

ESTUDIO DE LA CORROSIÓN ATMOSFÉRICA DEL ACERO AL CARBONO Y SUS PRODUCTOS DE CORROSIÓN MEDIANTE EL EMPLEO DE TÉCNICAS ELECTROQUÍMICAS, DIFRACCIÓN DE RAYOS X Y MICROSCOPIA ELECTRÓNICA.

El problema de la corrosión en Canarias es un tema muy importante que no ha sido abordado hasta la actualidad. Dada la naturaleza de los ensayos necesarios para caracterizar el nivel de corrosividad de una atmósfera, ensayos muy costosos tanto en tiempo como en materiales, se pone énfasis en determinar la velocidad de corrosión mediante técnicas electroquímicas. En el presente artículo se desarrollan dichas técnicas, determinando el efecto relativo de los contaminantes en la velocidad de corrosión y caracterizando los productos de corrosión formados, concluyendo que el SO_2 ejerce un efecto más acusado que los iones cloruros en la velocidad de corrosión del acero al carbono. La técnica de Espectroscopia de Impedancia electroquímica (EIE) se presenta como una herramienta válida para caracterizar la capa de productos de corrosión formados sobre el acero al carbono.

Juan José Santana
Rodríguez

Juan Emilio González
González

The problem of the corrosion in Canary Islands is a very important topic that has not been studied until the present time. Given the nature of tests to characterize the level of corrosivity of an atmosphere, (very expensive as much in time as in materials), it puts on emphasis in determining the corrosion rate by means of electrochemical techniques. In this paper, these techniques are developed, determining the relative effect of the pollutants in the corrosion rate and characterizing the corrosion, concluding that the SO_2 causes an effect more accused that chlorides in the corrosion rate of the carbon steel.

INTRODUCCIÓN

Se puede definir la corrosión como un proceso mediante el cual el metal vuelve a su estado natural y que corresponde a una oxidación, y representa la conversión paulatina del metal en sus formas combinadas. Los metales se encuentran en la naturaleza de forma combinada (formando óxidos, carbonatos, etc.). El hombre ha de extraer el metal de estos compuestos estables para que puedan ser utilizados. No obstante, el metal tiene tendencia a volver a este estado natural, y es lo que se entiende por corrosión. Cuanto mayor sea esta tendencia, más propenso a la corrosión será este metal. Por lo tanto se deduce que el proceso corrosivo existirá siempre, en mayor o menor medida, quedándonos

sólo la opción de hacer que este regreso al estado natural sea lo más lento posible.

Dentro de los diversos tipos de corrosión, la corrosión atmosférica es la más importante en cuanto a las pérdidas económicas que ésta genera, y es uno de los procesos más estudiados ya que alrededor del 80% de las instalaciones industriales se explotan bajo la acción directa de la atmósfera [Gil, 1982]. Tal vez sea este segundo punto el más importante, dado que los datos económicos que tenemos a ese respecto así lo demuestran [Pourbaix, 1987]. Según los estudios elaborados por la NACE (Asociación Nacional de Ingeniería de Corrosión en Estados Unidos), solamente los costes directos, pérdidas en estructuras o productos, suponen un 3,1 % del Pro-

Se puede definir la corrosión como un proceso mediante el cuál el metal vuelve a su estado natural y que corresponde a una oxidación, y representa la conversión paulatina del metal en sus forma combinadas.

ducto Nacional Bruto de Estados Unidos, alrededor de 276.000 millones de dólares (unos 230.000 millones de euros). La cifra se dobla con los costes indirectos, pérdidas de productividad y otros costes asociados. En España, las pérdidas por corrosión alcanzan entre un 3 y un 4 % del PNB, lo que supone, sólo en costes directos, unos 16.000 millones de euros. Es obvio que el ahorro que supondría, por mínimo que fuera, sería de cientos de millones de euros al año, la cuál no es una cifra nada despreciable.

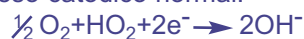
La velocidad de corrosión se ve acelerada por diversos factores, como son la existencia de una capa de humedad sobre el metal, la existencia de contaminantes, el régimen de vientos, la Tª, etc. Debido a la compleja relación que existe entre estas variables, los ensayos más utilizados para determinar el nivel de corrosividad de una zona determinada consisten en exponer estaciones de corrosión con muestras metálicas del metal que se quiera estudiar.

El tipo de corrosión con la que nos vamos a encontrar en corrosión atmosférica es la corrosión electroquímica. Para que se pueda dar este tipo de corrosión es necesario que se formen micropilas sobre la superficie metálica, y un electrolito que sea el soporte de la reacción. Bajo esta capa de electrolito, los procesos corrosivos que tienen lugar son los de oxidación del metal (proceso anódico) y la reducción del oxígeno (proceso catódico). Estos dos procesos se pueden esquematizar de la siguiente forma:

Proceso anódico: $Me \rightarrow Me^{n+} + ne^{-}$

Procesos catódicos:

- Proceso catódico normal:



- Proceso catódico en medio ácido:



Debido a esta naturaleza electroquímica del proceso corrosivo desde hace tiempo se vienen aplicando las técnicas electroquímicas como herramienta para determinar la velocidad de corrosión: polarización e impedancia electroquímica. Como ya se indicó anteriormente, el número de factores que influyen en la corrosión atmosférica es elevado, y su relación es compleja. El intentar reproducir estas relaciones en el laboratorio es un proceso muy complejo. Mediante estas técnicas se ha determinado la influencia relativa de los contaminantes más frecuentes en nuestra atmósfera, como son el SO₂ y los iones cloruro, en el acero al carbono.

Otro campo que reviste gran interés es la caracterización de la capa de productos de corrosión formados sobre el acero al carbono empleando técnicas electroquímicas (EIE). Dentro del desarrollo del proyecto del Mapa de Corrosividad de Canarias, llevado a cabo por el grupo de investigación CAFMA, se planificaron una serie de recogidas de probetas de acero al carbono de las estaciones de corrosión, destinando una de ellas a realizar análisis de DRX y MEB. Con esta cuarta probeta se realizaron medidas de impedancia electroquímica con el fin de caracterizar los productos de corrosión mediante vía electroquímica.

METODOLOGÍA ESTUDIOS ELECTROQUÍMICOS

El propósito del presente estudio es determinar y caracterizar, por vía electroquímica, la velocidad de corrosión y los productos de corrosión en las probetas de acero al carbono de 100 x 10 x 2 mm empleadas en la elaboración del Mapa de Corrosión de Canarias, proyecto desarrollado por el grupo de trabajo CAFMA del Departamento de Ingeniería de Procesos de la Universidad de Las Palmas de Gran Canaria.

Caracterización de la velocidad de corrosión mediante técnicas electroquímicas.

Para realizar dicho estudio se programaron los siguientes ensayos: medidas de polarización en disoluciones de NaCl y Na₂SO₄ 0,05, 0,1, 0,2, 0,3, 0,4, 0,5, 0,75 y 1M, de las que se determinaron los siguientes parámetros: R_p, b_a, b_c e i_{corr}; medidas de polarización en disoluciones de NaCl 0,05, 0,1, 0,2, 0,3, 0,4, 0,5, 0,75 y 1M + Na₂SO₄ 0,05 M, de las que se determinaron los siguientes parámetros: R_p, b_a, b_c e i_{corr}.

Para llevar a cabo este estudio se elaboraron una serie de probetas de acero al carbono de forma cilíndrica, con una superficie de trabajo (base del cilindro) de 0,5 cm². La preparación del electrodo fue la siguiente: se embutió el electrodo con un adhesivo orgánico líquido de tal forma que la superficie activa fuera la superficie inferior del electrodo. Se pulió con papel de esmeril de grado 800 y se lavó con agua destilada. La composición de las probetas de acero al carbono se muestra en la tabla 1.

Composición %					
C	Mn	Si	P	S	Fe
0,060	0,370	0,080	0,009	0,0014	Resto

Tabla 1. Composición de las probetas de acero al carbono utilizadas en exposiciones atmosféricas.

Con ello podremos determinar la influencia sobre la velocidad de corrosión del acero al carbono de cada contaminante por separado y el efecto de la acción conjunta. Se ha fijado un nivel bajo de sulfato de sodio debido a que los niveles de SO₂ presentes en la atmósfera son muy bajos, SO₂ que una vez fijado sobre la superficie metálica se transforma en sulfato.

Caracterización de los productos de corrosión mediante Espectroscopia de Impedancia electroquímica.

La técnica utilizada hasta ahora en la identificación y caracterización

de los productos de corrosión ha sido, entre otras, la DRX. Sin embargo, en los últimos años se está progresando considerablemente en los análisis mediante el empleo de la espectroscopia de impedancia electroquímica, que puede ser una herramienta útil en la caracterización (no identificación) de la capa de productos de corrosión. Algunos autores como L. Bousselmi y col. [Bousselmi, 1997] han utilizado esta técnica para determinar el crecimiento de la capa de productos de corrosión sobre probetas de acero al carbono sumergidas en agua de mar, llegando incluso a dar valores de espesor de dicha capa. Para determinar su viabilidad se optó por estudiar la evolución del crecimiento y propiedades de dichas capas de productos de corrosión en tres estaciones con distintos índices de corrosividad. Estas estaciones fueron: est. nº 2 (Corralejo, Isla de Fuerteventura) con un índice de corrosividad C3 y ambiente marino, est. nº 9 (Aeropuerto de Lanzarote, isla de Lanzarote) con un índice de corrosividad C2 y ambiente marino y la est. nº 15 (Santa Brígida, isla de Gran Canaria) con un índice de corrosividad C4 y ambiente urbano.

Se estudiaron las probetas correspondientes a las recogidas cuarta (12 meses de exposición) y sexta (24 meses de exposición). El electrolito utilizado fue NaCl 0,2 M dado que presenta el mayor valor de resistencia de polarización de todas las disoluciones estudiadas.

Se utilizó una celda electroquímica plana, la cuál presenta por un lateral un orificio de 1 cm², que es la superficie de trabajo. La probeta se trababa en este orificio y se comprobaba que no hubiera fuga de líquido y que existía conexión eléctrica mediante el empleo de un voltímetro. El contraelectrodo que se utilizó era una malla de platino que estaba dentro de la celda, y el electrodo de referencia era de calomelano saturado. Las condiciones de medi-

En España, las pérdidas por corrosión alcanzan entre un 3 y un 4 % del PNB, lo que supone, sólo en costes directos, unos 16.000 millones de euros.

das fueron, una vez estabilizado el potencial (al cabo de unos 100 min. aprox.), de un barrido de frecuencias de 1 mHz a 100 kHz.

DIFRACCIÓN DE RAYOS X Y MEB

El estudio de los productos de corrosión formados sobre la probeta de acero al carbono reviste un gran interés debido a que un estudio nos puede desvelar el mecanismo de transformación de los mismos y la valoración de un efecto protector. Para realizar el estudio de difracción de Rayos X se han escogido las cuartas probetas de una serie de estaciones, según se detalla en la tabla nº 2. En esta misma tabla se muestra el emplazamiento de las estaciones de corrosión así como el tipo de ambiente predominante y la categoría de corrosividad obtenida al aplicar la norma ISO 9223 (1997) según la pérdida de peso.

	Estación 2		Estación 9		Estación 15	
	1 ^{er} año	2 ^o año	1 ^{er} año	2 ^o año	1 ^{er} año	2 ^o año
Re	37,7 Ω	2,6 Ω	10 Ω	10 Ω	5,2 Ω	9,6 Ω
Rf	275 Ω	446 Ω	260 Ω	211 Ω	648 Ω	360 Ω
Cf	9,8 nF	8,5 nF	11,3 nF	10,4 nF	5 nF	9,4 nF
A1	1	0,938	0,92658	0,9895	0,898	0,912
Rt	75,5 Ω	530 Ω	249 Ω	979 Ω	5,30 Ω	278 Ω
Cd	1,4 μF	645 μF	70 μF	760 μF	265 μF	718 μF
A2	0,656	0,1876	0,1854	0,1197	0,278	0,266
Rp	297 Ω	20 kΩ	16 kΩ	9,7 Ω	334 Ω	27,3 Ω
Cp	12,6 mF	indefinida	930	287	26,8 mF	66
A3	0,415	-	-	-	0,309	0,572

Tabla 2. Ubicación y categoría de corrosividad según la ISO 9223 de las estaciones de corrosión en estudio.

Asimismo se realizaron análisis mediante MEB para determinar la morfología del ataque sufrido por las probetas de acero al carbono en distintos ambientes.

RESULTADOS OBTENIDOS

MEDIDAS ELECTROQUÍMICAS

En las gráficas 1 a 3 se muestran los diagramas Tafel obtenidos para las distintas concentraciones de contaminantes ensayadas. En la gráfica nº 4 se muestra la evolución de la resistencia de polarización (Rp) obtenida en los diferentes casos analizados. En la gráfica nº 5 se muestra la

evolución de la intensidad de corrosión (i0) para los tres bloques de ensayos realizados, y en la gráfica nº 6 se muestra la evolución de las pendientes de Tafel para cada uno de los casos estudiados. Se trabajó con un solo electrodo para evitar una falta de homogeneidad en la superficie. De esta forma se minimiza el posible error que podría acarrear el trabajar con electrodos distintos, dado que la sección de trabajo de los mismos (área inferior del electrodo) podría ser distinta (distintos perfiles de elementos aleantes). Antes de realizar

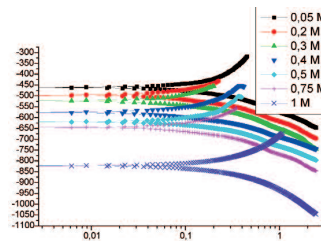


Figura 1. Diagramas de polarización obtenidos de las medidas realizadas en diversas concentraciones de NaCl utilizando como electrodo de trabajo acero al carbono.

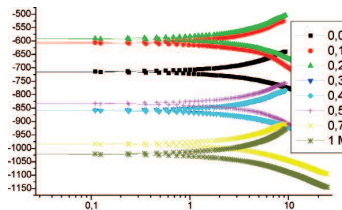


Figura 2. Diagramas de polarización obtenidos de las medidas realizadas en diversas concentraciones de Na2SO4, utilizando como electrodo de trabajo acero al carbono.

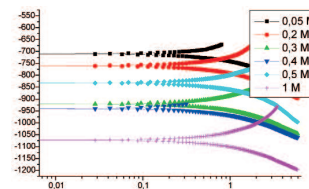


Figura 3. Diagramas de polarización obtenidos de las medidas realizadas en diversas concentraciones de NaCl manteniendo cte. la concentración de Na2SO4 en 0,05 M utilizando como electrodo de trabajo acero al carbono.

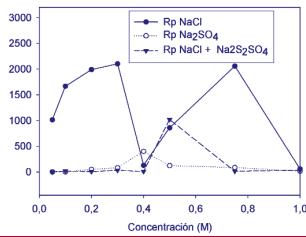


Figura 4. Evolución de la resistencia a la polarización ($W \cdot cm^2$) para los distintos sistemas estudiados.

las medidas de polarización se efectuó una medida de E_{CORR} vs t , para estudiar la evolución de la misma. Se encontró que el potencial de corrosión evolucionaba de forma rápida desde un valor inicial a una zona de estabilización, en apenas 2 minutos. Luego permanecía en esta zona durante una media hora. Antes de realizar cada medida de polarización se esperaba a que el potencial se estabilizara para hacer luego el barrido, de ± 250 mV.

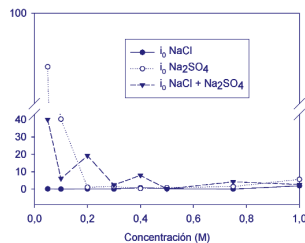


Figura 5. Evolución de la intensidad de corrosión (en $mA \cdot cm^2$) para los distintos sistemas a estudio.

A la vista de los perfiles obtenidos se observa claramente que el perfil predominante es muy similar al obtenido para los sulfatos. Se observa que la velocidad de corrosión es mayor que cuando actúa el cloruro por sí solo, a excepción de con-

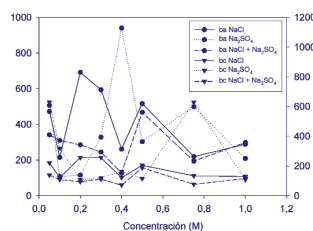


Figura 6. Evolución de las pendientes anódicas (ba) y catódicas (bc) de Tafel en función de las distintas concentraciones de contaminantes.

centraciones en torno a 0,5 M de NaCl (el Na_2SO_4 siempre permanece cte. e igual a 0,05 M), donde se observa una acción inhibitoria de los iones sulfato respecto a los iones cloruro. Se observa que aunque la concentración de sulfatos es muy pequeña, su efecto es más acusado que el de los iones cloruro.

Productos de corrosión

En las figuras 7 a 9 se muestran los diagramas de impedancia obtenidos para las estaciones 2, 9 y 15 después de 1 y 2 años de exposición.

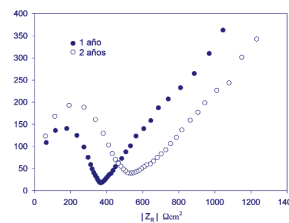


Figura 7. Diagramas Nyquist obtenidos para en el estudio de los productos de corrosión del acero al carbono formados en la estación 2 después de 12 y 24 meses.

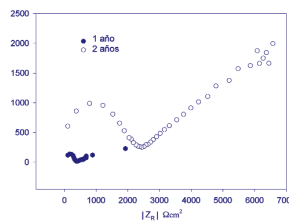


Figura 8. Diagramas Nyquist obtenidos para en el estudio de los productos de corrosión del acero al carbono formados en la estación 9 después de 12 y 24 meses.

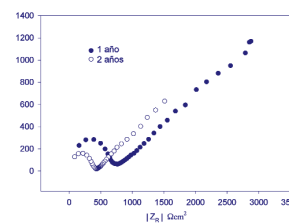


Figura 9. Diagramas Nyquist obtenidos para en el estudio de los productos de corrosión del acero al carbono formados en la estación 15 después de 12 y 24 meses.

El número de factores que influyen en la corrosión atmosférica es elevado, y su relación es compleja.

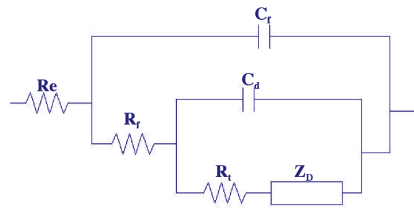


Figura 10. Circuito equivalente empleado en el modelado de los datos de impedancia obtenidos en el estudio de los productos de corrosión, donde Re: resistencia del electrolito, Cf: capacidad de los productos de corrosión, Rf: resistencia de los productos de corrosión, Cd: capacidad de la doble capa, Rt: resistencia a la transferencia de carga, ZD: impedancia asociada a la difusión.

En la figura 10 se muestra el circuito equivalente utilizado en la modelación de los datos, cuyos elementos son los siguientes: Re: resistencia del electrolito, Cf: capacidad de los productos de corrosión, Rf: resistencia de los productos de corrosión, Cd: capacidad de la doble capa, Rt: resistencia a la transferencia de carga, ZD: impedancia asociada a la difusión. En la tabla n° 3 se muestran los resultados obtenidos al modelar estos datos de impedancia con el circuito equivalente mostrado en la figura 10.

	Estación 2		Estación 9		Estación 15	
	1 ^{er} año	2 ^o año	1 ^{er} año	2 ^o año	1 ^{er} año	2 ^o año
Re	37,7 Ω	2,6 Ω	10 Ω	10 Ω	5,2 Ω	9,6 Ω
Rf	275 Ω	446 Ω	260 Ω	211 Ω	648 Ω	360 Ω
Cf	9,8 nF	8,5 nF	11,3 nF	10,4 nF	5 nF	9,4 nF
A1	1	0,938	0,92658	0,9895	0,898	0,912
Rt	75,5 Ω	530 Ω	249 Ω	979 Ω	5,30 Ω	278 Ω
Cd	1,4 μF	645 μF	70 μF	760 μF	265 μF	718 μF
A2	0,656	0,1876	0,1854	0,1197	0,278	0,266
Rd	297 Ω	20 kΩ	16 kΩ	9,7 Ω	334 Ω	27,3 Ω
Cd	12,6 mF	indefinida	930	287	26,8 mF	66
A3	0,415	-	-	-	0,309	0,572

Tabla 3. Resultados obtenidos a partir de los diagramas de impedancia de los productos de corrosión.

DIFRACCIÓN DE RAYOS X Y MEB

Los resultados obtenidos de los análisis de los productos de corrosión se muestra en la tabla n° 4. Se observa que los productos de corrosión mayoritarios son la lepidocrocita,

la goethita, la magnetita, y la akagaenita. Se ha observado la existencia de un producto de corrosión no descrito antes en la bibliografía, el green rust. Según estudios realizados, las capas de productos de corrosión observados sobre probetas de hierro presentan un aspecto de masa esponjosa en ausencia de contaminantes, con adiciones de SO₂ ó SO₂ y cloruros, mientras que los cloruros sólo dan lugar a torres huecas, perpendiculares a la superficie, rodeadas de áreas catódicas sin corroer. Se observa que los cloruros provocan una falta de homogeneidad en la capa de productos de corrosión.

Estación	1 ^{er} año	2 ^o año
	Nombre productos	Nombre productos
2	Akagaenite-M, syn	Akagaenite-M, syn
	Lepidocrocite	Akagaenite-M
3	Akagaenite-M	Lepidocrocite
	Magnetite	Akagaenite-M
	Goethite	Magnetite
9	Akagaenite-M, syn	Goethite
	Green Rust	Akagaenite-M, syn
	Akagaenite-M	Green Rust
11	Lepidocrocite	Akagaenite-M
	Akagaenite-M	Lepidocrocite
	Goethite	Akagaenite-M
13	Lepidocrocite	Lepidocrocite
	Akagaenite-M	Akagaenite-M
	Goethite	Magnetite
15	Akagaenite-M, syn	Akagaenite-M, syn
	Lepidocrocite, syn	Green Rust
	Akagaenite-M	Akagaenite-M
	Iron Oxide Phosphate	Iron Oxide Hydroxide
22	Lepidocrocite	Lepidocrocite
	Akagaenite-M, syn	Akagaenite-M
	Magnetite	Akagaenite-M
	Goethite	Magnetite
	Hidróxido de Fe (III) Hematite	Goethite
25	Akagaenite-M, syn	Akagaenite-M
	Akagaenite-M	Iron Oxide Phosphate
27	Lepidocrocite	Lepidocrocite
		Magnetite
		Goethite
37	Lepidocrocite	Lepidocrocite
	Akagaenite-M	Akagaenite-M

Tabla 4. Productos de corrosión del acero al carbono obtenidos mediante análisis de DRX.

Si bien es verdad que no se han realizado determinaciones cuantitativas de los productos de corrosión, cualitativamente la lepidocrocita aparece más en el 2^o año que la goethita. Esto se puede interpretar como que todavía no ha transcurrido el tiempo suficiente para que tenga lugar la transformación. Otro factor importante es el hecho de que esta

transformación se vea favorecida a pH ácidos (bajos). A pH bajos se disuelve la lepidocrocita, precipitando como oxihidróxido amorfo, el cuál se transforma más tarde en goethita. Debido a la escasez de este contaminante podemos determinar que el pH del agua de lluvia es poco ácido. A esto hay que añadir los pocos períodos de lluvia existentes en las áreas de estudio. De hecho se observa que las estaciones que presentan goethita son aquellas que poseen los niveles de SO_2 más elevados, acompañados por elevados valores de TDH, que se corresponden con ambientes industriales, lo cuál confirma lo expuesto por Misawa y col. [Misawa, 1971].

En la figuras 11 y 12 se muestran dos fotos MEB donde se puede apreciar el grado de deterioro sufrido por las probetas de acero al carbono en distintos ambientes corrosivos.

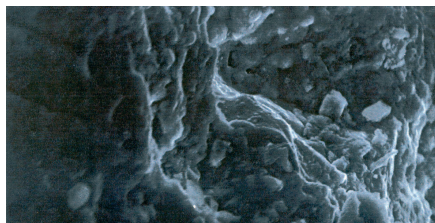


Figura 11. Imagen MEB de los productos de corrosión de una probeta de acero al carbono expuesta durante un año en la estación n° 2.

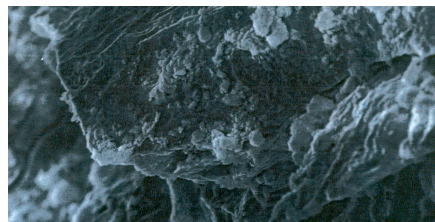


Figura 12: Imagen MEB de los productos de corrosión de una probeta de acero al carbono expuesta durante dos años en la estación n° 2.

DISCUSIÓN

A la vista de los resultados obtenidos, se determina que los iones sulfato ejercen un papel acelerador

de la velocidad de corrosión ya que los valores de i_0 son muy superiores a los obtenidos para los iones cloruro. Esto indica que aún a concentraciones muy bajas, el sulfato produce una mayor velocidad de corrosión que el cloruro.

Si analizamos los resultados obtenidos del estudio efectuado con la mezcla de ambos contaminantes, se observa que el perfil de R_p obtenido es muy similar al perfil de R_p de los sulfatos, por lo que el efecto de dicho ión predomina sobre el efecto de los iones cloruro. Los valores obtenidos de intensidad de corriente son superiores a los obtenidos con cloruro solamente, por lo que se deduce que la acción conjunta de ambos favorece el proceso corrosivo.

Estos resultados están en concordancia con los resultados obtenidos a partir de los ensayos a la intemperie. De los modelos matemáticos obtenidos a partir de los datos de pérdida de peso se determina que los iones sulfato presentan coeficientes mayores que los iones cloruro, por lo que su efecto será más acusado [Santana, 2001]. Por lo tanto, se ha conseguido respaldar mediante vía electroquímica los resultados obtenidos en corrosión atmosférica.

Del análisis de los productos de corrosión mediante técnicas electroquímicas se ha determinado que se puede determinar el carácter protector de las mismas, así como el grosor de los productos de corrosión. En las tres estaciones estudiadas se determina que el espesor de los productos de corrosión aumenta al pasar de 1 a 2 años.

A la vista de los diagramas de impedancia obtenidos, se observa que constan de dos partes bien diferenciadas. La 1ª parte se corresponde con el dominio de altas frecuencias, y es un semicírculo con el centro sobre el eje real. El límite su-

La naturaleza de los productos de corrosión juegan un papel importante en el proceso corrosivo atmosférico.

Las técnicas de análisis electroquímicas nos permiten determinar la velocidad de corrosión de un metal al exponerlo a diferentes ambientes corrosivos.

perior del semicírculo corresponde a la resistencia del electrolito, y su valor es debido a la concentración de la sal. La resistencia R_f , correspondiente al diámetro del semicírculo de altas frecuencias decrece a medida que aumenta el tiempo de exposición. A altas frecuencias habrá poca movilidad de los iones, por lo que la penetración de los mismos en la capa de productos de corrosión será muy pequeña. A medida que aumenta el barrido y nos vamos a las bajas frecuencias los iones tendrán más energía y más movilidad. En este caso medimos la resistencia de la capa externa y la resistencia de los microporos. Como ésta última es más pequeña, y al estar en paralelo con las otras, ésta será la dominante y por lo tanto será la que veamos en el diagrama.

Los valores de C_f y R_f obtenidos son similares a los obtenidos en estudios realizados con acero al carbono en disoluciones con inhibidores, al crecimiento de los productos de corrosión en agua salada y al de un electrodo protegido por pinturas [Bonnell, 1982] [Bonnell, 1983] [Feliu, 1980] [Kelsall, 1979] [González, 1984]. Por lo tanto estos valores son característicos de una capa porosa, es decir, los productos de corrosión que recubren las probetas de acero al carbono estudiadas son porosas.

El semicírculo de baja frecuencia es característico de una impedancia de difusión convectiva. Estudios realizados mediante la técnica de impedancia electrohidrodinámica (EHD) [Bastidas, 1982] nos revelan que es necesario considerar que esta parte de bajas frecuencias es representativa de un proceso de difusión en el electrolito y a través de la capa porosa.

Del análisis de los datos obtenidos se observa que las estaciones 9 y 15 presentan una misma evolución del valor de R_f , asociado a la resistencia de los productos de corrosión (tabla nº 3). En ambos casos

se observa una disminución del valor de la misma. En el caso de la estación 9 esta disminución es mínima (la menor de los dos casos), variando de 260 W a 211 W, presentando un porcentaje de disminución del 18,8 %, mientras que en el caso de la estación 15 esta disminución es del 44,4 %, de 648 W a los doce meses pasa a 360 W a los 24 meses de exposición [Santana, 2002].

Esta disminución de la resistencia puede ser debida a una mayor profundidad de la capa de productos de corrosión. Dado que la estación 9 presenta un índice de corrosividad C2, y a que los niveles de contaminantes son bajos, se puede suponer que no ha habido un cambio en la estructura de los productos de corrosión. Se observa por DRX que la composición de dicha capa permanece constante, a nivel cualitativo, durante los dos primeros años.

En cuanto a la variación de C_f , se observa una ligera disminución del valor de dicho parámetro en las estaciones 2 y 15, de 9,8 nF a 8,5 nF para la primera y de 11,3 nF a 10,4 nF para la segunda. Esto puede ser debido a una alteración en el valor de la permitividad del medio a un aumento del espesor de la capa de productos de corrosión. Debido a que no se observan cambios en la composición del medio, esta disminución se debe al aumento del grosor de dicha capa. Esto concuerda con lo observado desde hace tiempo en corrosión atmosférica: los productos de corrosión ejercen un importante papel protector en los instantes iniciales de exposición que luego se va atenuando.

En cuanto a la estación 2, se observa un aumento de R_f y una disminución de C_f . Los productos de corrosión se van haciendo más protectores a medida que transcurre el tiempo. La estación 15 presenta una disminución de R_f y un aumento de C_f . Los productos de corrosión for-

mados son menos protectores, lo cuál concuerda con los datos de velocidad obtenidos para esta estación. Esta disminución es debida a un cambio en la estructura de la capa de productos de corrosión, la cuál tiende a ser más porosa. Los resultados obtenidos coinciden con lo expresado por otros autores: en ambientes urbanos los productos de corrosión son más protectores que en otros ambientes.

CONCLUSIONES

Los productos de corrosión observados en el acero mediante difracción de Rayos X, son fundamentalmente α -FeO(OH) y γ -FeO(OH). Se detecta, en una primera etapa, la aparición de lepidocrocita que evoluciona en parte a goethita. Se observa en aquellas estaciones más agresivas la presencia de magnetita, Fe_3O_4 , producto indicativo de un grado más avanzado en la corrosión de la muestra. La evolución rápida de lepidocrocita a goethita es un dato indicativo del ambiente agresivo de la zona. Cuanto más rápida es la evolución, más contaminada está la zona. Se ha determinado por vía electroquímica el efecto de los iones cloruro y sulfato sobre la corrosión del acero al carbono. Se ha determinado que el sulfato ejerce un papel determinante en la velocidad de corrosión, siendo su efecto más acusado que el del ión cloruro. El efecto conjunto de ambos contaminantes es inferior al que presenta el ión sulfato por separado y superior al que presenta el ión cloruro por sí sólo. Se determina que aunque el sulfato esté en una proporción inferior al cloruro, su efecto prevalece.

Se ha demostrado que la espectroscopía de impedancia electroquímica se puede utilizar como herramienta para caracterizar el papel protector de los productos de corrosión formados y que existe concordancia entre los resultados obtenidos por esta vía y los obtenidos mediante DRX.

GLOSARIO DE TÉRMINOS

Proceso anódico: proceso en el cuál tiene lugar una oxidación donde un átomo metálico cede electrones y pasa a estado iónico.

Proceso catódico: proceso en el cuál tiene lugar una reacción de reducción donde una especie química capta electrones.

Resistencia de polarización: técnica electroquímica que permite determinar la velocidad de corrosión de un metal o sistema determinado.

Polarización: proceso donde se altera el potencial a circuito abierto de un electrodo mediante el paso de corriente.

Potencial a circuito abierto: potencial eléctrico que se establece entre un electrodo y un electrolito en estado de equilibrio.

BIOGRAFÍA

DR. JUAN JOSÉ SANTANA RODRÍGUEZ

Es Licenciado en Ciencias Químicas por la Universidad de La Laguna en 1996, con la especialidad de Química Industrial. Al finalizar los estudios ingresa en el grupo CAFMA del departamento de Ingeniería de Procesos como becario de colaboración, comenzando sus estudios de doctorado y su tesis sobre corrosión atmosférica y electroquímica. Obtiene el grado de doctor Ingeniero Industrial en Marzo de 1999 con la máxima calificación. Actualmente trabaja como Profesor Ayudante Doctor en el Departamento de Ingeniería de Procesos de la Universidad de Las Palmas de Gran Canaria y continúa desarrollando su línea de

investigación en temas de corrosión atmosférica y sistemas de protección, fruto del cuál ha codirigido una tesis doctoral y ha publicado numerosos trabajos en revistas nacionales e internacionales.

Dirección:

Universidad de Las Palmas de Gran Canaria
 Escuela Técnica Superior de Ingenieros Industriales
 Departamento de Ingeniería de Procesos
 Campus Universitario de Tafira
 35017 Las Palmas de Gran Canaria
 Tfno.: 928 45 14 88 / 95 42
 E-mail: jsantana@dip.ulpgc.es

BIBLIOGRAFÍA

Bastidas, J.M., Aballe, M., González, J.A., Rev. Metal. CENIM 18 (1982) 368.

Bonnel, A., Duprat, M., Dabosi, F., Durand, J., Cot, L., J. Appl. Electrochem. Soc. 12 (1982) 711.

Bonnel, A., Dabosi, F., Deslouis, C., Duprat, M., Keddam, M., Tribollet, B., J. Electrochem. Soc. 130 (1983) 753.

Bousselmi, L., Fiaud, C., Tribollet, B., Triki, E., "The characterization of the coated layer at the interface carbon steel-natural salt water by impedance spectroscopy", Corrosion Science, Vol. 39, (1997), pág. 1711-1723.

Feliu, S., Corrosión y tratamiento de aguas en instalaciones de fontanería, calefacción y aire acondicio-

nado, INDEX, Madrid-Barcelona, 1980, p. 13.

Gil, S. y Francisco, W., "Corrosión atmosférica del acero al carbono en clima tropical húmedo", Pinturas y acabados industriales, (1982), pág. 85.

González, J.A., Feliu, S., Bastidas, J.M. Rev. Afinidad, CENIM, Enero-Febrero, 1984.

ISO 9223 :1992(E) ; "Corrosion of Metals and Alloys-Corrosivity of Atmospheres-Classification", (1992).

Kelsall, T.W., KUE. Un nuevo procedimiento de chorreado, Madrid, Octubre, 1979.

Misawa, T., Kyuno, T., Suetaka, W., Shimodaira, S., "Corrosion Science", (1971), págs. 35-48.

Pourbaix, M. "Lecciones de Corrosión Electroquímica", Ed. Instituto Español de Corrosión y Protección, (1987), pág. 1-3.

Santana J.J.; Santana J.; González J.E.; de la Fuente D.; Chico B.; Morcillo M. British Corrosion Journal, 2001, vol. 36, no. 4, pp. 266-271(6)

Santana Rodríguez J.J., Santana Hernández, F.J., González González, J.E., Corrosion Science, (44) 2002 2597 - 261

Patrocinador de esta investigación:

**UNIÓN ELÉCTRICA DE CANARIAS, S.A.
 (UNELCO)**