente el de la estructura con respecto al ambiente que la rodea. Este potencial se puede medir directamente (considerando despreciable el término de la caída óhmica) si se coloca el electrodo de referencia en la vecindad inmediata.

En la práctica, el modo más empleado para determinar directamente, sobre una estructura en servicio, la contribución de la caída óhmica, consiste en "interrumpir" o en variar la corriente (en este segundo caso, sólo en sistemas con corriente impresa) con la cual se está polarizando la estructura que se desea proteger, a partir de lo cual se registrará la consiguiente variación de potencial. La variación instantánea del potencial, en el momento de abrir el circuito, corresponde a la contribución de la caída óhmica. Los tipos de electrodos de referencia más empleados en la práctica de la protección catódica, el de Ag/AgCl/agua de mar, Zn/agua de mar y Cu/CuSO₄ (saturado).

10.2.4 Medida del potencial en estructuras enterradas

Cuando se trata de medir el potencial de una tubería enterrada, se toma el electrodo de Cu/CuSO₄ (saturado) como referencia y un mili voltímetro de resistencia interna elevada (mayor de 100 000 ohms).

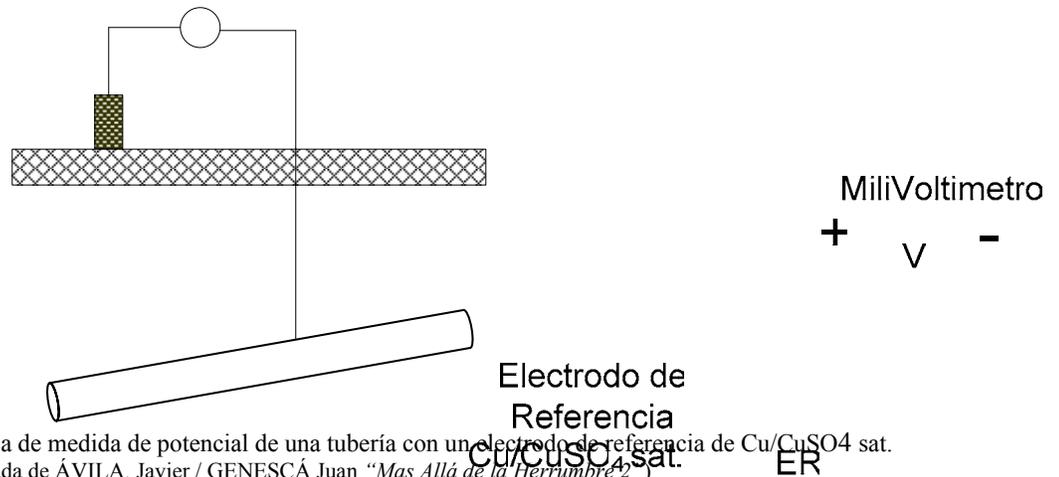


Figura 43. Realización práctica de medida de potencial de una tubería con un electrodo de referencia de Cu/CuSO₄ sat. (Tomada de ÁVILA, Javier / GENESCÁ Juan "Mas Allá de la Herrumbre 2")

El polo positivo del aparato se une al electrodo de referencia y el negativo a la tubería. El valor que marque el aparato será el potencial de disolución del metal del tubo, en función del medio agresivo, en este caso el del suelo. Un esquema de la disposición y la forma de realizar esta medida se representa en la figura 43. El electrodo debe situarse de forma que quede perpendicular a la tubería.

Como ya se ha indicado, las medidas de potencial pueden verse afectadas por la caída óhmica producida por el paso de la corriente eléctrica que genera el proceso de protección catódica. Esta caída de voltaje puede ser desde unos milivoltios a uno o varios centenares, según sea el proceso. La magnitud del error depende de la forma de la estructura a proteger, de la corriente que fluye entre ella y los ánodos, de la resistividad del medio y de la distancia entre el electrodo de referencia y la estructura. Si la distancia y la corriente son pequeñas, la caída de potencial puede ser despreciable.

10.2.5 Densidad de corriente de protección

Pueden utilizarse diferentes métodos para la determinación de la intensidad de protección (I_p) o de la densidad de corriente de protección. La figura 44 representa un método experimental de polarización, adecuado para determinar la densidad de corriente de protección (D_p). Aplicando una corriente eléctrica creciente se obtiene una serie de valores del potencial del hierro o del acero en cualquier electrolito. Si llevamos sobre la curva de polarización obtenida para el hierro el potencial de protección de -0.61 V, se obtiene la densidad de corriente de protección, que según la figura 44 resulta ser de 86 mA/ m².

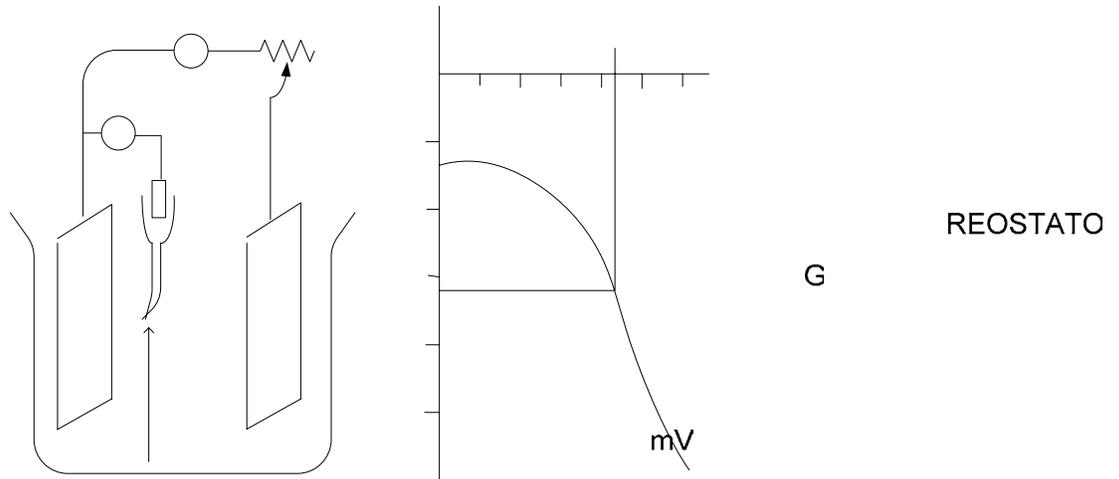


Figura 44. Método experimental del trazado de una curva de polarización utilizable para el cálculo de la densidad de corriente de protección (D_p).

(Tomada de ÁVILA, Javier / GENESCÁ Juan "Mas Allá de la Herrumbre 2")

Este valor es máximo, porque no tiene en cuenta los procesos de polarización que tienen lugar en función del tiempo y que dan lugar a modificaciones superficiales, como la acumulación de iones OH^- , hidrógeno, depósitos de magnesio o calcáreos, etcétera.

Por cualquier método que pueda ser empleado, la densidad de corriente de protección ha sido determinada en función del estado superficial del acero, que puede estar pintado o recubierto con un sistema pasivo de protección. Algunos resultados prácticos se agrupan en el cuadro 20.

Hay que tener en cuenta la influencia de la velocidad del agua, así como la existencia de bacterias o de cualquier otro factor susceptible de incidir directamente en la corrosión y por tanto en la densidad de corriente para lograr la protección. Las capas de pinturas que se aplican sobre el acero reducen la densidad de corriente necesaria para la protección y esta reducción variará en función del espesor y tipo de pintura.

La densidad de corriente necesaria para la protección catódica de estructuras enterradas, básicamente de tuberías, es un caso especial, ya que el suelo es un medio heterogéneo donde varía mucho la velocidad de corrosión. De un suelo natural se puede separar, fundamentalmente, arena, arcilla, cal y humus. Estos componentes pueden estar mezclados en el suelo en diferentes proporciones, lo que dará lugar a distintos grados de agresividad y, por tanto, a valores distintos de la densidad de corriente para lograr la protección. Si el oxígeno atmosférico no puede penetrar en el suelo, lo que con frecuencia es el caso en suelos arcillosos o turbosos, pueden existir bacterias, sobre todo *Sporovibrio desulfuricans*, transformando los sulfatos presentes en el terreno, en sulfuros; los síntomas de este tipo de corrosión anaerobia son un ennegrecimiento local del suelo por el sulfuro de hierro que se forma y a veces, un olor a ácido sulfhídrico.

Tabla 20. Densidad de corriente de protección en distintos medios agresivos

Estado de la Superficie	Medio Agresivo	Densidad de Corriente (mA/m ²)
Acero desnudo	Agua de mar (vel. 0.5 m/s)	80 - 200
Acero desnudo	Agua de mar (vel. 1.15 m/s)	150 - 160
Acero Recubierto (epoxico, vinil, clorocaucho)	Agua de mar	25 - 35
Acero Recubierto sumergido en agua de mar, roces por hielos, piedras, etc.	Agua de mar	50 - 210
Acero Recubierto (Aluminio Bituminosos)	Agua de mar	35 - 50
Acero desnudo	Agua dulce estancada	56
Acero desnudo	Agua dulce en movimiento	56 - 66
Acero desnudo	Agua dulce turbulenta o caliente	56 - 170
Acero desnudo	Suelo neutro o estéril	5 - 17
Acero desnudo	Suelo aireado y seco	5 - 17
Acero desnudo	Suelo húmedo	28 - 66
Acero desnudo	Suelo muy acido	56 - 170
Acero desnudo	Suelo con bacterias	450
Acero recubierto	Suelo normal	0.1 - 0.2
Acero recubierto reforzado	Suelo normal	0.01

En la mayoría de los casos de tuberías enterradas la protección catódica se efectúa sobre conductos ya protegidos con un recubrimiento como pintura, alquitrán, etc. La corriente de protección resulta ser entonces un porcentaje pequeño con respecto a la necesaria para proteger a la estructura metálica desnuda, pues deberá servir para proteger las partes en las que el revestimiento presenta defectos: poros, rasguños, imperfecciones, etc. La corriente de protección resultará más baja mientras mayor sea la eficiencia del recubrimiento.

Podemos definir la eficiencia del recubrimiento (Σ) como el porcentaje de la superficie metálica efectivamente revestida o recubierta. Por ejemplo, si se dice que un recubrimiento tiene un 90% de eficiencia, querrá decir que hay un 10% de la superficie metálica que está descubierta y por tanto, se necesitará sólo un 10% de la corriente necesaria para proteger toda la estructura desnuda; entonces la densidad de corriente de protección es proporcional a la fracción de superficie descubierta o no protegida, y, en general se puede formalizar de la siguiente manera:

$$I_R = I(1 - \Sigma) \quad (115)$$

en donde: I = la densidad de corriente de protección de la estructura desnuda
 I_R = la densidad de corriente de protección de la estructura recubierta
 Σ = la eficiencia del recubrimiento (fracción unitaria).

Naturalmente, la eficiencia de un recubrimiento puede variar con el tiempo. Por ejemplo, para tuberías enterradas sin mantenimiento puede pasar al 95 o al 90% después de 10 o 20 años.

El envejecimiento es aún más acelerado en estructuras que están en contacto con el agua del mar, la eficiencia del recubrimiento puede pasar durante el primer año del 99.9 al 99% y así sucesivamente, sin que se le dé un

mantenimiento preventivo. Obviamente, además del envejecimiento normal del recubrimiento, contribuyen a disminuir la eficiencia notablemente los daños mecánicos como la abrasión.

La eficiencia efectiva de recubrimientos porosos o dañados mecánicamente puede mejorar, cuando es posible la precipitación de sales como carbonato de calcio e hidróxido de magnesio, en las cuales se concentra la corriente de protección.

10.2.6 Sobreprotección

Se dice que una estructura o, en ocasiones alguna parte de la misma está sobreprotegida cuando la densidad de corriente intercambiada en su superficie es mayor que la necesaria para una protección completa. En general, esta condición sucede cuando la protección catódica se efectúa mediante el sistema de corriente impresa.

Evidentemente la sobreprotección debe evitarse, pues implica un consumo inútil de electricidad y un mayor consumo del ánodo, pero especialmente por el daño indirecto que puede provocar en el metal, como ampollamiento del recubrimiento, degradación del mismo, desprendimiento de hidrógeno con posibilidad de fragilización del acero, etc. Por ejemplo, en agua salina, cuando en la estructura que se quiere proteger se miden potenciales más negativos de -1150 mV vs. **Cu/CuSO₄** saturado, es señal de una densidad de corriente demasiado elevada, por lo que pueden tener lugar efectos negativos en virtud de:

Una alcalinización excesiva,

Desprendimiento de hidrógeno.

A altas densidades de corriente tiene lugar la reducción del agua, según:



De hecho, en la superficie de la estructura protegida se obtienen valores de pH de alrededor de 11, en virtud de que la reacción que tiene lugar en la estructura protegida es la reducción del oxígeno:



En condiciones de sobreprotección, el pH aumenta provocando la corrosión de aquellos metales como el Al, el Zn o el Pb y sobre todo, el ampollamiento o degradación del recubrimiento.

El ampollamiento también puede ser provocado por la migración del agua hacia la superficie metálica a través del recubrimiento, bajo la acción del campo eléctrico (fenómeno de electroósmosis). En cualquier caso, el ampollamiento debe ser evitado, para lo cual se da normalmente un límite inferior al potencial al cual debe llevarse la estructura.

En general las pinturas pueden aplicarse con éxito aun en condiciones de sobreprotección cuando son muy adherentes y muy resistentes químicamente (se deben excluir por ejemplo las pinturas saponificables), además de que deben poseer un espesor suficiente para aumentar la impermeabilidad. Existen discrepancias sobre el comportamiento de los primarios inorgánicos de Zn que en general no se incluyen en la formulación de los esquemas de pintado de las estructuras sumergidas y protegidas catódicamente. Sin duda, en condiciones de protección normal, el primario inorgánico de Zn se comporta bien y puede utilizarse por ejemplo en sistemas de protección con ánodos de sacrificio de Zn o Al.

10.3 Protección catódica en suelos ^{[2] [3] [13]}

El terreno o suelo por su contenido variable de humedad, sales y materia orgánica en descomposición es el electrolito más complejo de todos los que se pueden encontrar. Por necesidades mecánicas, económicas y de seguridad, la industria tiene que apoyar sobre él y enterrar numerosas y muy variadas estructuras de acero, las cuales se ven sometidas a un proceso de corrosión que en algunos casos puede ser complicado.

Para tener un buen control de la corrosión de estas estructuras se han de combinar dos tipos de protección: un buen recubrimiento pasivo, complementado por un sistema de protección catódica adecuado. Confiar la protección anticorrosiva de una estructura enterrada solamente a la protección catódica, puede hacerse, pero será siempre antieconómico si la estructura no es de dimensiones pequeñas.

El suelo generalmente es un medio heterogéneo en donde se dan muchas variaciones en la velocidad de corrosión de los metales. Un suelo natural contiene arena, arcilla, cal y humus. Estos componentes pueden estar mezclados en el suelo en diferentes proporciones que darán lugar a distintos grados de agresividad.

Por lo general, los suelos arenosos, margo-arenosos, margo-calcáreos y calcáreos no son agresivos; los suelos arcillosos en algunas condiciones son agresivos. Los que son agresivos de por sí son las turbas, los humus libres de cal y también los suelos cenagosos y de aluvión. Los suelos artificiales formados por escorias y basuras, elementos en putrefacción y residuos humanos e industriales también son agresivos.

10.3.1 Agresividad del suelo en función de la resistividad, pH y potencial redox

Si el oxígeno atmosférico no puede penetrar el suelo, como es frecuente en suelos arcillosos o turbosos, el hidrógeno producido a consecuencia de la reacción catódica en la estructura enterrada puede llegar a ser eliminado (oxidado) por acción microbiana de *Sporovibrio desulfuricans*. Para oxidar el hidrógeno de estos medios nutritivos orgánicos, esta bacteria no utiliza el oxígeno libre, sino el ion sulfato (SO_2^{-4}), reduciéndolo a sulfuro (S^{2-}). El resultado neto es una corrosión anaerobia continúa.

La velocidad de corrosión está ligada a la resistividad del terreno de la forma que se señala en tabla 21.

Tabla 21. Grado de agresividad del suelo en función de la resistividad

Resistividad ($\Omega\text{-m}$)	Grado de Agresividad
< 10	Severo
10 – 100	Discreto
100 – 1000	Escaso
> 1000	Nulo

La resistividad de un terreno depende, en particular, de su estructura, de las dimensiones de sus partículas constituyentes, de su porosidad y permeabilidad, del contenido de agua (humedad) y de su contenido de iones y sales.

Por ejemplo, en lo que se refiere a un suelo arcilloso, con un 5% de humedad, dicho suelo puede presentar una resistividad de 10 000 ohm-m, en cambio, con un 20% de humedad, la resistividad disminuye hasta 100 ohm-m.

Es obvio que la resistividad de un terreno y especialmente la de los estratos superiores, puede variar notablemente con las estaciones del año, la precipitación pluvial, la actividad agrícola e industrial, etcétera.

En cambio, la temperatura no ejerce una influencia tan marcada, a menos que supere el punto de congelación, después de lo cual hay un aumento significativo de la resistividad.

En lo que se refiere a la acidez, los suelos muy ácidos ($\text{pH} < 5.5$) pueden motivar una rápida corrosión del metal desnudo, y la agresividad del suelo aumenta con el incremento de la acidez (disminución del pH), pero estos valores de pH no son normales. La mayor parte de los suelos tienen pH comprendidos entre 5.0 y 8.0, en cuyo caso la corrosión depende de otros factores. En suelos alcalinos parece existir una cierta correlación entre conductividad y agresividad.

En un medio anaerobio es posible predecir la corrosión midiendo el pH y el potencial redox. Estas medidas permiten establecer las condiciones que favorecen la actividad microbiológica responsable de la corrosión anaerobia. El pH más favorable es entre 5.5 y 8.5 (que se considera neutro). En estas condiciones, la medida del potencial redox efectuada con un electrodo de platino, permite establecer si un terreno está predispuesto al crecimiento de bacterias sulfato reductoras.

Basándose en los datos reportados en la tabla 22, es posible determinar la agresividad potencial de un suelo desde el punto de vista del crecimiento de bacterias sulfato-reductoras, lo cual permite establecer una clasificación de los suelos. Por ejemplo, un suelo cuyo contenido en sulfatos sea apreciable y su potencial redox esté alrededor de +200 mV está en condiciones favorables para que esta corrosión pueda tener efecto. Si en otro terreno se obtiene un valor del potencial redox de +400 mV, es posible excluir la posibilidad del crecimiento y desarrollo de bacterias anaerobias; aunque existe la posibilidad de que se desarrollen otras familias de bacterias.

Tabla 22. Grado de agresividad del suelo por bacterias sulfato-reductoras en función del potencial redox

Potencial Redox en mV vs ENH	Grado de Agresividad Potencial por corrosión anaerobia
< 10	Severa
10 – 200	Discreta
200 – 400	Escasa
> 400	Nula

Un grupo de bacterias aerobias particularmente dañinas son los tiobacilos (*Ferrobacillus ferrooxidans*), que son capaces de oxidar el azufre y los sulfuros para convertirlos en ácido sulfúrico.

En la tabla 23 se presentan unos índices que permiten determinar las características agresivas de un suelo basándose en el contenido de aniones del mismo, cloruros, sulfatos y sulfuros, pH, potencial redox y resistividad. Este tipo de información resulta de interés para predecir la agresividad de un suelo frente a, por ejemplo, una tubería enterrada y con base en esto, evaluar la corrosión y la protección correspondiente.

Tabla 23. Determinación de la agresividad de suelos

Característica	Tolerancias	Índice
Resistividad, ρ (Ω .cm)	> 12000	0
	12000 – 5000	-1
	5000 – 2000	-2
	< 2000	-4
Potencial Redox, E_{Redox} (mV vs ENH)	> 400	+2
	400 – 200	0
	200 – 0	-2
	< 0	-4
pH	> 5	0
	< 5	1
Cloruros, Cl^- (mg/Kg)	< 100	0
	100 – 1000	-1
	> 1000	-4
Sulfatos, SO_4^{2-}	< 200	0
	200 – 300	-1
	> 300	-2
Sulfuros, S^{2-}	0	0
	0 – 0.5	-2
	> 0.5	-4
Características del suelo		Suma
No Agresivo		0
Débilmente Agresivo		-1 a -8
Medianamente Agresivo		-8 a -10
Sumamente Agresivo		< -10

10.3.2 Medición de la resistividad del suelo

Para determinar si puede utilizarse la protección catódica para prevenir la corrosión de una estructura enterrada, se debe conocer, en primer lugar, cómo medir la resistividad del suelo o terreno. La unidad de resistividad del suelo es el ohm-centímetro (Ω -cm.). La resistividad de un suelo determinado es igual numéricamente a la resistencia que ofrece el terreno contenido en un cubo de 1 cm. de arista, que se mide entre las caras opuestas del cubo (véase la figura 45).

La resistencia de un sólido rectangular está dada por:

$$R = \frac{(\rho)(L)}{(W)(D)} \quad (118)$$

En donde W, L y D son las dimensiones (en cm.), como se ve en la figura 45, y ρ es la resistividad (en Ω .cm) para que las unidades sean consistentes. La resistencia entre dos terminales de forma y tamaño cualquiera, en contacto con un terreno, está determinada por la relación entre el tamaño y la distancia entre las terminales y por la resistividad del suelo.

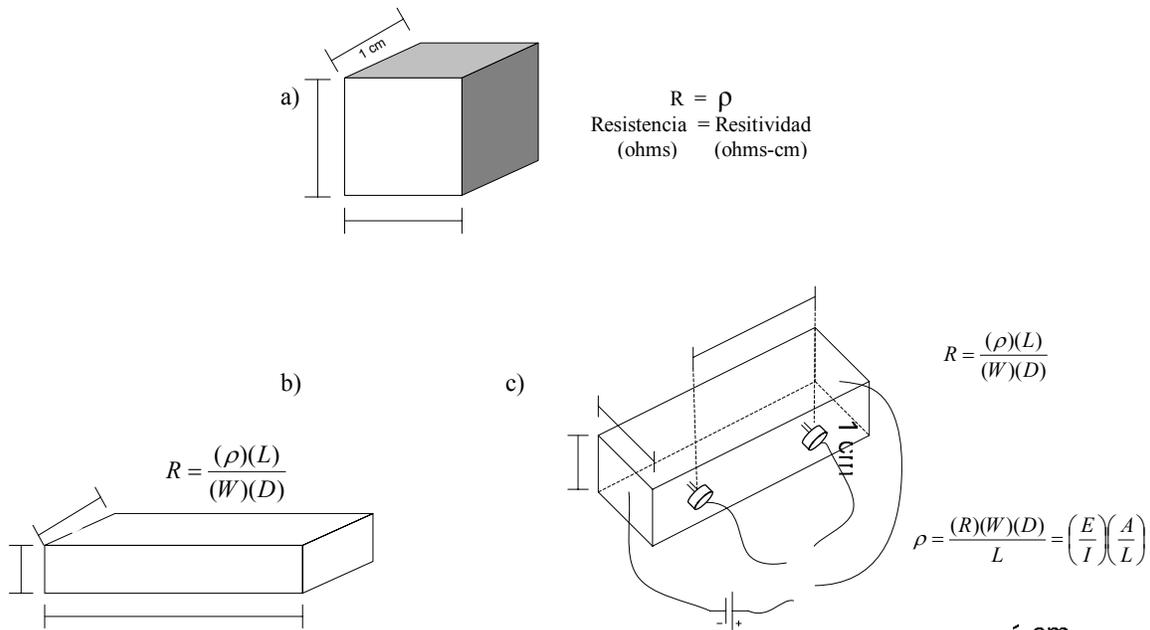


Figura 45. (a) La resistividad (ρ) en W-cm es numéricamente igual que la resistencia (R) en ohms en un cubo de un cm de arista. (b) Resistencia de un sólido rectangular. (c) Caja de suelo.
(Tomada de ÁVILA, Javier. GENESCÁ Juan "Mas Allá de la Herrumbre 3, corrosión y medio ambiente")

10.3.3 Determinación de la resistividad por el método de los cuatro electrodos

En la práctica se requiere medir la resistividad de grandes extensiones y a menudo, a una cierta profundidad. Para ello se utiliza el método de Wenner, más conocido como método de los 4 electrodos. El circuito básico se presenta en la figura 46.

La resistividad se determina a partir de:

$$\rho = 2\pi a \frac{E}{I}$$

(119)

La medida que se obtiene es un valor promedio a una profundidad aproximadamente igual que el espaciado entre los electrodos. Las mediciones de resistividad se hacen con un espaciado entre electrodos previamente establecido.

Los detalles de la operación varían de acuerdo con el instrumento empleado, pero el principio es común a todos. Se entierran cuatro varillas de cobre separadas por la misma distancia, y se conectan las dos externas (C_1 y C_2 en la figura 46) a las terminales de la fuente de corriente, y las dos internas (P_1 y P_2) a un medidor de potencial o voltímetro. Nótese que se mide la resistencia entre las dos varillas internas o electrodos de potencial; las dos varillas externas sirven para introducir corriente en el suelo. El valor obtenido corresponde a la resistividad promedio a una profundidad aproximadamente igual al espaciado entre los electrodos. La presencia de estructuras metálicas enterradas puede alterar los resultados de la medición.

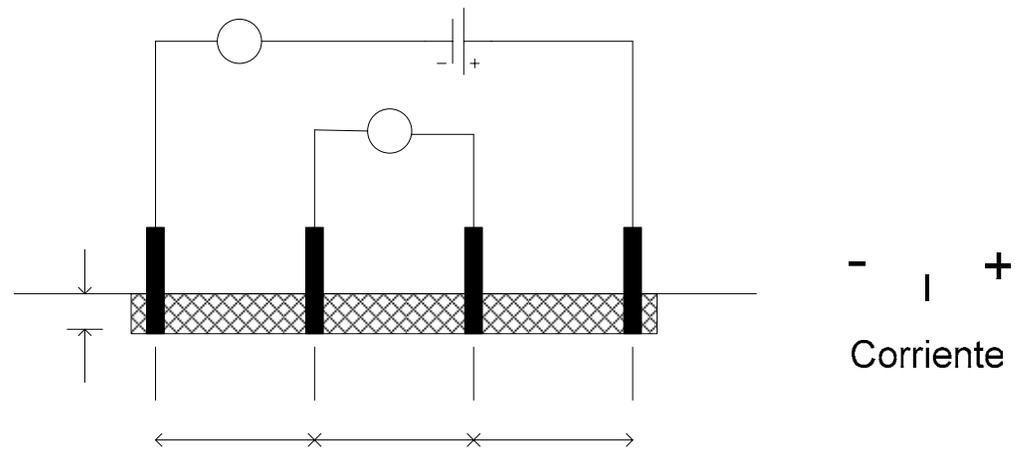


Figura 46. Medición de la resistividad del suelo por el método de Wenner o de los cuatro electrodos.
(Tomada de ÁVILA, Javier. GENESCA Juan "Mas Allá de la Herrumbre 3, corrosión y medio ambiente")

La investigación de la resistividad de un suelo consiste, por lo general, en una serie de medidas tomadas a lo largo de una línea. Las lecturas deben tomarse de acuerdo con un procedimiento sistemático. Un método recomendable incluiría los siguientes pasos:

- Deben efectuarse lecturas al menos cada 400 pies (1 pie = 30.48 cm.).
- Deben realizarse medidas donde exista un cambio visible en las características del suelo.
- Dos lecturas sucesivas no deben diferir por más de una relación de 2:1. Cuando una lectura difiere de la precedente por mayor cantidad que la relación anterior, es necesario volver atrás y rehacer la lectura; esto debe repetirse hasta que se cumpla con la condición.
- Como una excepción a la regla anterior, no será necesario tomar 2 lecturas a distancias menores de 25 pies.
- Como otra excepción a la regla, ésta no debe aplicarse cuando el valor más bajo de las dos lecturas es mayor que 20 000 Ω -cm.

Los resultados obtenidos por este procedimiento se grafican en un diagrama que represente la longitud de la línea. La escala de resistividad es logarítmica, ya que es más importante la relación de resistividades que sus diferencias. A partir de estos diagramas se pueden localizar fácilmente las áreas de mayor corrosividad del suelo.

10.3.4 Protección catódica de tuberías enterradas con ánodos de sacrificio

Aquí se une eléctricamente la tubería de hierro al ánodo galvánico. La distancia mínima entre el ánodo y la tubería debe ser de 3 metros y deben utilizarse cables de conexión de bastante grosor para evitar las caídas de tensión. Hay que cuidar también muy particularmente la unión del cable con el alma de acero del ánodo. Este cable debe de estar siempre bien aislado evitando un consumo innecesario de corriente para lograr su protección.

Cuando los ánodos están en contacto directo con el suelo, se recubren con frecuencia de una capa muy resistente.

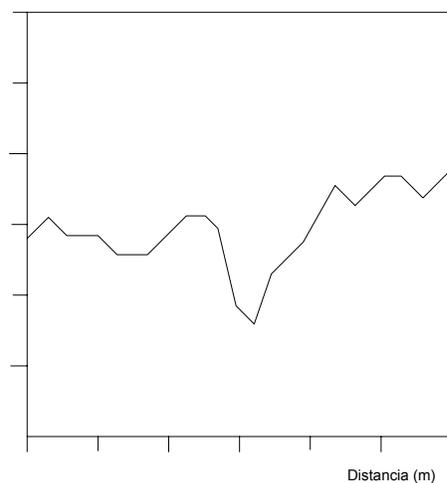


Figura 47. Perfil de resistividad de un suelo. Resistividad (escala logarítmica) vs Distancia (escala métrica).
(Tomada de ÁVILA, Javier. GENESCA Juan "Mas Allá de la Herrumbre 3, corrosión y medio ambiente")

Esta capa ocasiona un aumento sensible de la resistencia de los ánodos con tendencia a pasivarlos, hasta el punto de hacerlos inoperantes. Para remediar la influencia desfavorable de estos factores sobre el proceso de disolución de los ánodos de sacrificio, se coloca a su alrededor un medio químico artificial. Este medio químico, que podemos llamar "activador", es más conocido en la terminología de la ingeniería de la corrosión por la palabra inglesa "backfill", y debe ejercer tres funciones principales:

- Reducir la resistencia de contacto ánodo-suelo.
- Estabilizar el potencial del ánodo, evitar la polarización y asegurar una fuente segura de corriente.
- Mejorar el rendimiento, disminuyendo la corrosión espontánea y consiguiendo un ataque del ánodo uniforme.

Numerosos productos químicos han sido utilizados en la composición del "activador o backfill", como por ejemplo la arcilla ordinaria, la bentonita, el sulfato de calcio, la cal, el hidróxido de sodio, el dicromato de sodio, el cloruro de sodio, el sulfato de sodio, el de magnesio, etc. Los activadores a veces están constituidos por un solo compuesto, pero lo más frecuente es que sean mezclas binarias o ternarias. Entre los productos citados, el yeso y la bentonita son los de uso más corriente, ya que permiten preparar activadores muy eficaces, posiblemente en virtud de su propiedad de retener el agua.

El empleo de la mezcla formada por arcilla y yeso para los ánodos de Zn permite obtener un rendimiento elevado. En la práctica se realizan en proporciones de arcilla 50 %- yeso 50 %, o arcilla 25%- yeso 75 %

10.3.5 Protección catódica de tuberías enterradas con corriente impresa

En este caso, se obtiene la protección de la tubería conectándola al polo negativo de una fuente de alimentación de corriente continua. El polo positivo (ánodo) está constituido generalmente por grafito, aleaciones de plomo o aleación de hierro y silicio. La corriente que sale del ánodo llega a la tubería que se trata de proteger.

Normalmente las tuberías, además de la protección catódica, llevan un sistema de protección a base de sustancias bituminosas de 3 a 6 mm. de espesor, lo que les proporciona un buen aislamiento. También se utilizan mucho para este fin las bandas adhesivas de cloruro de polivinilo (PVC). En el cuadro 26 se dan

algunos valores para la protección de una tubería en función de la resistencia del revestimiento y del diámetro del conducto.

Tabla 24. Densidad de corriente necesaria (en mA/km), para la protección de una tubería enterrada en función de la resistencia del revestimiento y del diámetro del conducto.

Diámetro de la tubería (mm.)	mA/km		
	1 000 Ω/m^2	10 000 Ω/m^2	100 000 Ω/m^2
150	150	15	1.5
300	300	30	3.0
400	400	40	4.0
600	600	60	6.0

Para que el reparto de corriente sea bueno los ánodos deben estar lo más lejos posible del conducto; se recomienda una distancia mínima de 50 metros.

En determinados casos o cuando se crea oportuno, los ánodos pueden ir en un lecho de bentonita o polvo de coque; esto crea un medio homogéneo, húmedo y de baja resistividad alrededor del ánodo, con lo que aumenta su diámetro aparente.

El potencial al que hay que llevar la tubería es de -0.85 V con respecto al electrodo de referencia de Cu/CuSO₄ saturado.

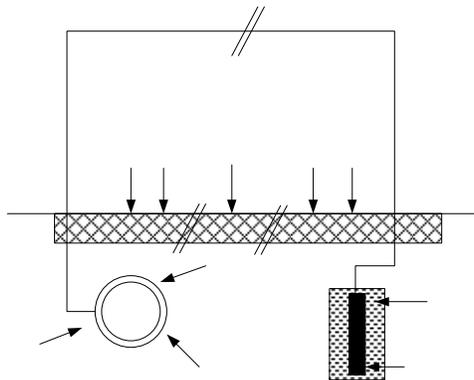


Figura 48. Posiciones del electrodo de referencia en la medida de potencial de una estructura enterrada (potencial tubería-suelo).

(Tomada de ÁVILA, Javier. GENESCÁ Juan "Mas Allá de la Herrumbre 3, corrosión y medio ambiente")

10.3.6 Medición del potencial de una estructura enterrada

La medición se realiza con ayuda de un electrodo de referencia de Cu/CuSO₄ saturado y un voltímetro de alta impedancia de entrada.

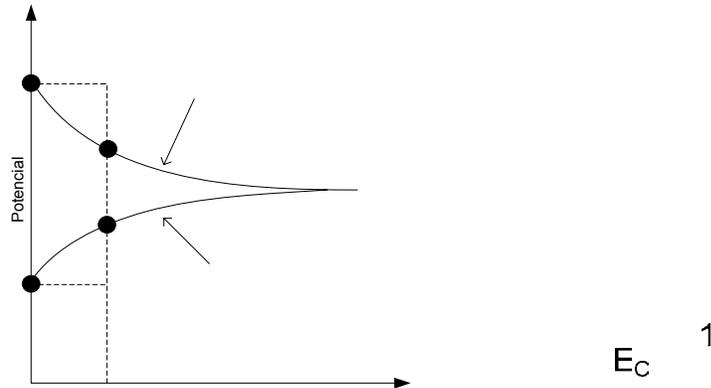


Figura 49. Variación del potencial de la tubería y del ánodo con la situación del electrodo de referencia.
(Tomada de ÁVILA, Javier. GENESCA Juan "Mas Allá de la Herrumbre 3, corrosión y medio ambiente")

3

El valor del potencial medido depende de la posición en que se sitúa el electrodo de referencia con respecto a la estructura. Por ejemplo, en la figura 48 se presenta el caso de una tubería protegida catódicamente, en la cual el electrodo de referencia se coloca en las siguientes posiciones:

1. En un punto del terreno sobre la vertical de la tubería (E_c).
2. En un punto del terreno suficientemente alejado de la tubería y del ánodo, de modo que el valor medido sea constante (E_{remoto}).
3. En un punto del terreno intermedio entre los puntos 1 y 2.
4. En un punto del terreno sobre la vertical del ánodo (E_a).
5. En un punto del terreno intermedio entre los puntos 2 y 4.

5

Cuando el electrodo se sitúa en las posiciones 1 y 4, los potenciales respectivos de la tubería y del ánodo corresponden a E_c y E_a , en la figura 49. Cuando el electrodo de referencia se sitúa en el punto 3, el potencial de la tubería (E_c) es siempre más negativo que E_c , tanto más cuanto mayor es la distancia del punto 3 a la tubería (Figura 48). La diferencia (E_c , del punto 3 - E_c) corresponde a la caída óhmica entre los puntos 3 y 1.

x

El potencial del ánodo con el electrodo de referencia en el punto 5 es siempre más positivo que E_a , y se vuelve más positivo al aumentar la distancia ánodo-electrodo de referencia.

El potencial de la tubería (y el del ánodo) con el electrodo de referencia situado en el punto 2 estará siempre comprendido entre E_c y E_a , sin variar al trasladar el de referencia.

Por tanto, con la medida del potencial efectuada colocando el electrodo de referencia sobre la tubería (punto 1), sobre el ánodo (punto 4) o en posición remota (punto 2), es posible conocer si el área de la tubería que está debajo del electrodo de referencia funciona catódica u anódicamente. Hay que señalar que si con el electrodo de referencia colocado en el punto 2 se mide un potencial más negativo que el determinado sobre la vertical de la tubería, la zona enterrada es catódica; si se mide un potencial más positivo la zona será anódica.

En la práctica, este tipo de determinaciones sólo es posible en estructuras no revestidas, en cuanto que la corriente en éstas es lo suficientemente elevada como para dar lugar a caídas óhmicas importantes en el terreno y debido a esto, medir diferencias de potencial apreciables cuando se traslada el electrodo de referencia de un punto a otro.

10.3.7 Selección del tipo de protección

La selección del tipo de protección catódica más conveniente para una determinada estructura depende esencialmente de consideraciones técnicas y económicas. Deben analizarse las ventajas y desventajas de cada sistema, su costo, su viabilidad técnica, la vida útil que se desea, entre otros aspectos. A modo de ilustración se presentan ahora algunos criterios para los dos tipos de sistemas de protección catódica.

Ánodos galvánicos

- a) Este sistema de ánodos galvánicos es el indicado para electrolitos de baja resistividad, en general del orden de 1 500 W-cm. para ánodos de Zn y 6 000 W-cm. para ánodos de Mg. En medios de resistividad más alta, su empleo debe estar precedido de un minucioso estudio de todos los parámetros involucrados.
- b) Los ánodos galvánicos se recomiendan generalmente para estructuras pequeñas. Para grandes instalaciones debe hacerse una cuidadosa evaluación técnica y económica que tenga en cuenta que el costo inicial será muy alto, particularmente si el diseño se efectúa para una vida útil larga, como en el caso de las plataformas marinas de producción de petróleo en mares profundos.
- c) Cuando el diseño se realiza para una vida útil corta, hay que tener en cuenta la reposición periódica de los ánodos.
- d) No es recomendable este sistema para proteger estructuras que puedan estar sujetas a corrientes de interferencia, a no ser que estas corrientes tengan intensidades muy bajas.
- e) Los sistemas galvánicos con ánodos de cinc y de aluminio son normalmente autorregulables. Cuando se utilizan ánodos de Mg, el sistema acepta una pequeña regulación.
- f) El sistema presenta un índice elevado de continuidad operacional.
- g) Con un Sistema de ánodos galvánicos no hay posibilidad de una inversión de la polaridad.

Corriente impresa

- a) La resistividad del medio o electrolito no constituye una limitación seria para el sistema de corriente impresa, una vez ajustada la diferencia de potencial necesaria para proporcionar dicha corriente.
- b) Este sistema es el indicado para estructuras medias y grandes.
- c) El sistema necesita de un seguimiento operacional, especialmente de una inspección periódica del equipo de impresión de corriente. La inspección de los ánodos puede ser menos frecuente ya que están proyectados para una vida útil de 20 años o más.
- d) Es recomendable para estructuras que puedan presentar problemas de corrientes parásitas o vagabundas, ya que permite su control.
- e) El sistema de corriente impresa permite un amplio intervalo de regulación mediante la variación del voltaje de salida de los equipos para la impresión de la corriente, siempre y cuando se proyecte en forma adecuada.
- f) En general, el costo inicial es mayor que el de un sistema de ánodos galvánicos, a menos que se trate de una estructura muy grande y diseñada para una vida útil larga.
- g) Este sistema está sujeto a interrupciones en su funcionamiento como consecuencia de fallos en el suministro de energía eléctrica y defectos en el propio equipo para la impresión de la corriente.
- h) Tiene la posibilidad de inversiones de polaridad.

10.3.8 Protección de estructuras enterradas

Para calcular la protección catódica de una estructura de acero que está rodeada de un electrolito cualquiera, se han de tener en cuenta varios factores:

Resistencia total del circuito, compuesta por la resistencia a tierra de la estructura y de los ánodos, y por la resistencia de los conductores.

La densidad de corriente que es necesario aplicar a la estructura para que todos y cada uno de los puntos alcancen el potencial de protección. Dicha densidad de corriente, multiplicada por la superficie de la estructura, dará la intensidad de corriente total que se deberá proporcionar a la estructura.

Con estos dos datos se puede calcular la diferencia de potencial necesaria entre el lecho de ánodos y la estructura, a través del electrolito.

Este proceso es el normal de cálculo para un sistema de corriente impresa, pero en el caso de ánodos de sacrificio se ha de proceder al revés, ya que la diferencia de potencial entre el ánodo y el cátodo (la estructura) es fija y depende del material de los ánodos. Entonces, lo que se tendrá que calcular y ajustar es la resistencia del lecho anódico, conociendo la intensidad total de corriente y el potencial de los ánodos en cuestión. Esta resistencia debe variarse de acuerdo con el número de ánodos y sus dimensiones geométricas.

La resistencia total del circuito depende de la resistividad del electrolito y cuando éste es un terreno, esta resistividad puede ser muy elevada y además varía de un lugar a otro. En esencia, la teoría de protección es igual para todo tipo de estructuras enterradas, pero la manera de orientar el cálculo será diferente para cada tipo de estructura.

Se pueden hacer dos distinciones principales:

- a. Estructuras enterradas en una zona limitada de terreno, y
- b. Tuberías de gran longitud.

Entre las primeras puede haber grandes longitudes de tubería, pero no dispuestas longitudinalmente, sino formando una red de distribución dentro de una factoría, fondos de tanques de almacenamiento, depósitos enterrados, etcétera.

En el primer caso, la dificultad de cálculo más importante consiste en estimar la densidad de corriente necesaria para alcanzar los niveles de protección y la distribución geométrica de los ánodos.

Una fuente de corriente continua cuyo polo negativo está conectado a una tubería revestida de gran longitud y cuyo polo positivo está unido a una toma de tierra (lecho anódico), situada a distancia de la tubería, dará como resultado una disminución del potencial de la superficie de la tubería respecto del terreno que la rodea, potencial que irá aumentando según las medidas se vayan alejando del punto de conexión a la fuente de corriente.

Para una tubería de diámetro y espesor uniformes revestida uniformemente, este aumento de potencial sigue una ley exponencial, según la fórmula:

$$E_x = E_A(e^{-\alpha x}) \quad (120)$$

en donde:

E_x = potencial tubería/suelo en un punto separado a x Km. del punto de inyección de la corriente
 E_A : potencial en el punto de inyección
 α : factor de atenuación del potencial
 x : distancia en km.

El factor de atenuación (α) es función particular de la tubería considerada y viene dado por:

$$\alpha = \sqrt{(R_s)(g)} \quad (121)$$

en donde:

R_s = resistencia óhmica longitudinal de la tubería, en Ω /por unidad de longitud,
 g = conductancia del revestimiento, en mhos ($\text{mho} = \Omega^{-1}$) / unidad de longitud,

La figura 50 representa la forma de la curva teórica de atenuación de potencial en una tubería de longitud infinita con un solo punto de inyección de corriente.

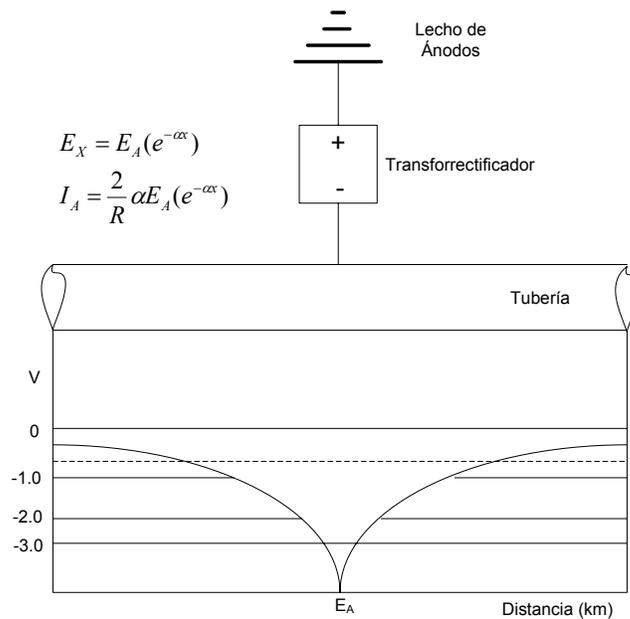


Figura 50. Curva teórica de atenuación del potencial en una tubería de longitud infinita con un solo punto de inyección de corriente.

(Tomada de ÁVILA, Javier. GENESCÁ Juan "Mas Allá de la Herrumbre 3, corrosión y medio ambiente")

Si en lugar de un punto de inyección de corriente se emplean dos o más, convenientemente espaciados, se puede lograr que en el punto medio de los puntos de inyección, el potencial tubería/suelo sea el necesario para que esté protegida catódicamente.

Debe saberse si el recubrimiento es poco o muy absorbente de la humedad; si es susceptible de fenómenos de electroósmosis, etc. Un recubrimiento asfáltico a potenciales más negativos que -1 V puede desprenderse, mientras la breca de hulla, resinas epoxicas y determinadas bandas plásticas pueden soportar potenciales inferiores a -3 V sin sufrir deterioros.

α es el dato más importante, a partir del cual se conoce la resistencia óhmica del metal de la tubería por unidad de longitud, ya que se conocen sus dimensiones, pero no la resistencia del revestimiento asociada al electrolito que lo rodea. Este dato se puede suponer por experiencia, a partir de los datos: tipo de recubrimiento, espesor, forma de aplicación, etc. De lo contrario hay que medirlo mediante ensayos de campo, una vez enterrada la tubería.

Con todos estos datos se podrá ajustar la distancia entre puntos en los que se dispone de suministro eléctrico y el potencial admisible en los puntos de inyección. Si los puntos de suministro de la corriente eléctrica estuvieran muy alejados y se tuvieran que disminuir mucho los potenciales de los puntos de inyección (hacerlos muy negativos) puede pensarse en suplementar el punto central con ánodos de sacrificio o con una fuente autónoma de corriente eléctrica.

Se ha podido calcular asimismo la intensidad de corriente, (I_A), necesaria para alcanzar la protección en todos los puntos intermedios entre los rectificadores. Luego, para calcular éstos, falta sólo conocer el voltaje de salida de los mismos. Este voltaje deberá ser igual a la suma de caídas de tensión a través del circuito, es decir, a través de la tubería, cables y de la puesta a tierra. Por regla general, las dos primeras caídas de tensión no son significativas respecto de la de los ánodos a tierra, por lo tanto, habrá que calcular la resistencia a tierra del lecho de ánodos, o mejor dicho, hacer un tanteo del número de ánodos necesarios para que en un terreno de una determinada resistividad, se obtenga la resistencia deseada.

La resistencia de un lecho de ánodos depende de la resistividad del terreno, de las dimensiones y forma de los ánodos y del lecho.

Un ánodo enterrado verticalmente en un terreno de resistividad p (ohm-cm.), rodeado de una columna de relleno (backfill) de L (cm. de longitud) y a (cm. de radio), tiene una resistencia en ohms que viene dada por la fórmula:

$$R = \frac{\rho}{2\pi L} \ln\left(\frac{4L}{ae}\right) \quad (122)$$

en donde $e = 2.718$ (base de los logaritmos naturales). Si se dispone de varios ánodos enterrados verticalmente y paralelos entre sí a una distancia s , la resistencia del lecho viene dada por la fórmula:

$$R = \frac{\rho}{\pi m} \left[\frac{1}{2L} \ln\left(\frac{4L}{ae}\right) + \frac{1}{s} \left(\frac{1}{2} + \frac{1}{3} + \dots + \frac{1}{n} \right) \right] \quad (123)$$

Los resultados de estas fórmulas pueden encontrarse en tablas reportadas en literatura especializada del tema. Si se trata de un lecho horizontal de ánodos con relleno continuo (backfill de polvo de grafito o de coque) la resistencia total del lecho viene dada por la fórmula:

$$R = \frac{\rho}{2\pi L} \left[\ln\left(\frac{4L}{D}\right) + \ln\left(\frac{L}{s} - 2\right) + \frac{2s}{L} \right] \quad (124)$$

En la que L es la longitud total del ánodo (en cm.), D es el diámetro (en cm.), s es la profundidad al centro del lecho (en cm.), R vendrá expresado en ohms cuando la resistividad p esté en Ω -cm.

Una vez conocida la resistencia a tierra del lecho anódico y multiplicándola por la intensidad que se necesita transportar desde los ánodos a la tubería, se obtiene el voltaje de salida del transformador, y se suma a este valor la caída de tensión de los cables.

10.3.9 Protección catódica de estructuras sumergidas

La protección catódica del acero en estas condiciones es bastante más sencilla que en el caso de estructuras enterradas, ya que por regla general, el electrolito tiene una resistividad uniforme y, además, si se trata de agua de mar, dicha resistividad es muy baja, entre 20 y 40 Ω -cm. según los mares y, por lo tanto la difusión de la corriente de protección se puede lograr con gran facilidad.

Hay que tener en cuenta que mientras que la protección catódica de una estructura de acero enterrada y desnuda es antieconómica, si dicha estructura estuviera sumergida en agua podría confiarse su protección anticorrosiva a un sistema de protección catódica solamente, ya que si se le comunica la densidad de corriente adecuada, la superficie metálica podrá quedar recubierta por una capa calcárea causada por la precipitación de algunas sales presentes en el agua, principalmente de hidróxido de magnesio y carbonato cálcico. Esta capa calcárea hará disminuir bastante la corriente de protección. De hecho, así sucede en los tanques petroleros, los cuales van, por regla general, sin pintar y protegidos por ánodos de sacrificio. Igualmente, muchas plataformas de sondeo y explotación de yacimientos petrolíferos submarinos llevan, a excepción de la zona de salpicadura, la superficie desnuda y protegida catódicamente.

En cualquier caso y cualquier tipo de agua, la teoría de aplicación de la protección catódica siempre será la misma. Habrá que hacer circular una corriente determinada de I amperes por un circuito de resistencia total R (Ω), para lo cual se necesitará de una diferencia de potencial o tensión de V voltios.

La corriente en amperios será calculada fácilmente si se conoce la densidad de corriente necesaria para que la estructura metálica en contacto con el agua alcance el potencial de protección en toda su superficie. Estos valores de densidad de corriente por lo regular son del orden de mili amperes por metro cuadrado (mA/m^2) y, por lo tanto, al conocer la superficie de acero en contacto con el agua, se puede calcular la corriente total necesaria. Por otra parte, este dato se podrá obtener también experimentalmente en cada caso, haciendo una inyección de corriente eventual y midiendo la intensidad.

La resistencia total del circuito de protección es perfectamente calculable ya que es la suma de la resistencia de la estructura frente al agua que la rodea (resistencia catódica), la de los ánodos (resistencia anódica) y la de los conductores eléctricos.

La resistencia de la estructura frente al electrolito resulta despreciable, ya que estas estructuras suelen tener una gran superficie en contacto con el agua. La resistencia de los cables es conocida, dependiendo de su grosor y longitud. La resistencia anódica se calcula dependiendo de las dimensiones geométricas de los ánodos utilizados y de la resistividad del agua. Esta resistencia, en el caso de ánodos de sacrificio o galvánicos, es la única que se tiene en cuenta.

Conociendo la intensidad total que va a consumir la estructura y la resistencia del circuito, se puede determinar de inmediato el voltaje de salida que deberá tener la fuente de alimentación de la corriente ($V = I.R$).

Lo dicho hasta ahora se refiere al cálculo de una instalación de corriente impresa. Ahora bien, si tenemos que hacer la instalación de protección con ánodos de sacrificio, habrá que tener en cuenta que cada material anódico (Zn, Al, Mg) dispone de un potencial de circulación fijo. Este potencial, como ya se ha expuesto, es la diferencia entre el potencial electroquímico de corrosión del metal anódico y el potencial del acero

protegido, ambos medidos con respecto al mismo electrodo de referencia. Por lo tanto, sólo se dispone de 0.25 V si se utiliza el Zn, de 0.3 V si se emplea el Al y de 0.7 V si se usa Mg.

Conocidas las dimensiones que la estructura tiene sumergida, conoceremos su superficie. A esta superficie se le aplicará la densidad de corriente adecuada.

Una superficie de acero sumergida en agua puede ser protegida catódicamente aplicando cantidades comprendidas entre 60 mA/m² y 2 mA/m². Con altas densidades de corriente, la formación de incrustaciones, constituida principalmente por hidróxido de magnesio, es instantánea, voluminosa, muy porosa y se desprende fácilmente incluso con los movimientos del agua de poca velocidad. Con densidades de corriente bajas, la formación de incrustaciones, constituida principalmente por carbonato cálcico (CaCO₃), es muy lenta; se forma una película delgada, dura y compacta, fuertemente adherida a la superficie metálica y que, por tanto, la protege mucho.

La instalación de protección catódica será tanto más económica cuanto los elementos constituyentes sean más pequeños y entren en menor número; las densidades de corriente óptimas están comprendidas entre los 200 y los 60 mA/m². Con 100 mA/m² inicialmente, la capa incrustante tardaría entre 45 y 60 días en formarse definitivamente; estará constituida principalmente por carbonato cálcico y así la instalación quedaría protegida, una vez formada dicha capa, con una densidad de corriente de 40 mA/m², es decir, la corriente de mantenimiento equivaldría a un 40% de la inicial.

Los casos y cifras anteriores se refieren a superficies de acero desnudas. Pero si la estructura a proteger está pintada, deberá aplicarse un factor de eficiencia de la pintura en función de los deterioros que haya sufrido durante el montaje. Para obras portuarias como pantalanes de pilotes o tablestacados, los factores de eficiencia de las pinturas oscilan entre el 80 y el 90%. Por lo tanto, si tenemos una estructura de 10 000 m² de superficie sumergida, pintada con una buena pintura submarina, y que los deterioros sufridos en el montaje han sido del 10% (eficiencia del recubrimiento 90%) y aplicáramos una densidad de corriente de 100 mA/m², la cantidad de corriente que se deberá suministrar para protegerla catódicamente será igual a:

$$10\,000\text{ m}^2 \times 100\text{ mA/m}^2 \times 0.1 = 100\,000\text{ mA}, \text{ o sea, } 100\text{ amperes.}$$

La cantidad de corriente que es capaz de suministrar un ánodo de unas determinadas dimensiones, o bien está dada en las tablas del fabricante o bien se puede conocer calculando su resistencia en un medio de resistividad conocida y sabiendo la diferencia entre el potencial de disolución del material anódico y el potencial de protección de la estructura de acero. Supóngase que se dispone de ánodos de Zn, con salidas de corriente de 2.5, 2, 1.4 y 1.2 A y que son necesarios 300 A para la protección de la estructura, corresponden a 160 pilotes de 1.9 A cada pilote. En este caso, se instalaría como mínimo un ánodo de 2 A de salida en cada pilote. La vida de esta instalación se calcularía en función del peso de aleación, de acuerdo con la fórmula:

$$Vida = \frac{(Q)(P)(\theta)(\beta)}{I} \quad (125)$$

en donde:

- Q es la capacidad de corriente de la aleación en A-año/kg,
- P es el peso del ánodo,
- θ el rendimiento,

β el factor de utilización
I la intensidad.

Protección catódica con corriente impresa. Para proteger catódicamente una estructura por corriente impresa, la corriente continua o directa se generará mediante un transforectificador a cuyo polo negativo se conecta la estructura y al polo positivo un conjunto de ánodos permanentes, conectados en paralelo.

Para conectar la estructura al polo negativo del generador de corriente continua, ésta debe de tener continuidad eléctrica entre todos los elementos metálicos que se quieren proteger. En el caso de que todas las partes metálicas sumergidas estén soldadas entre sí, la conexión se podrá hacer en cualquier punto de la estructura metálica. La cantidad de corriente necesaria para la protección puede suministrarse desde uno o varios transforectificadores instalados en el centro de carga, y el número de estos depende única y exclusivamente de consideraciones económicas, en la que se consideran, con mayor peso, las longitudes y secciones de cables.

Para introducir esta corriente en el electrolito se emplea una serie de ánodos conectados en paralelo al polo positivo del transforectificador. Estos ánodos podrían ser los mismos que se emplean en la protección de estructuras enterradas, pero las condiciones mecánicas a que van a estar sometidos desaconsejan a algunos de ellos.

La chatarra de hierro es una mala técnica, porque se consume rápidamente y sólo se aconseja para instalaciones ocasionales y en industrias en las que dicha chatarra sobra y es fácilmente reemplazable. Los ánodos de grafito no funcionan demasiado bien en agua pues se acelera su consumo por deterioros mecánicos. La permanencia prolongada en el agua los esponja y pulveriza. El ferrosilicio es comúnmente empleado cuando entra el cromo en proporciones de 4.5 a 6.5% en su composición.

El ánodo idóneo es el de titanio platinado. Las barras de titanio platinadas con cinco micras de espesor de platino soportan densidades de corriente hasta de 1000 A/m² de superficie activa. Esto hace que cada metro de barra de 12mm de diámetro pueda suministrar 38 A con un peso bajísimo, propio del ánodo. Estos ánodos se colocan anclados a la misma estructura, ensamblados en armazones adecuados, circunstancia que evita la rotura de los cables anódicos ya que todo el tendido de cables se puede hacer en la superficie a excepción de los que bajan a los ánodos, los cuales irán dentro de un tubo de acero.

Los ánodos de titanio platinado, si bien soportan una densidad de corriente muy elevada, en presencia de cloruros deberán de trabajar a bajo voltaje (entre 8 y 10 V como máximo). Así mismo, la corriente drenada por ellos ha de tener el menor componente de corriente alterna posible, es decir, la corriente rectificadora deberá de filtrarse, o bien proceder de un transforrectificador trifásico para que su frecuencia sea superior a 100 Hz como mínimo, de lo contrario la capa de platino se deteriora.

10.4 Protección anódica^{[33] [34]}

El aluminio es uno de los metales más importantes de los metales no ferrosos, sus principales propiedades son su peso liviano (baja densidad) y resistencia natural a la corrosión. Posee poca resistencia mecánica, por lo cual se usa con otros elementos formando aleaciones, mejorando así sus propiedades mecánicas, y de este modo, ofreciendo a la industria una variedad amplia de combinaciones de resistencia mecánica, ductilidad, maleabilidad, conductividad eléctrica y resistencia a la corrosión.

El aluminio tiene un potencial normal igual a 1.66 volts, por lo cual en contacto con el aire, la superficie del aluminio y sus aleaciones, se recubren espontáneamente de una fina capa de óxido de aluminio, de espesores de 30-100 Å, que le confiere cierto grado de protección. Esta protección se debe a que el óxido formado sobre el aluminio es adherente y compacto, actuando como barrera que impide que iones agresivos del ambiente interactúen con el metal base y provoquen corrosión. Sin embargo, la estabilidad de esta capa en ambientes corrosivos se ve afectada tanto por sus propiedades químicas, como por la morfología del metal base y su delgado espesor.

La mejor forma de proteger al aluminio y sus aleaciones de tales ambientes corrosivos, se consigue recubriendo su superficie con gruesas capas de óxido de hasta 0,2 mm. El proceso industrialmente, utilizado para lograr esta protección se conoce como anodizado, y consiste en hacer crecer en forma controlada a corriente o potencial constante una película anódica de Al_2O_3 , sobre el aluminio o sus aleaciones, que actúan como ánodos en una celda electroquímica. La morfología de las películas anódicas de Al_2O_3 , depende principalmente del electrolito en que fueron formadas durante la anodización, y se clasifican en dos tipos:

10.4.1 Película tipo barrera

Las películas tipo barrera se desarrollan durante el anodizado de aluminio en electrolitos en los cuales la película de óxido es prácticamente insoluble; se caracterizan por ser finas, compactas y con propiedades dieléctricas, por lo cual tienen aplicación en la industria electrónica. Algunos de los electrolitos usados son soluciones acuosas de boratos, tartratos, citratos y fosfatos (pH 6-7).

El crecimiento de este tipo de películas se caracteriza por un aumento del voltaje, aproximadamente lineal con el tiempo, desde el inicio del anodizado hasta llegar a un voltaje de ruptura del óxido. Durante la región lineal, el espesor del óxido es proporcional al voltaje de formación y existe un campo eléctrico de 106 – 107 V/cm. a través del óxido.

Las películas de alúmina anódica tienen una baja conductividad electrónica, pero una alta conductividad iónica; por lo tanto bajo la influencia de una fuerza de campo eléctrico alta, la conducción iónica es el modo predominante de transporte de carga.

En el denominado voltaje de ruptura del óxido, el óxido ha alcanzado cierto espesor y ocurren fenómenos de recalentamientos locales que provocan el rompimiento del óxido, apreciándose fenómenos de luminiscencia durante el anodizado. Al producirse ruptura en la capa de óxido, se genera oxidación del agua en los centros de conducción electrónica, que corresponden a agregados metálicos de algunas impurezas o aleantes.

La morfología y estructura de la película resultante, están relacionadas con el pre-tratamiento dado al aluminio puro antes del anodizado y de las condiciones del anodizado.

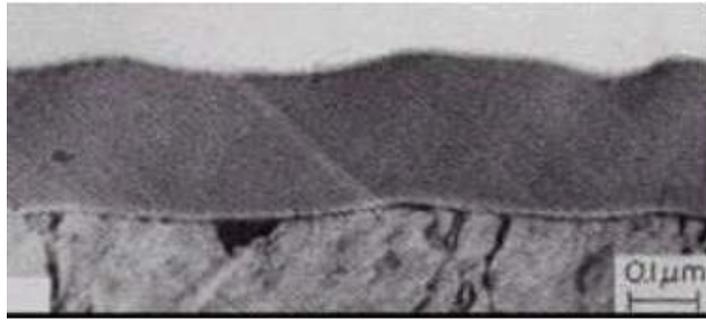


Figura 51. Micrografía de Transmisión Electrónica de una sección transversal de una película de óxido tipo barrera de 200 nm de espesor, obtenida en anodizado en una solución de tartrato de amonio 0,16 M, a $i = 10$ mA/cm²

(Tomada de Y. Xu, G. E. Thompson, G. C. Wood and B. Bethune, *Corrosion Science* 27 (1987) 83.)

El crecimiento de la película ocurre por ingreso de iones O^{2-}/OH^- y egreso de iones Al^{3+} , a través de la película de óxido preexistente, para desarrollar una película sólida en la interfase metal-óxido.

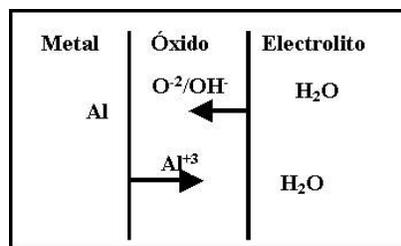


Figura 52. Esquema que representa el transporte iónico a través de la capa de óxido de aluminio.
(Tomada de Y. Xu, G. E. Thompson, G. C. Wood and B. Bethune, *Corrosion Science* 27 (1987) 83.)

10.4.2 Películas porosas

Son formadas en un electrolito que tiene una acción apreciable sobre la película de óxido, provocando cierto grado de solubilización y por lo tanto porosidad en la interfase óxido-electrolito; algunos de los electrolitos utilizados en la formación de estas películas son soluciones acuosas de ácido sulfúrico, crómico o bórico. Estas películas se caracterizan por poseer espesores de varios micrones y propiedades de resistencia a la abrasión y corrosión, lo que permite la aplicación en exteriores.

La capa anódica porosa, posee una morfología tal que permite una excelente protección a la corrosión, ya que posee en la interfase metal/óxido una capa de óxido compacta sobre la cual se encuentran poros de unos pocos ángstrom de diámetro y perpendiculares al metal base. Estos poros pueden ser sellados en un proceso posterior, en el cual, las piezas ánodizadas se sumergen en agua destilada a 98-100 °C, hasta que el óxido en el interior de los poros se transforme en óxido hidratado, que al tener mayor volumen que el óxido no hidratado, rellenan completamente el poro. En esta etapa, también es posible incorporar en el agua del sellado, agentes inhibidores de la corrosión, para aumentar el grado de protección

El registro del comportamiento voltaje-tiempo durante el anodizado a corriente constante, que lleva al desarrollo de películas porosas, se caracteriza por poseer tres zonas particulares. En la primera zona, que corresponde al comienzo del anodizado, el voltaje aumenta en forma aproximadamente lineal con el tiempo, hasta llegar a un máximo; correspondiente a la formación de la capa barrera. En la segunda zona, hay una reducción del voltaje, que se asocia a una baja en la resistencia iónica del óxido debido a la formación de los poros. En la tercera zona, que corresponde al estado estacionario, existe un equilibrio dinámico entre el crecimiento de la película y la disolución asistida por el campo eléctrico en la base del poro, manteniéndose el equilibrio de tal manera que sólo los poros mayores continúen propagándose durante el crecimiento de la película anódica porosa y que la capa barrera se mantenga en un espesor constante.

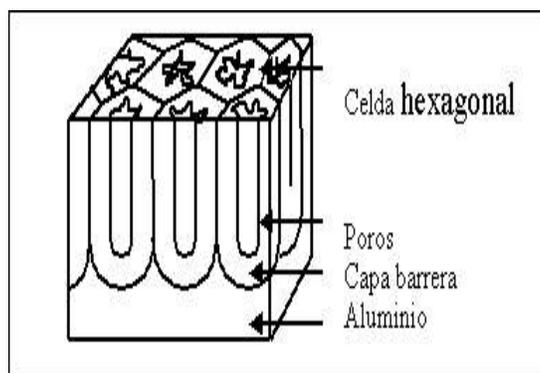


Figura 53. Esquema de la estructura de la capa porosa
(Tomada de Y. Xu, G. E. Thompson, G. C. Wood and B. Bethune, *Corrosion Science* 27 (1987) 83.)

El crecimiento de la película anódica porosa sobre aluminio, involucra la transformación de la delgada película de óxido natural que se produce espontáneamente sobre el aluminio al exponerlo al aire, en una nueva película de mayor grosor y compuesta por una capa barrera en la interfase metal-óxido y una capa porosa, desarrollada sobre la capa barrera, y que da a la superficie exterior.

El anodizado, como proceso decorativo tiene gran aplicación en fachadas y marcos de ventanas de aleaciones de aluminio, así como, en innumerables artículos fabricados en base a aluminio que pueden colorearse. El tipo de anodizado decorativo que se realice, depende del uso o aplicación posterior de las piezas de aluminio. En estructuras para fachadas y las utilizadas en marcos de ventanas, se aplica por lo general un “Electrocoloreado”. En estructuras de menor tamaño y decorativas, se utiliza el “Coloreado por tintes orgánicos”, en donde se obtiene gran variedad en la gama de colores, pero de poca duración en el color.

10.5 Recubrimientos metálicos ^{[2] [9] [12]}

La mayor parte de los recubrimientos metálicos se aplican por inmersión en un baño del metal fundido, llamado inmersión en caliente o por galvanostegia en un electrolito acuoso; aunque también se utiliza la metalización por rociado con aire, donde al mismo tiempo se funde y proyectan partículas del metal sobre la superficie a recubrir. Los recubrimientos obtenidos son porosos, pero son muy adherentes y pueden ser de cualquier espesor deseado; con objeto de aumentar la protección contra la corrosión los poros se rellenan con resina de algún material termoplástico.

También se producen recubrimientos por reacción en fase gaseosa, esto se logra volatilizando, por ejemplo CrCl_2 , que se hace pasar por acero a una temperatura próxima a los 1000°C , con esto se forma una aleación superficial de Cr - Fe que puede contener hasta 30% de Cr; incluso se pueden formar aleaciones superficiales de Si - Fe por reacción del hierro con SiCl_4 a 900°C . También se obtienen recubrimientos por reducción química de soluciones de sales metálicas, en donde el metal precipitado forma una capa adherente sobre el metal base.

10.5.1. Clasificación de los recubrimientos

Todos los recubrimientos metálicos son en mayor o menor grado, porosos; y desde el punto de vista de la corrosión se pueden dividir en:

- Recubrimientos nobles

Estos recubrimientos incluyen al Ni, Ag, Cu, Pb o Cr sobre el acero, es decir, son nobles en la serie galvánica con respecto al metal base. En los poros expuestos, la dirección de la corriente galvánica acelera el ataque del metal recubierto y produce su disolución (corrosión). Por ello es importante que los recubrimientos nobles presenten la menor cantidad posible de poros o que sean tan pequeños que retrasen el acceso del agua al metal base; esto puede evitarse aumentando el espesor del recubrimiento, rellenando los poros con algún recubrimiento orgánico o difundiendo un metal de punto de fusión mas bajo (Zn, o Sn) sobre la superficie porosa.

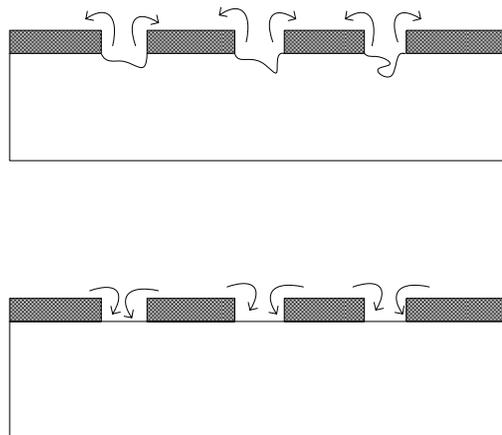


Figura 54. Diagrama de flujo de corriente en los poros de tipos de recubrimiento.
(Tomada de UHLIG, Herbert H. "Corrosión y Control de Corrosión")

- Recubrimientos de sacrificio

Estos incluyen al Zn, Cd, Al y Sn, entre otros; en este tipo, la corriente galvánica a través del electrolito se dirige desde el recubrimiento al metal base, el cual queda protegido catódicamente. Mientras fluya la corriente adecuada y se mantenga el recubrimiento en contacto eléctrico, el metal base no sufrirá corrosión; por lo tanto en los recubrimientos de sacrificio la porosidad no tiene gran importancia; y mientras más grueso sea el recubrimiento, la protección catódica tendrá mayor duración.

El área del metal base sobre la cual se extiende la protección catódica depende de la conductividad del medio. Para recubrimientos de cinc sobre acero en aguas de baja conductividad (agua destilada o aguas blandas), un defecto en el recubrimiento de unos 3 mm. de ancho, es posible que comience a formar herrumbre en la parte más profunda del defecto. Sin embargo en agua de mar, que tiene una conductividad mayor, el cinc protege al acero aun cuando el defecto sea de varios centímetros. Esta diferencia se debe a que en aguas de alta conductividad las densidades de corriente adecuadas para la protección catódica se extienden a considerables distancias, mientras que en aguas de conductividad baja las densidades disminuyen con rapidez en función de la distancia del ánodo.

10.5.2. Recubrimientos de níquel

Se preparan por lo común por deposición electrolítica o galvanostegia. El metal se deposita directamente sobre el acero o a veces sobre un recubrimiento intermedio de cobre, esta capa de Cu es para facilitar el acondicionamiento de la superficie sobre la cual se deposita el níquel, y también para reducir el espesor de la capa de níquel y obtener un recubrimiento de mínima porosidad. Debido a que la porosidad es un factor importante en la vida y aspecto de los recubrimientos de níquel se recomienda usar el mínimo espesor posible; para exposiciones en interiores se consideran adecuados espesores de 0.008 - 0.013 mm.; para el aire libre se recomienda 0.013 - 0.04 mm.; y para ambientes industriales o salinos húmedos se aconseja espesores mayores a 0.04 mm. En la industria química se emplean espesores de 0.025 - 0.25 mm.

Los recubrimientos tienden a perder su reflexibilidad especular, fenómeno conocido como "empañado", debido a la formación de una película de sulfato de níquel básico que disminuye el brillo superficial; para evitar esto, se electro-deposita sobre el níquel un recubrimiento de cromo de entre 0.0003 - 0.0008 mm.

El niquelado por electrodo se emplea bastante en la industria química, en este proceso las sales de níquel se reducen a metal por soluciones de hipofosfito sódico a temperaturas de ebullición, típicamente se usa la siguiente solución:

Tabla 25. Solución Típica para niquelado

NiCl ₂ : 6H ₂ O	30 g/l
Hipofosfito Sódico	10 g/l
Hidroxiacetato Sódico	50 g/l
pH	4 - 5

Esta fórmula deposita níquel a la velocidad aproximada de 0.015 mm./h en forma de aleación Ni - fosforosa. El contenido normal de fósforo en los recubrimientos de esta clase es de entre 7 - 9%. Diversas superficies metálicas incluido el níquel actúan como catalizadores de la reacción, de manera que pueden formar depósitos de espesores grandes. A la fórmula anterior se le pueden hacer adiciones de otros productos con el fin de aumentar la deposición del níquel o formar recubrimientos sobre plásticos o vidrios. El contenido de fósforo

permite endurecer el recubrimiento mediante tratamiento térmico alrededor de los 400°C y su resistencia a la corrosión del níquel por este método es comparable a la del níquel depositado de manera electrolítica. Este método no deposita níquel sobre metales como plomo, estaño, cadmio, bismuto y antimonio.

10.5.3. Recubrimientos de plomo

Los recubrimientos de plomo sobre acero se forman por lo general en inmersión en caliente o por electrodeposición; en la primera se suele añadir al plomo un porcentaje de estaño para mejorar la adherencia con el acero, cuando se añade alrededor de 25% de estaño, el recubrimiento se llama "capa ternes". Estos recubrimientos tienen buena resistencia al ataque atmosférico, tendiendo a llenarse los poros con herrumbre lo que suprime la reacción posterior.

Los recubrimientos de plomo no son resistentes en los suelos y no deben usarse en materiales en contacto con agua ni productos alimenticios, debido a su naturaleza nociva.

10.5.4. Recubrimientos de cinc

Los recubrimientos de cinc obtenidos por inmersión en caliente o por electrolisis se llaman "galvanizados". Los segundos son más dúctiles que los primeros, ya que por electrolisis se forman compuestos intermetálicos frágiles de Zn - Fe en la cara interna del recubrimiento. La velocidad de corrosión de estos recubrimientos es comparable, con la excepción de que los hechos por inmersión tienen menos tendencia a picarse en agua caliente y fría y en suelos. En medios acuosos a temperatura ambiente la corrosión total es más baja dentro de un pH de 7 - 12. En medios ácidos o muy alcalinos, el ataque se hace por desprendimiento de H₂; por arriba de pH = 12.5 el cinc reacciona con rapidez formando cincatos solubles:



En muchas aguas calientes (mayores de 60°C) y aireadas ocurre una inversión de polarización entre el Zn y el Fe; esto hace que el Zn adquiera características de un recubrimiento noble en vez de uno de sacrificio y es por ello que bajo estas condiciones el recubrimiento galvanizado favorezca el picado del acero base.

Las aguas con alto contenido de carbonatos y nitratos favorecen la inversión de polaridad, mientras que las aguas con alto contenido de cloruros y sulfatos disminuyen la inversión.

10.5.5. Recubrimientos de estaño

La mayor parte de este recubrimiento se hace de manera electrolítica, la naturaleza no tóxica de las sales de estaño permite su uso en envases de bebidas y alimentos. Los recubrimientos delgados son bastante porosos, por lo cual es importante que el estaño actúe como recubrimiento de sacrificio para evitar las picaduras de la capa de acero de dichos envases.

Por la cara exterior de un recipiente estañado el estaño es catódico con relación al acero, de acuerdo con el potencial normal del Sn igual a -0.136 V en comparación con -0.440 V para el hierro. Sin embargo, en el interior, el estaño es casi siempre anódico con relación al hierro y por esto el acero se protege catódicamente; esta inversión de potencial se debe a que los iones estanosos (Sn²⁺) son complejados por muchos productos o aditivos alimenticios, lo cual reduce la actividad de dichos iones y cambiando el potencial del estaño en sentido activo.

El estaño es un metal anfótero que reacciona con ácido y álcalis, pero es resistente en medios cercanos a la neutralidad. No se corroe en aguas blandas y se usa mucho en tuberías de agua destilada; en ácidos no oxidantes como el HCl y H₂SO₄ la velocidad de corrosión está determinada por la concentración de O₂ disuelto en el medio.

Los alimentos contienen por lo general ácidos, álcalis, y diversas sustancias orgánicas formadoras de complejos y otras que actúan como inhibidores de corrosión o despolarizadores catódicos. Los alimentos que tienen poca cantidad de sustancia inhibidoras y muchas sustancias despolarizadoras, pueden causar la corrosión del envase más rápido que los alimentos ácidos. Debido a la presencia de despolarizadores orgánicos, la corrosión en el recubrimiento interior de los envases sucede con poco desprendimiento de H₂; sin embargo, cuando el recubrimiento se ha corroído por completo hay más desprendimiento de H₂.

10.5.6. Revestimientos de aluminio

Estos revestimientos se efectúan en su mayoría por inmersión en caliente o por metalización; los baños a aluminio en fusión contienen por lo regular silicio disuelto con el fin de retardar la formación de una capa de aleación frágil. Los recubrimientos obtenidos por metalización se sellan al último con una laca orgánica o pinturas para prevenir la aparición de herrumbre en la superficie; el espesor usual del recubrimiento obtenido es de 0.08 - 0.2 mm.

También se producen capas cementadas por calorización, por rotación de las piezas en un tambor giratorio en una mezcla de polvo de aluminio, alúmina y NH₄Cl como fundente en atmósfera de hidrógeno a 1000°C; aquí se forma una mezcla de aleación Al - Fe que proporciona una buena resistencia a la oxidación a altas temperaturas en atmósfera de aire y compuestos que tienen azufre.

En aguas blandas el aluminio muestra un potencial catódico respecto al acero y actúa como recubrimiento noble; en agua de mar y algunas naturales que contienen cloruros y sulfatos el potencial del aluminio se hace más activo y se invierte la polaridad del par Al - Fe, entonces el aluminio se hace recubrimiento de sacrificio y protege catódicamente al acero.

10.6 Recubrimientos orgánicos ^{[1] [2] [10]}

Consisten en su mayoría de pinturas, las cuales son una mezcla de partículas de pigmento insolubles suspendidas en un vehículo orgánico. Los pigmentos son por lo general óxidos metálicos como el TiO₂, Pb₂O₄, Fe₂O₃, y otros compuestos como el ZnCrO₄, PbCO₃, BaSO₄, arcillas y otros. Los vehículos suelen ser aceites naturales que cuando se exponen al aire se oxidan y solidifican; se emplean con frecuencia resinas sintéticas como vehículos o componentes adicionales, en particular en casos donde se requiera contacto continuo con agua o resistencia a ácidos y álcalis a temperaturas elevadas, estas resinas secan por evaporación del disolvente en el cual están disueltas o polimerizan por la adición de catalizadores o a temperaturas elevadas. Los barnices se componen básicamente de un aceite secante, resinas disueltas y un diluyente volátil. Las lacas tienen pigmentos y resinas disueltas en disolventes volátiles. Las resinas sintéticas se hacen a base de fenol - formaldehído que resisten altas temperaturas y diversos medios corrosivos. Las resinas vinílicas tienen buena resistencia a la penetración del agua y su resistencia a los álcalis las hace útiles para recubrir materiales que van a ser protegidos catódicamente.

Las resinas epoxicas son resistentes a la mayoría de los medios químicos y tiene una excelente adhesión a la superficie metálica, debido a sus muchos grupos polares de la molécula; estas resinas son la base de mezclas plásticas y también de algunas resinas de contenido de altos sólidos por adición de diferentes cargas inorgánicas, por ejemplo alúmina, dolomita, calcita, materiales cerámicos, etc., el tiempo de solidificación es manejable de acuerdo al catalizador agregado.

Las pinturas no son adecuadas para proteger estructuras enterradas por que es difícil evitar el daño por fricción al contacto con el suelo y se corre el riesgo de que el recubrimiento se remueva y quede desprotegido el metal. La mayor parte de las pinturas tiene como objeto principal proteger a los metales de la atmósfera y de medios acuosos, líquidos y gaseosos.

Para proteger contra la corrosión, una pintura debe de cumplir, entre otras cosas, con:

- a) *Proporcionar una buena barrera al vapor:* Todas las pinturas son permeables en cierta medida al agua y al oxígeno, así que, el mejor comportamiento como barrera de difusión solo se consigue por medio de aplicación de capas múltiples bien adherentes, para que se sellen con efectividad los poros y otros defectos. Las vías de difusión de una pintura aumentan cuando se añaden pigmentos o cargas inorgánicas de tamaño de partículas elevado.
- b) *Inhibir contra la corrosión:* Los pigmentos que contienen las capas de imprimación, o sea, la capa que esta en contacto con el metal, deben ser inhibidores eficaces de la corrosión. Cuando el agua alcanza la superficie del metal disuelve cierta cantidad de pigmento que la hace menos corrosiva; los pigmentos inhibidores de corrosión deben ser los suficientemente solubles para proporcionar la concentración mínima de iones inhibidores necesaria para reducir la velocidad de corrosión, y la vez deben permanecer por largos periodos de tiempo sobre la pintura. Entre los pigmentos efectivos están incluidos, el rojo de plomo (Pb_3O_4) que tiene una estructura de óxido plumboso - orto-plumbato (Pb_2PbO_4); y el cromato de cinc ($ZnCrO_4$), cromato básico de cinc o tetroxicromato de cinc. El ion inhibidor en el caso del rojo de plomo es el PbO_4^{4-} que se libera en cantidades suficientes para pasivar el acero protegiéndolo contra la formación de herrumbre debida al agua que llega a la superficie del metal. En el cromato de cinc, el ion inhibidor es el CrO_4^{2-} , cuya solubilidad de 10^{-3} mol/litro es la apropiada para dar la concentración mínima de iones para la inhibición óptima del acero; el cromato de plomo no tiene la suficiente solubilidad (1.4×10^{-8} mol/litro) para ser eficaz como inhibidor y solo actúa como pigmento. En ambos compuestos mencionados deben de mantenerse alejadas las impurezas de óxidos y en especial deben estar libres de sulfatos y cloruros, ya que estos últimos limitan la pasivación de la superficie metálica. Son útiles como capas de imprimación las pinturas pigmentadas con cinc en polvo, ya que la función del cinc será proteger catódicamente al acero en la misma manera en que lo hacen los recubrimientos galvánicos.
- c) *Larga vida a bajo costo:* la velocidad de deterioro de la pintura depende de la atmósfera a la que esta expuesta, contaminación atmosférica, precipitaciones, exposición al sol, el color de la capa superior de la pintura y su habilidad para reflejar los rayos infrarrojos, el tipo de vehículo usado, etc. Entre las pinturas de buena calidad empleadas el comportamiento esta dado en gran parte por el espesor final de la película

de pintura, es recomendable aplicar varias capas en vez de una debido a que los poros se cubren mejor cuando se realizan varias aplicaciones, y porque la evaporación y cambios dimensionales que ocurren durante la polimerización se realizan convenientemente mejor en las películas delgadas.

El factor más importante que por sí solo influye más en la vida de una pintura, es la preparación adecuada de la superficie metálica.

Eliminación de grasa y aceites

- a) *Empleo de disolventes:* consiste en tratar la superficie metálica por inmersión, frotación o rociado de disolventes minerales, nafta, alcoholes, éteres, etc. se ha suspendido el uso de disolventes clorados porque son relativamente tóxicos y pueden dejar residuos de cloro que causara el inicio de un ataque corrosivo.
- b) *Soluciones alcalinas:* las soluciones acuosas de ciertos álcalis, como Na_3PO_4 , NaOH , $\text{Na}_2\text{O} : n\text{SiO}_2$. bórax y ortofosfatos de sodio, sirven para eliminar el aceite o grasa de la superficie si la limpieza se hace por inmersión en la solución a 80°C . Si el metal esta exento de cascarilla de laminación y de herrumbre, un lavado final en agua y en un baño diluido de ácido crómico - fosfórico asegura la eliminación de álcalis de la superficie del metal, ya que si se deja podría impedir una buena unión de la pintura y de la protección temporal contra la corrosión

Eliminación de cascarilla y herrumbre

- a) *Decapado en ácidos:* El metal limpiado previamente, se sumerge durante 5 - 20 min. en un ácido, por ejemplo H_2SO_4 del 3 al 10% en peso, que contiene un inhibidor de decapado a $65 - 90^\circ\text{C}$. El óxido próximo a la superficie metálica se disuelve aflojando la cascarilla superior formada de Fe_3O_4 . El ácido fosfórico es más costoso, pero tiene la ventaja de formar sobre el acero una película de fosfato beneficiosa para la adherencia de la pintura, además de que ayuda a eliminar los cloruros y sulfatos residuales de la superficie del metal. Por último se realiza un baño con una solución diluida de ácido crómico y fosfórico para evitar la formación de herrumbre antes de aplicar la capa de imprimación.
- b) *Chorroado:* en este procedimiento se elimina la cascarilla por la acción de partículas impulsadas a altas velocidades por un chorro de aire o por una turbina; los materiales empleados suelen ser arena, perdigones de acero o granalla, carburo de silicio, alúmina, escoria de refractario, etc. En el *flameado* la cascarilla se desprende de la superficie por el calentamiento repentino producido por un soplete de oxiacetileno.

La capa de imprimación se debe aplicar a la superficie seca del metal tan pronto como sea posible después de la limpieza del mismo, con objeto de lograr una buena unión; debe aplicarse primero una capa de fosfatado sobre el metal, ya que esta capa asegura una mejor unión de la pintura al metal y buena resistencia al desprendimiento. Después de la capa de imprimación, ya se puede aplicar el recubrimiento de acabado. La aplicación sobre superficies húmedas provoca una mala adherencia del recubrimiento.

En los años 40's se desarrolló un líquido llamado "Wash Primer" con objeto de facilitar el pintado del aluminio; después se adoptó también para el tratamiento del acero. Su composición aproximada es de 9% de butiril-polivinilo y 9% de tetroxicromato de cinc en peso, en una mezcla de isopropanol y butanol, que se

mezcla con otra solución de 18% de ácido fosfórico de 85% isopropanol y agua; esta mezcla permite en una sola operación el tratamiento de fosfatizado y la aplicación de la capa de imprimación al metal.

10.6.1. Corrosión filiforme

Los metales recubiertos con sustancias orgánicas pueden sufrir un tipo de corrosión que forma filamentos serpenteados bajo la película protectora, llamado "corrosión filiforme". Los filamentos o hilos formados sobre el acero son por lo general de 0.1 - 0.5 mm. de ancho; el hilo tiene el color rojo característico del Fe_2O_3 en el cuerpo y en la punta tiene una coloración verde o azul debida a la presencia de iones ferrosos. Cada hilo aumenta su velocidad a razón de 0.4 mm./día siguiendo direcciones al azar con la característica de que muy rara vez se juntan, más bien si la punta de un hilo se aproxima a otro, detiene su movimiento o se desvía.

La corrosión filiforme se lleva a cabo independientemente de la luz, factores metalúrgicos o bacterias. Los hilos se han observado bajo distintos tipo de recubrimientos, entre ellos están las lacas, barnices pinturas opacas y varios pigmentos; y en metales como el hierro, acero, aluminio, magnesio y níquel cromado. En acero solo se produce cuando el contenido de humedad es de entre 65 - 95 % y con humedades relativas mayores de 100 % los hilos se ensanchan para forma ampollas.

El mecanismo de este tipo de corrosión es por formación de pilas de aireación diferencial. En la figura 52 se muestra un esquema de un hilo filiforme; en la cabeza del hilo hay una solución relativamente concentrada de sales ferrosas, esta zona del hilo tiende a absorber agua de la atmósfera y el oxígeno también se difunde a través de la película alcanzando altas concentraciones en la intercara de la cabeza, cuerpo y periferia de la cabeza, mientras que el centro de la cabeza las concentraciones son mas bajas. Esto crea pilas de aireación diferencial con formación de cátodo y acumulación de iones OH^- en todas las regiones donde la película hace contacto con el metal y también en el extremo de la punta; el ánodo se localiza en la parte central y anterior de la cabeza donde se localiza al Fe^{2+} .

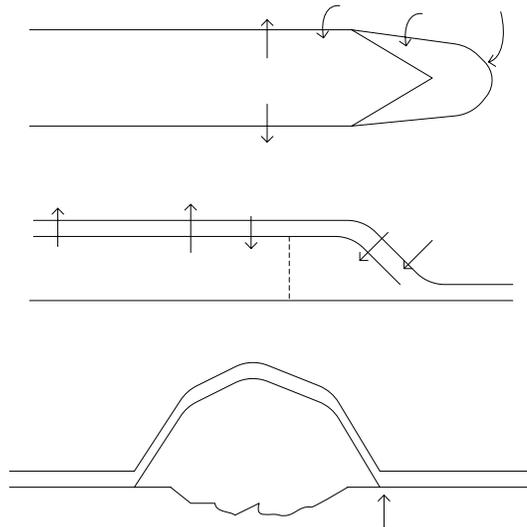


Figura 55. Esquema de una pila de aireación diferencial de un filamento filiforme (Tomada de UHLIG, Herbert H. "Corrosión y Control de Corrosión")

Los iones OH^- liberados debilitan la película de pintura por la conocida propiedad de los álcalis a destruir uniones entre pintura y metal; además se difunden hacia el centro de la cabeza reaccionando con Fe^{2+} para formar $\text{FeO}\cdot n\text{H}_2\text{O}$ que, a su vez, se oxida por acción del O_2 a $\text{Fe}_2\text{O}_3\cdot n\text{H}_2\text{O}$. El óxido precipitado adopta una forma típica en V debido que se produce más álcali en la región entre la cabeza y el cuerpo que en la periferia. Detrás de la intercara en forma de V predomina el Fe_2O_3 , y por ser menos higroscópico que las soluciones de sal ferrosa, el agua se difunde hacia fuera a través de la película dejando esta zona relativamente seca. El oxígeno continúa difundiendo a través de la película manteniendo catódica la parte principal del filamento con respecto a la cabeza.

Si la cabeza de un filamento se aproxima al cuerpo de otro, la participación previa de la película en el crecimiento filiforme habrá privado a la película de los aniones orgánicos e inorgánicos necesarios para la acumulación de altas concentraciones de sales ferrosas en la cabeza y también de los cationes para contar con elevado pH en la periferia. Esto frustra el crecimiento del filamento; además la acumulación de OH^- sumada a la que se está formando tiende a asegurar que el filamento antiguo se mantenga como cátodo y repeler por carga eléctrica al ánodo que se está acercando.

10.6.2. Revestimientos plásticos

Se pueden usar estos revestimientos para obtener protección contra los ácidos, álcalis, líquidos corrosivos y gases en general, uniendo una lamina gruesa de plástico o goma polimérica a la superficie del acero; los materiales más utilizados son gomas de neopreno, cloruro de vinilideno y revestimientos epoxicos prefabricados; los recubrimientos de vinilo y polietileno se aplican en forma de cinta adhesiva en particular para proteger estructuras enterradas; uno de los plásticos más estables para resistir bastantes medios químicos agresivos es el tetrafluoroetileno (Teflón), que resiste agua regia, ácidos concentrados en ebullición incluyendo al HF , HNO_3 y H_2SO_4 , álcalis concentrados, cloro gaseoso y prácticamente todos los disolventes orgánicos hasta los 250°C .

10.7 Recubrimientos inorgánicos ^{[1] [2]}

10.7.1. Recubrimientos vítreos

Los esmaltes vítreos, revestimientos de vidrio y esmaltes de porcelana son todos recubrimientos de vidrio con un coeficiente de expansión adecuado, fundidos sobre los metales. El vidrio en forma de polvo se aplica a la superficie metálica decapada o limpiada por otro medio, después se calienta en un horno a la temperatura de reblandecimiento del vidrio y se permite su unión al metal, después de un enfriamiento se pueden aplicar otras capas; se aplica principalmente al acero, cobre, bronce y aluminio. El tratamiento térmico que se hace con el vidrio aplicado es importante para no generar grietas u otros defectos.

El vidrio en esencia está compuesto por borosilicatos alcalinos y puede formularse para resistir ácidos o álcalis fuertes, débiles o ambos. Su elevada calidad protectora se debe a su impenetrabilidad al agua y al oxígeno aun durante tiempos de exposición prolongados y a su gran estabilidad a temperatura ambiente y superiores. El principal inconveniente es su fragilidad al deterioro mecánico y al choque térmico.

Los aceros esmaltados pueden durar expuestos a la atmósfera muchos años; los fallos se originan con el tiempo por formación de una red de grietas del recubrimiento, y ahí aparece la herrumbre.

10.7.2. Recubrimientos de cemento

Los recubrimientos de cemento Pórtland tienen las ventajas de ser baratos, tener un coeficiente de expansión de $1.0 \times 10^{-5}/^{\circ}\text{C}$, aproximado al del acero que es de $1.2 \times 10^{-5}/^{\circ}\text{C}$, facilidad de aplicación y pronta reparación; se pueden aplicar por colada centrifuga en el caso del interior de tuberías, por aplicación con llana o por aspersión. Los espesores están dentro del intervalo de 0.5 - 2.5 cm. y se puede reforzar los recubrimientos más delgados con una maya de alambre incrustada en el cemento.

Estos recubrimientos se usan para proteger tuberías de hierro colado o de acero para el agua por el lado del agua o del suelo con excelentes resultados, en el interior de depósitos para agua caliente y fría, contenedores de petróleo y producto químicos, canales y tanques para agua de mar. Las desventajas del cemento Pórtland son la sensibilidad a los daños de choques mecánicos y térmicos y puede ser atacado en aguas ricas en sulfatos.

10.8 Aceros inoxidables ^{[2] [12]}

La aleación es un medio eficaz para mejorar la resistencia de los metales al ataque de los medios corrosivos a cualquier temperatura; ya se ha mencionado el efecto beneficioso de alea el hierro con cromo y aluminio, y adicionar pequeñas cantidades de cobre o níquel.

El objeto de la aleación es lograr la pasividad por la combinación de un metal, de otro modo activo, con un metal normalmente pasivo; por ejemplo, en el Fe aleado al Cr, el elemento de aleación reduce la densidad de corriente crítica para la pasivación anódica a pequeños valores del orden de las corrientes de corrosión normales para el hierro. La aleación por lo tanto se pasiva con el propio proceso de autocorrosión. De modo parecido, si la pasividad resulta de la adición de un metal noble en pequeña cantidad a un metal u otra aleación activa, la velocidad de corrosión puede reducirse significativamente. El metal noble estimula la reacción catódica y de este modo aumenta la densidad de corriente anódica al valor crítico para la pasivación. Algunos ejemplos prácticos son las aleaciones de paladio o platino con aceros inoxidables que resisten al ácido sulfúrico a concentraciones y temperaturas que en otro caso son en extremo corrosivas; y el carbono en el acero puede actuar de manera similar por creación de zonas catódicas de cementita

En las aleaciones de una sola fase homogénea la pasividad tiene lugar con y por encima de una composición específica para cada aleación, que también depende del medio, en la mayor parte de los medios, la pasividad se establece en la composición de aleación crítica o cerca de ella, a la que corresponde la serie de valores de $i_{(\text{critica})}$. Las aleaciones de hierro con al menos 12 % de cromo (aceros inoxidables) se pasivan de manera similar al cromo puro; y representan las aleaciones mas importantes en la práctica.

Hay 3 clases principales de aceros inoxidables, que se designan según su estructura metalúrgica que influye en diferencias en la composición y que muestran propiedades de corrosión, físicas y magnéticas afines. El American Iron and Steel Institute (AISI) designa cada tipo de aleación con un numero, que es utilizado en la practica y comercialmente.

El tratamiento térmico impropio de los aceros inoxidable austeníticos y ferríticos es causa de que la aleación se separe en cristales individuales conduciendo a que los bordes o límites de grano sean susceptibles a la corrosión y reducción de la resistencia mecánica del material. Las temperaturas y tiempos especificados que inducen la susceptibilidad a la corrosión intergranular se llaman tratamientos térmicos sensibilizadores.

10.8.1 Aceros inoxidable martensíticos

Su nombre se deriva de la palabra martensita análoga a la de los aceros al carbono. La martensita se produce por una transformación de fase que se realiza por desplazamientos atómicos de cizallamiento durante el enfriamiento rápido del acero desde la zona de la austenita (estructura cúbica centrada en las caras) del diagrama de fases. Es el componente duro de los aceros al carbono templados y de los aceros inoxidable martensíticos, en estos últimos su estructura es cúbica centrada en el cuerpo y las aleaciones son magnéticas. Las aplicaciones típicas incluyen cuchillería, cizallas, instrumentos de corte industrial, turbinas y herramientas.

10.8.2 Acero inoxidable ferríticos

Se llaman así debido a la fase de ferrita análoga a la del hierro relativamente puro de los aceros al carbono enfriados lentamente desde la zona de la austenita. La ferrita o fase α en el hierro puro es la fase estable que existe por debajo de 910°C. Estos aceros pueden ser endurecidos moderadamente por deformación o trabajo en frío pero no por tratamiento térmico. Los acero inoxidable ferríticos tienen estructura cúbica centrada en el cuerpo y son magnéticos.

En estos aceros la zona de sensibilización es arriba de los 925°C y la inmunidad se restaura por calentamiento durante un corto tiempo entre 650°C - 815°C. El contenido de cromo no tiene influencia notoria sobre su susceptibilidad a la corrosión intergranular, y esta última se puede disminuir bajando el contenido de carbono.

10.8.3 Acero inoxidable austeníticos

Se nombran así por fase de austenita o fase γ , que existe en el hierro puro como estructura estable entre 910°C y 1400°C; esta fase es cúbica centrada en las caras, no magnética y se deforma con facilidad. Es la fase principal de los aceros inoxidable austeníticos a temperatura ambiente. La presencia de níquel como elemento de aleación es responsable de la retención de la austenita en el enfriamiento brusco desde altas temperaturas de las aleaciones comerciales Cr - Ni - Fe; la aleación con Mn, Co, C y N también contribuye a la retención y estabilización de la fase de la austenita. Hay que mencionar a los aceros inoxidable endurecidos por precipitación que alcanzan elevada resistencia y dureza por tratamiento térmico a baja temperatura después de enfriarlos rápido desde altas temperaturas. Estas aleaciones Fe - Cr contienen menos Ni del que es necesario para estabilizar la austenita y también contienen elementos como Al o Cu que producen elevados valores de dureza por formación y precipitación de compuestos inter-metálicos en los espacios inter-granulares.

La resistencia mas elevada a la corrosión general se obtiene con los tipos austeníticos que contienen níquel, y por lo común la resistencia es directamente proporcional a la concentración de níquel. Las aleaciones austeníticas que contienen molibdeno poseen mejor resistencia a la corrosión en los medios que contienen cloruros, ácidos no oxidantes no diluidos y a la corrosión en ranuras. El trabajo o deformación en frío de los

aceros inoxidables tiene pequeños efectos sobre la resistencia a la corrosión si se evitan temperaturas suficientemente elevadas para permitir una difusión apreciable durante la deformación o posteriormente. El acero inoxidable austenítico enfriado rápidamente de composición 18% Cr y 8% Ni tiene aproximadamente la misma resistencia a la corrosión que un acero inoxidable ferrítico enfriado bruscamente desde altas temperaturas.

La zona de temperaturas de sensibilización para las aleaciones austeníticas esta comprendida entre 400°C - 900°C, el grado de daño causado depende del tiempo, para estos aceros las propiedades físicas no cambian mucho, puesto que hay una precipitación de carburos las aleaciones se hacen un poco más fuertes y poco menos dúctiles; se deterioran solo en medios corrosivos, lo que provoca la corrosión en los bordes del grano a una velocidad dependiente del medio y del grado de sensibilización.

La corrosión ínter-granular de los aceros inoxidables austeníticos esta asociada con el contenido de carbono, una aleación de bajo carbono (<0.02% C) es prácticamente inmune a este tipo de corrosión; lo anterior es debido a que a temperaturas elevadas el carbono se dispersa en casi toda la aleación, pero dentro de ciertas temperaturas sensibilizantes se difunde con rapidez hacia los bordes de los granos donde se combina preferentemente con Cr para formara carburos; esta reacción empobrece en Cr a la aleación adyacente en tal cantidad que los bordes del grano pueden quedar con menos del 12 % de Cr, que es la cantidad mínima necesaria para establecer la pasivación. La aleación empobrecida de Cr establece pilas activas - pasivas de apreciable diferencia de potencial, constituyendo los granos áreas catódicas grandes en relación con las pequeñas áreas anódicas formadas por los bordes de los mismos granos. La acción electroquímica produce un ataque rápido que sigue los bordes y la penetración profunda del medio corrosivo en el interior del metal.

Algunas maneras eficaces para reducir la susceptibilidad a la corrosión ínter-granular son:

- Tratamiento térmico a 1050 - 1100°C seguido por enfriamiento brusco: El tratamiento térmico a elevadas temperaturas disuelve los carburos precipitados y el enfriamiento rápido evita que vuelvan a formarse.
- Reducción del contenido de carbono
- Adiciones de titanio o niobio: en pequeñas cantidades, estos elementos tienen afinidad por el carbono, y así se evita la formación de carburos de cromo puesto que se forman carburos de niobio o titanio.

10.9 Gases disueltos ^[2]

La corrosión del hierro a temperaturas ordinarias en agua sin oxígeno disuelto, es despreciable; en consecuencia, un medio práctico y efectivo para reducir la corrosión del hierro o del acero en contacto con agua natural, es reducir el contenido de oxígeno disuelto. La eliminación de este gas se consigue por previa reacción del oxígeno, llamada desactivación o por desplazamiento del mismo mediante un equipo llamado desaireador.

La desactivación se puede realizar haciendo que el agua caliente fluya lentamente sobre una gran superficie de rejillas de acero dentro de un contenedor; de este modo el agua permanece en contacto el tiempo suficiente para corroer al acero de la rejilla y se consume casi todo el oxígeno disuelto; por filtración posterior se elimina la herrumbre suspendida y se obtiene agua menos corrosiva. Sin embargo, su utilización requiere de

la renovación periódica de la rejilla de acero, lo cual hace que el método sea poco práctico comparado con la desaireación o la agregación de inhibidores químicos.

La desactivación de las aguas industriales es posible utilizando sulfito de sodio, de acuerdo a la siguiente reacción:



en donde el sulfito reacciona con el oxígeno en una relación de pesos de 8 : 1, la velocidad de reacción es proporcional a la temperatura y se puede acelerar más con la adición de Cu^{2+} o Co^{2+} como catalizadores.

La hidracina, N_2H_4 , se adiciona en una solución acuosa concentrada y también reacciona con el O_2 disuelto:



en relación de pesos 1:1, la reacción es lenta pero puede acelerarse con el empleo de carbón activado, óxidos metálicos o aumentando la temperatura; la hidracina se descompone con rapidez a los 300°C y produce amoníaco y nitrógeno y son volátiles, lo que permite que no se acumulen sales en el agua, como cuando se usa sulfito sódico



También existen en el mercado resinas especiales intercambiadoras de iones para disminuir el contenido de oxígeno disuelto con grupos nativos como sulfitos metálicos, hidróxido ferroso, o hidróxido manganoso que reacciona con rapidez con el oxígeno.

La desaireación también se consigue pulverizando el agua o haciéndola fluir en una gran superficie en contracorriente con vapor; en este método se expulsa al oxígeno y también al CO_2 disueltos. El agua se calienta en este proceso y es adecuada para alimentación de calderas, si el agua se requiere fría, los gases disueltos se expulsan bajando la presión con una bomba de vacío. Es más difícil y más caro eliminar por destilación las últimas trazas de oxígeno disuelto que el primer 95% de él; por fortuna, los niveles de O_2 disuelto en agua fría son aceptables para el control de la corrosión.

La desaireación está acompañada de cierta disminución del contenido de CO_2 , en particular si se acidifica antes del proceso de manera que se libere ácido carbónico de los carbonatos disueltos

En general, las aguas duras o medias, de índice de saturación positivo no requieren tratamiento de ninguna clase para el control de la corrosión; pero las aguas blandas sí, porque producen más rápidamente una acumulación de herrumbre en las tuberías. El tratamiento químico de las aguas potables se limita a la adición de productos químicos no tóxicos y baratos, tales como álcalis o cal. Algunas aguas se tratan con aproximadamente 2 ppm de polifosfato sódico, que ayuda a reducir el color rojo originado por las sales férricas disueltas o herrumbre en suspensión; este tratamiento también reduce en mínima cantidad la velocidad de corrosión en los casos en que el agua está en movimiento. La adición de polifosfatos en sistemas de agua caliente, aparte de su rápida descomposición en ortofosfatos que son menos efectivos como inhibidores, tampoco proporcionan ninguna ventaja en la protección contra la corrosión.

La elevación del índice de saturación proporciona un medio útil y eficaz para reducir la velocidad de corrosión ya sea que el agua esté o no en movimiento, y sea caliente o fría. Este tratamiento requiere la adición de cal, sosa o Na_2CO_3 al agua en cantidades necesarias para aumentar el índice de saturación alrededor de +0.5; para obtener éxito se requiere que el agua contenga poca cantidad de materia coloidal y de

sólidos disueltos que no sean sales de calcio. Este método también reduce la corrosión del cobre, plomo y latón. Al manejar agua caliente debe tenerse en cuenta las proporciones de productos químicos adicionados, para evitar una sobredosificación y generación de costras de CaCO_3 a medida que el agua se evapore.

El tratamiento con silicato sódico de 4 - 15 ppm de SiO_2 equivalente reduce el color rojo del agua que produce la herrumbre y también la coloración azul por la corrosión de cobre y latón, además las sales de Ca y Mg tienen cierto efecto y también se produce la protección por las propiedades alcalinas del silicato de sodio. Con este compuesto se observa pasividad del hierro a $\text{pH} = 10$, con una reducción de la velocidad de corrosión de entre 1 - 7 mpy. El NaOH induce una pasividad similar y velocidades bajas a pH de 10 a 11, bajo otras condiciones, por ejemplo $\text{pH} = 8$ se forma una película protectora barrera de difusión que contiene SiO_2 y tal vez un silicato de hierro insoluble.

Las aguas de enfriamiento recirculantes se pueden tratar con Na_2CrO_4 0.04 - 0.1 % ó la cantidad equivalente de $\text{Na}_2\text{CrO}_4 : 2\text{H}_2\text{O}$ mas alcalina para alcanzar $\text{pH} = 8$. Los cromatos inhiben la corrosión del acero, cobre, latón, aluminio y soldaduras especiales, y reducen el deterioro por cavitación-erosión y por corrosión acuosa; puesto que el cromato se consume con lentitud deben hacerse adiciones a largos periodos de tiempo para mantener la concentración por encima de valor crítico. Los cromatos no se pueden usar en presencia de soluciones anticongelantes debido a su tendencia a reaccionar con sustancias orgánicas.

En el caso de aguas industriales enfriadas en torres de recirculación de aire, los inhibidores más seguros son los cromatos; sin embargo, la concentración critica es alta y, a medida que las concentraciones de sulfatos y cloruros van aumentando por evaporación del agua, los cromatos tienden a producir picaduras o causan aumentos en los efectos galvánicos en las uniones de acoplamientos diferentes.

Con frecuencia se emplea polifosfato sódico en concentración de 10 - 100 ppm, algunas veces en adición de sales de cinc para mejorar la inhibición. El valor de pH se ajusta entre 5 y 6 con objeto de reducir al mínimo las picaduras y formación de tubérculos y depósitos; pero los polifosfatos se descomponen con lentitud en ortofosfatos, los cuales en presencia de iones Ca^{2+} y Mg^{2+} precipitan como los ortofosfatos insolubles correspondientes, que producen la formación de depósitos sobre las partes mas calientes del sistema. A diferencia de los cromatos, los polifosfatos favorecen el crecimiento de algas haciendo necesaria la adición de algún biocida al sistema. La inhibición de la corrosión con polifosfatos no es tan efectiva como con cromatos, pero los segundos en bajas concentraciones no son tóxicos y la cantidad optima que se requiere como inhibidor es menor que la de polifosfatos.

Las aguas de alimentación de calderas se tratan químicamente para reducir la corrosión de estas y del equipo auxiliar y para reducir la formación de depósitos (costras) inorgánicos sobre los tubos de la caldera que interfieren con la transferencia de calor. En el caso de que el vapor se emplee en la generación de energía, también debe reducirse la concentración de sílice y silicatos con objeto de disminuir la volatilización de SiO_2 con el vapor. El control de la formación de costras requiere eliminar todas las sales de Ca y Mg por diversos medios, que incluyen el uso de resinas iónicas de intercambio o la adición al agua de sustancias que favorecen la precipitación de lodos en lugar de costras continuas y adherentes sobre el metal.

Para el control de la corrosión el tratamiento básico para calderas consiste en la eliminación del O₂ disuelto por desaireación del agua, seguida de la adición de algún agente que elimine los restos de oxígeno, tal como el sulfito de sodio o la hidracina. La desaireación esta acompañada por cierta reducción del contenido de CO₂ si se acidifica el agua antes de desairearla, de forma que se libere ácido carbónico de los carbonatos disueltos. El H₂CO₃ es corrosivo para el acero en ausencia de oxígeno y más aun en su presencia, pero la adición de álcalis al agua de la caldera limita la corrosión causada por el CO₂, de acuerdo a:



Los sistemas de acero de la línea de retorno de agua sufren una intensa corrosión si el contenido de CO₂ del agua es elevado, ya que se forma FeCO₃ soluble que retorna con el condensado donde se descompone a Fe(OH)₂ + CO₂, y este último queda libre para reiniciar el ciclo; y puesto que no se consume en este proceso, se va acumulando en la caldera aumentando a menos que se purgue la caldera continuamente. El agua de alimentación de calderas se trata para llevarla a pH de entre 10.5 - 11.0 (a 25°C); sin embargo, hay que recordar que el exceso de álcalis puede dañar la caldera porque la velocidad de corrosión aumenta con rapidez a pH > 13.0, para evitar esto se puede agregar alguna solución amortiguadora de fosfatos, de modo que la cantidad de álcalis no varíe este parámetro en el sistema; lo único que hay que cuidar es la concentración del buffer usado, ya que en grandes concentraciones puede formar compuestos insolubles con algunos cationes del sistema.

10.10 Inhibidores y pasivadores ^{[1] [2] [10]}

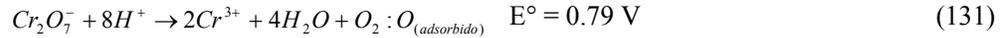
Un inhibidor es una sustancia química que adicionada en pequeña concentración a un medio corrosivo reduce eficazmente la velocidad de corrosión. Existen varias clases de inhibidores que se pueden agrupar como sigue:

10.10.1. Pasivadores

Son por lo general sustancias oxidantes inorgánicas como cromatos, nitritos o molibdatos, que pasivan el metal y desplazan el potencial de corrosión varias décimas de voltio hacia valores más nobles. Los inhibidores no pasivantes como los inhibidores de corrosión son por lo común sustancias orgánicas que solo tiene un ligero efecto sobre el potencial de corrosión, cambiándolo en sentido noble o más activo, pero solo unos pocos milivolt.

Los pasivadores en contacto con una superficie metálica actúan como despolarizantes, promoviendo en las áreas anódicas residuales densidades de corriente elevadas que exceden la $i_{(critica)}$ para la pasivación. Solo pueden servir como pasivadores aquellos iones que tengan capacidad oxidante en el sentido termodinámico, es decir, un potencial de reducción - oxidación noble, y que se reduzcan con facilidad, o sea, que tengan una curva de polarización catódica baja; es por ello que los iones NO₃⁻, SO₄⁻² y el ClO₄⁻ no pasivan al hierro porque no son fácilmente reducibles, a diferencia de los nitratos, los nitritos (NO₂⁻) se reducen mas lentamente y pueden alcanzar un valor elevado de $i_{(critica)}$ necesaria para la pasivación. De acuerdo con esto, la cantidad de reducción química en el contacto inicial de un pasivador con un metal es al menos equivalente a la cantidad de película pasiva formada como resultado de tal reducción; en el caso del hierro, la película pasiva formada es del orden de 0.01 C/cm² de superficie aparente.

El total de los equivalentes que corresponden a la reducción química de los cromatos es de este orden y probablemente es también del mismo para otros pasivadores cuando actúan sobre el hierro. En el caso del dicromato pasivando al hierro tiene lugar la siguiente reacción suponiendo que toda la cantidad de dicromato reducido queda sobre la superficie del metal como Cr^{2+} adsorbido o como Cr_2O_3 hidratado



Después de conseguida la pasividad continua la reducción del pasivador a baja velocidad, equivalente en ausencia de O_2 disuelto al valor de $i_{(\text{pasiva})}$, formado lentamente óxido de hierro y productos de la reducción del cromato. A través de las velocidades de corrosión observadas en el hierro en contacto con soluciones de cromato ($< 0.0025 \text{ mm./año}$) se estima que $i_{(\text{pasiva})}$ es menor que $0.3 \mu\text{A}/\text{cm}^2$. La velocidad de reducción aumenta con la concentración de H^+ , temperatura y concentración de Cl^- ; los mismos que hacen variar a $i_{(\text{pasiva})}$.

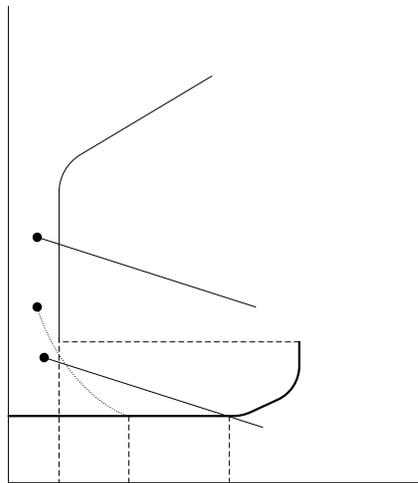


Figura 56. Curva (punteada) de polarización que muestra el efecto de la concentración de pasivador en la corrosión del hierro

(Tomada de UHLIG, Herbert H. "Corrosión y Control de Corrosión")

Para una inhibición óptima, la concentración del pasivador debe ser mayor que un determinado valor crítico; por debajo de esta concentración los pasivadores se comportan como activos despolarizantes y aumentan la velocidad de corrosión que se refleja en picaduras. A más bajas concentraciones del pasivador le corresponden valores más activos de potencial oxidación - reducción y finalmente la curva de polarización catódica (ver figura 53) corta a la curva anódica en la zona activa en lugar de hacerlo en la zona pasiva. La concentración crítica para el cromato, nitrito, molibdato y tungstato; es alrededor de $10^{-3} - 10^{-4} \text{ M}$. Los iones cloruro y las elevadas temperaturas aumentan la $i_{(\text{crítica})}$ y la $i_{(\text{pasiva})}$, y entonces también debe aumentar la concentración del pasivador.

2.5

2.0

Si la concentración del pasivador disminuye por debajo del valor crítico en las zonas de tuberías donde no hay mucho movimiento del líquido, el potencial activo de estas áreas en contacto galvánico con áreas de potencial noble promueve la corrosión por picaduras en las áreas activas y se forman pilas activas - pasivas. Por esto se debe mantener la concentración de los pasivadores por encima de su valor crítico en todas las partes del sistema inhibido, empleando agitación, velocidades de flujo rápidas y evitando ranuras; además hay que mantener la concentración de cloruros y sulfatos tan baja como sea posible.

Algunas sustancias facilitan de manera indirecta la pasivación del hierro debido a su propiedad de hacer que las condiciones para la adsorción de oxígeno sean más favorables, por ejemplo, los compuestos alcalinos como NaOH, H₃PO₄, Na₂O : nSiO₂, Na₂B₄O₇; todos ellos son sustancias no oxidantes que necesitan oxígeno disuelto para inhibir la corrosión, por lo que se considera al oxígeno como la sustancia pasivadora. Las concentraciones elevadas de OH⁻ desplazan al H₂ adsorbido sobre la superficie del metal y disminuyen las probabilidades de reacción entre el O₂ disuelto y el hidrógeno adsorbido, produciendo la pasividad.

La pasivación del hierro por los molibdatos y tungstatos ocurre a un pH próximo a la neutralidad y también requiere de O₂ disuelto, al contrario de los cromatos y nitritos. En este caso el O₂ disuelto contribuye a crear la suficiente superficie catódica adicional para asegurar la pasivación anódica controlada por la velocidad de reducción de estos aniones.

El benzoato de sodio, cinamato de sodio y polifosfato de sodio, son otros ejemplos de compuestos no oxidantes que pasivan el hierro con eficacia en la zona próxima a la neutralidad, en apariencia por adsorción de O₂ disuelto. Una cantidad de 10⁻⁴ M de benzoato de sodio inhibe eficazmente la corrosión del acero; hay que señalar que la inhibición solo se logra a pH mayor de 5.5, ya que por debajo de este valor ocurre la reacción con desprendimiento de hidrógeno y los iones benzoato dejan de ser efectivos por que además se rompe la película pasiva de hidrógeno.

El mecanismo de inhibición de las soluciones de polifosfato depende de la capacidad del anión para interferir la reducción del O₂ sobre las superficies de hierro, facilitando la adsorción del O₂ disuelto y por lo tanto induciendo la pasividad; en ausencia de oxígeno disuelto, los polifosfatos aceleran la corrosión del hierro porque forman complejos con los iones metálicos.

Los cromatos tiene su principal aplicación como inhibidores en los circuitos de refrigeración por recirculación de agua, en los motores de combustión interna, rectificadores y torres de enfriamiento; la concentración de cromato sódico para estos casos puede estar dentro de 0.04 - 0.1 %, obviamente las concentraciones más altas se emplean para las condiciones de temperatura, pH y cloruros más altas. Cuando es necesario se ajusta el pH entre 7.5 - 9.5 por adición de NaOH; para asegurar que la concentración de cromatos se mantiene por encima del valor crítico (10⁻³ M) es necesario monitorearla mediante análisis periódicos.

Los nitritos se usan comúnmente como inhibidores del agua de refrigeración que tiene anticongelantes, por su poca tendencia a reaccionar con alcoholes o glicoles; no se recomienda para ambientes con bacterias porque lo emplean como parte de sus procesos biológicos. También se usan en las superficies interiores de tuberías para el transporte de derivados del petróleo donde se obtiene la inhibición con una adición continua de solución de NaNO₂ del 5 - 30 %. La gasolina es corrosiva para el acero debido a que en el transporte subterráneo se enfría y libera el agua disuelta, la cual, en contacto con el O₂ disuelto (la solubilidad del oxígeno en la gasolina es 6 veces mayor que en agua) corroe el acero y forma una herrumbre voluminosa que obstruye la tubería. Los nitritos solo tienen efecto inhibitor por encima de pH 6.0; en medios más ácidos se

descomponen formando oxido nítrico y peroxido de hidrogeno, y en presencia de cloruros o sulfatos inducen la formación de picaduras.

10.10.2. Inhibidores de decapado

La mayor parte de estos inhibidores funcionan por formación de una capa adsorbida sobre la superficie metálica que en esencia bloquea la descarga de H_2 y la disolución de los iones metálicos; algunos inhibidores bloquean la reacción catódica (elevan la sobretensión de H_2) mas que la anódica o viceversa, pero la adsorción es sobre toda la superficie y no sobre áreas específicas.

Los compuestos inhibidores de decapado requieren tener un grupo polar por el cual la molécula pueda auto-ligarse a la superficie del metal; se incluyen al nitrógeno orgánico, aminas, tioles (grupos S orgánicos), y OH; en la eficacia de la inhibición tienen un papel importante el tamaño, orientación, forma y carga eléctrica de la molécula; también influye la carga eléctrica del metal. Para los inhibidores que son adsorbidos mejor a potenciales anódicos crecientes, la polarización catódica en presencia del inhibidor proporciona mejor protección que la protección catódica equivalente o que el empleo del inhibidor solo.

El anión del ácido decapante también puede participar en la película adsorbida o en la estructura de la doble capa e influye en la eficacia de inhibición de un mismo compuesto; además, la interacción electrónica específica de los grupos polares con el metal (quimisorción) puede ser causa de que un compuesto dado sea un buen inhibidor para el hierro pero no para el cinc, o viceversa; este factor puede ser inclusive mas importante que el factor estérico de una capa orientada de empaquetamiento compacto de moléculas de elevado peso molecular.

Los inhibidores de este tipo raramente son compuestos puros, su adición al ácido de decapado se hace en concentraciones pequeñas, en general del orden de 0.01 - 0.1 %. Son de empleo común en el decapado ácido de los perfiles de acero laminados en caliente, que se hace para eliminar la cascarilla de laminación. El empleo de inhibidores para este propósito tiene ventajas como el ahorro de acero, ahorro de ácido, reducción de los vapores ácidos producidos por el desprendimiento de H_2 . Los ácidos clorhídrico y sulfúrico inhibidos también se utilizan para limpiar las tuberías de acero para la conducción de agua obstruidas por herrumbre, tubos de calderas con incrustaciones de $CaCO_3$ o cascarilla de oxido de hierro.

10.10.3. Compuestos antioxidantes semisólidos

Estos compuestos se emplean para proteger superficies metálicas durante poco tiempo; consisten en aceites, grasas o ceras que contiene pequeñas cantidades de aditivos orgánicos polares que son adsorbidos por la superficie del metal. En este sentido, el mecanismo de inhibición es similar al de los inhibidores de decapado con la excepción de que estos compuestos son adsorbidos en una zona de pH próxima al punto neutro, y los de decapado en pH ácido.

Las capas de estos recubrimientos varían entre 0.1 - 2.5 mm. Como aditivos orgánicos se emplean aminas orgánicas, naftenato de cinc, algunos productos de oxidación del petróleo, sales de aceites sulfonados con metales alcalinos y alcalinotérreos.

CASOS ESPECÍFICOS

11

En este apartado se describen algunos casos particulares reportados en la literatura y en diferentes publicaciones especializadas en el tema de la corrosión, con ello se pretende presentar al lector un panorama general del avance científico, la metodología, el interés, perspectivas e innovaciones dentro del desarrollo de la investigación realizada por los diferentes autores. En cada caso se realizó un extracto de las situaciones más relevantes; así mismo en cada uno de ellos se referencia al artículo original para mayores detalles.

11.1 Activación de ánodos de sacrificio de aluminio aleado con selenio ^[14]

El trabajo analiza la viabilidad de la activación efectiva del aluminio por la incorporación de selenio. El rendimiento electroquímico de estos ánodos se evaluó por polarización galvanostática y galvánica, y mediciones de potencial de circuito abierto (OCP) y potencial de circuito cerrado (CCP).

La aplicación de ánodos de sacrificio de aleaciones de aluminio para la protección catódica de acero estructural se conoce desde comienzos de 1960. El aluminio es uno de los metales preferidos como ánodo de sacrificio debido principalmente a su alta capacidad de corriente, pero debe contener elementos como indio, cinc, bismuto, mercurio y estaño para su activación, porque el aluminio puro forma una película pasiva de óxido sobre su superficie cuando se expone al ambiente. La mayoría del trabajo en este campo se concentra en ánodos de sacrificio de cinc, ya que el cinc desestabiliza la formación de Al_2O_3 en la superficie. El selenio es conocido por proporcionar buena estabilidad metalúrgica a las aleaciones de aluminio y una alta actividad catalítica.

La aleación base seleccionada para la preparación del ánodo de sacrificio es 95% Al + Zn 5%. Las cantidades requeridas de Se, Sn y Bi fueron añadidas a la mezcla y homogeneizadas antes de recalentar. Las microestructuras como el tamaño y límites de grano fueron caracterizadas usando un microscopio electrónico de barrido y la polarización anódica se hizo con un potencióstato común.

Las micrografías electrónicas de barrido de la aleación de Al + 5% Zn con sustrato de selenio y las de la aleación pura se muestran en la figura 54. La inclusión de Se mejora la metalografía de la aleación, el tamaño y

la uniformidad de los granos. Los granos pequeños y su distribución uniforme predicen normalmente una eficiencia coulombica alta. Se puede decir que la adición de Sn y Bi eficientiza la utilización del Se, que se disperso uniformemente en el interior del ánodo.

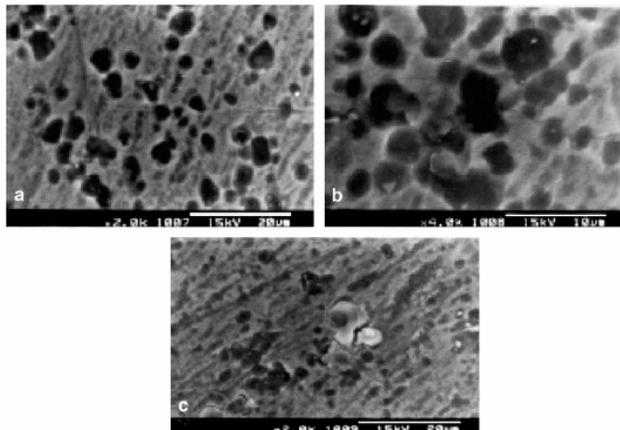


Figura 57. Fotografías SEM de ánodos de aluminio puro + 5% Zn con y sin activadores (a: 0.5% Se; b: activador nil; c: 0.5% Se, 0.1% Sn y 0.1% Bi)

(Tomada de S.M.A. Shibli & V.S. Gires, *Corrosion Science*, 47 (2005) : 2091 – 2097)

La tabla 26 muestra que ocurre un aumento de 12 % en la eficiencia galvánica cuando se adiciona 0.1% de selenio al ánodo.

Tabla 26. Desempeño galvánico de ánodos de sacrificio de aleación de aluminio + 5% Zn activados con Se (Tomada de S.M.A. Shibli & V.S. Gires, *Corrosion Science*, 47 (2005) : 2091 – 2097)

Sl. no.	Se content %	OCP V/SCE	CCP V/SCE at $i =$			Self corrosion $\times 10^{-6}$ g/cm ² /h	Efficiency %	Energy density Ah/kg
			0.01 mA/cm ²	0.1 mA/cm ²	1.0 mA/cm ²			
1	0	-0.930	-0.925	-0.915	-0.889	10.860	58.5	1520
2	0.10	-1.035	-1.020	-1.010	-0.996	8.363	70.2	1824

La disminución de pérdida coulombica, es el factor clave para la eficiencia galvánica y pueden ser confirmado por la evaluación de la velocidad de auto corrosión del ánodo con selenio. Los valores de auto corrosión disminuyen desde 10.860×10^{-6} g/cm²/h hasta 8.363×10^{-6} g/cm²/h cuando se agrega 0.1 % de Se al ánodo, demostrando que los granos y limites de grano mejoran debido a la adición de Se. Se encontró que los valores de OCP y CCP de los ánodos con selenio son más catódicos en comparación con los de ánodos simples en un sistema de protección catódica eficiente para acero templado.

La baja velocidad de corrosión de los ánodos puede ser atribuida a la eficiencia galvánica que se incrementa linealmente con el aumento del contenido de Se hasta 0.5 %. La precipitación de Se en los granos y limites de grano inicia a una concentración de 0.5 %, y la eficiencia galvánica muestra poco crecimiento por arriba de esta concentración

Tabla 27. Desempeño galvánico de ánodos de sacrificio de aleación de aluminio + 5% Zn activados con Se, Sn y Bi (Tomada de S.M.A. Shibli & V.S. Gires, *Corrosion Science*, 47 (2005) : 2091 – 2097)

Se content %	Sn content %	Bi content %	OCP V/SCE	CCP V/SCE at $i =$			Self corrosion $\times 10^{-6}$ g/cm ² /h	Efficiency %	Energy density Ah/kg
				0.01 mA/cm ²	0.1 mA/cm ²	1.0 mA/cm ²			
–	0.1	0.1	–1.025	–1.024	–1.018	–1.002	8.561	71.4	1863
0.01	0.10	0.10	–1.022	–1.018	–1.000	–0.988	8.220	73.4	1914
0.05	0.10	0.10	–1.050	–1.048	–1.036	–1.010	7.630	79.8	2083
0.10	0.10	0.10	–1.116	–1.112	–1.105	–1.079	6.802	88.9	2319
0.50	0.10	0.10	–1.120	–1.120	–1.110	–1.092	6.700	90.0	2349

Algunos investigadores han informado una concentración óptima de 0.15 % de Sn y Bi para la activación eficaz de ánodos de aleación de aluminio. En el presente estudio, también se tomo en cuenta esta proporción de Sn y Bi, variando el contenido de selenio se encontró que los ánodos con 0.1 % de Sn y Bi sin Se muestran una eficiencia de 71.4 %. La eficiencia galvánica del ánodo con 0.1 % de Sn y Bi aumenta con el aumento en la concentración de Se hasta una eficiencia galvánica de 90 % con 0.5 % de Se. La velocidad de corrosión de un ánodo con 0.1% de Sn y Bi y 0.5 % Se es de 6.700×10^{-6} g/cm²/h mientras que para un ánodo sin Se es de 8.561×10^{-6} g/cm²/h. Por lo tanto, la concentración óptima de activador para ánodos de Al + 5 % Zn son de 0.1 % Sn, 0.15 % Bi y 0.5 % Se.

11.2 Ciencia de corrosión en el siglo XXI ^[15]

La ciencia de corrosión en el siglo XXI tiene una historia de 3 años y un futuro de 97 años. Mientras que la ciencia es la práctica de desarrollar un modelo de nuestro mundo para hacerlo más predecible, el pronóstico del futuro de la ciencia es una contradicción de los términos. La ciencia es indudable e intrínsecamente imprevisible; no podemos saber con ninguna certeza qué descubrimientos serán hechos. Curiosamente, la predicción del daño de la corrosión es un tema de investigación actual y futura. Modelos predictivos de la corrosión, tanto probabilísticos como deterministas, deben estar basados en un detallado entendimiento del comportamiento anterior y actual. De forma semejante, cualquier pronóstico del futuro de la ciencia de corrosión debe estar basado en la historia y actualidad del campo.

Hace una década, Norman Hackerman visitó el Watson Research Center de IBM en Heights, NY. Por mucho tiempo, el Dr. Hackerman ha tenido puestos (como las presidencias de Rice University, la universidad de Texas en Austin, y la sociedad de Electroquímica) que lo han dotado de una perspectiva única sobre investigación y sobre el campo de la corrosión. En un seminario durante esa visita, Hackerman hizo una dura sentencia: "La ciencia de corrosión no solucionará los problemas de corrosión." Primero, debe estar claro que usó la ciencia de corrosión como un ejemplo de cualquier persecución científica, no pensando citarla como una sección particularmente fallida de la ciencia. Las discusiones adicionales resultaron en un elaborado significado detrás de esta declaración. En la opinión de Hackerman, los científicos ejercen los mecanismos subyacentes de un problema. Buscan los factores activadores e inhibidores. Por contraste, los ingenieros solucionan los problemas reales mezclando el conocimiento fundamental hecho por científicos con la experiencia práctica y las consideraciones económicas.

No dio armas a aquellos que tratan de ahorrar dinero cortando las reservas de la investigación, aunque al mismo tiempo temía que lo haría. Quiso decir solamente que se debe tener en claro las expectativas y capacidades de los científicos. Estoy de acuerdo con algunos aspectos del punto de vista de Hackerman, pero manifiesto desacuerdo con otros. Las cosas han cambiado. La distinción de enfoques entre científico e ingeniería se ha vuelto borrosa. Los científicos tienen un papel mucho más grande en la solución de los problemas de mundo

real ahora. Las soluciones de ingeniería están menos basadas sobre la intuición y más sobre los principios científicos, y los científicos son participantes exigentes en grandes equipos formados para solucionar los problemas urgentes del mundo. Esto es particularmente verdadero en el área de la ciencia de corrosión.

Para comprender cómo ha cambiado la ciencia de corrosión y cómo cambiará más adelante, es necesario mirar hacia décadas anteriores. Es posible dividir el enfoque de la mayoría de los proyectos de ciencia de corrosión de la última parte del siglo XX en tres categorías amplias: el desarrollo y el uso de las nuevas técnicas, estudios fundamentales de los fenómenos de corrosión, y las propiedades de materiales avanzados. Por supuesto hay ejemplos de grandes proyectos coordinados que involucran equipos de científicos de corrosión para solucionar problemas realmente importantes. Un ejemplo es el esfuerzo considerable que fue puesto en solucionar una variedad de corrosión y terminar con los problemas en la industria de la energía nuclear en las últimas décadas del siglo.

La investigación del agua, desarrollo del tratamiento de agua para mitigar la corrosión en universidades y laboratorios del gobierno, y laboratorios corporativos llevo a muchas soluciones, como la reducción de impurezas. Sin embargo, puede ser argumentado que la participación de equipos de investigadores de corrosión para solucionar los problemas reales es actualmente mucho más común que en el pasado, cuando típicamente, el propósito principal de investigadores era contraer una nueva técnica, comprender un mecanismo mejor, o analizar las propiedades de una nueva tela. La prueba de esto es el hecho de que muchos de los temas se transformaron en las "Modas pasajeras" o "Trenes." Los ejemplos de las modas pasajeras en la ciencia de corrosión incluyen ciencia de cristales y superficie en los 70's y los 80's, y quitar los granos meta-estables de "Aluminio metálico inoxidable" en el 80's y 90's. Proyectos de investigación sobre estos temas que no eran problemas graves y reales. No obstante, muchos investigadores diferentes de una variedad de laboratorios y países estuvieron involucrados, en parte para hacer una contribución de algo nuevo e interesante, pero también para proveer el conocimiento básico y los enfoques que pueden y han sido usados para solucionar los problemas.

Otro aspecto interesante del pasado y presente de ciencia de corrosión es la participación de laboratorios de investigación industriales. En el siglo veinte los desarrollos más importantes en ciencia de corrosión fueron hechos en varios centros de investigación corporativos. Con el tiempo y los caprichos de la buena fortuna financiera, los laboratorios industriales activos han disminuido. Una lista parcial de compañías que han sido activas en la investigación de la corrosión se da en la tabla 28

Tabla 28. Algunas industrias con laboratorios de investigación de la corrosión

Acereras	Procesos Químicos	Automotrices	Nucleares	Petroleras	Electrónicos	Militares
US Steel	Dupont	Ford	General Electric	Exxon	IBM	Wright Labs
Alcoa	Dow Chemical	GM	Westinghouse	Shell	Bell Labs / Lucent	Naval Research Labs
Inco	Union Carbide				Boeing	
					Lockheed	
					Intecorr	
					CCT	

Muchas de las actividades en estos laboratorios eran solamente investigación y estaban divorciadas de aplicaciones prácticas. Estas compañías vieron el beneficio de permitir que sus empleados usaran por lo menos una parte de su tiempo en perseguir a la ciencia.

La sociedad anónima de IBM era sumamente rentable a mediados de los 80's debido a un producto estable como fuente de ingresos: computadoras de unidad principal. La compañía podía proporcionar una división de investigación al mundo que daba trabajo a miles de científicos, muchos que nunca tuvieron que dar una justificación para la relación de su trabajo. El área de la corrosión fue considerada de interés por IBM debido a las dimensiones de sus dispositivos y la reactividad de algunos materiales críticos, en materiales magnéticos especiales. Los investigadores podían justificar la persecución de estudios fundamentales en la corrosión atmosférica, la corrosión de película fina, la corrosión localizada, la inhibición y la pasividad fácilmente. Personal de la financiación y soporte estaban disponibles. Sin embargo, la situación cambió en los 90's cuando la computación cambió a aparatos más pequeños, como PCs, y la situación financiera de la compañía cayó a plomo. Por mediados de los 90's, la mayoría de los investigadores en IBM tuvieron que buscar proyectos soportados económicamente por otras divisiones de la empresa. Actualmente, no se lleva a cabo ninguna investigación de corrosión en IBM. La situación es similar en la mayoría de las compañías mencionadas en la tabla 28.

Si uno define la actividad como involucrar publicaciones en los mejores diarios y participación en las conferencias de investigación necesariamente de corrosión, entonces puede ser argumentado que GE es de las únicas sociedades anónimas grandes de esa lista que tiene un grupo de investigación de corrosión activo. (Rockwell podría ser incluido, pero el centro de Science de Rockwell es ahora esencialmente un laboratorio de investigación privado.) Las compañías que llevan a cabo investigación por honorarios todavía son activas, aunque gran parte de su actividad es confidencial y no se puede publicar. Los laboratorios militares y del gobierno todavía tienen actividades de investigación en la área de la corrosión. Sin embargo, en general esas actividades están actualmente en un nivel más bajo de lo que una vez tuvieron. La comunidad de corrosión padece de la falta de la participación de investigadores industriales. Cabe mencionar que, en el pasado investigadores industriales trajeron a la mesa de discusión científica su experiencia práctica de interactuar con ingenieros en la ocupación de las soluciones para los problemas reales en sus compañías respectivas.

11.3 Comportamiento de corrosión de diferentes aceros rolados en caliente ^[16]

Por años, el material usado para hacer rodillos de rolado en caliente era el acero ICDP. Más recientemente, se han desarrollado nuevos materiales, por ejemplo, el hierro al alto cromo de (Hi-Cr). Este hierro contiene 18% de cromo y tiene una buena resistencia a la oxidación térmica. Sin embargo, presenta algunos problemas durante las últimas etapas del proceso de rolado. La lubricación no es suficiente después del rolado, y se marca una línea en el rollo. Los estudios han mostrado que la lubricación es debida a la presencia de trazas de óxido sobre los rollos. En este trabajo se hace una comparación entre el comportamiento a la oxidación - corrosión del nuevo hierro al cromo-grafito y otras aleaciones usadas como rodillos para rolar en caliente. Se uso una nueva técnica de caracterización por oxidación, que consiste en el estudio de las reacciones electroquímicas en la interfase del metal, con espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS) de las muestras oxidadas sumergidas en un medio agresivo (NaCl, H₂SO₄).

Tabla 29. Composición de las aleaciones estudiadas
(Tomada de F.J. Pérez, L. Martínez, et.al., *Corrosion Science*, 48 (2006): 472 – 480)

Iron alloy	C	Si	Ni	Cr	Mo	Mn	V	W
ICDP	3.32	0.93	4.39	1.78	0.4	0.96	–	–
HSS ^a	1.8	0.6	1.5	7.0	3.5	<0.5	4	2
Hi-Cr + graphite	3.63	2.87	3.84	6.33	1.19	0.47	<0.5	–

Las hojas de acero fueron oxidadas a 650°C bajo atmósfera de aire durante 1 y 3 días, retiradas y enfriadas superficialmente con aspersiones de agua para simular las condiciones de trabajo. Las muestras no oxidadas también se trataron igual. Se uso un electrodo Ag / AgCl como referencia. Las mediciones de EIS empezaron después de la estabilización del potencial de corrosión para obtener los resultados exactos de impedancia AC. Después de cada experimento, los especímenes corroídos fueron ligeramente lavados con agua destilada y analizados por difracción de rayos X, microscopia óptica y microscopia de SEM. Algunos cálculos termodinámicos fueron hechos con el software de HSC para investigar la influencia de los elementos de aleación.

La familia de HSS presentó una resistencia de corrosión más alta en comparación con el resto de las aleaciones evaluadas. Dentro de esta familia, la adición de Co promueve una alta resistencia a la corrosión, pues actúa aparentemente estabilizando la oxidación de hierro y, además provee un carácter más protector a la aleación. Las aleaciones de ICDP y Hi-Cr + C presentaron comportamientos similares con una superficie más suave, sin embargo, las muestras con una terminación más desigual presentaron comportamientos diferentes. Por otro lado, el ICDP mostró una buena resistencia a la corrosión, cerca de los valores de resistencia de HSS, mientras que la Hi-Cr + C presento la velocidad de corrosión más alta entre todas las muestras evaluadas.

El efecto del Cobalto es limitado por el tiempo. Este elemento actúa como un estabilizador de óxido de hierro, pero en cuanto el óxido se forma sobre la superficie de material el efecto de este elemento no parece tan importante en cuanto a períodos de inmersión más bajos. Después de 24 h en contacto con la solución, las muestras pulidas presentaron más resistencia a la corrosión. Esto quiere decir que con una superficie suave un pequeño número de defectos aparecieron en la superficie del metal y, sin embargo, se obtuvo una mejor resistencia a la corrosión.

Hay solamente una reacción que controla el proceso de corrosión de todas las muestras y se presenta como un mecanismo continuo con el tiempo. Esta reacción es la corrosión homogénea de la superficie en contacto con la solución. La alta resistencia a la corrosión de las aleaciones de HSS es debido a una alta cantidad de elementos de aleación Cr y Mo que promueven la formación de una capa de óxido en la superficie del metal.

El mecanismo de las aleaciones de HSS revela un proceso de corrosión homogéneo donde las diferencias en los valores de impedancia son debidas a una capa superficial de óxido presente en la superficie del material. Las dos constantes del Hi-Cr + C pueden ser atribuibles a una oxidación incompleta en la superficie de las muestras y, por supuesto, a la presencia de heterogeneidades. Finalmente, en el caso de la aleación de ICDP, donde se obtuvo una velocidad de corrosión rápida, algunas partes deterioradas podían haber llegado a la superficie,

provocando que el material desigual tuviera contacto con la solución, lo que puede explicar la aparición de la tercera constante.

Después de 24 h de la inmersión, el HSS con Co continuó mostrando el mejor comportamiento, incrementando las diferencias con los otros HSS y mostró lo mismo que a las 2 h de la inmersión. En contraste con este comportamiento, se encontró la aparición de una tercera constante para el Hi-Cr + C en su espectro. Parece que ahora el material no homogéneo comienza ser corroído por la solución. La aleación de ICDP indica el mismo mecanismo de corrosión pero con cierto aumento de los valores de impedancia, que representa cierta recuperación de su comportamiento.

En conclusión, la familia de HSS presenta la resistencia a la corrosión más alta de las aleaciones evaluadas. La adición de cobalto para esta aleación proporciona un carácter más protector para condiciones de oxidación leves. Sin embargo, después de 3 días de oxidación, la adición de Co no parece tener un efecto benéfico.

La difracción de rayos X mostró que en todos los casos se formó Fe_2O_3 pero la intensidad relativa de los picos varía de una aleación a otra. Esto puede representar una cantidad más alta de óxido en el caso de la aleación de HSS y un bajo contenido en el ICDP. Sin embargo, la presencia de Cr en el óxido no puede ser descartada en el caso de HSS.

La adición de cobalto a aceros para rolado en caliente solo tiene efecto durante los primeros instantes del uso del cilindro giratorio, cuando actúa como un estabilizador de hierro y aumenta las propiedades protectoras de la aleación. En cuanto el óxido es formado, no se encontró efecto adicional y para condiciones de oxidación mayores la aleación sin Co presenta las mejores propiedades protectoras.

11.4 Conferencia de protección catódica ^[17]

Este trabajo describe algunos casos donde errores elementales en el diseño, instalación u operación de los sistemas de protección catódica han tenido resultados de bajo desempeño e incluso han fracasado.

La protección catódica (CP) involucra un concepto muy simple. Si la diferencia potencial entre una estructura y su ambiente se hace más negativa entonces la corrosión es controlada o detenida totalmente. Como se ha dicho, la técnica de los ánodos de sacrificio ha sido conocida desde comienzos del siglo XIX; y el siglo no había terminado antes de que las primeras incursiones de corriente impresa para CP fueran hechas.

A pesar de su amplia base teórica, la CP tardó un poco de tiempo en establecerse extensamente. Sin embargo, ahora es aplicada a la mayoría de las estructuras de acero enterradas o sumergidas; por rutina o porque las regulaciones lo requieren. Generalmente trabaja bien; pero puede tener problemas.

Caso 1 Tanques de almacenamiento de agua en ubicación costera

El autor hizo una valoración del riesgo de corrosión formal para un fertilizante en una compañía del Medio Oriente. La valoración llegó a la conclusión de que la mayor parte de tubería y equipo se dividían en categorías de riesgo bajas o medianas. Entre las pocas excepciones se dijo que los tanques de almacenamiento de agua, debido a las condiciones de tierra predominantes y la falta de CP, sufrían velocidades de corrosión altas; y con el tiempo llegó a la categoría de alto riesgo de falla. Fue recomendado que se instalara la CP. Después de todo, el cliente se rehusó a aceptar el informe y llevar a cabo las acciones recomendadas. Solo menos de un año después el tanque de almacenamiento de agua cruda se perforó debido a la corrosión del suelo en el equipo. La

pérdida del agua dio como resultado una interrupción imprevista de dos semanas de la producción debido a una decisión tardía de instalar CP.

Caso 2 Tanques de almacenamiento de agua ubicación desértica

Un tanque de agua cruda en una estación desértica de una compañía petrolera se derrumbó como consecuencia de que la corrosión redujo el espesor de la capa interna. El departamento de corrosión de la compañía aconsejó instalar sistemas de CP para la superficie interna (ánodos de magnesio) y la base externa (corriente impresa) al tanque nuevo

La necesidad de los ánodos internos había sido demostrada eficazmente por el colapso del tanque original. Sin embargo, la decisión de aplicar CP exteriormente fue tomada sin tener que estudiar las condiciones del suelo.

Exactamente de la misma forma en que los escombros habían sido desechados, aproximadamente 50 % de la parte oculta de la base podía ser inspeccionada. Originalmente había sido galvanizada. Había un poco de polvo blanco de Zn como producto de corrosión y algunos sitios pequeños de óxido. No había una reducción general de la placa del plato del lado en contacto con el suelo, ni evidencia de ataque por picadura. En otras palabras, la base de tanque original había funcionado muy bien por mucho tiempo en ausencia de CP. Esto no es sorprendente en vista de condiciones de suelo benignas. Por consiguiente, el departamento de corrosión fue convencido de que eliminara la idea de CP externa.

Caso 3 Recubrimiento en tubería

Una sección de 6 pulgadas de caucho de EPDM recubriendo una tubería que se instaló en el mar del norte hace aproximadamente quince años se proveyó de CP por brazaletes de ánodos de sacrificio que habían sido diseñados de acuerdo con las especificaciones. Sin embargo, una encuesta llevada dos años después de la instalación mostraba que, a pesar de que los ánodos producían más corriente que la de diseño, la línea había dejado de polarizarse a su potencial de protección. Las investigaciones revelaron que la causa del problema era el negro de humo usado como un aditivo en la capa de caucho. Las mediciones del laboratorio indicaban eso, aunque se esperaba que el polímero mismo tuviera una resistividad eléctrica específica de $10^{14}\Omega\text{m}$, el valor para el recubrimiento cargado de carbono era de $10\Omega\text{m}$ a la presión atmosférica, y disminuye a $2\Omega\text{m}$ a 16 bar (la presión del agua en una instalación profunda). Es mas, como era de esperarse por la serie galvánica, el carbono estaba actuando como un cátodo: la corriente se drena de los ánodos y pone en un riesgo potencial al gasoducto.

Incluso antes de que la causa del problema pudiera ser aclarado completamente estaba claro que se necesitaba instalar una CP adicional. Esto implicada un alto costo ya que se usarían nuevas selecciones de ánodo de magnesio conectados con el gasoducto vía voltaje que limitaba diodos

Es muy usual que el seguimiento a las publicaciones referentes al malfuncionamiento de recubrimientos haya resultado en diseños excesivamente conservadores. Para una instalación cerca de la costa, algún grado de sobre-diseño está generalmente justificado. Representa un incremento pequeño al costo, y provee seguridad contra penalizaciones financieras por tener que llevar un trabajo de recuperación en el lecho marino. Por otro lado, el sobre-diseño es más difícil de justificar para sistemas de CP en tierra.

Aunque hay guías para pronosticar la falla del recubrimiento y las densidades de corriente catódica para estructuras cercanas a la costa y gasoductos, hay pocos documentos correspondientes para la CP en tierra. En

los últimos casos algunos diseñadores usan métodos tradicionales, pero no obstante arbitrarios como asumir 5% de falla del recubrimiento y una demanda de 10 mA/m² para el acero desnudo. Otros diseñadores hacen referencia a datos históricos menos conservadores, por ejemplo los que se presentan resumidos estadísticamente. Sin embargo, tiene que ser comprendido que los datos históricos han sido adquiridos predominantemente sobre gasoductos cubiertos con materiales de primera generación como asfalto, esmalte de alquitrán de hulla o envoltorios de cinta. Los modernos recubrimientos tri-capa de poliolefinas, se aplican bajo condición cuidadosamente controladas para un funcionamiento mejor.

11.5 Corrientes galvánicas inducidas por estructuras heterogéneas en hilos de acero inoxidable

[18]

La corrosión galvánica puede ser iniciada entre las estructuras heterogéneas de un implante y los productos de corrosión resultantes podrían actuar como un detonante para la trombosis e inflamación resultando en restenosis después del despliegue del implante dentro de la arteria. Las pruebas experimentales mostraron que había diferencias significantes en los comportamientos electroquímicos entre los diferentes tamaños de grano de un implante. La corriente galvánica fue detectada entre los diferentes tamaños de grano de cables de acero inoxidable 316L en vitro y en vivo. Se observaron corrosión grave y trombosis en sitios anódicos. Los resultados demostraron que la estructura homogénea era el requisito esencial para un implante a efecto de minimizar el desarrollo de la corrosión galvánica y prevenir su período subsiguiente después de la angioplastia percutánea transluminal coronaria (PTCA).

Para dispositivos cardiovasculares, el acero inoxidable 316L, la aleación conocida como nitinol, Co - Cr (material dental), y MP35N (35Ni - 35Co - 20Cr - 10Mo) son los materiales más comunes y son ampliamente usados en diferentes aplicaciones. Por ejemplo, el acero inoxidable 316L es el material más usado para catéteres, mientras el nitinol es aceptado para realizar injertos. Recientemente, MP35N se ha usado para la fabricación de cables de plomo de marcapasos y como un reemplazo para acero inoxidable 316L debido a sus excelentes propiedades mecánicas y electroquímicas. El Co - Cr es un buen candidato para material dental y se está considerado como favorito para los catéteres.

Hay 5 diseños de catéteres disponibles en el mercado; dependiendo del proceso de fabricación y el control de calidad, pues la distribución del tamaño de grano dentro de toda la pieza de catéter podría no ser uniforme.

Cuando un implante metálico con tamaños de grano heterogéneos es sumergido en un electrolito como la solución de Ringer o la sangre, se encuentran diferentes características electroquímicas. Si los valores de estas propiedades son significativamente diferentes entre estas dos estructuras cristalinas y están en contacto, o eléctricamente conectadas, y uno de ellos es predominantemente anódico; una corriente fluirá entre el ánodo y el cátodo. Los iones de metal son liberados y éstos pueden actuar como un detonante para la trombosis local y pueden causar seria inflamación de los tejidos circundantes o las células.

Tabla 30. Composición del hilo de acero inoxidable 316L
(Tomada de Chun-Che Shinh. et.al., *Corrosion Science*, 47 (2005) : 2199 – 2212)

Element	Fe	Cr	Ni	C	Mo	Mn	Si	P	S
Chemical composition (%)	Balance	18	14	0.03	2.6	<2.0	1	0.045	0.03

El electrolito usado en esta investigación es la solución de Ringer, un sustituto de fluido corporal con las siguientes composiciones: NaCl, 9.0 g / l; CaCl₂ 2H₂O 0.17 g / l; KCl, 0.4 g / litros. Esta solución fue amortiguada con NaHCO₃ a un pH fisiológico normal de 7.4.

Los granos heterogéneos encontrados en un catéter comercial son mostrados en la figura 55. Estos tamaños de grano heterogéneos fueron revelados por grabado profundo y revisados por SEM.

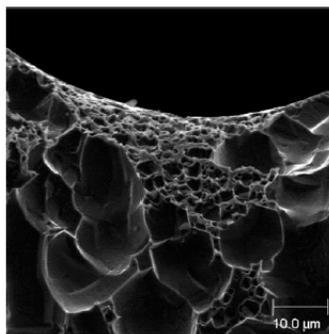


Figura 58. Micrografía SEM de típicos tamaños de grano heterogéneos (Tomada de Chun-Che Shinh. et.al., *Corrosion Science*, 47 (2005) : 2199 – 2212)

Los metales policristalinos, como el cable de acero inoxidable de 316L, son un agregado de granos en enrejados de varias orientaciones. El cristal rota a cierta orientación estable dependiendo del grado de la deformación plástica, y los nuevos cristales se forman y crecen de forma preferencial a expensas de los cristales deformados durante el proceso de recrystalización. La orientación de cristal en cada proceso es una función de los materiales e historia mecánica y térmica. Las propiedades físicas, mecánicas, químicas y electroquímicas varían con la dirección o plano cristalográfico.

Los cristales recrystalizados o deformes resultan en la no aleatoriedad del desarrollo de la orientación de grano y es llamada orientación preferida, que puede ser determinada por difracción de rayos X.

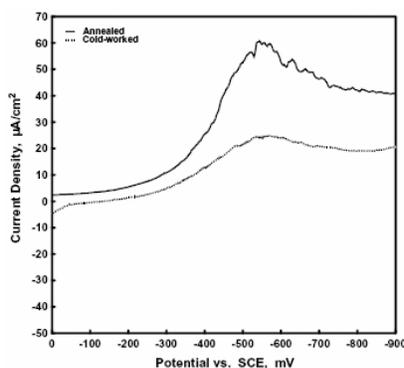


Figura 59. Potenciales oxidativos para los hilos de acero inoxidable con diferente tamaño de grano (Tomada de Chun-Che Shinh. et.al., *Corrosion Science*, 47 (2005) : 2199 – 2212)

La anisotropía de la velocidad de oxidación en planos diferentes fue reportada en 1922, donde se sugiere que en diferentes orientaciones ocurren diferentes velocidades de oxidación. En un estudio relacionado, se dijo que el tratamiento de la cara del metal influencia la velocidad de oxidación. Esta idea implica que la cara de cristal que es densamente empacada debe tener una gran función de trabajo que una cara menos empacada. Por ejemplo, la velocidad de oxidación varía con la orientación de cristal, disminuyendo en el orden (100)>(111)>(110)>(311)

para una estructura cristalina f.c.c. como el cobre y desde (100) hasta (111) para una estructura b.c.c. como el hierro.

Además de las diferentes funciones de trabajo o diferentes caras de cristal, la velocidad de oxidación entre las orientaciones preferidas de un metal puede ser distinguida por estudios electroquímicos. Se han reportado medidas de potencial de circuito abierto (OCP) y medidas de polarización cíclicas sobre SS304, recocido y rolando en frío, en solución de cloruro. Se informó que la muestra recocida tenía un potencial más negativo que la muestra rolada en frío ($OCP_{\text{recocida}}: -0.252 \text{ V}$ versus ECS; $OCP_{\text{rolado en frío}}: -0.188 \text{ V}$ versus ECS). El potencial más negativo para una muestra recocida indica que la muestra está más activa que la rolada en frío en la serie galvánica. Por otra parte, quiere decir que la muestra recocida está en el potencial anódico, y la muestra rolada en frío está en el potencial catódico.

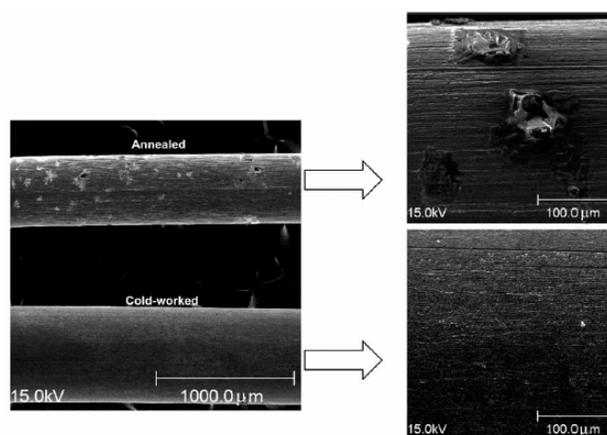


Figura 60. Morfologías de superficie de hilos de acero inoxidable 316L templado y trabajado en frío después de las medidas de voltametría cíclica
(Tomada de Chun-Che Shinh. et.al., *Corrosion Science*, 47 (2005) : 2199 – 2212)

La distribución del potencial dentro de un electrolito para el apareamiento de metales anódicos y catódicos tiene un paso de diferencia en los límites del ánodo y del cátodo. La fina diferencia del potencial entre ánodo y cátodo, como los cables de acero inoxidable recocido y trabajado en frío, produciría una corriente galvánica.

La corrosión puede iniciar en el sitio recocido del apareamiento. El área oscura demuestra la iniciación de la corrosión después de que se llegó al potencial de falla durante la medición de polarización cíclica. Las severas picaduras de corrosión son observadas sobre el sitio recocido del cable. Por contraste, se observaron algunas oxidaciones y partículas de óxido sobre el sitio del acero trabajo en frío después de la medición de polarización anódica.

La densidad de corriente disminuyó de manera exponencial dentro del electrolito y la sangre, indicando que la corriente disminuyó cuando se alcanzó el equilibrio de potencial. La ausencia de proteínas y la acumulación de la trombosis in vitro podían ser usadas para explicar por qué la corriente galvánica decae más rápido in vitro que in vivo. Sin embargo, la alta corriente inicial podría resultar en la liberación de algunos iones de carga positiva, como hierro o níquel, en el electrolito o en la sangre.

La liberación de iones metálicos puede provocar la activación de la fibrinopeptida, la cual ha sido identificada como un agente de enlaces cruzados para la formación de trombosis. No sólo los iones de carga positiva pueden actuar como detonante para la formación de la trombosis, también se ha demostrado que la alta concentración de iones metálicos como Ni^+ es perjudicial para las células de músculos suaves vasculares y tienen un impacto en la gravedad de restenosis.

Los estudios histológicos también han mostrado que los elementos que componen las aleaciones implantadas podrían ser detectados en los pañuelos de papel locales y que la reacción del tejido alrededor de una aleación está relacionada con la concentración de iones de metal libres en los tejidos. Los tejidos locales en el sitio de un cable son expuestos constantemente a concentraciones gradualmente acumuladas de los iones metálicos que comprenden la aleación. Se han reportado en particular iones de níquel que inducen, in vitro, inflamación de tejido, y concentraciones tóxicas en el tejido blando a través de una movilización directa de monocitos y un estímulo indirecto de las células endoteliales. Estas condiciones inflamatorias podrían acelerar la corrosión de los dispositivos, e incrementar la liberación de estas sustancias pro inflamatorias. La gravedad de la trombosis sobre el sitio anódico, cable de acero inoxidable 316L recocido, del cable acoplado es una prueba de la influencia de los iones cargados positivamente sobre la trombosis y la presencia de la corrosión galvánica. Y por último, una estructura homogénea de un implante metálico podría reducir significativamente la corriente galvánica o la corrosión, y por lo tanto, eliminar o bien prevenir la aparición de la trombosis después de PTCA.

11.6 Corrosión localizada de acero al carbono en electrolitos de NaHCO_3 / NaCl : papel de compuestos que contienen Fe (II) ^[19]

Los procesos de corrosión por picaduras en aceros al carbono en soluciones acuosas 0.1 M NaHCO_3 + NaCl inducen rápidamente la precipitación de fases que tienen Fe (II). Se estudiaron los mecanismos que gobiernan estos complejos uniendo métodos de voltametría cíclica, cronoamperometría con micropruebas electroquímicas y análisis espectroscópico micro Raman. La polarización anódica por encima del potencial de falla induce la formación de un producto de corrosión blanco, identificado como carbonato de hierro por espectroscopia Raman. La actividad de una picadura en particular, seguido por la técnica de escaneo vibracional de electrodo, llega a un máximo antes para disminuir, de acuerdo con la evolución de la densidad de corriente que se estabiliza mientras que el número de picaduras aumenta. El carbonato de hierro es oxidado por el O_2 disuelto en hidróxicarbonato (óxido verde). El estudio de la oxidación de las suspensiones acuosas de compuestos de Fe (II) de las soluciones de $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, NaOH y NaHCO_3 permitieron clarificar los mecanismos, que eran gobernados por la relación de concentraciones $\text{Fe(II)}_{\text{aq}}/\text{OH}^-$ y $\text{HCO}_3^-/\text{OH}^-$.

Desde el descubrimiento del óxido verde (Green Rust CO_3^{-2} ; GR CO_3^{-2}) en el óxido que cubría tubos de agua urbanos, los GRs fueron reportados como productos de corrosión del acero, y en particular, fueron encontrados durante procesos de corrosión por picaduras tanto en aceros inoxidable como de bajo carbono. Los GRs pertenecen a una clase de minerales iónicos divalentes y trivalentes que son caracterizados por una estructura cristalina que consta de Fe(OH)_2 como capas que portan una carga positiva atribuible a la presencia de Fe (III) e intercapas constituidas de aniones y moléculas de agua. Algunos GRs son conocidos, por ejemplo GR Cl^- , GR CO_3^{-2} ; GR SO_4^{-3} , etc., y se considera que su estructura cristalina tienen muchas semejanzas con la piroaurita $\text{Mg}_6\text{Fe}_2(\text{OH})_{16}\text{CO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

El otro compuesto que tienen Fe(II) - Fe(III) es la magnetita el óxido Fe_3O_4 , caracterizado por una estructura de aguja, similar a una película pasiva. En la mayoría de las condiciones, la magnetita es la fase estable mientras que las GRs son meta-estables. Sin embargo se ha demostrado que la precipitación de Fe (II) y sulfatos de Fe (III) con NaOH producen (GR SO_4^{2-}), excepto en valores altos de pH. Se puede suponer que la competición entre óxidos de aguja y las otras fases de Fe (II) pueden contener GRs que puede controlar parcialmente la repasivación del acero. Este estudio se enfoca en el papel de las fases que contienen Fe (II) durante el proceso de picadura del acero al carbono en soluciones de $\text{NaHCO}_3 + \text{NaCl}$ 0.1M, donde se reporta la formación de GRs.

La formación de varios componentes que componen la mezcla compleja de sólidos conocida como el "óxido" puede ser conseguida en el laboratorio por la oxidación atmosférica de las suspensiones acuosas de $\text{Fe}(\text{OH})_2$ precipitadas en sal de hierro (II) y sosa cáustica. Este método permite controlar y cambiar los parámetros involucrados en el proceso de oxidación. En muchos casos, la reacción ocurre primero por formación de un intermediario GR de Fe (II) - Fe (III). El anión asociado con Fe (II) en la sal de hierro (II) produce la formación de los GR correspondientes, por ejemplo, al usar FeCl_2 resulta en GR(Cl).

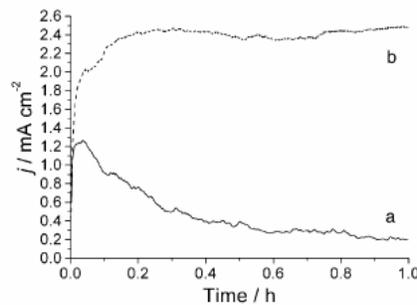


Figura 61. Curvas cronoamperométricas durante la polarización anódica ($E = 50 \text{ mV/SCE}$) del electrodo de acero al carbono en solución de NaHCO_3 0.1M + NaCl 0.02M: (a) superficie hacia abajo y (b) superficie hacia arriba (Tomada de M. Reffass, R. Sabot, et.al., *Corrosion Science* 48 (2006) : 709 – 726)

Sin embargo, la estructura de GR presenta una gran afinidad hacia los iones CO_3^{2-} y se obtiene (GR CO_3^{2-}) cuando una solución de bicarbonato se añade a FeCl_2 y NaOH.

Los experimentos electroquímicos locales se hicieron con un sistema de prueba de escaneo vibracional Perkin-Elmer modelo SVP1000. Esta técnica puede medir las variaciones producidas en un electrolito por las corrientes iónicas relacionadas con eventos de corrosión localizada. Los aparatos SVP100 consisten en una sonda de platino platinizado que vibra perpendicularmente a la superficie explorada. La frecuencia de la vibración es 81 Hz; y la amplitud es 30 μm . La variación del potencial está directamente conectado a la variación de la corriente iónica por la aplicación de la ley de Ohm. La actividad electroquímica puede ser expresada como la variación del potencial entre los puntos extremos sonda.

Es esencial tener en mente que los análisis implican que la superficie de acero es horizontal y hacia arriba (fig. 59), y que el electrolito es estático. Esta condición geométrica puede ser particularmente importante. Cuando la superficie está hacia abajo (curva a), la densidad de corriente, después de un aumento brusco, decrece despacio hasta estabilizarse alrededor de 0.2 mA/cm^2 . Por lo tanto, solamente se pueden ver algunos hoyos pequeños y una cantidad muy restringida de productos de corrosión. Cuando la superficie está hacia arriba (curva b), la densidad de corriente aumenta para estabilizarse en aproximadamente 2.4 mA/cm^2 . El proceso de picadura es extremadamente activo, los hoyos grandes son rápidamente cubiertos por un producto de corrosión blanco y se

vuelve más y más numeroso con el tiempo. La diferencia principal entre las dos condiciones geométricas es el papel de la convección natural. Cuando la superficie esta hacia arriba, concentraciones considerables de Fe (II) acuoso llegan a las picaduras cuando el acero se está disolviendo, muy probablemente iniciando la precipitación de un compuesto de Fe (II). Cuando la superficie esta abajo, la concentración de Fe(II) acuoso en la interfaz es pequeña.

La proporción $[O_2] / [Fe(II)]$ podría ser suficientemente grande para iniciar una oxidación rápida de Fe (II) en Fe (III) y la formación de los óxidos que formarían la película pasiva.

Se estudio en particular el comportamiento de una picadura por SVET. Como se describe arriba, la polarización anódica arriba de E_b de una superficie superior induce la formación de una cantidad importante de producto de corrosión blanco. Esto se observa a valores de potencial de 0, 20, y 50 mV/SCE. Debe ser notado que este producto no se adhiere a la superficie y forma una capa tipo gel encima de las picaduras. Aparece desde el primer minuto y su formación no parece disminuir la actividad electroquímica.

El comportamiento global de la superficie observado por cronoamperometria concuerda con el análisis de SVET. La densidad de corriente tiende a estabilizarse mientras que nuevas picaduras se forman continuamente. Esto es concebible sólo si la actividad de la mayoría de las picaduras disminuye con el tiempo.

Se uso espectroscopia micro- Raman in situ para caracterizar los productos de corrosión formados durante el proceso de picadura inducido por polarización anódica. El producto principal dentro de la picadura es el $FeCO_3$. Este es caracterizado por bandas vibracionales en aproximadamente 280, 495, 733 y 1084 cm^{-1} , el último pico es el más intenso. La banda a 393 cm^{-1} es atribuible a α - $FeOOH$ (ver figura 61). En muchos casos, el $FeCO_3$ fue relacionado con un compuesto de óxido verde. Afuera, cerca de las picaduras, este compuesto GR es siempre visto junto con $FeCO_3$. Los compuestos de GR son caracterizados por dos bandas vibracionales principales en aproximadamente 430 y 510 cm^{-1} .

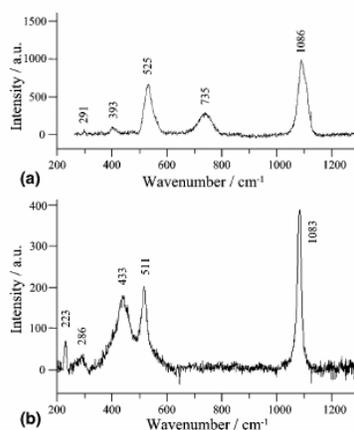


Figura 62. Caracterización espectroscópica Micro-Raman de los productos de corrosión.
(Tomada de M. Reffass, R. Sabot, et.al., *Corrosion Science* 48 (2006) : 709 – 726)

Debido a que la forma con carbonato de GR es mucho más estable que la forma con cloruro se puede suponer que los GR aquí observados son $GR(CO_3^{-2})$ con composición $Fe_4(II)Fe_2(III)(OH)_{12}CO_3 \cdot 2H_2O$. En realidad, los GR obtenidos sobre testigos de acero inmersos en soluciones 0.1M de $NaHCO_3$ + 4M de $NaCl$ en OCP han demostrado ser $GR(CO_3^{-2})$ siempre que la proporción de la solución Cl^-/HCO_3^{-2} sea mayor de 40. El $FeCO_3$ es identificado por la banda principal a 1081 cm^{-1} .

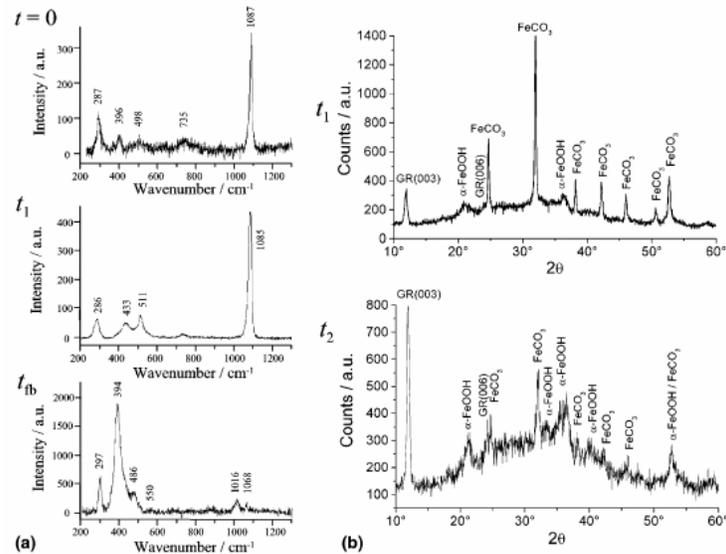


Figura 63. Caracterización de los productos iniciales, intermedios y finales de la oxidación del precipitado de Fe (II) obtenidos de la mezcla de soluciones de $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (0.12M), NaOH (0.2M) y NaHCO_3 (0.5M). (a) Espectro raman de productos inicial ($t = 0$), intermedio ($t = 1$) y final. (b) Patrones de difracción de rayos X de los productos intermedios en t_1 y t_2 .

(Tomada de M. Reffass, R. Sabot, et.al., *Corrosion Science* 48 (2006) : 709 – 726)

El FeCO_3 puede ser oxidado, por lo menos parcialmente, en $\text{GR}(\text{CO}_3^{-2})$ por activación del O_2 disuelto. El $\text{GR}(\text{CO}_3^{-2})$ es observado preferentemente cerca de las picaduras en vías de desarrollo sobre la superficie del acero al carbono como resultado de la transformación de FeCO_3 por el O_2 disuelto. El FeCO_3 es el producto principal en las picaduras, resulta directamente de la disolución de hierro y precipitados de Fe(II) acuoso y CO_3^{-2} . Su formación es favorecida cuando la superficie esta hacia arriba, favoreciendo una gran convección interfacial de las concentraciones de Fe(II) acuoso y se dificulta cuando la superficie esta hacia abajo.

En un estudio de la corrosión del hierro en electrolitos similares realizado a potencial de circuito abierto (OCP), se formo una capa GR y no se observo FeCO_3 . En este estudio, el resultado de corrosión por polarización anódica produjo principalmente FeCO_3 . Esta diferencia puede ser atribuida a la influencia de los coeficientes de concentración $\text{Fe(II)}_{\text{aq}}/\text{OH}^-$ y $\text{HCO}_3^{-1}/\text{OH}^-$. Cuando son pequeños, se precipita Fe(OH)_2 y es rápida y totalmente transformado en $\text{GR}(\text{CO}_3^{-2})$. Cuando son grandes, se forma preferentemente FeCO_3 sobre Fe(OH)_2 . En el OCP, la reducción de O_2 produce 2 iones OH^{-1} cuando la disolución de hierro produce 1 Fe(II). Esto debe favorecer a $\text{GR}(\text{CO}_3^{-2})$.

La información básica, de que si una reacción química o electroquímica puede proceder o no, puede ser obtenido por cálculos de equilibrio. Los diagramas de Pourbaix, o diagramas de potencial contra pH, son los mapas que resumen la información termodinámica. Por esta razón, en la figura 61 se muestran varios diagramas que describen las posibles rutas para la corrosión de aceros en medios acuosos carbonatados.

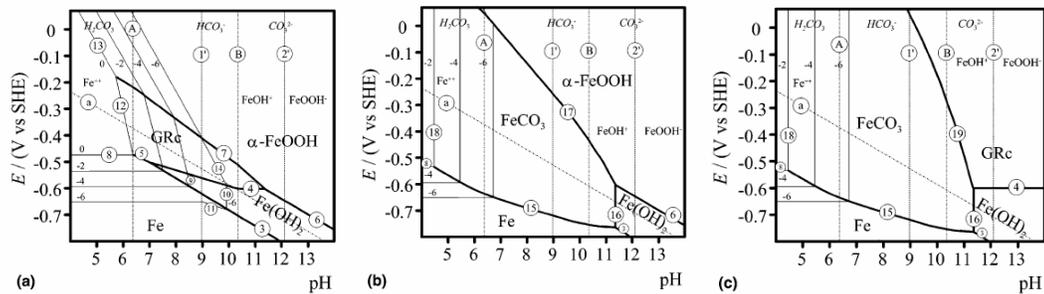


Figura 64. Diagramas Pourbaix del hierro en soluciones acuosas con carbonato a 25°C, para una actividad de especies de carbonato de 0.1. GRc significa $\text{GR}(\text{CO}_3^{2-})$. (a) Diagrama omitiendo FeCO_3 , (b) diagrama considerando todas las fases sólidas y (c) diagrama omitiendo $\alpha\text{-FeOOH}$

(Tomada de M. Reffass, R. Sabot, et al., *Corrosion Science* 48 (2006) : 709 – 726)

La disolución de hierro en soluciones de $\text{NaHCO}_3 + \text{NaCl}$ puede contener varios compuestos de Fe(II) dependiendo de las concentraciones de $\text{Fe(II)}_{\text{aq}}$, CO_3^{2-} , y O_2 en la intercara del metal. Por lo tanto, los parámetros son altamente influenciados por estas concentraciones y se puede tener un control de la corrosión y un proceso de repasivación. La corrosión por picadura inducida por polarización anódica de una superficie de acero hacia arriba en un electrolito estático produce en primera instancia la formación de FeCO_3 , que luego es oxidado por O_2 a $\text{GR}(\text{CO}_3^{2-})$.

11.7 Corrosión localizada y selección del inhibidor ^[20]

El control de la corrosión en sistemas de producción de gas y aceite es un elemento esencial en el programa de integridad. En la práctica industrial es común inyectar un inhibidor de corrosión en el fluido producido para proveer protección contra la corrosión en el interior de las estructuras de acero al carbono. En este ambiente agresivo, la corrosión del acero al carbono es típicamente en forma de ataque localizado, por ejemplo degradación de grano. Es conocido que hay limitaciones en la selección de un químico sólo basando la decisión en los resultados de resistencia de polarización lineal (LPR) o resultados de campo. Este caso es particular de ambientes agresivos donde la velocidad de corrosión general (o uniforme) tiene un valor bajo y la evaluación del rendimiento de inhibidores posibles puede ser difícil. Existen datos obtenidos en pruebas de autoclave, en donde el comportamiento de la corrosión localizada del acero al carbono puede ser caracterizado y la eficacia de un químico en controlar la corrosión localizada reúne las condiciones necesarias de un caso de interés particular. Además, se usa la técnica de observación de ruido electroquímico para analizar la valoración del rendimiento del inhibidor de corrosión. Se comenta un enfoque en conjunto del proceso de selección del químico del laboratorio y la valoración de campo.

En los sistemas de procesamiento y producción de gas y aceite, el acero al carbono es usado como el material de construcción para naves, gasoductos y equipo. Esto está primariamente ligado a sus propiedades mecánicas, tanto como a la eficacia en función de los costos del material. Sin embargo, el acero al carbono es propenso al ataque de corrosión por el aceite y el ambiente de producción de gas, donde pueden estar presentes gases ácidos como CO_2 y H_2S . La disolución de estos gases en el agua de salmuera producida puede resultar en la disminución del pH de la salmuera, e inducir así los procesos de corrosión.

La inyección de un inhibidor de corrosión es una práctica usual en aceite y sistemas de producción de gas para controlar la corrosión interna de las estructuras de acero al carbono. Se ha visto que esta estrategia parece ser muy exitosa y redituable. Los inhibidores de corrosión pueden ser clasificados en general como: amidas / imidazoles, sales con moléculas de nitrógeno con ácidos carboxílicos, aminas cuaternarias, amidas, imadazoles polioxyalquelatados, compuestos heterocíclicos de nitrógeno y otros compuestos no nitrogenados que contienen fósforo, azufre, etc. Típicamente, las propiedades de un inhibidor de corrosión comercial son una mezcla o una combinación de los compuestos mencionados arriba con la constitución de otros componentes, por ejemplo agentes tensoactivos, disolventes, emulsificantes, etc.

La selección de un inhibidor de corrosión para una aplicación de campo específica, típicamente pasa por un programa de evaluación estricto de laboratorio seguido por la evaluación en campo. El primero puede involucrar series del rendimiento y pruebas secundarias, por ejemplo pruebas de burbuja, pruebas de electrodo, pruebas de bucle de circulación y pruebas de compatibilidad, entre otras. El mejor candidato de las pruebas de laboratorio es enviado para las evaluaciones de campo adicionales, típicamente enfocado a pruebas de circulación de equipo. En general, se ha visto que este enfoque en la selección de inhibidores de corrosión es exitoso y es asumido tanto por los productores de aceite y gas como los distribuidores químicos.

En general, en la valoración del comportamiento de corrosión se hacen mediciones de (LPR) durante un período de tiempo relativamente breve, típicamente dentro de 24 horas. En sistemas poco agresivos i.e. ambientes que contienen CO₂ y posiblemente cantidades muy pequeñas de H₂S, la observación de LPR es muy eficaz para medir la velocidad de corrosión cuando la forma principal de la corrosión es normalmente uniforme. Sin embargo, la técnica es considerada inadecuada en los sistemas que se desvían de la relación lineal, por ejemplo, en sistemas de corrosión localizados, por lo tanto, el uso de la observación de LPR especialmente en sistemas propensos a la corrosión localizada, debe ser tratado con precaución.

En sistemas donde está presente en cantidad apreciable H₂S, la velocidad de corrosión general es por lo regular baja. Esto puede ser atribuido aparentemente a la formación de una película de sulfuro de hierro sobre el acero al carbono. Sin embargo, cualquier defecto local en la película de sulfuro de hierro, puede dar como resultado un ataque localizado. En este trabajo se describen las pruebas emprendidas para seleccionar un inhibidor de corrosión para un sistema agresivo.

Se valoraron varios inhibidores de corrosión por una solicitud específica por una secuencia de laboratorio y pruebas sobre el terreno. El químico titulado (inhibidor G) fue usado como punto de referencia en las pruebas. Todos los candidatos fueron seleccionados por su tendencia inicial de solubilidad en salmuera, emulsión y generación de espuma.

Pruebas de celda de burbuja

El primer grupo de pruebas de laboratorio fue orientado para valorar el respectivo rendimiento de inhibición de corrosión de los inhibidores en una concentración de 10 ppm. Un blanco (i.e.. la solución sin inhibidor) también fue incluido como control. La inhibición de corrosión dada por los inhibidores C, D y E es relativamente mala en esta prueba. Por consiguiente estos inhibidores fueron eliminados del proceso de prueba. Los inhibidores A y B fueron llevados a la próxima etapa del proceso de evaluación. Los resultados son resumidos en la tabla 30.

Tabla 31. Velocidades de corrosión LPR medidas a una concentración de inhibidor de 10 ppm/v.
(Tomada de W.Y. Mok, A.E. Jenkins, *J. Corr. Sci. & Eng.* Vol. 6 Paper C072)

Inhibitor	Stabilised Corrosion Rate (mm/year)	% Protection
Blank	1.27	-
A	0.23	81.9
B	0.32	74.8
C	0.65	48.8
D	0.39	69.3
E	0.88	30.7

Para la segunda etapa de la evaluación, los productos fueron evaluados a 20ppm / v. Para esta prueba, el producto titulado (inhibidor G) también se incluyó en las pruebas, así como otro químico (inhibidor F) que había funcionado bien en las pruebas previas de campo. Los resultados, resumidos en la tabla 31 indicaron que los inhibidores B, F y G dieron un rendimiento de corrosión comparable y los tres ofrecieron una protección ligeramente más alta que el inhibidor A. El aumento en las concentraciones de inhibidor de 10 a 20 ppm / v también tuvo un impacto obvio en mejorar el rendimiento de inhibición.

Tabla 32. Velocidades de corrosión LPR medidas a una concentración de inhibidor de 20 ppm/v.
(Tomada de W.Y. Mok, A.E. Jenkins, *J. Corr. Sci. & Eng.* Vol. 6 Paper C072)

Inhibitor	Stabilised Corrosion Rate (mm/year)	% Protection
Blank	1.27	-
A	0.09	93.2
B	0.03	97.3
F	0.03	97.6
G	0.02	98.1

Pruebas de flujo de equipo de campo

Al término del trabajo de prueba del laboratorio, los inhibidores A y B fueron seleccionados para la valoración adicional bajo las condiciones operativas reales. También se incluyó a los inhibidores G y F para referencia y comparación. La prueba consistió en fijar una unidad de flujo de agua a un equipo y colocar en línea un separador de prueba en la instalación de producción y procesamiento. Se insertaron sondas de corrosión a la unidad de flujo del equipo y fueron expuestas al flujo inestable durante todas las pruebas. El comportamiento de corrosión del acero al carbono fue monitoreado constantemente por la técnica de LPR.

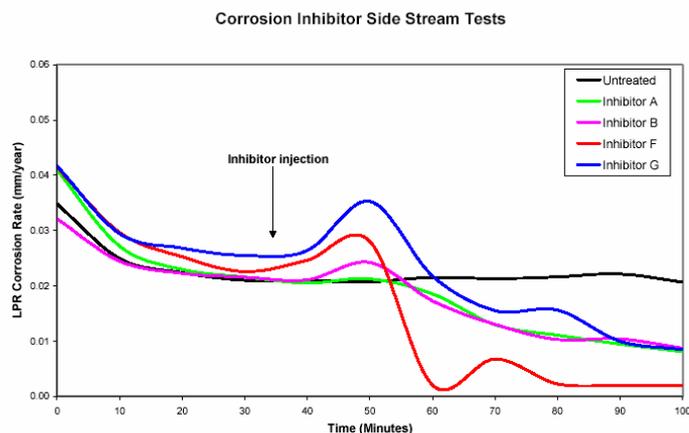


Figura 65. Perfiles de velocidad de corrosión obtenidos durante las pruebas (Tomada de W.Y. Mok, A.E. Jenkins, *J. Corr. Sci. & Eng.* Vol. 6 Paper C072)

Los resultados obtenidos de las pruebas en campo son presentados gráficamente en la figura 63. La velocidad de corrosión de punto de partida era de ~ 0.02 milímetros / año, incluso cuando la inyección de inhibidor de corrosión fue suspendida. Se nota que durante las evaluaciones de campo debido a los problemas operacionales con el separador, alguna cantidad de aceite también entro al flujo de agua. La presencia del aceite tanto como la presencia de una película de sulfuro de hierro sobre las superficies de los electrodos podría haber colaborado en la baja velocidad de corrosión detectada.

Cuando los inhibidores fueron inyectados en el fluido, hubo señales claras de que se consiguió una reducción en la velocidad de corrosión. En general, todos los inhibidores pueden ser considerados para dar un rendimiento similar en este tipo de prueba porque la velocidad de corrosión es tan baja que las diferencias son insignificantes. Es interesante notar de los datos de corrosión históricos de la instalación de producción que la corrosión localizada fue observada cuando se usaban los inhibidores F y G. La inhibición de la corrosión localizada era por lo tanto un requisito importante para los inhibidores. A base de los datos de LPR, no se pudo obtener ninguna información útil respecto a las propiedades de inhibición de corrosión localizada.

Pruebas de autoclave del laboratorio

El comportamiento de corrosión de los químicos fue valorado en el laboratorio usando la prueba de autoclave. Los testigos de corrosión fueron expuestos al ambiente de prueba sobre a rango de concentraciones de inhibidor, que variaba 25 - 400 ppm / v. Además, un número limitado de las mediciones de ECN fue hecho para medir el comportamiento de corrosión localizada. Al termino de las pruebas se midieron las velocidades de corrosión medias (basado en la pérdida de peso) y las profundidades de picaduras máximas (sobre la base de los exámenes de microscopio) de los testigos. Los resultados son tabulados en la tabla 33

Los resultados de los testigos ilustran que a concentraciones bajas de inhibidor, hasta 150 ppm/v la corrosión localizada fue detectada con todos lo inhibidores evaluados. Esto es especialmente el caso del inhibidor G, donde se observo un daño muy grave en concentraciones bajas de inhibidor. En el caso de una velocidad de la corrosión general media, los datos indicaron que disminuyó con el aumento en la concentración de inhibidor, que es lo esperado en general en sistemas inhibidos. Sin embargo, los datos de profundidad de picadura

máximos son más variables y no parece haber una correlación clara entre la profundidad y la concentración de inhibidor.

Tabla 33. Profundidad máxima de picadura y promedio de velocidad de corrosión en las pruebas de autoclave (Tomada de W.Y. Mok, A.E. Jenkins, *J. Corr. Sci. & Eng.* Vol. 6 Paper C072)

Chemical / Concentration (ppm/v)	Max Pit Depth (µm) / Average Corrosion Rate (mm/year)							
	0	25	50	100	150	180	200	400
Blank	25.4 / 0.75	-	-	-	-	-	-	-
A	-	88.9 / 0.33	68.6 / 0.23	45.7 / 0.11	45.7 / 0.11	0 / 0.05	0 / 0.08	-
B	-	-	-	48.3 / 0.1	78.7 / 0.11	83.8 / 0.08	0 / 0.04	-
F	-	30.5 / 0.14	94 / 0.12	48.3 / 0.14	86.4 / 0.17	22.9 / 0.13	22.9 / 0.11	7.6 / 0.11
G	-	160 / 0.33	152.4 / 0.44	104.1 / 0.27	86.4 / 0.18	25.4 / 0.15	40.6 / 0.14	-

En sistemas donde la corrosión localizada prevalece, el enfoque anterior no puede identificar si un inhibidor es apropiado para la corrosión localizada controlada. Es importante que la capacidad del inhibidor sea restringida en las aplicaciones de corrosión localizada cuando la mayoría de las fallas de corrosión de campo son atribuibles al ataque localizado. Los datos de velocidad de corrosión de LPR obtenidos en laboratorio y pruebas de flujo con equipo de campo indicaron que había poca diferencia en el rendimiento entre los inhibidores A, B, F y G. Sin embargo, los resultados de pruebas de autoclave revelaron una diferenciación en la capacidad de minimizar el riesgo del ataque localizado. Los inhibidores A y B presentaban mejor rendimiento de inhibición previniendo el ataque localizado sobre los testigos; mientras que los inhibidores F y G no eran capaces de cumplir este requisito, aunque ambos podrían ser considerados perfectamente suficientes en controlar la corrosión general.

Un aspecto interesante de este estudio es que cuando solamente se usaron los datos de LPR como el criterio principal para escoger un inhibidor, no había ninguna diferencia importante entre algunos de los inhibidores evaluados, y por lo tanto, los otros criterios pueden tener un énfasis más importante en el proceso de selección, por ejemplo, propiedades secundarias, gastos y propiedades ecológicas, etcétera. Aunque estos criterios son importantes y son normalmente considerados en el proceso de selección.

Una conclusión importante de este estudio es que las pruebas de corrosión, de ser realizadas en el proceso de selección, deben ser relevantes para el comportamiento de corrosión en el campo, y las pruebas deben poder revelar las limitaciones o las capacidades de los químicos.

Esto es muy importante cuando la selección de un químico inapropiado puede ser suntuosa y perjudicial debido a las fallas de corrosión prematuras, que puede resultar con el tiempo en imprevistos improductivos, la pérdida de producción, incremento de los costes de mantenimiento, impactos ambientales no deseados, y riesgos de seguridad y salud del personal operativo.

La LPR es una medición rápida y simple que proporciona información sobre velocidades de corrosión general. Es adoptada como una técnica preferida extensamente en las pruebas de detección en sistemas de producción de aceite y gas; puede ser usada para diferenciar el rendimiento de inhibidores en sistemas de corrosión generales, aunque hay limitaciones en aplicar LPR en el ambiente de corrosión localizado.

Los Inhibidores que trabajan bien en prevenir la corrosión general, no pueden funcionar de forma semejante, en impedir corrosión localizada. Las pruebas de flujo de duración breve que usan mediciones de LPR podrían tener limitaciones en diferenciar el rendimiento de inhibición de corrosión de químicos diferentes. Esto pasa especialmente en sistemas agresivos donde la velocidad de corrosión general es baja.

La prueba de autoclave es una herramienta relativamente mejor en valorar el comportamiento de corrosión localizado. La extensión del daño localizado puede ser cuantificada con más exactitud y las mediciones de ECN llevadas en este estudio demostraron ser insensibles en los casos de corrosión localizada. El uso de varios parámetros de corrosión localizada para modificar el comportamiento de corrosión no tenía correlación con la característica de la superficie de los electrodos de prueba.

11.8 Corrosión temprana de acero templado en agua de mar ^[21]

Los estudios de campo no proveen información sobre el comportamiento de corrosión temprana porque rara vez se retiran los testigos de corrosión con menos de 6 meses de inmersión. Hay muchos estudios de laboratorio acerca de la corrosión del acero templado en aguas salinas pero los esfuerzos para describir la velocidad de la pérdida material con el tiempo han sido limitados, particularmente para períodos cortos de inmersión. Esto es de interés particular en el desarrollo de un mejor entendimiento científico de los procesos de corrosión. Mundialmente esto ha incrementado la atención por el deterioro de la infraestructura expuesta a los actuales ambientes marinos agresivos. Por consiguiente los ingenieros estructurales y arquitectos navales están cada vez más interesados en la velocidad de pérdida de la fuerza de acero y por lo tanto en la pérdida del material en sistemas de infraestructura. La pérdida del material para las exposiciones de corto plazo es importante en parte porque las medidas protectoras no siempre son completamente eficaces.

En todos los casos esta claro que hay un período muy breve (< 5 días) durante el que inicialmente hay una velocidad de corrosión muy alta seguida por una fuerte disminución. Las velocidades de corrosión instantánea y media se hacen funciones aproximadamente lineales con el período de exposición.

Cualitativamente las observaciones muestran que el período inmediatamente después de la inmersión involucra una invasión rápida de la superficie por bio-organismos y el establecimiento de regiones anódicas y catódicas sobre la superficie en corrosión. La interpretación usual desde una perspectiva teórica, es que el periodo temprano (< 5 días) es generalmente asociado con el control de activación y el período inmediato de control de concentración, el último involucra una difusión limitada de oxígeno a través del flujo de agua adyacente a la superficie en corrosión.

Se debe notar que con el tiempo, la función pérdida por corrosión - tiempo indica un patrón no lineal distinto, demostrando ser antes una función del promedio de la temperatura del agua. En un trabajo previo se demostró que la temperatura del agua de mar es la principal influencia ambiental para una superficie completamente aireada en el mar o bajo condiciones de exposición similares. Es conocido que la temperatura del agua tiene varias posibles influencias incluyendo el crecimiento marino y bacterial y en la concentración de oxígeno disuelto en el agua.

Las fases pueden ser descritas a través de los parámetros indicados en la figura 63. La descripción matemática de la fase 2 ha recibido un poco de atención, tanto en la literatura clásica como en gran parte en las

observaciones de laboratorio y más recientemente usando una colección de observaciones de campo de varios sitios diferentes en el mundo. Las relaciones matemáticas para las otras están en desarrollo, pero en particular para las fases 3 y 4 hay una gran falta de datos suficientemente detallados e incluso falta el conocimiento fundamental de los procesos involucrados. Sin embargo, simplemente se ha desarrollado relaciones empíricas para todos los parámetros usando datos de campo de varios orígenes. Las relaciones desarrolladas hasta ahora para los parámetros son resumidas en la tabla 34.

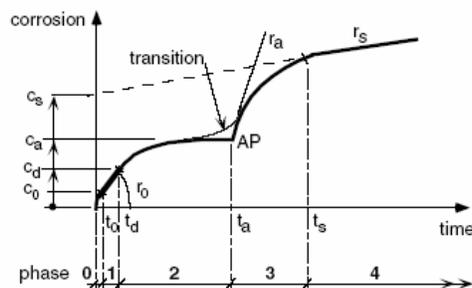


Figura 66. Modelo de corrosión fenomenológica multifase vs tiempo; y parametrización adoptada (Tomada de Robert E. Melchers & Robert Jeffrey, *Corrosion Science* 47 (2005) : 1678 – 1693)

Tabla 34. Sumario de fases del modelo de pérdida por corrosión – tiempo.

Fase	Descripción del proceso que controla la velocidad
Aeróbico	0 Activación por polarización muy corta con influencia de la velocidad del agua y otras influencia de poca importancia
	1 Difusión de oxígeno a través del agua circundante (control de concentración)
	2 Difusión de oxígeno a través de los productos de corrosión
Anaeróbico	3 Actividad anaerobia provocada por fuentes de energía de base aeróbica
	4 Estado casi fijo de actividad anaerobia

Será conveniente en teoría desarrollar el tema suponiendo que el proceso de corrosión, los productos de corrosión, la difusión relacionada y las otras propiedades son uniformes sobre la superficie que se esta corroyendo. Inicialmente será supuesto que el producto de corrosión es uniforme con la profundidad del producto. Esto es conveniente pero ciertamente incorrecto ya que el óxido realmente consta de capas y se sabe que no es uniforme a lo largo de la superficie ni con la profundidad.

Para las fases aeróbicas 0 - 2 la mecánica de transporte de oxígeno limita la velocidad de corrosión. Como es sabido, la densidad de corriente es directamente proporcional a la velocidad de la pérdida de metal de la superficie en corrosión y también, a la cantidad de oxidación de metal y por lo tanto al transporte de oxígeno.

El sistema fase 1 - fase 2 representa un sistema en serie donde la velocidad del oxígeno transportado a la superficie en corrosión es controlada por el más resistente de los dos medios, agua y producto de corrosión. Esto quiere decir que en cualquier tiempo, siempre que el sistema sea aeróbico, la velocidad de circulación de oxígeno neta es limitada por cualquier difusión de oxígeno a través del agua o a través de la capa de óxido.

Es bien conocido que el material biológico dentro de la capa de óxido o adherido en ella puede consumir oxígeno y producirlo.

Inmediatamente después de la inmersión, la superficie del acero en la interfaz de agua de mar - metal, es expuesta a una agua de mar saturada de oxígeno. Esto causa un aumento muy alto en la velocidad de corrosión valores muy bajos de t . Porque esta fase es de tan corta duración, y por lo tanto de poco interés práctico, los mecanismos precisos de esta fase no se mencionan aquí.

El consumo de oxígeno en la interfaz de corrosión será regulado a través de la transferencia de oxígeno del agua en grandes cantidades para la superficie que se está corroyendo. Esto produce un gradiente de concentración de oxígeno en las aguas circundantes. Bajo las condiciones apropiadas este fenómeno ejercerá un control sobre la velocidad de suministro de oxígeno a la interfaz en corrosión y por lo tanto sobre la velocidad de corrosión ("control de concentración")

En la fase 2 la superficie de metal que se corroe está más lejos, y la capa de producto de corrosión continúa aumentando. Esto estará asociado a un aumento en la concentración de oxígeno requerido para difundir el oxígeno a través de la capa de óxido. Eventualmente, la condición limitante (paso de control de velocidad) será la velocidad con que el oxígeno pueda difundirse a través de los productos de corrosión (y quizás las bio-capas marinas).

11.9 Efecto adverso de la temperatura sobre el potencial operativo de ánodos de Al - Zn - In ^[22]

El comportamiento de aleaciones de aluminio-indio activadas usadas como ánodos de sacrificio ha sido investigado tanto en el campo como en experimentos del laboratorio en un rango de temperaturas de 0° a 80° C. Los resultados reportados en la literatura muestran que a temperaturas entre 40° y 80°C los ánodos de Indio activados disminuyen su potencial operativo ennoblecándose (cambios en los potenciales electroquímicos en la dirección electropositiva) y por consiguiente hay una reducción en la capacidad de corriente.

Un breve repaso del proceso de fabricación y la metalurgia de estos ánodos de indio activado puede ayudar al lector. Los ánodos de indio activado (Al-Zn-In) son típicamente hechos en moldes permanentemente abiertos. El proceso de reparto es un arte aprendido por la experiencia. Los parámetros de reparto son generalmente seleccionados para evitar defectos macroestructurales (i.e., rajaduras, cavidades y canales), que puedan afectar el rendimiento de los ánodos.

Las propiedades metalúrgicas de ánodos de Al - Zn - In son influidas por:

- a) El tamaño y tipo de grano.
- b) Espaciado interdendrítico.
- c) La naturaleza, tipo y distribución de los componentes de la aleación.

Todos estos factores están interrelacionados, y dependen inicialmente de la velocidad de solidificación de los ánodos. El cristal principal en los ánodos de aluminio-indio activados es el aluminio en forma dendrítica, rodeado por una red ininterrumpida de cristales eutecticos. La solidificación de estos ánodos es generalmente por nucleación heterogénea y los primeros cristales en formarse se moldean en sitios favorecidos de nucleación. La solidificación es de las paredes hacia el centro del molde, el soluto es rechazado del sólido en la fase líquida,

y los cristales adicionales empiezan a formarse en sitios de nucleación menos favorecidos, como impurezas. Estos dos procesos producen una macroestructura que consta de una zona de grano fino junto a las paredes del molde; una zona intermedia de grano un poco más grande y una zona central con grano más grande. Típicamente la microestructura en cada zona consta de cristales primarios de Al o dendritas rodeado por redes continuas de complejos eutecticos sólidos, seguidas por una fase de partículas, compuestos intermetálicos, e inclusiones.

La velocidad total de solidificación puede tener un efecto importante sobre las características de la macro y microestructura descritas arriba. En general, velocidades de solidificación rápidas resultan en una zona primaria más gruesa en comparación con el grosor de las zonas que forman la columna y el centro. La solidificación más rápida también resulta en granos más pequeños comparados con los grandes granos que pueden formarse en una solidificación lenta.

La distribución de los elementos de aleación, así como la solución sólida, en la segunda fase se separan. El aluminio puro posee las propiedades esenciales necesarias para un ánodo de sacrificio, propiedades como peso ligero y bajo costo. Sin embargo la utilidad del Al puro como un material para ánodos en agua de mar es reducida significativamente por la formación de una película de óxido protector, que limita tanto su corriente como el potencial de salida. Por lo tanto, típicamente el Al es aleado con otros elementos para apoyar su despasivación (rompimiento de la película de óxido) y/o cambiar el potencial operativo del metal a una dirección más electronegativa. Los elementos de aleación usados para lograr esto son conocidos como despasivadores y modificadores.

Los despasivadores comúnmente usados son indio (In), mercurio (Hg) y estaño (Sn), pero por razones ambientales y económicas los ánodos de indio activado son los más usados. La función principal del despasivador es cambiar el potencial operativo de aluminio de 300 a 500 milivoltios en la dirección negativa. Otras características de los despasivadores incluyen:

- a) Tienen una solubilidad relativamente baja en aluminio.
- b) No forman compuestos intermetálicos con el aluminio.
- c) Tienen puntos de fusión bajos.
- d) Son catódicos respecto al aluminio.

Los modificadores son elementos aleados con aluminio para cambiar el potencial operativo de ánodos de aluminio de 100 a 300 milivoltios en la dirección electronegativa; también son usados para mejorar el rendimiento de aluminio cuando se añaden en concentraciones hasta 10% en peso. Los modificadores que han sido usados incluyen cinc (Zn), magnesio (Mg), bario (Ba) y cadmio (Cd). El cinc es el más usado.

Los ánodos ternarios de Al-Zn-In con una composición genérica de 5% Zn y 0.02% In son los más comúnmente usados para la protección catódica. El trabajo realizado por algunos investigadores muestra que hasta 10% de Zn puede estar en la solución sólida en aluminio, pero solamente 0.01% de In puede estar en solución con el aluminio, mientras que el indio insoluble restante se separa en las regiones interdendríticas y en los límites de grano en la superficie de los ánodos.

Tabla 35. Composición química nominal de los ánodos probados
(Tomada de Fagbayi, Kola & Scantlebury, David, *J. Corr. Sci. & Eng.*)

Elemento	Ánodos de Al-Zn-In (% wt)	Aleación X (% wt)
Cinc	4.67	4.91
Indio	0.02	0.004
Hierro	0.083	0.047
Silicio	0.56	0.049
Cobre	0.0024	0.0007
Galio	0.0082	0.0121
Titanio	0.02	0.024
Aluminio	Resto	Resto

Las impurezas más comunes en ánodos de aluminio son hierro, cobre y silicio. Estas impurezas actúan como defectos en la superficie del ánodo y forman sitios catódicos (celdas locales) en la matriz de aluminio. Estos sitios catódicos son perjudiciales para el rendimiento de ánodos de aluminio porque reducen la capacidad de corriente. Por consiguiente, es importante usar aluminio de alta pureza para producción del ánodo. Los ánodos de aluminio son preferidos sobre los ánodos de cinc para la protección catódica de estructuras porque son más ligeros y menos costosos. En la evaluación del rendimiento de ánodos de aluminio es necesario conseguir el diseño costo - beneficio. Algunos investigadores han llevado a cabo pruebas electroquímicas para evaluar el potencial de operación y la capacidad de corriente de ánodos de Al - Zn - In a altas temperaturas (40° a 80° C). Estos investigadores llegaron a la conclusión de que los ánodos de aluminio con indio activado sobrepasan el potencial de ennoblecimiento (cambios de potencial en la dirección electropositiva) y la pérdida de la capacidad de corriente.

Las pruebas galvanostáticas fueron llevadas en ánodos de Al - Zn - In y una aleación X (muestra de control) para determinar la capacidad de corriente y comportamiento del potencial de operación de los ánodos. La composición química nominal de Al - Zn - In y la aleación X se dan en la tabla 35

Las pruebas fueron realizadas en períodos de 2 y 4 semanas, respectivamente a bajas densidades de corriente de 0.05, 0.1 y 0.5 A / m² para los ánodos de Al - Zn - In. Las temperaturas de prueba investigadas en las exposiciones de 2 semanas 0°, 20°, 50° y 80° C, mientras que las temperaturas de prueba para las exposiciones de 4 semanas fueron 20°, 50°, y 80° C. Las pruebas de dos semanas fueron realizadas sobre la aleación X a temperaturas de 20°, 50° y 80° C. Todas las pruebas reportadas en este trabajo fueron realizadas en solución de NaCl(aq) 3.5 % peso y se usaron muestras por triplicado.

Cuando la temperatura aumenta, el rendimiento electroquímico de ánodos de Al - Zn - In disminuyó.

Algunos investigadores han revisado el rendimiento de estos ánodos a temperaturas elevadas y altas densidades de corriente aplicadas; y observaron que hay una reducción en la capacidad de corriente y un ennoblecimiento del potencial operativo de los ánodos cuando la temperatura del electrolito se incrementa. Se sabe que el indio tiene una solubilidad de 0.01% en peso en la matriz de aluminio y el punto de fusión del indio es de aproximadamente 156.6°C. Se cree que el indio que se segrega en la superficie de los ánodos es el responsable de la despasivación de estos ánodos. El % en peso del indio en la aleación X es de 0.004%, por lo tanto, el indio está en solución sólida con el aluminio y el cinc. Puede ser visto en la sección de resultados que el potencial

operativo de la aleación X era aproximadamente -970 milivoltios, esto indica que no hay indio separado de la superficie de la aleación X.

Los fallos de microestructura en el aluminio cambian con otros metales. Estos fallos microestructurales están presentes en la matriz de aluminio por orígenes diferentes. Algunos surgen de fuentes internas como los vacíos, dislocaciones o límites de grano. La difusión de átomos respecto a los fallos de microestructura es relativamente rápida, especialmente cuando la temperatura se incrementa. La difusión de átomos ocurre para eliminar las diferencias de concentración y producir una composición homogénea y uniforme.

La difusión de átomos es principalmente activada y gobernada por la ley de Arrhenius. En el caso de los ánodos, los átomos de indio tienen un coeficiente de difusión más alto que el aluminio y el cinc. Cuando la temperatura de un material aumenta, el coeficiente de difusión y el cambio continuo de átomos también aumentan. A temperatura alta, la energía térmica hace que los átomos superen una barrera de energía (la energía de activación), facilitando su movimiento. La difusión es más lenta a temperaturas menores de 0.4 veces la temperatura de fusión del material. Debido a que el indio tiene un punto de fusión de 156.6° C (429.75°K), es posible que a temperaturas entre 50° y 80° C ($T / T_m = 0.75$ y 0.82 , respectivamente) se provea la energía térmica suficiente para activar la difusión de sus átomos.

Las observaciones revelaron que la corrosión localizada es más grave con el aumento de la temperatura. La corrosión localizada observada puede ser atribuible a pérdidas mecánicas, que también aumentaron cuando la temperatura de exposición aumentó, y el tamaño de partícula del ánodo colocado en la parte inferior de las celdas de prueba aumentó. Esto sugiere que la pérdida mecánica excesiva contribuyó a la reducción en el rendimiento de la capacidad de corriente de los ánodos. Por lo tanto, es difícil anticipar que tamaños de grano más grandes puedan mejorar el rendimiento de la capacidad de corriente. Se sugiere que el aumento en la auto-corrosión y pérdida mecánica de los ánodos con el aumento de la temperatura del electrolito podrían haber resultado en el decrecimiento del desempeño de la capacidad de corriente.

11.10 Efecto de la concentración de hidrógeno en la fragilización de un acero inoxidable dúplex

[23]

Se investigó la inserción de hidrógeno en acero inoxidable dúplex 23Cr - 5Ni - 3Mo, cargando hidrógeno catódicamente con varias soluciones acuosas. Se empleó la prueba de estiramiento constante para obtener datos comparativos para la susceptibilidad de ruptura, mientras que para determinar la cantidad de hidrógeno adsorbido se usó la técnica de desorción electroquímica. Los resultados obtenidos muestran que la reducción en la ductibilidad del acero está estrechamente relacionada con la concentración de hidrógeno introducida.

Los aceros inoxidables dúplex, contienen fases de ferrita y austenita, además de sus buenas propiedades mecánicas también ofrecen buena resistencia a la corrosión. Debido a su resistencia mejorada al agrietamiento por corrosión bajo tensión y a la corrosión por fatiga, especialmente en ambientes que contienen cloruros, a su costo razonable comparado con los aceros inoxidables austeníticos, los aceros inoxidables dúplex son materiales atractivos para la industria del aceite y gas, plantas químicas, ambientes marinos y otras aplicaciones parecidas. Sin embargo, bajo las ciertas circunstancias pueden ser influenciados por el hidrógeno.

El efecto del hidrógeno en el comportamiento mecánico de aceros inoxidables dúplex ha sido investigado usando diferentes fuentes de hidrógeno, como hidrógeno gaseoso e hidrógeno catódicamente inducido a partir

de varios ambientes, incluyendo soluciones acuosas de ácido sulfúrico, soluciones concentradas de cloruro de sodio, soluciones de cloruros que contienen sulfuro de hidrógeno, agua de mar, y sales fundidas.

La inserción de hidrógeno puede depender de varias características del metal (por ejemplo, composición, estructura, tensión, difusividad del hidrógeno) y un ambiente en el cual el hidrógeno es generado (por ejemplo, presencia de promotores o inhibidores de la entrada de hidrógeno, densidades de corriente catódicas, potencial de electrodo, etc). Las variables ambientales controlan la entrada de hidrógeno a la fase metálica; inicialmente, son responsables de la concentración de hidrógeno disuelto en la red del metal justo debajo de la superficie de entrada, y finalmente, de la cantidad total de hidrógeno absorbido. Debido a que está en general aceptado que a más alta concentración de hidrógeno, más grandes son los efectos de este, la concentración de hidrógeno es el parámetro adecuado para cuantificar y permite comparar diferentes condiciones de carga. La cantidad de hidrógeno, sin embargo, no corresponde estrictamente al momento de ruptura. El objetivo de este trabajo es proveer una relación confiable entre la inserción inducida de hidrógeno y la concentración de hidrógeno introducida en un acero inoxidable dúplex.

El material investigado es el acero inoxidable dúplex 23Cr-5Ni-3Mo (UNS S31308) con la siguiente composición (% en peso): Cr 22.94, Ni 5.43, Mo 2.75, C 0.026, Si 0.35, Mn 1.57, N 0.164, S 0.001, P 0.021, Al 0.012, y el resto Fe. Después de recocerlo por 1 hora en argón a 1000°C y templado en agua, el acero contenía cerca de 50 % austenita (γ) y ferrita (α). La microestructura del acero se muestra en la figura 64.

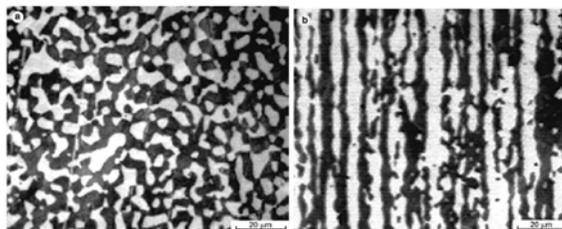


Figura 67. Microestructura del acero inoxidable duplex 23Cr-5Ni-3Mo: (a) transversal; (b) longitudinal.
(Tomada de T. Zakroczymski, et.al., *Corrosion Science* 47 (2005) : 1403 – 1414.)

El comportamiento de tensión del acero en aire indica que era relativamente dúctil, la tensión para la falla es de aproximadamente 0.34 y se observó un cuello considerable en la muestra. Sin embargo, se observó una fuerte disminución en la tensión de falla para las muestras cargadas con hidrógeno; en menor grado en solución de H_2SO_4 0.1 M y un grado más alto en la solución que contenía As_2O_3 . Como una regla, todas las muestras cargadas con hidrógeno fueron frágiles. Los especímenes se fracturaron casi repentinamente, a la tensión más alta conseguida y en forma de cuellos.

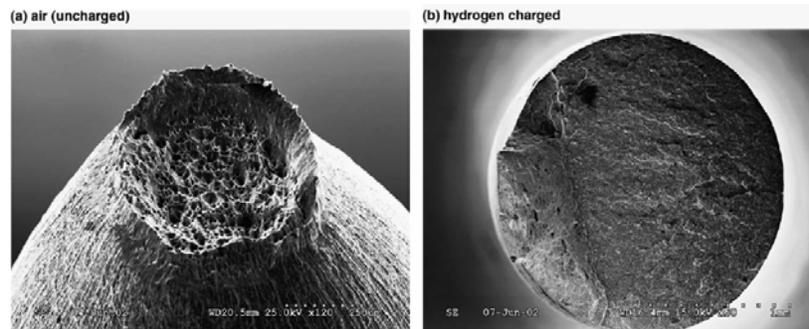


Figura 68. Fractografías de SEM del acero inoxidable usado después de la falla: (a) fractura de superficie dúctil en el cuello obtenido en el aire; (b) Fractura de superficie fragilizada del espécimen cargado con hidrogeno en NaOH 0.1 M (Tomada de T. Zakroczymski, et.al., *Corrosion Science* 47 (2005) : 1403 – 1414.)

Para obtener datos confiables sobre el efecto de la concentración de hidrógeno sobre la cantidad de fragilización, es aconsejable empezar las pruebas de fatiga cuando el hidrógeno es distribuido uniformemente en la muestra. Por esta razón, se hizo una pre-carga de las muestras antes de la prueba de fatiga. La pre-carga efectiva debe proveer una saturación pertinente con hidrógeno tanto a la ferrita como a la fase de austenita. Para conseguir este estado, el tiempo de pre-carga debe ser suficientemente largo, y debe predecirse en base a las difusividades de hidrógeno en las fases austenita y ferrita. La difusividad del hidrógeno en estas fases para un acero inoxidable dúplex similar 25Cr-5Ni son $D_{\alpha} = 1.5 \times 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{s}$ y $D_{\gamma} = 1.2 \times 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{s}$, respectivamente. Estos valores son tomados en cuenta para las consideraciones adicionales con respecto a la difusión no estacionaria del hidrógeno en la muestra

Sin embargo, hay que tener en cuenta la microestructura del acero inoxidable dúplex; es evidente que los senderos de difusión reales en la fase de ferrita no son rectos, porque el hidrógeno debe evitar los granos de austenita. Por lo tanto, la difusión no estacionaria de hidrógeno por la fase de ferrita da la pauta para determinar la cantidad de hidrógeno pre-cargado a las muestras.

Con respecto al acero inoxidable dúplex, el contenido de hidrógeno Q_H en la muestra en el momento de la ruptura, determinado por la técnica de desorción a temperatura constante, puede comprender tres formas principales de hidrógeno:

- a) Una solución sólida intersticial en la fase de ferrita,
- b) Una solución sólida intersticial en la fase de austenita,
- c) Hidrogeno reversible atrapado en los defectos microestructurales de ambas fases, y muy posiblemente en las interfases de austenita - ferrita.

Debido a que la velocidad de desorción de hidrógeno de la muestra fue controlada por la difusión de hidrógeno a través de la fase de ferrita es imposible distinguir las formas anteriores de hidrógeno sobre las curvas de velocidad de desorción - tiempo. Sin embargo, se puede suponer que el hidrógeno absorbido por el acero inoxidable dúplex, cargado en las soluciones de NaOH y H_2SO_4 sin As_2O_3 , ocurrió principalmente del hidrógeno disuelto en las fases de ferrita y austenita, i.e. como disolución sólida intersticial. Además, la concentración de hidrógeno en la fase de austenita es mucho más grande que en la ferrita. Por el contrario, en presencia del promotor de entrada, y especialmente en la solución ácida, no sólo hubo concentraciones más altas

de hidrógeno disuelto en cada fase sino también hidrógeno atrapado en los defectos estructurales, particularmente el de las interrupciones y en la interfase ferrita - austenita.

Tomando en consideración el volumen de la sección de prueba y suponiendo que el hidrógeno fue distribuido uniformemente dentro de la muestra, se puede recalculer el contenido de hidrógeno Q_H en el promedio total (i.e. incluyendo todas las formas de hidrógeno) y la concentración de hidrógeno C_H . Los valores de C_H se extienden desde 0.0001 a 0.002 mol/cm^3 , i.e. de aproximadamente 13 a 250 ppm en peso.

Debido a que, en última instancia, el gran esfuerzo del espécimen evaluado resulta en su falla, el tiempo de falla $t_{f,H}/t_{f,\text{aire}}$ y la proporción de reducción de área RA_H / RA_{aire} , donde los subíndices se refieren a las pruebas en presencia de hidrógeno y aire, caracterizan la adsorción de hidrógeno mucho más precisamente que los valores totales de $t_{f,H}$ y RA_H . Las proporciones arriba pueden ser consideradas como los índices de adsorción.

El efecto de la concentración de hidrógeno sobre las proporciones $t_{f,H} / t_{f,\text{aire}}$ y RA_H / RA_{aire} es mostrado en la figura 66. Ambos índices de absorción cambian mucho con la concentración de hidrógeno. El decrecimiento principal en ductibilidad ocurre a concentración de hidrógeno relativamente baja, aproximadamente $0.2 \times 10^{-3} \text{ mol/cm}^3$, es decir, 26 ppm en peso. Un aumento de la concentración de hidrógeno causa un decrecimiento más bajo y más baja ductibilidad. Por lo tanto, se puede suponer que la presencia de hidrógeno solamente como una disolución sólida intersticial podría ser suficiente para generar una degradación considerable de acero inoxidable dúplex.

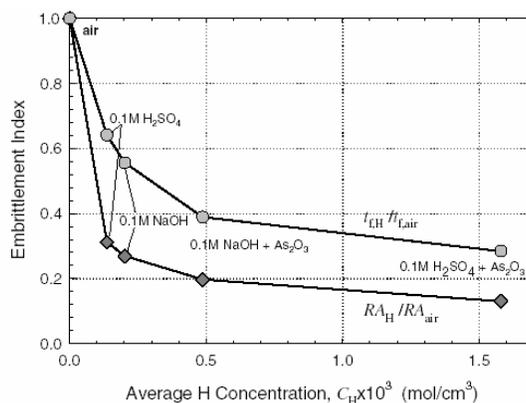


Figura 69. Efecto de la concentración total media de hidrogeno en el acero inoxidable duplex con índices de adsorción $t_{f,H} / t_{f,\text{aire}}$ y RA_H / RA_{aire} (Tomada de T. Zakroczymski, et.al., *Corrosion Science* 47 (2005) : 1403 – 1414.)

11.11 El concepto de la pila bacterial [24]

Recientemente se ha reportado que un número de bacterias diferentes pueden reducir las velocidades de corrosión de varios materiales en algunos medios corrosivos severos. Se ha demostrado que *Shewanella algae* y *ana* previenen las picaduras en Al 2024, la oxidación de acero templado y empañamiento de latón en agua de mar. Otras bacterias como *Bacillus subtilis* reducen la velocidad de corrosión del latón y previene las picaduras del Al 2024 en un medio de crecimiento y en agua de mar. La diferencia entre el mecanismo de la inhibición de corrosión del latón y el Al 2024 producido por *Shewanella* y *B. Subtilis* tiene un potencial de corrosión E_{corr} más negativo en presencia de *Shewanella*, pero se vuelve más positivo en presencia de *B. Subtilis*. Sin embargo,

aparentemente, este ennoblecimiento es más común de lo que se había supuesto. Poco después se noto que las biocapas sobre metales pasivos como el acero inoxidable, que eran el miembro catódico de parejas galvánicas en agua de mar natural incrementaron las velocidades de disolución de ánodos como el Cu en comparación con cátodos “limpios”.

Los resultados presentados en el artículo muestran que la adición de *S. oneidensis* MR - 1 al medio LB muestra cambios significantes en la interacción galvánica entre Al 2024 y cobre. Mientras que la energía de la celda de Al 2024/Cu disminuyó con el tiempo de exposición (y el uso), el voltaje de celda y el poder de la misma en el medio LB que contenía bacterias aumentaron con el tiempo, lo que indica que esta pila bacterial puede dar mayor cantidad con el tiempo. Este resultado sorprendente es en parte atribuible al ennoblecimiento de E_{corr} para el Cu, el cual incrementa el voltaje de celda.

Como parte de este estudio se observaron cambios significantes de la impedancia para el medio LB con MR - 1. Tales cambios no se habían encontrado antes para el Al 2024, latón y acero templado en presencia de *Shewanella*. Aparentemente la formación de la biocapa sobre el Cu puro resulta en las capas superficiales que tienen propiedades similares a las de capas de polímero. Este fenómeno está siendo investigado en más detalle actualmente.

11.12 Entrada de hidrógeno al acero durante el proceso de corrosión atmosférica. ^[25]

En este trabajo se midió la entrada y permeación del hidrógeno al interior del hierro por un método electroquímico durante la reacción de corrosión atmosférica. La permeación del hidrógeno fue aumentada sobre películas pasivas porque la adsorción de hidrógeno aumentó por el mecanismo de evolución de hidrógeno que es diferente sobre la superficie de una barra de hierro. La velocidad de filtración durante ciclos de corrosión húmedos y secos indica un máximo en el proceso de secado dependiendo del pH de la superficie y del potencial de corrosión. Los contaminantes, como el Na_2SO_3 que reduce el pH y el potencial de corrosión causan un aumento en la velocidad de permeación. El mecanismo del cambio en la velocidad de permeación durante los ciclos húmedos y secos se explica por un diagrama de polarización del electrodo cubierto por una fina capa de agua.

El uso de acero de alta resistencia para automóviles o estructuras de acero como puentes se emplea para cuidar la energía y otros recursos. Sin embargo, éstos son generalmente propensos a la sobretensión de hidrógeno o a fractura prematura. Una fina capa de agua es más susceptible de formarse en la superficie de los aceros y el grosor de esta capa cambia con la humedad. La formación de esta película de agua es atribuible a las gotas de lluvia, salpicaduras y condensación del rocío, y se repite en ciclos húmedos y secos. Para aceros, como aceros de baja aleación y aceros de alta resistencia expuestos a la atmósfera marina, la condición de corrosión es muy severa. La entrada de hidrógeno y el transporte a través del acero durante la corrosión atmosférica son unos de los aspectos más importantes en su comportamiento frente a la corrosión. Se han hecho mecanismos especiales sobre la entrada de hidrógeno, efecto en la microestructura del acero y estados del hidrógeno en el acero.

Sobre la corrosión atmosférica de aceros, se ha reportado un mecanismo electroquímico donde el estado del óxido férrico promueve una reacción anódica reduciéndose al estado ferroso. Esta situación fue medida electroquímicamente usando un monitor de corrosión bajo condiciones de ciclos húmedo-seco de un acero al carbono. También fue confirmado por la reacción de reducción del oxígeno promovida por el adelgazamiento de la capa de agua en el proceso de secado. En este proceso, la reducción del oxígeno como reacción catódica

causa un aumento del pH en la superficie de acero, y es aumentado cuando la capa de agua se hace más fina. La reacción de evolución del hidrógeno como una reacción catódica en una solución neutra es insignificante. Sin embargo, se espera un decrecimiento en el pH cuando los óxidos de hierro cubren la superficie y la cantidad del agua es pequeña. Esta reacción promoverá la absorción de hidrógeno en el acero y causará la degradación de sus propiedades mecánicas; también disminuye el pH cuando la atmósfera contiene contaminantes como dióxido de azufre.

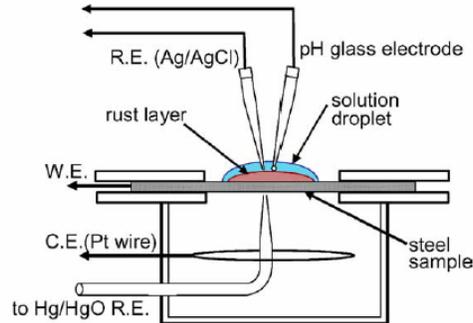


Figura 70. Diagrama esquemático de la célula de permeación de hidrógeno en ciclos de corrosión húmedos - secos (Tomada de Tooru Tsuru, et.al., *Corrosion Science* 47 (2005) : 2431 – 2440.)

En los experimentos de permeación de hidrógeno en el hierro pasivo, la corriente de permeación indica un máximo cuando la película pasiva sobre la superficie de entrada se reduce por una corriente catódica continua. La película pasiva formada sobre el hierro en una solución neutra es considerada como una capa doble de γ - Fe_2O_3 y Fe_3O_4 . La capa exterior de γ - Fe_2O_3 fue reducida por el primer potencial de -0.5 a -0.7 V, y la capa interior de Fe_3O_4 se redujo alrededor de -0.9 a 1.0 V viendo al el segundo potencial como una reacción competitiva de la evolución de hidrógeno. Finalmente, la reacción de evolución de hidrógeno predomina a un tercer potencial por debajo de -0.95 V donde la eficiencia de la corriente llega a 100 % para la evolución de hidrógeno.

Los mecanismos de reacción de la evolución de hidrógeno han sido discutidos por mucho tiempo. En una solución neutral, los pasos de reacción han sido considerados de la siguiente manera:



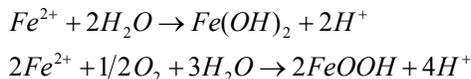
Los resultados obtenidos indican que el mecanismo de reacción sobre el hierro desnudo es diferente a la de una capa de Fe_3O_4 pasiva, es decir, el paso determinante de la reacción de evolución del hidrógeno sobre el hierro desnudo es el paso de descarga y este cambia a una desorción electroquímica en la capa de Fe_3O_4 pasiva. La cantidad de hidrógeno adsorbido en la superficie debe aumentar por el cambio de la velocidad del paso determinante, así que la cantidad de hidrógeno adsorbido sobre la capa de Fe_3O_4 es más grande que sobre el

hierro desnudo. Ésta es la razón del por qué la corriente de permeación del hidrogeno en la capa de Fe_3O_4 pasiva es más grande que en al superficie de hierro desnudo e indica un máximo en el potencial de reducción de Fe_3O_4 . Debido a que el grosor de la capa de Fe_3O_4 pasiva se ha reportado sobre 2 - 3 nm en solución neutra, el tiempo de transporte del hidrógeno a través de la capa pasiva debe ser insignificante comparado con el de una capa de hierro de 0.3 - 0.5 mm. de grosor, aunque la difusividad del hidrógeno en óxidos de hierro es muy baja.

Cuando la superficie del acero esta cubierta por una capa de óxido gruesa, el efecto de la adsorción de hidrógeno en la superficie del óxido es insignificante debido a su baja difusividad en los óxidos pasivos. En este caso, los cambios en el pH de la solución y el potencial de corrosión sobre la capa de óxido controlan la entrada de hidrógeno al acero.

Se midió la corriente de permeación del hidrógeno cuando el lado del acero oxidado fue expuesto a condiciones húmedas y secas. La corriente muestra un máximo alrededor de 1.5 horas después de iniciado el secado, y disminuye después de 2 h. El pH de la solución sobre la capa de óxido permaneció en 5 por más de 2 h, y después disminuyo a 4. Al mismo tiempo, el potencial de corrosión cambió de -0.6 V a -0.3 V. Estos cambios indican que el decrecimiento en la corriente de permeación es atribuido al aumento en el potencial de corrosión donde la reacción de adsorción de hidrógeno es suprimida. El fenómeno de permeación de hidrógeno es afectado por las sales o los contaminantes cuando se forma la capa de óxido. En el primer ciclo húmedo-seco para formar la capa de óxido se uso agua de mar y agua destilada como soluciones humectantes. En el caso del agua de mar, la corriente de permeación incrementó poco después de la humectación y el máximo pico de la corriente de permeación es varias veces más alta comparada con el agua destilada. Esto sugiere que la oxidación empezó al inicio de la etapa de mojado. Por otro lado, el principio de la oxidación y el aumento aparente de la corriente de permeación se retrasó con el agua destilada. La corriente de permeación máxima fue más pequeña que para el agua de mar.

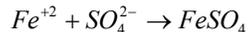
La velocidad de corrosión y morfología de la corrosión atmosférica son severamente afectados por contaminantes coexistentes. El dióxido de azufre es un típico contaminante y una especie efectiva para la corrosión. En este experimento, se uso Na_2SO_3 como un contaminante en lugar del gas SO_2 . La corriente de permeación de la solución contaminada era 4 veces más alta que la del agua destilada. Esto se debe principalmente al pH bajo de la solución contaminada cuando se está secando. Se observo un fenómeno similar cuando se coloco solución de HCl de pH 4 sobre la superficie de hierro y cuando se seco causó un pH menor. Es también digno de mencionar que el potencial de corrosión se desplazó hacia un potencial menos noble, alrededor de -0.8 a - 0.9 V. El pH disminuye a causa la reacción de hidrólisis de los iones ferrosos de la siguiente manera:



En una solución que contiene Na_2SO_3 , el decrecimiento en pH es por la oxidación de SO_3^{2-} que se añade a la reacción de hidrólisis.



Sin embargo, el ión de sulfato es consumido por formación de sales insolubles como $FeSO_4$ y su efecto para bajar el pH disminuye con los ciclos húmedo-secos.



En condiciones naturales de corrosión atmosférica, el pH de la solución total es neutro y la reacción de evolución de hidrógeno apenas ocurre. Para la reacción de evolución del hidrogeno se necesitan un bajo pH en la interfaz metal / productos de corrosión y un potencial de corrosión bajo. Cuando la capa de óxido es humedecida, la corrosión y las reacciones de hidrólisis bajan el potencial de corrosión y el pH donde la reacción de evolución de hidrógeno ocurre. La corriente de permeación del hidrógeno se vuelve máxima por la reacción de corrosión, mientras que el grosor de capa de agua disminuye con el tiempo y la corriente de difusión de oxígeno aumenta con el decrecimiento del grosor de capa de agua. Esto también resulta en un decrecimiento de la corriente anódica y el potencial de corrosión se desplaza hacia la dirección noble a E_{corr}^0 y la reacción de reducción del oxígeno prevalece en las reacciones catódicas. Debido a que el pH también aumenta, la reacción de evolución de hidrógeno cesa rápidamente cuando el grosor de capa de agua se hace cierto valor.

11.13 Influencia de las bacterias sobre la formación de películas inhibidoras de corrosión. ^[26]

Recientemente se han generado varios trabajos sobre la corrosión influenciada microbiológicamente (MIC) de metales y aleaciones expuestas a ambientes marinos, en donde muchas bacterias aeróbicas y anaerobias están implicadas. Se ha reportado la influencia de algunas especies de *Bacillus* y *Hafnia alvei*, *Desulfovibrio desulfuricans*, y algunas especies de *Pseudomonas* en el comportamiento de corrosión del acero templado y acero inoxidable en hábitats marinos. También se ha informado que algunas especies de *Pseudomonas* influyen en la bio-corrosión del acero dependiendo de la concentración de substrato de carbono en el medio; y que la corrosión del hierro y níquel aumenta en presencia de *Pseudomonas sp. S9* y *Serratia marcescens sp.* Se han propuesto varios mecanismos por los que *Pseudomonas sp* influyen la corrosión. Por otro lado, se ha informado sobre la habilidad de algunas especies bacteriales que tienen influencia en la inhibición de corrosión. Se sabe que *P. Fragi* y DH5 de *Escherichia coli* protegen el acero cuando están con bio-capas vivientes.

La resistencia del acero a la corrosión en cualquier medio acuoso conductor depende de la formación de la capa no porosa de óxido hierro / hidróxido. Los depósitos de materiales inorgánicos y orgánicos como fosfatos, fosfonatos, sustancias exo-poliméricas (EPS) como proteínas, carbohidratos y lípidos así como cationes metálicos sobre la superficie del acero promueven la estabilidad de esta capa protectora. Los EPS y lipopolisacaridos son usados como medios de colonización bacterial sobre superficies de metal en ambientes marinos y de agua dulce; el contenido de estas macromoléculas en particular EPS, cambian dependiendo de la especie bacterial y las condiciones de crecimiento. Las especies de *Pseudomonas* producen un exopolisacarido de peso molecular alto cuando se fijan a una superficie de acero; estos EPS libres o planktonics son responsables de la corrosión y la inhibición de corrosión.

La figura 68 muestra las velocidades de corrosión determinadas por la pérdida de peso de los especímenes de acero templado sumergido en el medio de control y medio con *P. flava* y *P. stutzeri* por separado durante 7 días. La baja velocidad de corrosión observada para el medio de control comparado con el medio de agua de mar esterilizada (SSM) es atribuible a la presencia de fosfatos, que previenen la corrosión por formación de una capa protectora sobre la superficie del acero templado. En presencia de *P. flava* y *P. stutzeri* se noto un decrecimiento

adicional en la velocidad de corrosión del acero templado. El máximo decrecimiento en la velocidad de corrosión de los cupones de prueba se observó en el medio inoculado con *P. flava* después de 7 días.

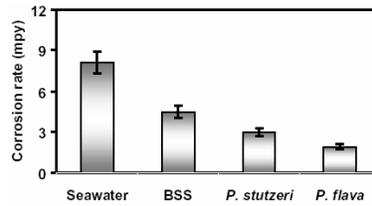


Figura 71. Velocidades de corrosión obtenidas por pérdida de peso de los testigos de acero sumergidos en los diferentes medios

(Tomada de G. Gunasekaran, et.al., *Corrosion Science* 46 (2004) : 1953 – 1967.)

La figura 72 muestra las micrografías de SEM de los electrodos de prueba sumergidos en el control y con *P. flava* y *P. stutzeri* por separado después de un período de 7 días. En el medio de control, la superficie del electrodo de acero templado contiene una capa gruesa con ranuras y poros extendidos por toda la superficie. En el caso de acero templado expuesto a *P. flava* y *P. stutzeri*, se nota una superficie rugosa de óxido de hierro con una capa de fosfato. La examinación del acero templado expuesto a *P. stutzeri* mostró una cantidad menor de deposición bacteriana sobre la capa de óxido de hierro con fosfato. Sobre esta capa, se notan poros y ranuras. En el caso del control, la inhibición de corrosión podría ser atribuible a la capa de fosfato. La inhibición de corrosión del acero templado expuesto a *P. flava* y *P. stutzeri* puede ser atribuible a la formación de una capa inhibidora por deposición bacteriana.

En el caso del control y *P. stutzeri*, se detectaron elementos como P, O, C y Na, además de Fe, Mn y Si; la superficie de la capa inhibidora podría contener fosfatos y citrato de sodio. Para el acero templado sumergido en *P. flava*, se detectaron Fe, Mn, Si, O, y C. Correlacionando los resultados para *P. flava*, está claro que la inhibición de corrosión más alta puede haber ocurrido debido a la deposición del microorganismo sus secreciones exo-poliméricas sobre la capa inhibidora, que redujeron los poros y detuvo el agrietamiento de la capa de inhibidor.

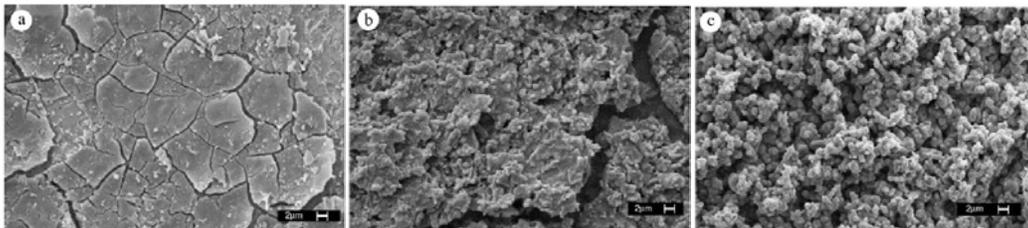


Figura 72. Fotografías de SEM de acero templado en; (a) Medio de control BSS, (b) BSS con *P. stutzeri*, (c) BSS con *P. flava*

(Tomada de G. Gunasekaran, et.al., *Corrosion Science* 46 (2004) : 1953 – 1967.)

En el caso de *P. flava* se nota que la disponibilidad de EPS sobre la superficie del acero templado es considerablemente menor comparada a *P. stutzeri* para un mismo medio. Esto puede ser atribuido a la adhesión de *P. flava* sobre la superficie del acero templado, que reduce la interacción de sus EPS con la capa de inhibidor. El ión inhibidor de fosfato interactúa con especies de hidróxido en la superficie para formar un complejo, pues los exo-polímeros bacteriales presentan la gran selectividad en iones ligantes de metal. También se ha propuesto

que los materiales libres EPS liberados pueden competir con células bacteriales por sitios en la superficie de metal, por lo tanto, colabora en el proceso de bio - corrosión. Estos complejos de superficie forman películas condicionantes que pueden servir de un anexo o repelente, influenciando la colonización bacteriana, y en consecuencia el desarrollo de una bio-capa. El cambio en las propiedades químicas y fisicoquímicas de una superficie debido a la construcción de esta capa es el factor guía para la inhibición de corrosión.

11.14 Influencia del esfuerzo dinámico en la sobretensión de hidrógeno de aceros UNS-S31803 y UNS-G41300 en ambientes de baja concentración de H₂S ^[27]

Aquí se investigó la sobretensión de hidrógeno de en los aceros UNS - G41300 y UNS - S31803 en soluciones de tiosulfato de sodio. Se usaron pruebas electroquímicas de velocidad de tensión lenta. Se investigó la influencia de la tensión plástica y elástica sobre el proceso de sobretensión de hidrógeno de estos materiales.

Los resultados mostraron que las soluciones de tiosulfato simulan eficientemente un ambiente agresivo con bajas concentraciones de sulfuro de hidrógeno, siendo eficaz para promover la sobretensión del acero UNS - G41300. Para este acero martensítico templado, se demostró bajo las condiciones de prueba, el papel de un proceso dinámico de tensión plástica sobre su sobretensión de hidrógeno.

Para el acero de UNS - S31803, un acero inoxidable dúplex (austenítico - ferrítico), el estudio de la sobretensión de hidrógeno con las soluciones usadas mostró que la sobretensión ocurría preferentemente en la fase ferrítica.

La producción de aceite y gas de pozos profundos requiere el uso de materiales especiales ya que las condiciones de servicio en estos casos involucran altas tensiones y ambientes agresivos. Por consiguiente, para garantizar la confiabilidad y la operación no interrumpida de estos sistemas especiales se debe tener cuidado en la selección de los materiales a usar.

El acero de alta resistencia y baja aleación UNS - G41300 es seleccionado cuando se esperan tensiones mecánicas altas. Sin embargo, en la producción de aceite y gas, además de la alta resistencia, se requieren una gran resistencia a la corrosión y a la sobretensión de hidrógeno. Por otro lado, la alta resistencia a la corrosión puede ser proporcionada por los aceros inoxidables austeníticos ordinarios, a pesar de su baja resistencia mecánica. Estos dos requisitos (resistencia mecánica y a la corrosión) pueden obtenerse juntos usando aceros inoxidables dobles, por ejemplo, UNS - S31803, que ha aparecido como un candidato para uso en ambientes con H₂S.

Algunos escritores han investigado la sobretensión de hidrógeno usando soluciones estándar en un ambiente agresivo similar al ambiente del servicio. La evaluación del rendimiento basado en los resultados obtenidos de pruebas estándar puede ser considerada muy conservadora debido a la alta concentración de H₂S usada; además de eso, algunas características importantes del ambiente no son reproducidas en estos casos, así como un pH y temperatura eficaces. Por otro lado, el uso en laboratorio de un ambiente similar al ambiente de servicio es frecuentemente limitado por la complejidad de los aparatos y los procedimientos experimentales necesarios para garantizar una semejanza suficiente.

En este trabajo, se hace un intento para valorar la sobretensión de hidrógeno (HE) de materiales tubulares de acero UNS - G41300 y UNS - S31803 usando una metodología alternativa basada en pruebas de tensión lenta (SSRT) en un ambiente con presencia de concentración baja de H₂S. Con este enfoque, la influencia del

esfuerzo dinámico es enfatizada ya que SSRT promueve una condición mecánica más severa impuesta a los materiales, a pesar del ambiente menos agresivo usado.

La tabla 36 indica las composiciones químicas de los aceros utilizados. El contenido de azufre de cada acero era 0.005 % y 0.007 % para el acero inoxidable dúplex y acero martensítico, respectivamente. Ambos materiales cumplen con las normas API en relación con la composición química y microestructura.

Tabla 36. Composición química (% wt) de los aceros UNS - G41300 y UNS - S31803
(Tomada de F.D. de Moraes, F.L. Bastian, *Corrosion Science* 47 (2005): 1325 – 1335.)

Chemical composition (wt%) of steel UNS-G41300														
C	Si	Mn	Cr	Mo	Nb	Ni	Ti	V	S	P				
0.27	0.25	0.82	0.88	0.44	<0.002	0.014	0.006	0.005	0.007	0.012				
Chemical composition (wt%) of steel UNS-S31803														
C	Si	Mn	Cr	Mo	Nb	Ni	Ti	V	S	P	Cu	W	Co	N
0.25	0.48	2.46	22.00	4.15	<0.01	5.80	<0.01	0.08	0.005	0.02	0.18	0.22	0.03	0.105

La microestructura contiene aproximadamente 54 % de fase ferrítica, de acuerdo con el estándar ASTM E562. Este material fue rolado en frío a una deformación de 10 % para incrementar su fuerza mecánica.

El ambiente seleccionado para las pruebas de inserción de H₂ es una solución de tiosulfato de sodio, donde se observo una condición pasiva del acero inoxidable dúplex y una disolución activa del acero martensítico bajo la polarización anódica.

En el caso del acero inoxidable dúplex, la susceptibilidad hacia la inserción de hidrogeno se observo solo bajo la polarización catódica. La deformación plástica observada en las fases austenítica y ferrítica es diferente. La iniciación y propagación de la rotura ocurren predominantemente en la fase ferrítica y crecen paralelas en la dirección del rolado del acero; esto puede ser explicado por la diferente movilidad y solubilidad del hidrógeno en las fases. La fase austenítica puede actuar como una represa de hidrógeno debido a la alta solubilidad de los protones en la red de F-C-C, aunque el agrietamiento fue observado predominantemente en la otra fase.

Por otro lado, la difusión de hidrógeno en la fase ferrítica es intensa pero su solubilidad es baja en la temperatura de prueba. Este comportamiento es inverso en la fase de austenita y está probablemente relacionado con el mecanismo de propagación observado, en el que las ranuras son detenidas dentro de los granos de austenita. Es importante señalar que la iniciación de la ranura y la propagación en ambos casos no estaban relacionadas con la presencia de inclusiones de azufre (como era de esperar en el caso clásico de agrietamiento por hidrógeno inducido HIC).

Las soluciones de tiosulfato pueden ser consideradas como un ambiente alternativo para pruebas de inserción de hidrógeno, pues genera una reacción que ocurre en la superficie metálica, dependiendo del potencial de electrodo. Durante mucho tiempo el potencial de corrosión está ubicado en la región de la estabilidad de los iones de tiosulfato y no en H₂S. El inicio de tal inserción sobre la solución de tiosulfato puede ser explicado por el análisis de la cinética del proceso de generación de H₂S. En este caso, la reacción electroquímica ocurre en la interfaz metal / solución y el hidrógeno generado es adsorbido probablemente sobre la interfaz de reacción. A decir verdad, el motor para la absorción de hidrógeno por el acero es proveído por su concentración sobre la

superficie metálica. Por consiguiente, la saturación del electrolito por H₂S no sería un requisito básico para la inserción de hidrógeno. Este hecho explicaría la pérdida importante de ductibilidad observada para ambos aceros, a pesar de la baja concentración de H₂S en el ambiente.

11.15 Inhibición de corrosión del latón en presencia de ligandos terdentados en solución Cl- ^[28]

Los autores estudiaron la inhibición de dos ligandos terdentados, 2-[(E)-piridin-2-ilimino]metil]fenol y el 2-[(piridin-2-ilamino)metil]fenol; abreviados L1 y L2 respectivamente (figura 70), sobre la corrosión de latón en solución de NaCl 0.01 M bajo diferentes condiciones, por mediciones de polarización potencioestáticas y métodos de impedancia AC. Los estudios muestran que los ligandos terdentados, L1 y L2 inhiben la corrosión del latón en la solución de cloruro y esta inhibición aumenta con el incremento en sus concentraciones. También se prepararon películas auto-ensamblables de estas sustancias sobre la superficie de latón. Estas películas mejoraron significativamente la habilidad protectora en la superficie de latón a la corrosión en solución de NaCl 0.01M. Cuando las películas se modificaron con benzotriazol (BTA), la calidad y la resistencia a la corrosión de las películas mejoraron notablemente.

Debido a las varias aplicaciones industriales y la importancia económica, el latón como protección en contra de la corrosión atrae mucha atención. Sin embargo se corroe fácilmente en soluciones acuosas con cloruros y aire, lo que limita su uso. Uno de los métodos más importantes en la protección de corrosión es usar inhibidores. Se ha reportado que algunas bases de Schiff son inhibidoras de corrosión efectivas para acero templado, aluminio y cobre; la mayoría de las sustancias orgánicas empleadas como los inhibidores de corrosión de cobre protegen el metal por formación de un quelato sobre las superficies del metal. La efectividad de una sustancia orgánica como inhibidor depende de la estructura del inhibidor y la estabilidad del quelato formado.

La elección del inhibidor está basada en dos consideraciones. Primero, poder ser sintetizado de materias primas relativamente baratas. Segundo, la presencia de una nube de electrones sobre el anillo aromático, el azufre electronegativo, nitrógeno, átomos de oxígeno y compuestos de cadena relativamente larga, inducen una adsorción más grande sobre la superficie de metal promoviendo una inhibición más efectiva. En general, un enlace de coordinación fuerte causa una eficiencia de inhibición más alta, la inhibición aumenta en la siguiente secuencia; O < N < S < P. La inhibición de la corrosión por bases de Schiff es atribuida a sus moléculas con electrones π de los grupos C=N y electrones π de anillos aromáticos. La gran conjugación de los enlaces π a través de las de moléculas es lo que provoca la fuerte adsorción sobre la superficie de metal; la presencia del grupo -OH en las posiciones orto facilita la formación de un quelato con el anillo de seis miembros.

L1 es una base Schiff y L2 es una amina secundaria. El diferencia entre ellos son los electrones π entre el enlace carbono - nitrógeno de la imina. L1 podría ser un potencial ligando bidentado para cationes de Cu (II) y Zn (II), es similar a ligandos como Ar-CH=N-piridina (Ar: salicilato, naftol, etc). L2 también podría ser un ligando terdentado potencial para varios cationes de metales de transición. Los inhibidores orgánicos normalmente forman capas quimisorbidas muy finas y persistentes que resultan en un decrecimiento extraordinario en la velocidad de corrosión debido a la disminución de la velocidad de las reacciones anódicas y catódicas. En particular, es conocido que el benzotriazol, BTA, sus derivados y otros compuestos orgánicos ofrecen una buena protección contra la corrosión en diferentes ambientes agresivos.

Los materiales sobre los cuales se estudiaron las interacciones galvánicas son:

- Titanio: comercialmente puro categoría 2.
- Acero inoxidable austenítico: UNS S31603, conteniendo 16.7 % Cr, 11.7 % Ni, 2.5 % Mo
- Aleaciones base cobre – níquel.
- Cu – 10% Ni conforme a la UNS: C70600 de composición 11.4% Ni, 1.9% Fe y 0.7% Mn
- Una aleación alta resistencia: 19 % Ni, 1% Fe, 4% Mn, 0.8% Nb, 0.5%Cr. (HS Cu/Ni)
- Un recubrimiento cermet, 86% Carburo de tungsteno – 10% Cobalto – 4% Cromo. Material rociado a un sustrato de acero inoxidable (UNS S31603) para procesos de oxy – fuel de alta velocidad (HVOF). La capa final exhibe una porosidad insignificante y buena adhesión al sustrato.

Las muestras fueron sometidas a un reactor de choque líquido o líquido – sólido a un ángulo de impacto de 90°. Las diferentes velocidades de choque usadas en los experimentos reflejan las diferentes severidades de corrosión por erosión y las resistencias de los materiales involucrados.

Como se esperaba, las corrientes galvánicas generalmente involucran al centro del espécimen directamente impactado conformando el componente electronegativo (anódico) del par. La excepción para esto es la situación de las aleaciones de cobre - níquel en las condiciones de choque líquido donde la aleación de Cu – 10% Ni presentaba la polaridad opuesta. Es necesario enfatizar que estos efectos sobre las aleaciones de cobre - níquel eran de una magnitud sumamente pequeña. Es quizás más apropiado llegar a la conclusión de que esto ocurre solamente con interacciones galvánicas insignificantes entre las diferentes zonas hidrodinámicas sobre estos materiales durante el choque líquido. Se ha observado que, en algunas circunstancias, el cobre sometido a las condiciones hidrodinámicas más graves podía comportarse como el cátodo en comparación con el metal en las circunstancias menos graves; además había cambios en la polaridad a una circunstancia en la que el cobre en las condiciones graves se hizo anódico posteriormente. Además se han postulado los efectos galvánicos en aleaciones de cobre - níquel entre una zona corroída sujeta a las condiciones hidrodinámicas relativamente intensas y regiones cercanas más inactivas donde una película protectora es establecida activamente. Tal situación puede ser producida por la turbulencia local relacionada con la aspereza de superficie.

El aspecto más importante de los resultados presentados es la diferencia en la magnitud de las corrientes galvánicas producidas bajo condiciones de impacto sólido-líquido a diferencia del impacto líquido. Esto se ilustra en la figura 74, donde se grafican las corrientes máximas y hay una diferencia de más de un nivel de magnitud entre los dos tipos de impacto. Ésto es de acuerdo con las diferencias en el potencial para inducir la corrosión galvánica entre especímenes centrales y exteriores que es 50-150 milivoltios durante el impacto sólido – líquido pero solamente algunos milivoltios (máximo 11 mV) en ausencia de sólidos.

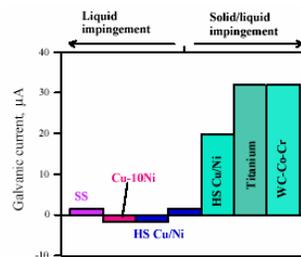


Figura 74. Comparación de corrientes galvánicas máximas medidas; los valores positivos de corriente se refieren al centro de las muestras actuando como componente anódico
(Tomada de T. Hodgkiess, et.al., *J. Corr. Sci. & Eng.* Vol. 6 Paper C039.)

La influencia de las partículas sólidas, en producir más condiciones electronegativas parece estar relacionado con la corrosión activa de la región a velocidades importantes sin tener en cuenta la resistencia de corrosión inherente del material afectado. El aumento en la velocidad de corrosión en la región central es atribuible a la despolarización de la reacción anódica, por lo tanto se impone un potencial de electrodo relativamente electronegativo. Por contraste, para materiales pasivos como el acero inoxidable y el titanio, el impacto directo de partículas sólidas causa despasivación de la superficie.

11.17 Inyección electroquímica de inhibidores de corrosión orgánicos en el concreto ^[30]

Dos bases orgánicas (etanolamina y guanidina) que son conocidos como inhibidores de corrosión de aceros en medios acuosos, fueron introducidas a muestras de concreto saturadas con y sin carbonato desde electrolitos externos bajo la influencia de un campo eléctrico aplicado entre los cátodos de acero y ánodos externos. La densidad de corriente catódica se controló en el rango de valores de 1 - 5A / m² por períodos de 3 - 14 días. También se hicieron experimentos de control, en que los inhibidores de corrosión fueron aplicados a superficies de concreto saturado de manera similar con un electrolito externo sin corriente. Después del tratamiento, las muestras fueron seccionadas y analizadas para determinar los perfiles de concentración de los inhibidores de corrosión dentro del concreto. Se encontró que la eficiencia de inyección de ambos inhibidores aplicados en campo fue más alta para el concreto en donde los inhibidores se concentraron cerca del acero encapsulado en el concreto. En el concreto no carbonatado, la penetración de guanidina fue acelerada de manera moderada en la aplicación en campo pero la penetración de la etanolamina no aumentó significativamente. Estos hallazgos son explicables en relación con la influencia de los valores de pH de las soluciones en los poros de las muestras, del grado de ionización de las bases orgánicas de interés y por lo tanto sobre sus tendencias de migrar y neutralizar catódicamente a los iones hidroxilos generados.

En los últimos años, varios tipos de diferentes inhibidores de corrosión se han usado en técnicas de rehabilitación de estructuras de concreto reforzado que padecen corrosión. Algunos están basados particularmente en aminas y alcanolaminas o sus compuestos, que son capaces de difundirse a distancias considerables a través del concreto bajo ciertas condiciones debido a sus presiones de vapor relativamente altas. Se ha indicado que esto es posible para dichos inhibidores, cuando se introducen por las superficies de estructuras de concreto existentes, al ser transportadas al nivel de los refuerzos de acero sumergidos (varillas) a concentraciones suficientes para proveer la protección de corrosión. Algunos investigadores han estudiado recientemente la velocidad de difusión o absorción-penetración inducida de inhibidores y su efectividad en controlar la corrosión del acero encapsulado bajo diferentes condiciones. Predeciblemente, sin embargo, los resultados han sido muy variables y parece que una de las razones principales para esto es el tiempo necesario para alcanzar las concentraciones requeridas para alcanzar las varillas de refuerzo sumergidas puede variar enormemente con la profundidad y permeabilidad del concreto.

Debido a que los compuestos amino que actúan como inhibidores de corrosión para acero en soluciones acuosas pasan por protonación para formar especies catiónicas, a un grado gobernado por sus constantes de disociación

ácida (K_a) y al pH de la solución, se ha propuesto la posibilidad de usar campos eléctricos aplicados para acelerar su ingreso al concreto. Por lo tanto, si las estructuras de concreto reforzado son propensas a la electrólisis entre un ánodo puesto sobre la superficie externa del concreto y las varillas de acero desempeñándose como cátodo, puede ser promovida la migración de los inhibidores de corrosión catiónica contenidos en el electrolito circundante del ánodo. Esto tiene los beneficios adicionales de producir el retiro parcial de iones de cloruro de la zona del concreto que cubre al acero y la producción de iones hidroxilo alrededor del cátodo de acero.

El objetivo de esta investigación es aclarar los papeles de ciertas variables que se considera tienen una mayor influencia en la práctica de la inyección electroquímica. Éstas son las constantes de disociación ácida (K_a) de los inhibidores de corrosión orgánicos de interés y los valores de pH de solución en los poros del concreto bajo tratamiento. Dos bases orgánicas de fuerza totalmente diferente, etanolamina ($\text{OH-CH}_2\text{-CH}_2\text{-NH}_2$) y guanidina ($\text{HN=C(NH}_2)_2$), ambas capaces de actuar como eficientes inhibidores de corrosión del acero en medios acuosos bajo las condiciones adecuadas, fueron seleccionadas para este estudio experimental. Las constantes de disociación (expresadas como valores de pK_a) de sus ácidos catiónicos conjugados, ($\text{OH-CH}_2\text{-CH}_2\text{-NH}_3^+$) y ($\text{H}_2\text{N=C(NH}_2)_2^+$), son 9.5 y 13.6 respectivamente y su equilibrio en soluciones acuosas a varios pH varía según se ilustra en la figura 72.

Se investigó la efectividad de la inyección electroquímica de los dos inhibidores en el concreto no-carbonatado (con la solución de poro de alto valor de pH) y concreto carbonatado (con la solución de poro cerca del valor de pH neutral).

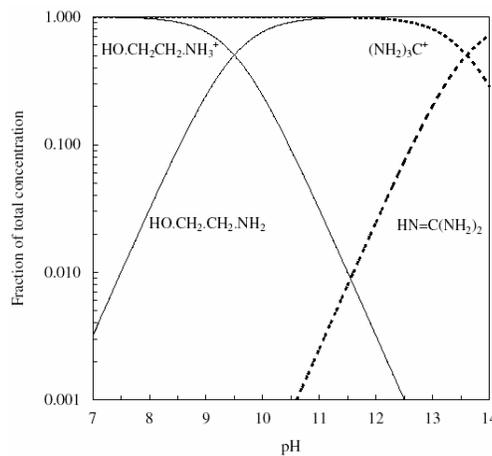


Figura 75. Especiación de la etanolamina y guanidina como función del pH.
(Tomada de S. Sawada, C.L. Page, *Corrosion Science* 47 (2005) : 2063 – 2078)

Concreto no-carbonatado

Los valores de pH de la solución de poro de las muestras no-carbonatadas están en un rango de 13.18 a 13.34. Las concentraciones y los valores de pH del analito van desde 8.28 hasta 12.08. Cuando se usó la solución de etanolamina 2M como electrolito externo su penetración fue detectable en el rango de los primeros 10 mm. de la superficie de concreto en todos los casos. El pH del analito disminuyó de 12.08 a 8.57 con el aumento de la carga. Esto implica que, al principio del experimento, debido a que la etanolamina ($\text{pK}_a = 9.5$) fue disuelta en forma de moléculas sin carga a pH de 12.08, el campo aplicado habría tenido poco efecto en su transporte, que era principalmente por difusión. Sin embargo, como el pH del analito disminuye progresivamente (llega a 8.57 después del paso de 5A / m² durante 14 días) debido a la generación de iones de H⁺ por la oxidación anódica

del agua, la etanolamina habría sido cambiada a su forma catiónica. Esto resulta en la migración inducida en campo y explica el hecho de que la concentración de etanolamina en la capa más exterior del concreto incrementa con las cantidades crecientes de la carga. La profundidad de penetración todavía era muy limitada debido al alto pH interno de la solución del poro de concreto y su influencia sobre la especiación de la etanolamina.

Porque una proporción inicial mucho más alta de etanolamina existe en la forma catiónica en la solución de nitrato de etanolamina (inicialmente a pH de 8.28), se esperaría que el mecanismo de transporte de la etanolamina bajo la influencia de un campo eléctrico fuera de migración. Esto se refleja en el hecho de que, cuando el nitrato de etanolamina 1M fue usado como el analito externo, se observaron concentraciones más grandes de etanolamina en la capa exterior del concreto. El efecto del campo eléctrico sobre la penetración de etanolamina todavía es insignificante, sin embargo, a pesar de la fuerte acidificación del analito resultó no sólo en la corrosión perceptible de los ánodos de acero inoxidable sino también en un menor marcado de la superficie de concreto tratada.

Esta insensibilidad del transporte de etanolamina por el campo aplicado es debido a la presencia de hidróxido de calcio y otros productos de hidratación básicos del cemento, que sirven para amortiguar al concreto en el rango de pH de 11 - 12.5 con el propósito de que la neutralización del electrolito de poro fuera efectivamente limitada al exterior del material.

La influencia del campo eléctrico sobre la penetración de la guanidina en el concreto es considerablemente más pronunciada que el observado para la etanolamina y el pH del analito permaneció ligeramente alcalino después de que las altas densidades de corriente habían sido aplicadas. Aunque se esperaba que la emigración fuera promovida por un campo eléctrico porque la guanidina existe principalmente en la forma catiónica en electrolitos de pH <13.6, el inhibidor no penetró al cátodo de acero para presentar una concentración detectable en una profundidad de 35 mm. incluso después de que 5A / m² habían sido aplicados durante 2 semanas. Una de las razones probables para esto es que el pH del concreto en la zona más cerca del cátodo de acero podría haber aumentado por encima de 13.6 como consecuencia de la reducción catódica del agua para formar iones OH⁻. Otro factor relevante podría ser la adsorción o la unión química de la guanidina por productos de hidratación del cemento. Sin embargo la penetración de la guanidina fue aumentada evidentemente con el aumento de la carga pasada y prolongada y/o modificada por los métodos de tratamiento.

Concreto carbonatado

Los perfiles de concentración tanto de etanolamina como de guanidina fueron afectados considerablemente por el tratamiento electroquímico. En ambos casos, el inhibidor pasó hacia el cátodo y se acumuló alrededor del refuerzo de acero, mientras que las concentraciones de inhibidor sin una corriente aplicada fueron mucho más pequeñas. El contenido de ambos inhibidores de corrosión en la región alrededor del cátodo incremento con la carga total pasada. El pH de las soluciones de analito de nitrato de etanolamina fue bajado considerablemente como resultado del tratamiento electroquímico y la superficie del concreto se deterioro visiblemente. La solución de analito de carbonato de guanidina, sin embargo, conservaba un valor de pH de aproximadamente 9 incluso después del tratamiento a alta densidad de corriente.

Las concentraciones más altas de etanolamina se observaron algunos milímetros fuera de los refuerzos de acero, mientras que los resultados para la guanidina indicaban los picos máximos de concentración en la posición de los cátodos de acero. Estos efectos son otra vez atribuibles a las constantes de disociación diferentes de los cationes de etanolamina y guanidina. Por lo tanto, durante la electrólisis, los iones hidroxilo generados alrededor del cátodo de acero por la reducción del agua causan una región realcalinizada que se mueve gradualmente del cátodo hacia el ánodo.

Cuando los cationes de etanolamina ($pK_a = 9.5$), migran totalmente a través del concreto carbonatado en donde el pH de la solución de poro es generalmente < 9.5 , se encuentran con este ambiente más alcalino, y una proporción alta es desprotonada. Entonces ellos pierden su tendencia de ser dirigidos más lejos y se acumulan en la forma molecular delante del cátodo. La acumulación de etanolamina crea un gradiente de concentración, que resulta en una difusión adicional de moléculas hacia el acero, pero se esperaría que este proceso siguiera a escalas de tiempo. La guanidina, sin embargo, tiene un valor de pK_a de 13.6 y existe predominantemente en la forma catiónica incluso en la zona realcalinizada de pH alto formada alrededor del cátodo de acero.

11.18 La corrosión de acero al carbono por oxidación del hierro y bacterias sulfato reductoras en sistemas de enfriamiento de agua ^[31]

Los avances en la teoría de la biocapa han permitido un mejor entendimiento de las interacciones entre microorganismos, superficie de metal y procesos de corrosión. Mientras que la penetración de la matriz del metal es un fenómeno atribuible a la corrosión microbiológicamente influenciada (MIC), en muchas industrias, un factor adicional a la corrosión del acero al carbono son los efectos hidráulicos asociados. El circuito de enfriamiento de un reactor de prueba tenía problemas, que incluían obstrucciones de flujo en gasoductos debido a la formación de tubérculos; obstrucción de válvulas y coladores, picaduras en los tubos y velocidades de corrosión altas de los ductos de acero al carbono. El grupo más problemático de bacterias en relación con la tuberculación son los miembros filamentosos de las especies Clamidobacteriales. *Leptothrix* es la clase más extensamente distribuida de esta especie, aunque *Crenothrix* y especies de *Sphaerotilus* son también responsables de los problemas que surgen por la corrosión de bacterias de hierro en sistemas de enfriamiento de agua. La tuberculación de los gasoductos causada por estas bacterias puede reducir en cantidades significantes el área flujo disponible y resultar en la obstrucción completa de la tubería; cuando los tubérculos crecen, la caída de presión aumenta y, si se deja seguir, puede ser tan grave que la circulación de agua de enfriamiento para equipo crítico será insuficiente, resultando en problemas de seguridad. Investigaciones preliminares muestran que la oxidación del hierro, las bacterias reductoras de sulfato (*Desulfovibrio sp.*) y el exopolímero producido por *Pseudomonas aeruginosa* son habituales en un circuito de enfriamiento. El estudio fue hecho para medir el predominio de bacterias de hierro en el sistema de enfriamiento y su papel en la corrosión de acero al carbono. Además, se investigó el papel de las bacterias reductoras de sulfato (SRB) en la corrosión debajo de los tubérculos.

Por lo regular, los sistemas de agua de enfriamiento operan en base a un circuito de recirculación abierto con una torre de enfriamiento con corriente de aire inducida, el material estructural es principalmente acero al carbono. El régimen de tratamiento de agua de enfriamiento puede consistir en el mantenimiento de un índice de Langelier positivo (0.6 ± 0.2); una cloración intermitente (con cloro residual en un rango de 0.4 a 0.8 ppm)

para controlar el crecimiento microbiano; el uso de un inhibidor de corrosión a base de polifosfato (promedio de orto fosfato de entre 10 ± 14 ppm) y un dispersante para prevenir la formación de escamas.

Las especies de bacterias de hierro aisladas de los testigos de acero al carbono expuestos en el circuito de enfriamiento se identificaron como *Leptothrix sp.*; otras bacterias identificadas son *Pseudomonas aeruginosa* y SRB aislada a *Desulfovibrio sp.* La información significativa de la figura 76 es que los picos en las velocidades de corrosión del acero coinciden con los picos de la población de bacterias de hierro sobre los testigos, las cuales se extienden de 3 a 13.5 mpy. Las bacterias de hierro en el agua no mostraron mucha variación durante el estudio, pero la población de bacterias de hierro mostró picos durante el verano y los meses de monzón. Los testigos de acero al carbón expuestos en condiciones estériles (sin crecimiento bacterial) mostraron velocidades de corrosión en el rango de 1.75 ± 0.62 mpy ($44.45 \mu/\text{año}$)

El patrón de difracción de rayos X de los productos de corrosión del acero al carbono da la información cualitativa sobre las posibles fases. La identificación de fases, reveló que el $\text{Fe}(\text{PO}_3)_3$ era la fase predominante. Otras fases identificadas son $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, Fe_2PO_5 y BaFeO_3 . Hay que mencionar que se observaron tanto fases cristalinas, como fases mal cristalizadas. La observación de compuestos fosfatados encontrados en el depósito de corrosión puede ser el resultado de un fosfato encontrado en el programa de tratamiento del agua. El fosfato fue mantenido en 10 ± 15 ppm (como orto-fosfato) en el circuito de enfriamiento. La degradación microbiana de los polifosfatos puede resultar en la formación de los fosfatos encontrados en óxidos e hidróxidos.

Tabla 37. Composición del depósito en los testigos de corrosión y sedimentos colectados del circuito de enfriamiento (Tomada de T.S. Rao, T.N. Sairam, et al., *Corrosion Science* 42 (2000) : 1417 – 1431)

Especies	Acero al carbón (% p/p)	Sedimento (% p/p)
Materia orgánica	25	16
Fosfatos	4	10
Calcio	0.8	6.4
Cloro	0.2	3.6
Sílice	2	24
Hierro	65	40
Cobre	1	2
Níquel	Trazas	Trazas
Otros	2	

Las bacterias comunes que oxidan al hierro *viz.* *Gallionella*, *Sphaerotilus*, *Crenothrix*, y especies de *Leptothrix* oxidan iones ferrosos a iones férricos para obtener su energía. La habilidad de las bacterias del hierro para metabolizar iones ferrosos a férricos y luego formar un óxido de hierro hidratado de baja densidad en los tubérculos es el factor clave para la corrosión del acero. Por lo tanto, las bacterias depositadas en el metal crean ambientes que son propicios para mantener su crecimiento y posteriormente promueven la corrosión. *Leptothrix sp.* es la bacteria más común que se encuentra en el hierro que esta en aguas territoriales de baja velocidad, aguas que contienen hierro ferroso y poca materia orgánica. Las capas de *Leptothrix sp.* ayudan a la formación de una membrana que es relativamente impenetrable al oxígeno, y en el proceso reduce la cantidad de oxígeno en las inmediaciones del tubérculo, estableciendo por lo tanto una celda micro- electroquímica. Con el

incremento en el grosor de la capa, el interior del tubérculo se hace más anaeróbico y favorece el crecimiento de SRB. La diferencia de potencial entre la superficie del hierro debajo de y fuera del tubérculo aumenta, y por lo tanto, la corrosión se acelera. Las células de aireación diferencial formadas debido a la colonización microbiana resultan en la corrosión por la disolución del material ionizado u óxidos en los límites de grano. Bajo estas condiciones habrá un aumento pronunciado y la actividad de las bacterias de hierro aumenta la acumulación y sedimentación de una gran cantidad de hidróxido férrico.

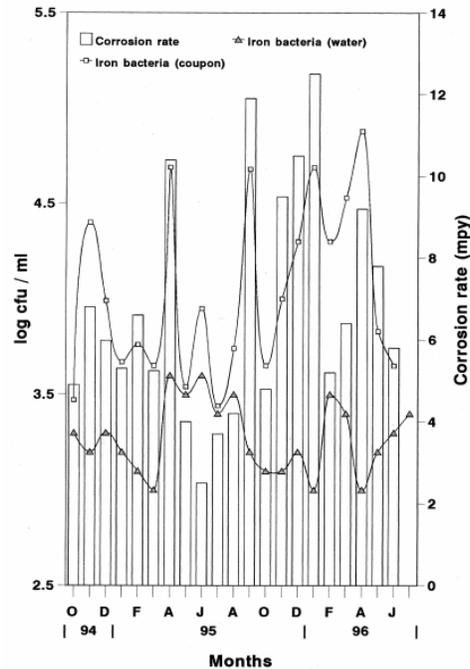


Figura 76. Conteo de bacterias en el agua de enfriamiento y en los testigos de acero, y velocidad de corrosión del acero al carbón del sistema.

(Tomada de T.S. Rao, T.N. Sairam, et.al., *Corrosion Science* 42 (2000) : 1417 – 1431)

El modo de agregación de los filamentos de las bacterias de hierro a la superficie de metal finalmente resulta en la formación de tubérculos; los filamentos largos típicamente se incrustan con productos de corrosión como el óxido de hierro e hidróxidos, Después de la colonización y propagación de los filamentos de las bacterias de hierro ocurre la formación de tubérculos.

Los tubos de acero limpios son sometidos a una corrosión rápida durante las etapas iniciales de la formación del tubérculo. Las bacterias crecen en el borde del tubérculo donde el oxígeno y el hierro están fácilmente disponibles, ya que las bacterias de hierro requieren oxígeno para su crecimiento. La velocidad del agua es un parámetro muy importante en pronosticar el crecimiento selectivo de bacterias de hierro; las aguas estancadas y de baja velocidad parecen privar a las bacterias de hierro del oxígeno requerido y reducir su crecimiento (corrosión muy baja de 1.75 mpy en condiciones estériles). Velocidades regulares (2 a 7 ft/s) apoyan el crecimiento de bacterias de hierro con velocidades de corrosión significantes (los testigos de acero al carbono expuestos en línea directa en el circuito de enfriamiento resultaron en velocidades de corrosión tan altas como 13.5 mpy). Las bacterias de hierro forman capas filamentosas y capas de óxidos, esta acción química y físicamente atrapa el agua y reduce la densidad del óxido, hay que recordar que los óxidos constan de óxido de

hierro hidratado 70% , 20 a 25% de sílice y 5 a 10 % de otros óxidos. La producción de hierro férrico de la oxidación de hierro ferroso en pH neutro propicia la precipitación del hierro. Debido a que el hierro férrico es insoluble, tendera a asentarse fuera de la suspensión o cristalizar y deshidratarse en compuestos como, Lepidocrocita (FeOOH), geotita ($\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$), o hematita (Fe_2O_3).

El hierro puede existir en tres estados de oxidación (Fe^0 , Fe^{2+} y Fe^{3+}), el hierro metálico (Fe^0) se oxida a su forma estable Fe^{2+} , pero en $\text{pH} > 5$ es oxidado químicamente a Fe^{3+} . Además, el Fe^{3+} es reducido bajo condiciones ácidas. Por lo tanto, en sistemas naturales como las biocapas, el Fe^{2+} es bioquímicamente quelatado para incrementar su disponibilidad. En ambientes oxigenados, la zona debajo de los depósitos esta carente de oxígeno y se forman ánodos pequeños comparados con los grandes cátodos oxigenados circundantes. La reducción catódica del oxígeno puede resultar en un aumento del pH de la solución en las inmediaciones del metal. El metal forma cationes metálicos en sitios anódicos. En el agua de enfriamiento que contiene cloruro, los iones pueden migrar al ánodo para neutralizarlo. Cualquier acumulación de carga resulta en la formación cloruros de metales pesados que son sumamente corrosivos. Bajo tales circunstancias características de una aireación diferencial convencional, un cátodo grande para un área anódica, y el desarrollo de condiciones ácidas y formación de cloruro metálicos producen picaduras en el acero al carbono.

El desarrollo de SRB en la superficie de películas microbianas puede ser esperado, siempre que las condiciones ambientales como el potencial de redox o la tensión de oxígeno y los nutrientes sean apropiadas para el crecimiento de SRB. Las SRB existen en el agua aeróbica (como agua de enfriamiento), micronichos anaeróbicos y en las micro capas anoxicas de biopelículas. En caso de la corrosión de SRB cuando el oxígeno esta presente, se espera que existan ánodos y cátodos locales y que ocurra una acidificación cerca del ánodo. Bajo condiciones anaeróbicas normales, la corrosión electroquímica no ocurre porque el cátodo se polariza por la acumulación de una capa de hidrógeno atómico. Esta polarización catódica suprime la disolución de hierro en cualquier sitio anódico. La actividad de SRB es para estimular el mecanismo de corrosión electroquímico normal por remoción del hidrógeno catódico o por la formación de sulfuro de hierro que por sí mismo es catódico respecto al acero. Está bien establecido que en el caso de SRB el mayor efecto de corrosión es atribuible a la producción biogénica de sulfuro. La corrosión rápida ocurre cuando el sulfuro es añadido o cuando el crecimiento de SRB es estimulado por la adición de nutrientes.

El producto de corrosión inicial esta constituido por un sulfuro de hierro rico en hierro que forma una capa pobremente protectora sobre la superficie del metal. Las SRB producen picaduras en forma de patrones largos de crecimiento radial sobre la superficie del acero al carbono que son poco profundas en la naturaleza. En nuestro caso, el patrón de corrosión distintivo sobre acero al carbono es la presencia de hoyos como círculos concéntricos, que son similares a losas obtenidos en presencia de sulfuros debido al rápido crecimiento de la picadura radial.

La adición de FeS también producen un metabolito muy corrosivo (fosfuro de hierro), un compuesto soluble que contiene fosfuros que aumentan la disolución del hierro bajo condiciones anaeróbicas en pH neutral.

Actualmente, no hay una solución completa para el control de las bacterias de corrosión del hierro una vez que el sistema está infestado de ellas. La cloración es conocida como un control efectivo de las bacterias en circuitos de enfriamiento; sin embargo, estudios del laboratorio mostraron que la cloración tenía muy poca acción biocida sobre bacterias de hierro (el cloro residual de 1.8 ppm libres no tenia efecto sobre bacterias de hierro). Además,

incrementa el ataque de corrosión por agrietamiento en tuberías tuberculadas creando células de concentración de cloruro dentro del óxido poroso. El ión de cloruro incrementaría el potencial de corrosión químico y por lo tanto la velocidad de corrosión. Por lo tanto, las bacterias de hierro pueden crear un ambiente en que la corrosión por agrietamiento se vuelva significativa, incluso en aguas que no son consideradas corrosivas normalmente.

11.19 Reducción del ión hidrógeno en el proceso de oxidación del hierro. [32]

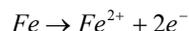
Desde la aprobación del mecanismo electroquímico de la oxidación, la reducción del oxígeno ha sido considerada el proceso catódico principal, mientras que la reducción del H^+ ha sido pasada por alto durante las cuatro décadas anteriores porque el oxígeno puede ser renovado fácilmente debido a la capa fina de la película de solución formada durante la corrosión atmosférica. Este estudio muestra que el hidrógeno medible puede ser detectado en la superficie opuesta al lado que se está corroyendo de la muestra durante los ciclos húmedos - secos, y existe una correlación clara entre las cantidades de hidrógeno perneado a través de una lámina de hierro y su pérdida de peso.

Desde que se estableció el carácter electroquímico de la corrosión atmosférica, el mecanismo ha adquirido una aprobación general. La teoría es respaldada por los fenómenos en que cierto polvo y partículas de sal pueden promover la oxidación, que es muy seria si la humedad relativa excede cierto valor.

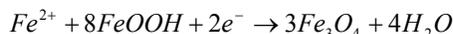
Se sabe que la corrosión atmosférica es más rápida en algunas partes y durante las temporadas del año cuando el contenido de dióxido de azufre es alto. Antes de que el mecanismo electroquímico de la corrosión atmosférica fuera propuesto, el efecto acelerante del dióxido de azufre sobre la corrosión fue visto como regeneración de ácido. Evans dirigió una investigación a detalle y llegó a la conclusión de que el mecanismo electroquímico prevalece, y el efecto del ciclo de regeneración de ácido es importante en limitar la cantidad de la corrosión, que se espera cause el ciclo electroquímico.

La corrosión atmosférica del hierro puede ser dividida en tres etapas: humedecimiento de la superficie seca, superficie mojada y secado de la superficie

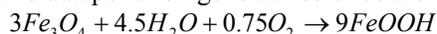
De acuerdo con Evans, en ciertos puntos la reacción anódica



ocurrirá, mientras en otros puntos los dos electrones serán usados en la reducción catódica de óxido a magnetita



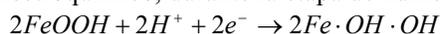
La magnetita será rápidamente re-cambiada por el oxígeno atmosférico a óxido



Una ganancia neta de una molécula de $FeOOH$.

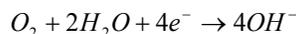
Para mantener la corrosión atmosférica, la celda de corrosión requiere una rama electrónicamente dirigida y otra rama electrolíticamente dirigida. El miembro electrónicamente dirigido es la magnetita, mientras que el sulfato ferroso que se formó en la solución debido a la presencia de SO_2 en el aire actúa como el miembro dirigido electrolíticamente, incrementando la velocidad de corrosión del hierro.

Se supone el siguiente mecanismo electroquímico, durante la etapa de humedecimiento de la superficie seca.

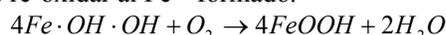


Durante esta etapa la reducción catódica del oxígeno es muy lenta comparado con la disolución anódica del hierro.

Durante la etapa de superficie mojada, después de que se usa el reducible, el oxígeno inicia la reducción con la reacción catódica,



La velocidad de la disolución de metal es determinada por la densidad de corriente limitada por difusión de la reacción de reducción de oxígeno. Durante el secado de la superficie, la reacción de reducción de oxígeno es sumamente grande debido al adelgazamiento de la película de electrolito sobre la superficie interior de la capa de óxido. Además el oxígeno puede re-oxidar al Fe^{+2} formado.



La corriente de permeación del hidrógeno fue medida durante los ciclos húmedos - secos usando agua destilada, NaCl 0.5M y solución de SO_2 0.023M. Para el caso del agua destilada, la corriente de permeación de hidrógeno incrementó gradualmente en tanto la superficie de la muestra estaba mojada hasta que aparecieron los sitios de óxido. Con el secado de la superficie de la muestra, la corriente de permeación de hidrógeno se redujo después de que se alcanzó un máximo de corriente. Cuando la superficie de muestra estaba totalmente seca, la corriente regresó al valor antes de que el agua cayera. La medición continuó para los siguientes ciclos mojado-seco, y la amplitud de la corriente de permeación de hidrógeno se redujo con el aumento de los ciclos.

Se detectó que el cloruro de sodio y dióxido de azufre en la solución de la película prolongaron el período durante el cual el hidrógeno era detectable. Para el caso de la solución de SO_2 0.023 M la película presenta un aumento brusco en la corriente de permeación cuando la primera gota de la solución moja la superficie. Pero la corriente cayó en poco tiempo y luego aumentó gradualmente otra vez.

Las corrientes de permeación detectables bajo las diferentes condiciones indican que la evolución del hidrogeno podría tener un papel durante el proceso de corrosión atmosférico y debido a que la entrada de hidrógeno al metal fue detectada, la reducción de oxígeno no es el único proceso catódico.

Cuando la muestra fue mojada por el agua destilada, los productos de corrosión de FeO, Fe_3O_4 y FeOOH cubrieron la superficie de la muestra. El hidrógeno solo puede entrar en metal después de su adsorción sobre la superficie. La adsorción de hidrógeno es el primer paso de la entrada de hidrógeno. En otras palabras la reducción de H^+ ocurre en la superficie del metal y debajo del óxido.

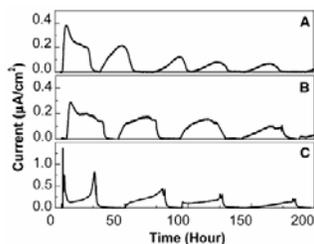
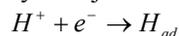


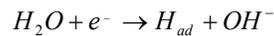
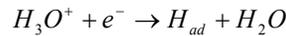
Figura 77. Corriente de permeación de hidrogeno en el hierro puro cubierto con una capa delgada de : (A) agua destilada, (B) NaCl 0.5 M y (C) SO_2 0.023M por goteo de 0.5 ml de solución.

(Tomada de Yanliang Huang & Yongyan Zhu, *Corrosion Science* 47 (2005) : 1545 – 1554)

La corriente de permeación de hidrógeno fue detectada poco después de que el espécimen estaba mojado, lo cual indica que la entrada de hidrógeno al acero ocurre después de que se desgasta por la corrosión atmosférica. En la primera etapa de la muestra mojada, la reacción anterior ocurre como consecuencia de la reacción siguiente:



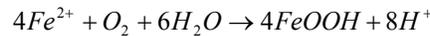
La concentración de H^+ en el agua con $pH=7$ es de 10^{-7} M. La evolución de hidrógeno también podría ocurrir de la siguiente manera:



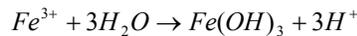
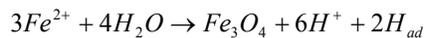
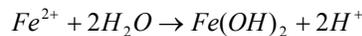
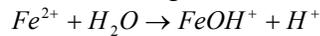
Los átomos de hidrógeno adsorbidos penetran en el metal y llegan al otro lado de la muestra, ya que se puede detectar la corriente de oxidización del hidrógeno.

Excepto por la reducción de H^+ , la reducción de O_2 también existe. Sitios de óxido aparecieron gradualmente y se difundieron rápidamente poco después de su aparición. Mientras tanto la corriente de permeación del hidrógeno aumentó, indicando la aceleración de la reducción de H^+ en la superficie de la muestra.

El Fe^{2+} puede ser oxidado así,



Además de la reacción de arriba, puede ocurrir la siguiente reacción de hidrolización:



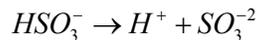
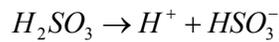
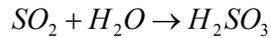
El valor de pH en la interfaz metal - óxido se reduce como consecuencia de las reacciones de arriba desde un valor de 7 para el agua destilada hasta casi 4.5 por debajo de la película de agua y la capa de óxido. Este decrecimiento facilita la reducción de H^+ y resulta en el incremento de la corriente de permeación. Dentro de un ciclo húmedo-seco, las reacciones de hidrolización y electroquímicas experimentan dificultad para seguir. La corriente de permeación de hidrógeno empieza a disminuir y regresa a su valor original cuando no hay película de agua en la superficie.

Cuando la muestra se moja con NaCl 0.5 M, los iones Cl^- puede migrar a través de la capa de óxido a la interfaz metal-óxido. Las reacciones de hidrólisis adicionales son las siguientes:

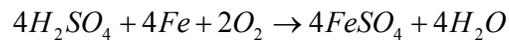
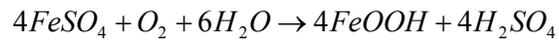
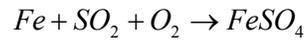


El pH disminuye con el contenido de Cl^- en la película y hace la reducción de H^+ más fácil comparado con la película de agua destilada.

Cuando el hierro está cubierto con la película que contiene SO_2 , el pH disminuye de acuerdo a las siguientes reacciones:



Una gran cantidad de H_{ad} es producido debido a la acidez alta de la película, que es la razón del aumento brusco en la corriente de permeación del hidrógeno. Se ha observado que la parte de SO_2 disuelto puede ser oxidada directamente a SO_3 produciendo H_2SO_4 , mientras que otra parte de SO_2 disuelto es adsorbida en la superficie del metal activo para producir $FeSO_4$ soluble. La oxidación adicional junto con la fuerte hidrolización puede producir H_2SO_4 para actuar con el hierro. Estas reacciones tienen características de auto-catálisis y pueden ser expresadas así:



El aumento de pH durante la etapa inicial es atribuible al consumo de SO_2 en la película. El decrecimiento posterior es debido a la hidrolización de los productos de corrosión y las reacciones de auto-catálisis mencionadas. El decrecimiento de la corriente de permeación del hidrógeno con el incremento del número de ciclos indica que la auto-catálisis de SO_4^{2-} se debilita con los ciclos húmedos-secos, debido a que parte de este SO_4^{2-} es cambiado como un compuesto insoluble en los productos de corrosión. La dilución de SO_4^{2-} en el óxido tal vez sea otra razón que causa que la corriente de permeación del hidrogeno sea más baja cuando la cantidad de óxido aumenta con los ciclos.

DISCUSIÓN Y CONCLUSIONES

12

Durante el desarrollo de esta tesis, se reviso el fenómeno de corrosión desde varios puntos de vista, empezando por una definición y conceptos básicos, para después pasar a los principios químicos y electroquímicos que rigen este fenómeno; después se mencionaron los métodos mas utilizados para el control y/o prevención de la corrosión; y por ultimo se ofrece una revisión de algunos avances en la investigación y sus aplicaciones descritas por los autores de algunos artículos literarios.

El efecto de la corrosión es, en el peor de los casos, la destrucción total de un componente, pero también da lugar a otros problemas, que por menos contundentes no dejan de ser perjudiciales y, en algunos casos, peligrosos para la seguridad de las personas. Por citar algunos se podría hablar de inicios de fractura, fugas en tanques o conducciones, merma de resistencia mecánica en estructuras o en partes de máquina, desviaciones del funcionamiento normal de equipos, contaminación debida a las sustancias que se producen en la corrosión y perjuicio en el aspecto estético.

Al avanzar en la lectura del texto se cumple con el objetivo principal de esta tesis, el cual es que el lector comience a conocer o complemente sus conocimientos acerca del papel central de la química en la preservación de objetos metálicos, con el fin de prevenir el uso desmedido de minerales, y abrir como opciones el desarrollo de materiales sustitutos y la búsqueda de fuentes alternas de energía. También se habrá tomado conciencia del fenómeno de la corrosión, de sus efectos y de cómo la ciencia y la tecnología química contribuyen a su control y remedio.

Cabe señalar que el objeto principal de la ciencia de la corrosión es la prevención de la misma, pues a veces los daños causados por un problema de este tipo pueden ser muy amplios. Aparte del costo inherente, hay que tener en cuenta el daño causado al medio ambiente, por ejemplo, derrames al terreno muchas veces irreversibles, posible paros de producción no programados, los cuales implican perdidas económicas para los

accionistas de una planta productora; problemas de desabastecimiento, entre otros. Y sin embargo, un proceso esencialmente de corrosión lo utilizamos diariamente para producir energía eléctrica: la pila seca.

Del total de aceros fabricados al año en los países desarrollados, un 10% se pierde en forma directa por corrosión y otro 10% por concepto de daños mecánicos, fallas de instalaciones y otros fenómenos. Podemos decir que es posible prever el comportamiento de un determinado metal en un medio ambiente dado, ayudándonos de las predicciones que nos aporta la termodinámica.

El tema tiene gran interés práctico ya que se ha comprobado en numerosos países que los perjuicios ocasionados por la corrosión representan del 1.5% al 3.5% del producto interno bruto, sin recurrir a medios muy agresivos si no considerando solamente la atmósfera se encuentra que la mayoría de los metales en contacto con el medio ambiente forman un sistema termodinámicamente inestable

Se denomina con el término general de corrosión la alteración de los materiales provocada por el medio que los rodea. Cuando se trata de metales, se habla de corrosión metálica. De acuerdo con la naturaleza del medio corrosivo, la corrosión metálica comprende la corrosión química y la corrosión electroquímica.

La corrosión química comprende el ataque por sistemas no electrolíticos, tales como gases y vapores a temperaturas que impiden su condensación sobre la superficie metálica o por líquidos no conductores de la corriente eléctrica.

La corrosión electroquímica comprende la corrosión atmosférica en aire húmedo, la producida en suelos, y la provocada por medios electrolíticos (agua de mar, soluciones ácidas, sales y álcalis) y por sales fundidas.

La mayoría de los estudios han incidido en la relación que la contaminación del medio ambiente ejerce sobre la corrosión. En cambio, se ha dedicado poca atención a la relación inversa, el efecto que la corrosión tiene sobre el medio ambiente. Esto podría ser debido a que la acción de la corrosión sobre el medio ambiente suele presentarse de una manera menos general, con efectos más puntuales. Por otra parte, la misma naturaleza de este tipo de problemas hace que en ellos se encuentren comprometidos tanto técnicos como ingenieros de proceso o jefes de seguridad, la mayoría de las veces poco interesados en los fenómenos de corrosión.

En lo que se refiere a las causas por las cuales aparecen diferentes modalidades de corrosión, se consideran:

- Errores en la construcción y/o fabricación,
- Especificación inadecuada de los materiales,
- Diseño erróneo,
- Funcionamiento incorrecto de la planta, y
- Mantenimiento inadecuado.

El hecho de que los metales, cuyo consumo es una medida de la civilización y la cultura sólo puedan obtenerse de sus menas a costa de grandes aportes de energía, indica que se emplean en un estado metaestable, de violencia, y cuando ésta violencia se elimina vuelven a perderse, lo que justifica los fenómenos de corrosión y sus efectos.

Se ha llegado a la conclusión de que, aunque se tomen todas las previsiones posibles, no se puede impedir completamente las pérdidas de metales por corrosión, pero se logra una disminución en la magnitud de los perjuicios, y esto basta para que todos los esfuerzos sean justificados. El conocimiento de los fenómenos de corrosión y la puesta a punto de medidas eficaces contra ella es una exigencia económica mundial, como consecuencia del enorme consumo de los materiales metálicos.

El problema de la estabilidad de los metales no solo es de importancia económica, sino vital para la independencia de una nación, porque permite asegurar el suministro, de las muchas veces escasas, materias primas a través del ahorro que supone el aumento de la vida útil de los productos manufacturados, el aumento de su valor comercial y el incremento del aprovechamiento productivo del trabajo.

13

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Resistores en Serie	20
Figura 2. Resistores en paralelo	20
Figura 3. a) Celdas en serie b) Celdas en Paralelo	21
Figura 4. Dirección de la corriente positiva en una pila seca	23
Figura 5. Pilas de acción local de un metal en medio acuoso	23
Figura 6. Pila de concentración salina	24
Figura 7. Pila de aireación diferencial	24
Figura 8. Esquema de electrodo de hidrogeno	31
Figura 9. Pila cobre – cinc	33
Figura 10. Electrodo de calomelanos saturado, ECS	38
Figura 11. Electrodo de plata /cloruro de plata, Ag/AgCl	39
Figura 12. Electrodo de cobre/ sulfato de cobre, Cu/CuSO4	40
Figura 13. Esquema de la pila de Daniell	42
Figura 14. Diagrama de polarización de la pila de Daniell	42
Figura 15. Polarización de concentración en un cátodo en función de la densidad de corriente	44
Figura 16. Sobretensión de hidrogeno en función de la densidad de corriente	47
Figura 17. Diagramas típicos de control de corrosión	49
Figura 18. Diagrama de polarización cuando el área del ánodo = ½ del área del cátodo	50
Figura 19. Curvas potencioestáticas de polarización anódica para Fe en H ₂ SO ₄ 1 N	54
Figura 20. Densidades de corriente critica para pasivación de aleaciones Cr- Fe en Na ₂ SO ₄ al 3 % desaireado, pH = 3 y 7, a 25°C	58
Figura 21. Diagramas tipo Pourbaix para las especies del hierro	61
Figura 22. Efecto de la concentración de O ₂ disuelto sobre la corrosión del acero en agua destilada	62
Figura 23. Efecto de la temperatura en la corrosión del hierro en agua con oxigeno disuelto	64
Figura 24. Efecto del pH sobre la corrosión del hierro en agua aireada	65
Figura 25. Efecto de la sobretensión de H ₂ del cátodo sobre corrosión galvanica en ácidos desaireados	67
Figura 26. Efecto de la relación de áreas cátodo – ánodo sobre la corrosión de pares galvanices en ácidos no oxidantes	68
Figura 27. Efecto de la velocidad del medio sobre la corrosión de tubos de acero dulce	69
Figura 28. Esquema de la corrosión causada por una gota de agua salada en al superficie metálica	70
Figura 29. Efecto de la concentración de NaCl sobre la corrosión del hierro en soluciones aireadas	70
Figura 30. Curva T – N para aceros sujetos a tensiones cíclicas	76

Figura 31. Influencia del espesor de la película de humedad condensada sobre la superficie metálica en la velocidad de corrosión.	82
Figura 32. Gráficos de las ecuaciones de crecimiento de espesor de las películas de óxido, en función del tiempo	87
Figura 33. Defectos en la Red de Cu_2O	88
Figura 34. Protección catódica con ánodos galvánicos o de sacrificio.	90
Figura 35. Protección catódica con corriente impresa.	91
Figura 36. Diagrama de Evans de un sistema en corrosión.	92
Figura 37. Esquema eléctrico de una micropila de corrosión	92
Figura 38. Esquema eléctrico equivalente.	93
Figura 39. Mecanismo de protección catódica con ánodo de sacrificio.	95
Figura 40. Esquema de protección catódica con corriente impresa de una tubería enterrada.	105
Figura 41. Diagrama potencial-intensidad de corriente en un sistema de corrosión en condiciones de control catódico por difusión de O_2	111
Figura 42. Densidad de la corriente de protección con diferentes potenciales.	112
Figura 43. Realización práctica de medida de potencial de una tubería con un electrodo de referencia de Cu/CuSO_4 sat.	114
Figura 44. Método experimental del trazado de una curva de polarización utilizable para el cálculo de la densidad de corriente de protección (D_p).	115
Figura 45. (a) La resistividad (ρ) en W-cm es numéricamente igual que la resistencia (R) en ohms en un cubo de un cm de arista. (b) Resistencia de un sólido rectangular. (c) Caja de suelo.	121
Figura 46. Medición de la resistividad del suelo por el método de Wenner o de los cuatro electrodos.	122
Figura 47. Perfil de resistividad de un suelo. Resistividad (escala logarítmica) vs Distancia (escala métrica).	123
Figura 48. Posiciones del electrodo de referencia en la medida de potencial de una estructura enterrada (potencial tubería-suelo).	125
Figura 49. Variación del potencial de la tubería y del ánodo con la situación del electrodo de referencia.	125
Figura 50. Curva teórica de atenuación del potencial en una tubería de longitud infinita con un solo punto de inyección de corriente.	129
Figura 51. Micrografía de Transmisión Electrónica de una sección transversal de una película de óxido tipo barrera de 200 nm de espesor, obtenida en anodizado en una solución de tartrato de amonio 0,16 M, a $i = 10 \text{ mA/cm}^2$	135
Figura 52. Esquema que representa el transporte iónico a través de la capa de óxido de aluminio.	135
Figura 53. Esquema de la estructura de la capa porosa	136
Figura 54. Diagrama de flujo de corriente en los poros de tipos de recubrimiento.	137
Figura 55. Esquema de una pila de aireación diferencial de un filamento filiforme	144
Figura 56. Curva (punteada) de polarización que muestra el efecto de la concentración de pasivador en la corrosión del hierro	152
Figura 57. Fotografías SEM de ánodos de aluminio puro + 5% Zn con y sin activadores (a: 0.5% Se; b: activador nil; c: 0.5% Se, 0.1% Sn y 0.1% Bi)	156
Figura 58. Micrografía SEM de típicos tamaños de grano heterogéneos	164
Figura 59. Potenciales oxidativos para los hilos de acero inoxidable con diferente tamaño de grano	165
Figura 60. Morfologías de superficie de hilos de acero inoxidable 316L templado y trabajado en frío después de las medidas de voltametría cíclica.	166
Figura 61. Curvas cronoamperométricas durante la polarización anódica ($E = 50 \text{ mV/SCE}$) del electrodo de acero al carbón en solución de NaHCO_3 0.1M + NaCl 0.02M: (a) superficie hacia abajo y (b) superficie hacia arriba	168
Figura 62. Caracterización espectroscópica Micro-Raman de los productos de corrosión.	169
Figura 63. Caracterización de los productos iniciales, intermedios y finales de la oxidación del precipitado de Fe (II) obtenidos de la mezcla de soluciones de $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (0.12M), NaOH (0.2M) y NaHCO_3 (0.5M). (a) Espectro raman de productos inicial ($t = 0$), intermedio ($t = 1$) y final. (b) Patrones de difracción de rayos X de los productos intermedios en t_1 y t_2	170
Figura 64. Diagramas Pourbaix del hierro en soluciones acuosas con carbonato a 25°C , para una actividad de especies de carbonato de 0.1. GRc significa $\text{GR}(\text{CO}_3^{-2})$. (a) Diagrama omitiendo FeCO_3 , (b) diagrama considerando todas las fases sólidas y (c) diagrama omitiendo $\alpha\text{-FeOOH}$	171
Figura 65. Perfiles de velocidad de corrosión obtenidos durante las pruebas	174
Figura 66. Modelo de corrosión fenomenológica multifase vs tiempo; y parametrización adoptada.	177
Figura 67. Microestructura del acero inoxidable duplex 23Cr-5Ni-3Mo: (a) transversal; (b) longitudinal.	183
Figura 68. Fractografías de SEM del acero inoxidable usado después de la falla: (a) fractura de superficie dúctil en el cuello obtenido en el aire; (b) Fractura de superficie fragilizada del espécimen cargado con hidrogeno en NaOH 0.1 M	183

Figura 69. Efecto de la concentración total media de hidrogeno en el acero inoxidable duplex con índices de adsorción $t_{f,H} / t_{f,aire}$ y RA_H / RA_{aire}	185
Figura 70. Diagrama esquemático de la célula de permeación de hidrogeno en ciclos de corrosión húmedos - secos	187
Figura 71. Velocidades de corrosión obtenidas por pérdida de peso de los testigos de acero sumergidos en los diferentes medios	190
Figura 72. Fotografías de SEM de acero templado en; (a) Medio de control BSS, (b) BSS con <i>P. stutzeri</i> , (c) BSS con <i>P. flava</i>	190
Figura 73. Estructuras moleculares de los ligandos terdentados estudiados.....	194
Figura 74. Comparación de corrientes galvanicas máximas medidas; los valores positivos de corriente se refieren al centro de las muestras actuando como componente anódico	196
Figura 75. Especiación de la etanolamina y guanidina como función del pH.....	198
Figura 76. Conteo de bacterias en el agua de enfriamiento y en los testigos de acero, y velocidad de corrosión del acero al carbón del sistema.	202
Figura 77. Corriente de permeación de hidrogeno en el hierro puro cubierto con una capa delgada de : (A) agua destilada, (B) NaCl 0.5 M y (C) SO ₂ 0.023M por goteo de 0.5 ml de solución.	206

14

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1. Potenciales de oxidación de algunos metales.	37
Tabla 2. Potenciales de unión líquida de algunas soluciones salinas	37
Tabla 3. Electroodos de referencia	39
Tabla 4. Clasificación de aguas dulces según su índice de saturación	73
Tabla 5. pH de aguas dulces para determinados valores de alcalinidad	73
Tabla 6. Propiedades físicas y electroquímicas del Mg, Zn y Al	96
Tabla 7. Valores electroquímicos para el cálculo de la vida de los ánodos.....	98
Tabla 8. Calidades del cinc según la especificación ASTM B6-46.....	100
Tabla 9. Composición comercial típica de ánodos de cinc (aleación Zn-Al-Cd).....	100
Tabla 10. Composiciones de magnesio y sus aleaciones utilizadas como ánodos de sacrificio (todos son valores máximos)	100
Tabla 11. Composición comercial típica de los ánodos de magnesio	101
Tabla 12. Composición comercial típica de ánodos de aluminio.	102
Tabla 13. Características electroquímicas de algunas aleaciones de cinc, aluminio y magnesio utilizadas en la actualidad.	103
Tabla 14. Ánodos de sacrificio recomendables en función de la resistividad del medio.....	103
Tabla 15. Ventajas y limitaciones de la protección con ánodos galvánicos.....	104
Tabla 16. Características de los ánodos empleados en protección catódica con corriente impresa.....	108
Tabla 17. Ventajas y limitaciones de la protección catódica con corriente impresa.	109
Tabla 18. Potencial de protección en Volts referidos al ENH a diferente pH de algunos metales, obtenido a partir de los correspondientes diagramas de potencial - pH a 25 ° C.....	111
Tabla 19. Potencial de protección adoptado generalmente en el suelo y agua de mar.....	113
Tabla 20. Densidad de corriente de protección en distintos medios agresivos	116
Tabla 21. Grado de agresividad del suelo en función de la resistividad.....	119
Tabla 22. Grado de agresividad del suelo por bacterias sulfato-reductoras en función del potencial rédox.....	120
Tabla 23. Determinación de la agresividad de suelos	120
Tabla 24. Densidad de corriente necesaria (en mA/km), para la protección de una tubería enterrada en función de la resistencia del revestimiento y del diámetro del conducto.....	124
Tabla 25. Solución Típica para niquelado	138
Tabla 26. Desempeño galvánico de ánodos de sacrificio de aleación de aluminio + 5% Zn activados con Se	156
Tabla 27. Desempeño galvánico de ánodos de sacrificio de aleación de aluminio + 5% Zn activados con Se, Sn y Bi	157
Tabla 28. Algunas industrias con laboratorios de investigación de la corrosión	159
Tabla 29. Composición de las aleaciones estudiadas.....	160
Tabla 30. Composición del hilo de acero inoxidable 316L	164
Tabla 31. Velocidades de corrosión LPR medidas a una concentración de inhibidor de 10 ppm/v.....	173
Tabla 32. Velocidades de corrosión LPR medidas a una concentración de inhibidor de 20 ppm/v.....	173
Tabla 33. Profundidad máxima de picadura y promedio de velocidad de corrosión en las pruebas de autoclave.....	175
Tabla 34. Sumario de fases del modelo de pérdida por corrosión – tiempo.....	177

Tabla 35. Composición química nominal de los ánodos probados.....	180
Tabla 36. Composición química (% wt) de los aceros UNS - G41300 y UNS - S31803	192
Tabla 37. Composición del deposito en los testigos de corrosión y sedimentos colectados del circuito de enfriamiento.....	201

15

BIBLIOGRAFÍA

- [1] ÁVILA, Javier. GENESCÁ Juan. México 1996, “*Mas Allá de la Herrumbre*” 2ª ed. Fondo de Cultura Económica.
- [2] UHLIG, Herbert H. España 1979, “*Corrosión y Control de Corrosión*” Trad. Eduardo Aguilar. Ed. URMO S.A.
- [3] ÁVILA, Javier / GENESCÁ Juan. México 1996. “*Mas Allá de la Herrumbre 2*” 1ª ed. Fondo de Cultura Económica.
- [4] SERWAY, Raymond A. BEICHNER, Robert J. México 2000. “*Física para ciencias e ingeniería*” 5ª ed, Trad. Víctor Campos, *et.al.* Ed. McGraw Hill.
- [5] HARRIS, Daniel C. España, 2001. “*Análisis químico cuantitativo*”, Ed. Reverte, 2ª ed, Reverte S.A.
- [6] CASTELLAN, Gilbert W, “*Fisicoquímica*”, 2ª ed, Addison Wesley Longman.
- [7] SMITH – Van NESS, “*Termodinámica en ingeniería química*”, Mc Graw Hill
- [8] SKOOG, Douglas A. *et.al.*, México 2000. “*Química analítica*”, 7ª ed, Trad. Carmen Ramirez, *et.al.*, Mc Graw Hill,
- [9] WEST, John M. CORR, F.I. México 1986. “*Corrosión y Oxidación*” Ed. Limusa.
- [10] MANSFELD, Florian. “*Corrosion Mechanisms*” Ed. Marcel Dekker Inc., 1987.
- [11] TREJO G. ROJAS A., México 1993. “*Aplicación de los diagramas de zonas de predominio al análisis químico*”, UAM-Iztapalapa.
- [12] AVNER, Sydney H. “*Introducción a la metalurgia física*”, Mc Graw Hill

-
-
- [13] ÁVILA, Javier. GENESCA Juan “Mas Allá de la Herrumbre 3, corrosión y medio ambiente”. Fondo de Cultura Económica. México.
- [14] S.M.A. Shibli & V.S. Gires, *Corrosion Science*, 47 (2005) : 2091 – 2097
- [15] G.S. Frankel, *J. Corr. Sci. & Eng.* Vol. 6 Paper C028
- [16] F.J. Pérez, L. Martínez, et.al., *Corrosion Science*, 48 (2006) : 472 – 480
- [17] C.G. Googan, *Cathodic Protection Conf.* UMIST, Manchester, 10 – 11 Feb. 2003
- [18] Chun-Che Shinh. et.al., *Corrosion Science*, 47 (2005) : 2199 – 2212
- [19] M. Reffass, R. Sabot, et.al., *Corrosion Science* 48 (2006) : 709 – 726
- [20] W.Y. Mok, A.E. Jenkins, *J. Corr. Sci. & Eng.* Vol. 6 Paper C072
- [21] Robert E. Melchers & Robert Jeffrey, *Corrosion Science* 47 (2005) : 1678 – 1693
- [22] Fagbayi, Kola & Scantlebury, David, *J. Corr. Sci. & Eng.*
- [23] T. Zakroczymski, et.al., *Corrosion Science* 47 (2005) : 1403 – 1414
- [24] E. Kus, R. Abboud, et.al., *Corrosion Science* 47 (2005) : 1063 – 1069
- [25] Tooru Tsuru, et.al., *Corrosion Science* 47 (2005) : 2431 – 2440
- [26] G. Gunasekaran, et.al., *Corrosion Science* 46 (2004) : 1953 – 1967
- [27] F.D. de Moraes, F.L. Bastian, *Corrosion Science* 47 (2005) : 1325 – 1335
- [28] A. Asan, et.al., *Corrosion Science* 47 (2005) : 1534 – 1544
- [29] T. Hodgkiess, et.al., *J. Corr. Sci. & Eng.* Vol. 6 Paper C039
- [30] S. Sawada, C.L. Page, *Corrosion Science* 47 (2005) : 2063 – 2078
- [31] T.S. Rao, T.N. Sairam, et.al., *Corrosion Science* 42 (2000) : 1417 – 1431
- [32] Yanliang Huang & Yongyan Zhu, *Corrosion Science* 47 (2005) : 1545 – 1554
- [33] Y. Xu, G. E. Thompson, G. C. Wood and B. Bethune, *Corrosion Science* 27 (1987) 83.
- [34] Y. Xu, G. E. Thompson and G. C. Wood, *Trans. Yns. Met. Finish.*, 63 (1985) 98.