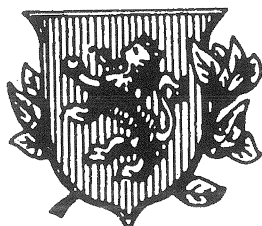


MONOGRAFIAS
DE LA
**ACADEMIA
DE
CIENCIAS**

Exactas
Físicas
Químicas y
Naturales
DE
ZARAGOZA

**CORROSIÓN Y SU CONTROL
EN SISTEMAS DE REFRIGERACIÓN**

OLGA CASANOVA CIRAC y FRANCISCO BELÍO ARAGÓN
Licenciados en Ciencias Químicas



N.º 11

1997

Depósito legal: Z. 636 – 1998

Imprime:

Coop. de Artes Gráficas
LIBRERÍA GENERAL
Pedro Cerbuna, 23
50009 Zaragoza

CORROSION Y SU CONTROL EN SISTEMAS DE REFRIGERACION

INDICE

INTRODUCCION (Páginas)	1
1. REACCIONES QUIMICAS QUE INTERVIENEN EN LA CORROSION	2
1.1. Reacciones Anódicas.	
1.2. Reacciones Catódicas	
2. INTRODUCCION A LA TEORIA DE LA CORROSION	3
2.1. Corrosión electroquímica.	4
2.2. Sobretensión y Polarización.	5
2.3. Velocidad de corrosión	6
3. FENOMENOS DE POLARIZACION	7
4. POLARIZACION CAUSADA POR DIFERENCIA DE CONCENTRACION	8
5. POLARIZACION PRODUCIDA POR LA ENERGIA DE ACTIVACION	12
5.1. Reacción de oxidación del hierro	13
5.2. Reacción de desprendimiento de hidrógeno	15
5.3. Cálculo de parámetros. Líneas de Tafel.	15
5.4. Potencial mixto de corrosión	17
6. OTRAS CAUSAS DE LA POLARIZACION	18
6.1. Polarización por otras reacciones	19
6.2. Polarización de resistencia.	20
7. CURVAS DE POLARIZACION	21
7.1. Curva de polarización catódica	
7.2. Curva de polarización anódica	22
8. FORMACIÓN DE CAPAS DE OXIDO. PASIVACION.	24
8.1. Velocidad de formación de la capa de óxido	
8.2. Pasivación	
9. VELOCIDAD DE CORROSION Y CURVAS DE POLARIZACION. CURVAS DE EVANS	26
10. FACTORES QUIMICOS Y BIOLÓGICOS DE LA CORROSION	29
10.1. Influencia del pH	
10.2. Influencia de los sólidos disueltos	33
10.3. Influencia de los gases disueltos en el agua	35
10.4. Influencia de los sólidos en suspensión	37
10.5. Influencia de los microorganismos en la corrosión	38

11. FACTORES FISICOS QUE INFLUYEN EN LA CORROSION	38
11.1. Metalurgia del sistema	
11.2. Existencia de diferentes metales acoplados	52
11.3. Areas metálicas relativas	55
11.4. Temperatura y transferencia de calor	56
11.5. Velocidad del agua en el circuito	58
12. MEDIDA DE LA CORROSION	60
12.1. Determinación teórica de la tendencia del agua a través de su análisis	
12.2. Métodos gravimétricos. Colocación de testigos	64
12.3. Medidas electroquímicas de la corrosión	67
12.4. Comparación entre las diferentes medidas de la corrosión	73
13. FORMAS DE LA CORROSION	75
13.1. Formas de corrosión. Tipos de ataques.	
13.2. Corrosión por celdas de concentración	78
13.3. Corrosión por oxígeno en los metales más empleados	83
13.4. Corrosión por influencia biológica	85
13.5. Corrosión en zonas extremas de pH	91
13.6. Corrosión selectiva o desaleación	96
13.7. Cracking o agrietamiento	97
13.8. Erosión	99
13.9. Corrosión Galvánica	101
14. CONTROL QUIMICO DE LA CORROSION	104
14.1. Elección del inhibidor de corrosión adecuado.	
14.2. Inhibidores de corrosión de un solo componente	105
14.3. Inhibidores de corrosión multicomponentes	119
BIBLIOGRAFIA	129

CORROSION Y SU CONTROL EN SISTEMAS DE REFRIGERACION.

INTRODUCCION

Una situación bastante frecuente en los procesos industriales es la necesidad de eliminar el calor que se genera en los mismos. De todos los medios utilizados para ello, el uso del agua como refrigerante es el más empleado. La corrosión, la aparición de depósitos y los inconvenientes relacionados con el crecimiento biológico son los problemas más comúnmente asociados con el empleo del agua para la refrigeración. Estos no suelen aparecer solos, sino que, muchas veces, se producen como consecuencia de la existencia de los demás. Así, por ejemplo, la corrosión en múltiples ocasiones se origina o se incrementa por el crecimiento biológico o por la existencia de depósitos que provocan la oxidación del sistema por aireación diferencial.

Cuando la corrosión se debe únicamente a la aparición de depósitos, solo será necesario eliminar éstos para resolver el problema y si la corrosión se origina principalmente por el crecimiento de microorganismos, suprimiendo éstos terminaremos con ella. El problema se plantea, por ejemplo, cuando la corrosión puede dar lugar a la aparición de depósitos que a su vez favorecen el crecimiento biológico.

El tema de la corrosión es más importante de lo que parece a simple vista ya que representa uno de los mayores costes para las industrias, produciendo pérdidas muy elevadas. Según los informes emitidos por el "Instituto español de la corrosión" en 1987, entre la tercera y la cuarta parte del acero producido se emplea en la sustitución del deteriorado por la corrosión. Los expertos de "The committee on Corrosion and Protection of Trade and Industry" evaluaron que en el Reino Unido las pérdidas a causa de la corrosión fueron en 1971 alrededor del 3,5 % del PNB, si bien estas cifras son inferiores al coste real ya que no tienen en cuenta otras pérdidas, nada despreciables, asociadas al problema de la corrosión y de difícil valoración.

La corrosión no se debe aceptar como un hecho inevitable impuesto por una ley termodinámica, ya que con los conocimientos actuales sobre protección metálica, el problema puede disminuirse significativamente. Además de la evaluación del coste de la corrosión, los expertos del Reino Unido, antes citados, estimaron que, aplicando los medios adecuados, las pérdidas por corrosión podrían reducirse en casi un 23 %.

En el presente trabajo nos centraremos en el problema de la corrosión producida por el agua sobre los metales que componen los circuitos de refrigeración y en la correspondiente protección de las superficies metálicas mediante tratamientos químicos, ya que evitar o ralentizar los problemas de corrosión es uno de los objetivos que se fijan cuando se pretende implantar un tratamiento químico en los sistemas de refrigeración.

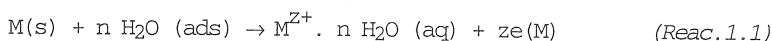
Como sabemos la corrosión se inicia a partir de una diferencia de potencial entre dos metales o entre dos partes de un mismo metal, que puede medirse mediante su conexión a patrón. Según que el voltaje sea mayor o menor que el de dicho electrodo, el potencial se considerará

positivo o negativo. Siempre que entre dos metales exista una diferencia relativa de potencial, podrán crearse zonas anódicas (de potencial más bajo) o catódicas (de potencial más alto). En lo que al proceso de corrosión se refiere, el ánodo será la zona en la que el metal pasa a la disolución corroyéndose.

1. REACCIONES QUÍMICAS QUE INTERVIENEN EN LA CORROSIÓN.

Vamos a separar las reacciones que con más frecuencia se producen durante la corrosión en dos tipos bien diferenciados: Reacciones Anódicas y Reacciones Catódicas.

1.1.Reacciones Anódicas. Son las reacciones que se producen en el ánodo y la más frecuente es la oxidación y disolución de los metales, **Reacción 1.1.**



Esta reacción se simplifica, expresándose como: $M \rightarrow M^{Z+} + ze^-$ y un ejemplo es la oxidación del hierro:



1.2.Reacciones Catódicas. Son las reacciones que se producen en el cátodo:

1.2.1.Reacciones más frecuentes.

a) Reducción del ión hidrógeno, importante en soluciones ácidas.



b) Reducción del agua, común en aguas naturales.



c) Reducción del oxígeno, se produce en aguas ácidas aireadas.



d) Reducción del oxígeno disuelto, en aguas naturales.



e) Reducción del ión férrico. Se produce en condiciones de acidez y régimen turbulento.



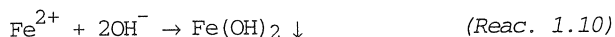
f) Reducción del ión sulfato, en presencia de bacterias sulfato reductoras.



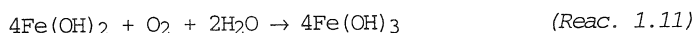
g) Reducción del ión metálico, usual en procesos de galvanoplastia.



1.2.2.Reacciones Colaterales.- Los iones cargados positivamente van hacia el cátodo y los cargados negativamente hacia el ánodo, y con estos desplazamientos se producen reacciones adicionales. Los iones hidróxido producidos en el cátodo emigran al ánodo, llegando a combinarse con los iones metálicos que allí se producen según la reacción:



Como el hidróxido de hierro tiene baja solubilidad precipita, y una vez precipitado se oxida rápidamente según la reacción:



El hidróxido férrico da lugar a diferentes óxidos férricos, tales como el Fe_2O_3 y el $FeOOH$. Los productos de corrosión sólidos pueden promover la precipitación de otros iones, como pueden ser los iones de calcio y magnesio. Aún sin promover la precipitación, estos depósitos esponjosos pueden favorecer la deposición de las partículas que lleve el agua en suspensión, como barro, arena,... etc.

2. INTRODUCCIÓN A LA TEORÍA DE LA CORROSIÓN.

NOTA PREVIA: En lo sucesivo, mientras no se advierta lo contrario, designaremos por: F la constante de Faraday ($F = 96487$ Culombios/equivalente); R la constante de los gases ($R = 8.31$ J/mol en grados Kelvin), T la temperatura absoluta en grados Kelvin, t designará genéricamente el tiempo o bien el tiempo en segundos, z denota el número de electrones intercambiados en distintas reacciones y c el número de cargas.

La corrosión metálica es el proceso inverso de la metalurgia extractiva, en virtud del cual los materiales metálicos tienden a volver al estado en el que se encuentran en la naturaleza. Como consecuencia de este fenómeno los metales pierden su estado elemental y retornan al estado combinado en el que se encuentran originariamente. La corrosión es pues la reacción de un metal o aleación con el medio, con el consiguiente deterioro de sus propiedades. En este estudio nos referiremos preferentemente al caso de un metal en contacto con una disolución acuosa.

Energéticamente, el contenido en energía libre del metal (M) es más elevado que el de sus iones, lo que justifica su tendencia espontánea a disolverse, hasta alcanzar el potencial de equilibrio. En el proceso de disolución del metal este se combina con moléculas de agua adsorbidas sobre la superficie (ads), formando un ión metálico hidratado (aq) a la vez que se desprenden electrones del metal, tal como veíamos en la **Reacción 1.1.**

La energía libre asociada a este proceso será la indicada en la **Ecuación 2.1:**

$$\Delta G^0 = \mu_{Mz+} + z\mu_e - \mu_M - n\mu_{H_2O} < 0 \quad (Ec.2.1)$$

donde: ΔG^0 es la diferencia de la energía libre de Gibbs entre productos y reactivos, $G = \sum \mu_i n_i$ la energía libre de Gibbs, n_i el número de moles de la especie i , μ_{Mz+} , μ_e , μ_M y μ_{H_2O} , los potenciales químicos de las diferentes especies que intervienen, n el número de moléculas de agua adsorbidas al metal y z_e el número de electrones intercambiados en el proceso.

Como la disminución de la energía libre representa la tendencia natural de una reacción a producirse, hasta alcanzar un potencial de equilibrio, en este caso el metal se disolverá hasta alcanzar dicho potencial, en el que las cinéticas de disolución y cristalización se igualaran formándose una estructura de doble capa, negativa en el metal y positiva en la disolución. Por tratarse de la energía libre de una función de estado, ésta no depende del camino seguido por la transformación, por lo que a partir de ella no podremos predecir la velocidad de las reacciones de corrosión.

2.1. Corrosión electroquímica.

Aunque la corrosión es siempre un proceso electroquímico ya que se forman y participan en ella iones metálicos, lo que incluiría de manera general a la corrosión seca y a la corrosión húmeda, suele denominarse corrosión electroquímica solamente a la que se produce en medio acuoso y que implica un transporte simultáneo de electricidad a través de un electrolito. El estudio teórico de la corrosión seca se hace por separado de la electrolítica.

La primera hipótesis sobre la naturaleza electroquímica de la corrosión fue formulada por *Fabroni* en 1792 y fue tomando fuerza hasta que en 1938 *Wagner* y *Traud* introdujeron el concepto de potencial mixto, imaginando la corrosión como la superposición de semirreacciones electroquímicas, lo que proporcionó la base teórica para las técnicas electroquímicas de ensayos de corrosión.

2.1.1. Energía de activación.

Para que se produzca la corrosión se debe de vencer una energía de activación E , relacionada con la constante k de equilibrio mediante la ecuación de Arrhenius, **Ecuación 2.2.**

$$k = Ae^{-E/RT} \quad (Ec.2.2)$$

donde A son los factores de frecuencia de la ecuación de Arrhenius.

La velocidad de corrosión puede ser muy lenta, incluso en metales con una acusada tendencia a evolucionar a su estado combinado, dependiendo de la magnitud de E . De hecho se emplean en la práctica multitud de metales que de no ser por su elevada energía de activación resultarían inservibles.

2.1.2. Corriente de intercambio.

Un metal sumergido en una disolución de sus iones, alcanzará finalmente el equilibrio de acuerdo con la **Reacción 1.2**: $\text{Fe} \leftrightarrow \text{Fe}^{2+} + 2\text{e}^-$, en el que la velocidad de la reacción será igual en ambos sentidos y proporcional a una densidad de corriente i_0 , denominada de intercambio y definida según la **Ecuación 2.3**.

$$V_{\text{oxi}} = V_{\text{red}} = \frac{i_0}{zF} \quad (\text{Ec. 2.3})$$

donde: V_{oxi} , V_{red} , son las velocidades de los procesos de oxidación y reducción, respectivamente, e i_0 la densidad de corriente de intercambio.

Las corrientes de intercambio correspondientes a las reacciones catódicas más frecuentes, descritas por las **Reacciones 1.3 y 1.6**, dependen, además del proceso redox, de múltiples factores tales como la temperatura, la relación entre las especies oxidadas y reducidas y la naturaleza del metal soporte. Entre ellos y para el caso de la corrosión en medio ácido, el que más influye sobre la densidad de corriente de intercambio de la reacción de desprendimiento de hidrógeno, es la naturaleza del metal sobre el que se desprende. Así, i_0 para el desprendimiento de hidrógeno sobre hierro en un medio con una concentración de H_2SO_4 , 2N es 1000 veces menor que la correspondiente al electrodo normal de hidrógeno en el que éste se desprende sobre platino en una disolución de HCl, 1N.

2.1.3. Formación de las pilas de corrosión.

La homogeneidad perfecta en un material metálico es un estado ideal que no se alcanza, de forma que las inevitables heterogeneidades crean diferencias de potencial electroquímico entre distintas zonas de la superficie metálica y facilitan la formación de áreas anódicas y catódicas que originarán las semirreacciones que componen el proceso de corrosión.

Las pilas de corrosión, además de por las heterogeneidades del metal, pueden formarse también por la presencia de diferentes metales, por diferencias de concentración (oxígeno, sales, etc.), por diferentes temperaturas, por la actuación de un campo eléctrico, etc.

2.2. Sobretensión y Polarización.

Para que el proceso de corrosión prosiga, esto es, para que el valor del potencial de equilibrio no se alcance, es necesaria una variación del potencial. Esta variación puede aparecer por distintos motivos, siendo los más frecuentes la existencia de un aporte de electrones por la disolución del metal y la presencia de un oxidante en la disolución.

Por el hecho de actuar sobre una reacción, ésta se desplaza de su estado equilibrio en un sentido determinado, a lo que nos referimos como *polarizar* la reacción en tal sentido. La polarización cambia las magnitudes eléctricas que intervienen en el proceso electroquímico, rompiendo el potencial de equilibrio, E_{corr} entre la oxidación y la reducción obligando al metal a adoptar un nuevo potencial. Este desplazamiento del potencial es función del grado de desequilibrio y cuantifica la polarización.

Si en lugar de procesos de corrosión nos referimos a reacciones en equilibrio, lo que se estudia es el desplazamiento del potencial de equilibrio E_0 al paso de la corriente. Este desplazamiento se denomina sobretensión, de forma que cuando no pasa corriente por un electrodo el potencial del mismo es el potencial de equilibrio, mientras que cuando circula la corriente el valor E_i del potencial difiere del de equilibrio. Al paso de la corriente, la diferencia de potencial con respecto al potencial de equilibrio, se denomina sobretensión.

A diferencia de lo anterior, cuando durante la corrosión no pasa corriente por el electrodo metálico, su potencial E_{corr} no es el de equilibrio, ($E_{corr} \neq E_0$), de ahí que, al pasar la corriente por el electrodo el valor del potencial difiere del que presenta cuando ésta no circula. A esta diferencia entre los potenciales, según que la corriente sea $i \neq 0$ o $i = 0$ se denomina polarización. La sobretensión y la polarización vienen dadas por las **Ecuaciones 2.4 y 2.5.**

$$\eta = \psi_i - \psi_0 = E_i - E_0 \quad (Ec.2.4)$$

$$\eta_p = \psi_i - \psi_{corr} = E_i - E_{corr} \quad (Ec.2.5)$$

donde: η es la diferencia de voltaje por sobretensión, η_p la diferencia de voltaje por polarización, E_i y ψ_i el potencial del electrodo al pasar una densidad de corriente i , E_0 y ψ_0 el potencial de equilibrio del electrodo y finalmente, E_{corr} y ψ_{corr} el potencial del electrodo cuando la densidad de corriente sea igual a cero.

La polarización coincide con la sobretensión cuando sólo hay una reacción de electrodo, ya que en el caso de producirse varias se crearía un potencial mixto diferente del de equilibrio.

2.3.Velocidad de corrosión.

La velocidad de corrosión, al tratarse de un fenómeno electroquímico sigue las leyes de Faraday, esto es que el peso de metal que se desprende en gramos depende de la intensidad de la corriente, el tiempo y el peso equivalente metal. A partir de las dos leyes de Faraday, separando variables y aplicando diferenciales, la velocidad másica vendrá dada por la **Ecuación 2.6.**

$$v_m = \frac{dm}{dt} = \frac{P_e I}{F} \quad (Ec.2.6)$$

donde: v_m es la velocidad másica de disolución del metal en gr./seg., m la masa en gramos de metal disuelto, P_e el peso equivalente del metal e I la intensidad de la corriente en Amperios.

Suponiendo constantes la densidad del metal y la superficie anódica donde se produce la disolución y teniendo en cuenta que para el caso de la corrosión, la densidad de corriente de corrosión es $i_{corr} = I/S$, obtenemos para la velocidad lineal de corrosión en función de la densidad de corriente de corrosión la **Ecuación 2.7.**

$$\frac{dm}{dt} = \rho S \frac{dx}{dt} = \frac{P_e i_{corr} S}{F} \quad v_1 = \frac{dx}{dt} = \frac{P_e i_{corr}}{\rho F} \quad (Ec. 2.7)$$

donde: S es la superficie anódica, v_1 la velocidad lineal de pérdida de espesor del metal en m/seg., x la pérdida de espesor del metal en metros, P_e el peso equivalente del metal, i_{corr} la densidad de la corriente de corrosión en Amperios/cm² y ρ la densidad del metal en Kg/m³.

Esta velocidad lineal es la medida que con más frecuencia suele utilizarse para cuantificar la corrosión, siendo la MPY una de las unidades más empleadas. Una MPY significa la pérdida de espesor de una milipulgada en el transcurso de un año. Para un metal en concreto, se cumple la **Ecuación 2.8**.

$$MPY = Cte. i_{corr} \quad (Ec. 2.8)$$

Lo que se traduce en que, si pudiéramos medir la i_{corr} , podríamos conocer la velocidad de corrosión. Por desgracia ésta no se puede medir directamente, precisando de métodos indirectos para su determinación. Otra forma de expresar la velocidad de corrosión, es en función de la velocidad molar de reacción. Al igual que hicimos en el caso de la **Ecuación 2.6**, y a partir de las dos leyes de Faraday, separando variables y aplicando diferenciales, obtenemos la velocidad másica que vendrá dada por la **Ecuación 2.9**.

$$v_m = \frac{dm}{dt} = \frac{PI}{zF} \quad (Ec. 2.9)$$

donde: v_m es la velocidad másica de disolución del metal en gr./seg., m la masa en gramos de metal disuelto, P el peso atómico del metal, e I la intensidad de la corriente en Amperios.

Teniendo en cuenta que para el caso de la corrosión, la densidad de corriente es $i_{corr} = I/S$ y que el número de moles es m/P , obtenemos para la velocidad molar de corrosión en función de la densidad de corriente de corrosión, la **Ecuación 2.10**.

$$\frac{1}{SP} \frac{dm}{dt} = \frac{i_{corr}}{zF} \quad v_c = \frac{dn}{dt} = \frac{i_{corr}}{zF} = J \quad (Ec.2.10)$$

donde: v_c y J, es la velocidad molar en moles por segundo y por unidad de área, n Número de moles por unidad de área de la superficie del electrodo, e i_{corr} la densidad de la corriente de corrosión en Amperios/cm².

3. FENÓMENOS DE POLARIZACIÓN.

Las reacciones de corrosión también pueden modificarse mediante la aplicación de un potencial, que llamamos polarización. Cuando este potencial modifica el cátodo o el ánodo, de forma que la diferencia de potencial varíe, se le llama polarización. La polarización puede ser anódica o catódica, por lo que también se habla de que se produce una despolarización catódica o anódica cuando se favorecen las reacciones de corrosión antes descritas. Se suele llamar polarización indistintamente a los fenómenos de polarización y despolarización, aunque se separarán ambos conceptos a lo largo de este trabajo para su mejor comprensión.

La cinética de la corrosión depende del mecanismo de la reacción, que consta, en general de una o varias de las etapas siguientes, y la más lenta determina la velocidad de corrosión:

- 1) Transporte de los reactivos a la interfase. Polarización de difusión.
- 2) Reacciones de transferencia de carga a través de la interfase. Polarización de transferencia de carga.
- 3) Reacciones químicas que se producen en el electrolito o el electrodo, que preceden o siguen a la reacción de transferencia de carga. Polarización de reacción.
- 4) Reacciones de formación de una fase como la nucleación, el crecimiento de un cristal, etc. y la propia resistencia del electrolito. Polarización de resistencia.

La sobretensión total η , que es la única que se puede medir experimentalmente, será la suma de todas las anteriores, según la **Ecuación 3.1.**

$$\eta = \eta_d + \eta_t + \eta_r + \eta_R \quad (\text{Ec.3.1})$$

donde: η , η_t , η_r y η_R , son las sobretensiones de difusión, de transferencia de carga, de reacción y de resistencia.

4. POLARIZACIÓN CAUSADA POR DIFERENCIA DE CONCENTRACIÓN.

Representa la variación de potencial de una célula de corrosión a consecuencia de los cambios de concentración en la inmediata vecindad de su superficie, motivados por el flujo de corriente que altera la composición del electrolito.

Esta polarización disminuye con una fuerte agitación, o cualquier medida que ayude a uniformizar la disolución. El movimiento de los iones y otras especies al cátodo o al ánodo se produce por tres mecanismos: difusión, migración y convección.

En un electrolito real solo son probables la difusión y migración. El flujo de convección no influye en la corriente eléctrica, puesto que en movimientos macroscópicos del fluido, no sucede que se transporten más iones de un signo que del otro.

Todo lo dicho se da en el caso de la fina capa de líquido en la que se producen las reacciones de corrosión. En esta capa de 0,2 a 0,4 mm., llamada capa de difusión, junto con el mecanismo de migración son los que determinan la velocidad de llegada o partida de las especies reaccionantes y de los productos de la corrosión.

El flujo de transporte de materia se rige por la primera Ley de Fick, que se expresa para una especie j por la **Ecuación 4.1**, en la que ∇ es el operador gradiente.

$$J_d = -D_j \nabla C_j \quad (\text{Ec.4.1})$$

donde: J_d es el Flujo de materia por difusión en $\text{mol.cm}^{-2} \cdot \text{seg}^{-1}$, D_i el coeficiente de difusión o difusividad y C_i la concentración de la especie.

El flujo de migración se debe al movimiento de partículas cargadas en un campo eléctrico y refleja el movimiento de los iones hacia el electrodo del signo contrario. La pérdida total de iones en el ánodo para un número de transporte del catión t_j , viene dada por la **Ecuación 4.2**.

$$J_m = \frac{dn_a}{dt} = \frac{i_{corr}}{z_j F} t_j \quad (\text{Ec. 4.2})$$

donde: J_m es el flujo de materia por migración en $\text{mol.cm}^{-2} \cdot \text{seg}^{-1}$, n_a la pérdida de moles por unidad de área en la zona anódica, i_{corr} la densidad de la corriente de corrosión en Amperios/cm^2 . y c_j, t_j , el número de cargas y de transporte de la especie j , respectivamente.

Esta ecuación es muy similar a la **Ecuación 2.7**, solo que depende del número de transporte de cada ión. Este número está relacionado con su velocidad y representa la intensidad de corriente transportada por un ión en relación con la transportada por todos.

La ecuación que relaciona la primera ley de Fick y el flujo debido a la migración con la densidad de corriente para una especie j , en la dirección perpendicular a la superficie del metal, es la **Ecuación 4.3**.

$$\frac{\nu_j i_{corr}}{zF} = -D_j \frac{\partial C_j}{\partial x} + \frac{t_j i_{corr}}{z_j F} = J_d + J_m \quad (\text{Ec. 4.3})$$

donde las variables que no aparecen en las dos ecuaciones anteriores tienen el siguiente significado: ν_j es coeficiente estequiométrico de la especie j , z el número de cargas totales y x la dirección perpendicular a la superficie del metal.

La migración podría despreciarse si existiese un gran número de iones que no intervinieran en la reacción de electrodo. Ahora bien, si las reacciones de corrosión consumen o producen una cantidad importante de especies en disolución, se producen cambios sustanciales de concentración cerca del electrodo. Esta variación de potencial debida a la concentración se deduce: de la ecuación de Nernst, de la ley de acción de masas, de la relación entre la energía libre y la constante de equilibrio y de la proporcionalidad entre la energía libre y el potencial al que tiene lugar el proceso, según la **Ecuación 4.4**.

$$E = E^0 - \frac{RT}{zF} \ln \prod a_i^{\nu_i} \quad (\text{Ec. 4.4})$$

donde: E es el potencial de la célula electroquímica en función de la concentración, E^0 el potencial standard de la célula electroquímica, a_i la actividad de la especie i y ν_i los coeficientes estequiométricos, tomados como positivos en las sustancias reducidas.

Esta ecuación es muy útil ya que la medida experimental del potencial es muy sencilla, de forma que comparándola con el potencial de equilibrio nos indica el sentido del desplazamiento para una reacción redox en general y de corrosión en particular.

Si simplificamos esta ecuación tomando concentraciones como actividades y suponiendo solamente dos concentraciones diferentes de la misma

especie, entonces la variación de potencial debida a la diferencia de concentración entre el electrolito y la zona inmediatamente próxima al metal viene dada por la **Ecuación 4.5**.

$$\Delta E_{conc} \approx \frac{RT}{zF} \nu_i \ln \frac{C_i}{C_0} \quad (Ec. 4.5)$$

donde: ΔE_{corr} es la variación de potencial por diferencia de concentración. Polarización de concentración, C_i la concentración en la zona inmediata al electrodo o ánodo de corrosión, C_0 la concentración en el electrolito y ν_i coeficientes estequiométricos, tomados como positivos en las sustancias reducidas.

Esta ecuación nos indica que un aumento de concentración, por ejemplo, debido a la disolución anódica del metal, aumenta el potencial. Por otra parte, la precipitación catódica de iones metálicos disminuye su concentración junto al electrodo, disminuyendo el potencial.

A partir de la **Ecuación 4.5** y eliminando el efecto de la migración pueden relacionarse las concentraciones con las densidades de corriente. Si se aplica el modelo de Nerst para la capa de difusión y se efectúan varias aproximaciones, se obtiene la **Ecuación 4.6**.

$$\frac{C_i}{C_0} = 1 - \frac{i_{corr}}{i_L} \quad (Ec. 4.6)$$

donde i_L es la densidad de corriente límite para la especie en cuestión y las restantes variables tienen el mismo significado que en ecuaciones anteriores.

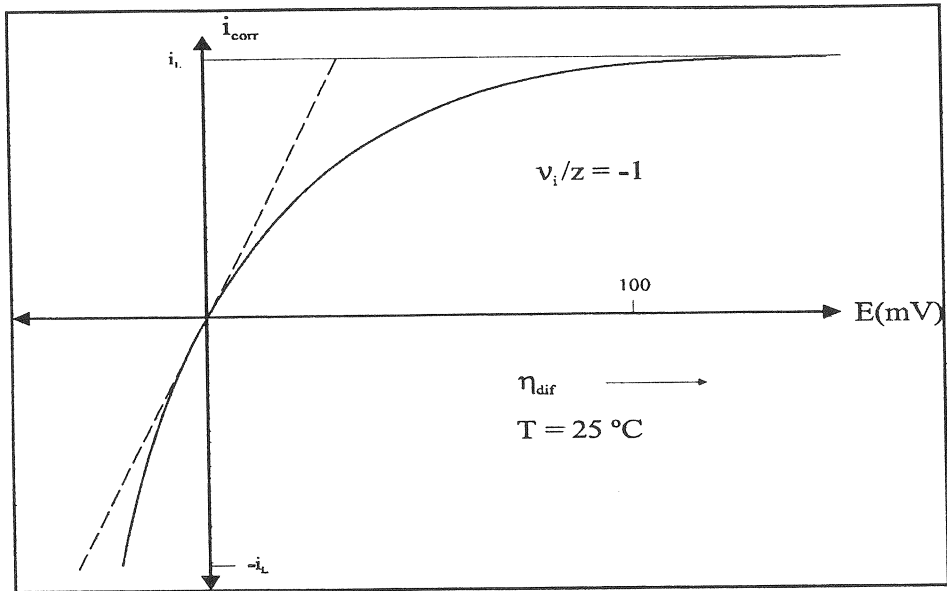
Teniendo en cuenta que la densidad de corriente límite es la que corresponde al gradiente máximo de concentración, ésta es directamente proporcional al producto del coeficiente de difusión por la concentración por el número de electrones intercambiados y por la constante de Faraday, (D.C.z.F) e inversamente proporcional al espesor de la capa de difusión, (d). Sustituyendo la **Ecuación 4.6** en la **Ecuación 4.5**, se obtiene la **Ecuación 4.7**.

$$\Delta E_{corr} \approx \frac{RT}{zF} \nu_i \ln \left(1 - \frac{i_{corr}}{i_L} \right) = \Delta E_{dif} = \eta_{dif} \quad (Ec. 4.7)$$

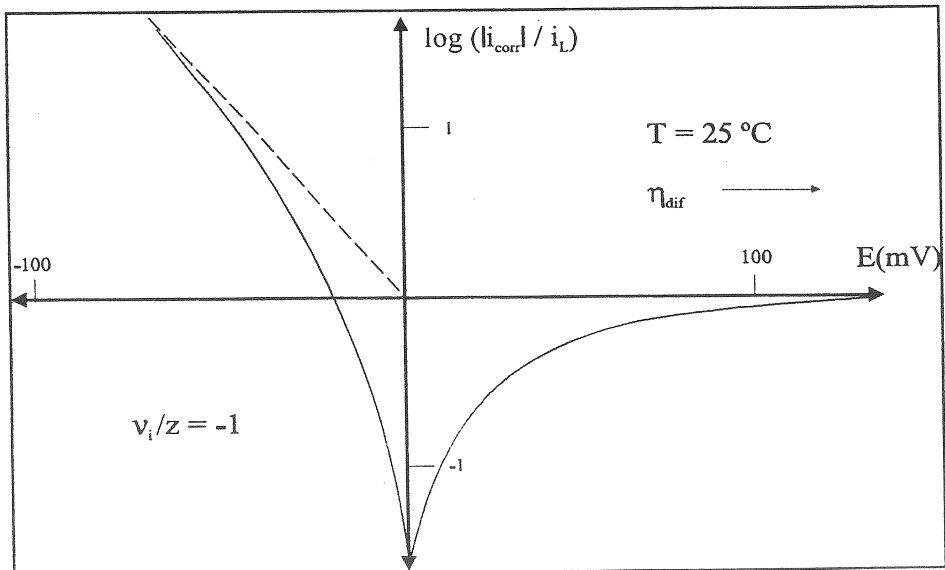
donde: ΔE_{corr} es la variación de potencial por diferencias de concentración, ΔE_{dif} la variación de potencial debido a la difusión, η_{dif} la polarización de difusión y z el número de electrones intercambiados.

En la **Gráfica 4.1** se representa la variación de la polarización de difusión con la densidad de corriente, para $T = 25^\circ\text{C}$ y $\nu_i/z = -1$, según la **Ecuación 4.7**.

Para densidades de corriente altas en las que, $-i_{corr}/i_L \gg 1$, aparecen ecuaciones del tipo $a + b \log |i|$, similares a las ecuaciones de Tafel que veremos a continuación y cuya representación se muestra en la **Gráfica 4.2**, en la que la ecuación de Tafel queda representada por la línea de trazo fino.



Gráfica 4.1.—Representación de la variación de la polarización de difusión pura con la densidad de corriente, en unidades i_L según la Ecuación 4.7.



Gráfica 4.2.—Representación según la Ecuación 4.7 de la variación de la polarización de difusión pura con el $\log (|i_{\text{corr}}| / i_L)$.

La polarización producida por la difusión del oxígeno y del hidrógeno es la que predomina en disoluciones con poca agitación (con una capa de difusión ($\delta \approx 100 \mu\text{m}$). Para el caso del oxígeno y teniendo en cuenta su solubilidad y su coeficiente de difusión, se obtienen, a temperatura ambiente, i_L del orden de $80 \mu\text{A}/\text{cm}^2$, que equivaldrían para el hierro a penetraciones de alrededor de 35 MPY, no permisibles en la mayor parte de los casos. Mientras que cuando la corrosión se produce a pH ácido y es controlada por la difusión del hidrógeno, el ataque al hierro es mayor debido al menor volumen del hidrógeno lo que le permite difundir a mayor velocidad.

5. POLARIZACIÓN PRODUCIDA POR LA ENERGÍA DE ACTIVACIÓN.

Denominada también polarización por transferencia de carga, y producida por el del paso de electrones desde el electrodo al electrolito a través de la doble capa existente, la polarización de activación se encuentra asociada a la energía de activación de las reacciones de interfase correspondientes a las siguientes etapas:

1.-Generación de cationes y electrones en la interfase metal/electrolito de las zonas anódicas.

2.-Adsorción y disociación de las moléculas de oxígeno, seguida de una ionización posterior mediante los electrones liberados en la etapa

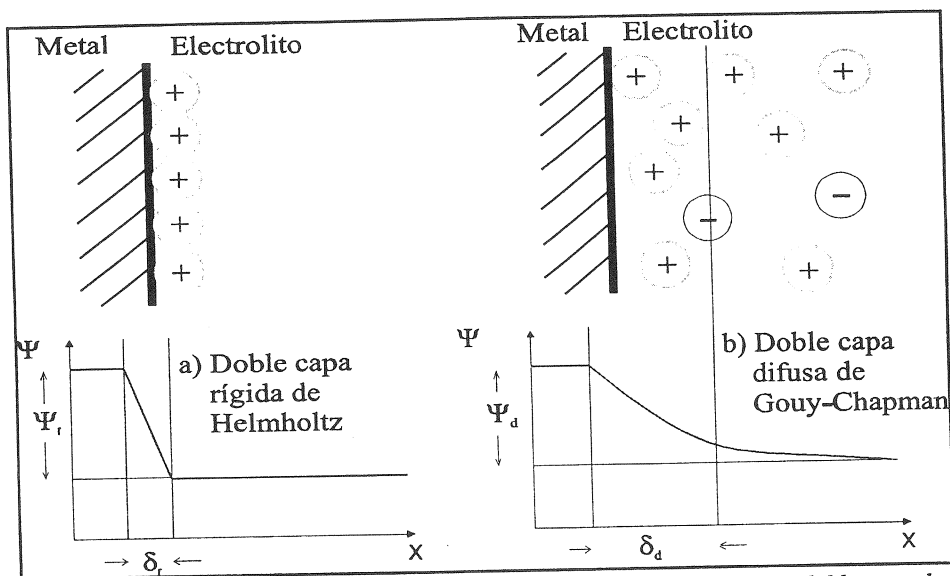
Al ser la etapa más lenta la que gobierna la velocidad del proceso y ser ésta generalmente la primera, la velocidad de corrosión suele quedar determinada por la transferencia de cargas electrónicas.

Cuando un metal se pone en contacto con un electrolito aparece un diferencia de potencial en la interfase de separación, que depende de la naturaleza y composición de las dos fases. Se visualiza esa diferencia de potencial mediante una doble capa eléctrica. Una fase adquiere carga eléctrica positiva y la otra negativa.

El estudio cuantitativo de la doble capa ya comenzó en 1879, cuando Helmholtz propuso el primer modelo llamado de la *doble capa rígida*. Posteriormente Gouy (1910) y Chapman (1913) propusieron para el estudio de la doble capa el modelo de la *doble capa difusa*.

Para adecuar los resultados experimentales obtenidos con los teóricos, O. Stern (1924) introdujo un nuevo modelo, llamado *modelo de Stern* que con las modificaciones introducidas por Grahame (1947) es el aceptado actualmente para el estudio cuantitativo de los fenómenos que ocurren en la doble capa eléctrica. El desarrollo teórico-matemático cae fuera del objeto de este trabajo, pese a que sus conclusiones se utilizarán como base de la explicación de la polarización por transferencia de carga.

En las **Gráficas 5.1a y 5.1b**, aparecen esquematizados los modelos de la doble capa rígida y difusa y representada la variación de potencial para ambos casos a lo largo de las capas.



Gráficas 5.1a y 5.1b. -Distribución de carga y variación del potencial para la doble capa de Helmholtz (rígida) y de Gouy-Chapman (difusa).

Cuando no pasa corriente por la célula electroquímica, si el proceso se produce mediante una sola reacción química, el potencial electroquímico es el potencial de equilibrio dado por la ecuación de Nerst. **Ecuación 4.4.** Sin embargo en los procesos de corrosión en el electrodo se desarrollan frecuentemente varias reacciones. Así son habituales las producidas para el caso del hierro en un medio ácido, **Reacciones 5.1 y 5.2**, similares a las **Reacciones 1.2 y 1.3** ya mencionadas, pero teniendo en cuenta el carácter de reversibilidad del electrodo.



Este caso se simplifica ya que se puede suponer que se trata de reacciones independientes y que cada una de ellas genera una sobretensión debida exclusivamente a la transferencia de carga.

5.1. Reacción de oxidación del hierro.

Si nos referimos a i_{Fe} como la densidad de carga debida al proceso de oxidación del hierro, su representación respecto al potencial consta aditivamente de i_{Fe}^+ y i_{Fe}^- . Aplicando el modelo de la doble capa de Helmholtz y desarrollando matemáticamente que las velocidades de reacción, llevan asociada una energía de activación a través de la ecuación de Arrhenius, la **Ecuación 2.2**, se obtienen las **Ecuaciones 5.1 y 5.2**.

$$i_+ = zFA_+c_R \exp \left[-\frac{E_+^0 - \alpha zF\psi}{RT} \right] \quad (\text{Ec. 5.1})$$

$$i_- = -zFA_-c_0 \exp \left[-\frac{E_-^0 + (1 - \alpha)zF\psi}{RT} \right] \quad (\text{Ec. 5.2})$$

La densidad de corriente es la suma de las densidades de corriente anódicas y catódicas y debido a la imposibilidad de medir y directamente definimos la densidad de corriente de intercambio i_0 en el estado de equilibrio por las **Ecuaciones 5.3 a y b**

$$i_0 = i_+ = zFA_+c_R \exp \left[-\frac{E_+^0 - \alpha zF\psi_0}{RT} \right] \quad (\text{Ec. 5.3a})$$

$$i_0 = |i_-| = zFA_-c_0 \exp \left[-\frac{E_-^0 + (1-\alpha)zF\psi_0}{RT} \right] \quad (\text{Ec. 5.3b})$$

Recordando la definición de sobretensión dada en la **Ecuación 3.1**, obtenemos la **Ecuación 5.4**, que relaciona la densidad de corriente con la sobretensión, referida al proceso de oxidación del hierro. A esta ecuación se la conoce como ecuación de Buttler-Volmer.

$$i_{Fe} = i_{Fe}^0 \left[\exp \left(\frac{z_{Fe}\alpha_{Fe}F}{RT} \eta_{Fe} \right) - \exp \left(-\frac{z_{Fe}(1-\alpha_{Fe})F}{RT} \eta_{Fe} \right) \right] \quad (\text{Ec. 5.4})$$

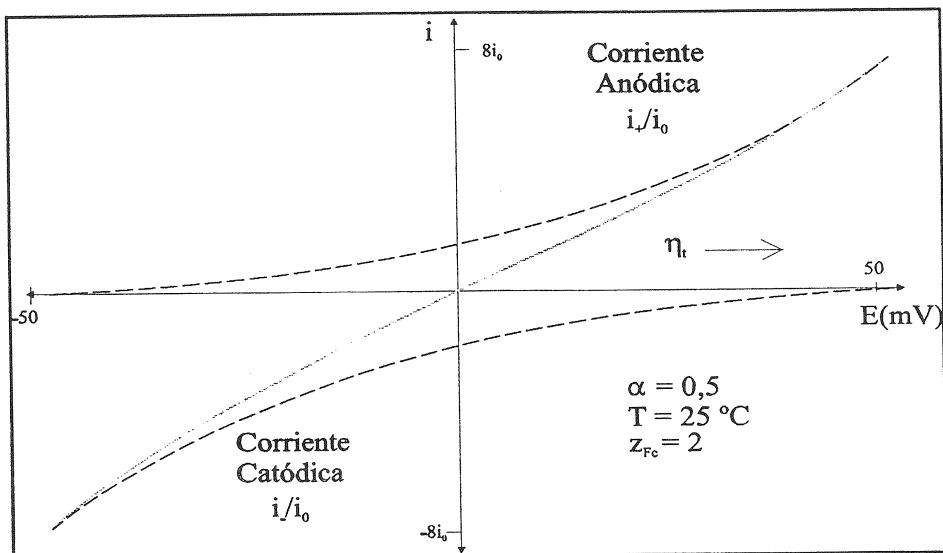
donde: i_+ y i_- , son las densidades de corrientes anódica y catódica, i_0 la densidad de corriente de intercambio en el estado de equilibrio. $(i_{Fe})_0$ para la oxidación del hierro, z_{Fe} el número de electrones intercambiados para la oxidación del hierro, A_+ y A_- , factores de frecuencia de la ecuación de Arrhenius para las energías de activación E_+^0 y E_-^0 , c_R y c_0 , las concentraciones de las especies reducida y oxidada respectivamente, α el factor de transferencia ($0 < \alpha < 1$). Para la oxidación del hierro, α_{Fe} , ψ el potencial galvánico del electrodo, no determinable experimentalmente, ψ_0 el potencial galvánico reversible del electrodo y η la sobretensión de transferencia. Para la oxidación del hierro η_{Fe} .

Esta relación es válida en los casos de conductividad eléctrica alta, siempre que sea debida a la fuerza iónica que proporcionen el resto de los iones que no intervienen en el proceso. Si fuera necesario aplicaríamos el modelo de Stern, desarrollando matemáticamente que las velocidades de reacción, llevan asociada una energía de activación según la ecuación de distribución de Maxwell-Boltzmann y obtendríamos una ecuación igual a la **Ecuación 5.4**, sustituyendo el factor de transferencia, α por otro α^* que se obtiene aplicando la **Ecuación 5.5**. multiplicando α por un factor que depende de la valencia de la especie reducida,

$$\alpha^* = \alpha \left[1 - \left(1 + \frac{z_R}{z\alpha} \right) \frac{C}{C_d} \right] \quad (\text{Ec. 5.5})$$

donde: α es el factor de transferencia de carga, z_R la valencia de la especie reducida, z el número de electrones intercambiados, C la capacidad eléctrica de la doble capa de Stern y C_d la capacidad de la doble capa difusa de Gouy y Chapman.

En la **Gráfica 5.2**. se representa la variación de la densidad de corriente de la oxidación del hierro dividida por la densidad de corriente de intercambio en función de la sobretensión de transferencia. Esta gráfica se obtiene polarizando anódica o catódicamente una muestra de hierro.



Gráfica 5.2.-Variación de i/i_0 frente a la sobretensión (η), para $\alpha = 0,5$ y $T = 25^\circ\text{C}$.

Si $\alpha \neq 0,5$, la representación deja de ser simétrica, por lo que el grado de asimetría sirve para la medida experimental de α . La curva se forma por la superposición de las corrientes i_+/i_0 y i_-/i_0 (líneas de trazo fino).

5.2. Reacción de desprendimiento de hidrógeno.

El proceso de desprendimiento de hidrógeno lo asociamos con una densidad de carga i_2 , que en su representación frente al potencial consta aditivamente de i_2^+ y i_2^- . Aplicando un desarrollo matemático análogo al apartado anterior obtenemos la **Ecuación 5.6.** formalmente análoga a la **Ecuación 5.4.**

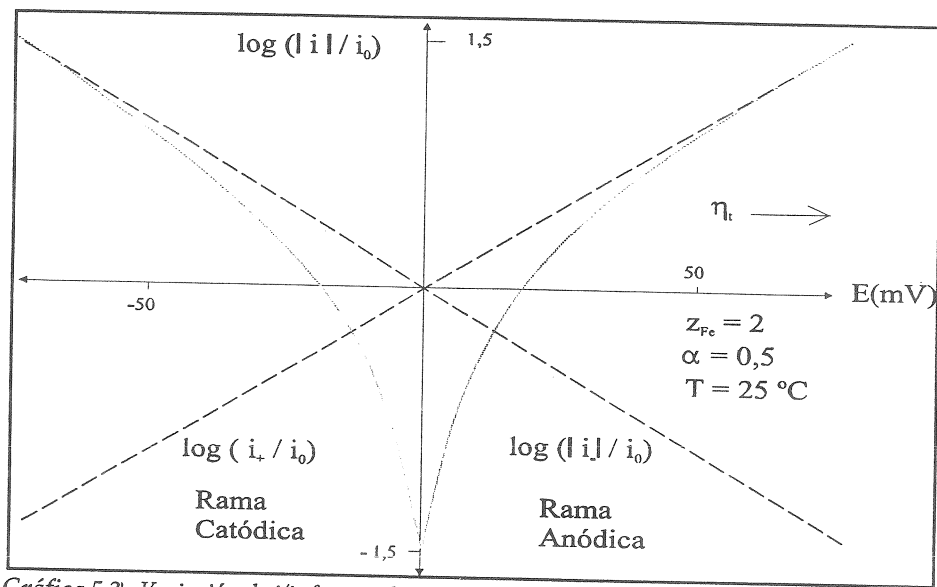
$$i_H = i_H^0 \left[\exp\left(\frac{z_H \alpha_H F}{RT} \eta_H\right) - \exp\left(-\frac{z_H (1 - \alpha_H) F}{RT} \eta_H\right) \right] \quad (\text{Ec. 5.6})$$

donde, para el desprendimiento de hidrógeno: i_0 es la densidad de corriente de intercambio en el estado de equilibrio, α ($0 < \alpha < 1$) el factor de transferencia y η la sobretensión de transferencia. Esta ecuación se representaría de la misma forma que la anterior, generándose gráficas de la variación de i/i_0 frente a la sobretensión de transferencia (η_t).

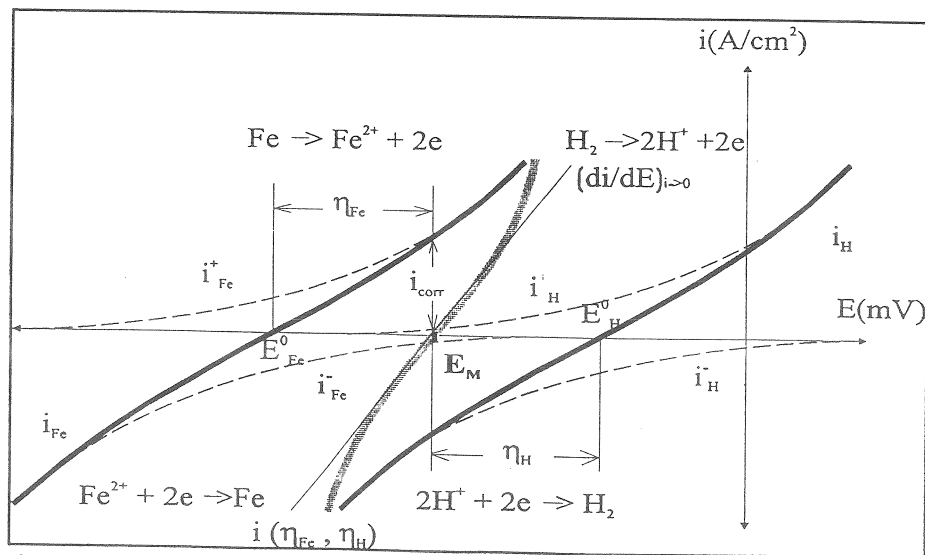
5.3. Cálculo de parámetros. Líneas de Tafel.

Si representamos la densidad de corriente frente a la sobretensión se puede calcular i_0 , ya que la pendiente de la curva en el origen no depende de α , como se ve en la **Ecuación 5.7.**

El proceso global, se compone aditivamente del proceso de oxidación del hierro y del proceso de desprendimiento de hidrógeno. Situación análoga a aquellas en que se veía que i_{Fe} constaba aditivamente de i_{Fe}^+ y i_{Fe}^- , o que $i_H = i_H^+ + i_H^-$.



Gráfica 5.3.-Variación de i/i_0 frente a la sobretensión (η), para $\alpha = 0,5$ y $T = 25^\circ C$.



Gráfica 5.4.-Potencial mixto E_M debido a la superposición de las curvas correspondientes a las dos reacciones del electrodo.

$$\left(\frac{di}{d\eta}\right)_{\eta=0} = \frac{zF}{RT} i_0 \quad (\text{Ec. 5.7})$$

Para facilitar el cálculo de los diferentes parámetros, se observa experimentalmente que para altas sobretensiones de transferencia catódicas o anódicas, la sobretensión es mucho mayor que la relación RT/zF . Por lo que la ecuación de Buttler-Volmer puede desdoblarse en una debida a la corriente anódica y otra a la catódica.

5.3.1. Corriente anódica.

Para altas corrientes anódicas se cumple que $\eta \gg RT/zF$, con lo que la ecuación de Buttler-Volmer quedaría para el caso de la oxidación del hierro según la **Ecuación 5.8**.

$$i_{Fe} = i_{Fe}^0 \exp\left(\frac{z_{Fe}\alpha_{Fe}F}{RT}\eta_{Fe}\right) \quad (\text{Ec. 5.8})$$

Despejando la sobretensión se obtienen ecuaciones del tipo $\eta = a + b \log |i|$. Como esta relación fue hallada experimentalmente por Tafel en 1905, las líneas obtenidas se denominan líneas de Tafel. Los coeficientes de esta relación semilogarítmica vienen dados por las **Ecuaciones 5.9a y 5.9b**.

$$a = -\frac{RT}{z_{Fe}\alpha_{Fe}F} \ln i_{Fe}^0 \quad (\text{Ec. 5.9a}) \quad b = -\frac{2,303RT}{z_{Fe}\alpha_{Fe}F} \quad (\text{Ec. 5.9b})$$

5.3.2. Corriente catódica.

Para altas corrientes catódicas se cumple que $|\eta| \gg RT/zF$, con lo que la ecuación de Buttler-Volmer quedaría para el caso de la oxidación del hierro según la **Ecuación 5.10**.

$$i_{Fe} = -i_{Fe}^0 \exp\left(-\frac{z_{Fe}(1-\alpha_{Fe})F}{RT}\eta_{Fe}\right) \quad (\text{Ec. 5.10})$$

Como en el caso anterior, despejando la sobretensión, se obtienen ecuaciones del tipo $\eta = a + b \log |i|$. Los coeficientes de Tafel vienen dados por las **Ecuaciones 5.11a y 5.11b**.

$$a = -\frac{RT}{z_{Fe}(1-\alpha_{Fe})F} \ln i_{Fe}^0 \quad (\text{Ec. 5.11a}) \quad b = -\frac{2,303RT}{z_{Fe}(1-\alpha_{Fe})F} \quad (\text{Ec. 5.11b})$$

En la **Gráfica 5.3**, se representa la variación de la densidad de corriente de la oxidación del hierro en valor absoluto dividida por la densidad de corriente de intercambio en función de la sobretensión de transferencia. Esta gráfica se obtiene al igual que la anterior polarizando anódica o catódicamente una muestra de hierro. Las líneas de trazo fino representan las líneas de Tafel. De la ordenada en el origen obteníamos $(i_{Fe}^0)^{-1}$ y de la pendiente el valor de α .

5.4. Potencial mixto de corrosión.

El comportamiento de la curva potencial-densidad de corriente para el caso de que tengan lugar simultánea e independientemente las **Reacciones 5.1 y 5.2** se representa en la **Gráfica 5.4**.

La densidad de carga global puede determinarse sumando las correspondientes a los dos procesos antes mencionados, $i = i_{Fe} + i_H$, obteniéndose la curva $i(E)$. Cuando no pasa corriente por el electrodo, ($i = 0$), el potencial no es E_{Fe}^0 ni E_H^0 , sino un potencial intermedio E_M , llamado potencial mixto, igual en valor absoluto para ambas reacciones.

Por otra parte si la densidad de corriente es igual o mayor que la correspondiente al potencial mixto, $i_{Fe} \equiv i_{Fe}^+$ e $i_H \equiv i_H^-$, esto químicamente significa que el equilibrio de las **Reacciones 5.1 y 5.2** está desplazado en el sentido de oxidar al hierro y desprender hidrógeno respectivamente. Teniendo en cuenta todo esto, la densidad de corriente global vendrá dada por la **Ecuación 5.12**.

$$i_{Fe} = i_{Fe}^0 \left[\exp \left(\frac{z_{Fe} \alpha_{Fe} F}{RT} \eta_{Fe} \right) - i_H^0 \exp \left(-\frac{z_H (1 - \alpha_H) F}{RT} \eta_H \right) \right] \quad (Ec. 5.12)$$

Como para $i = 0$, es $E = E_M$, basta recordar la definición de sobretensión $\eta = E_i - E_0$, dada por la **Ecuación 3.1** y tener en cuenta que $i_{Fe}(E_M) = |i_H(E_M)| = i_{corr}$, para obtener las **Ecuaciones 5.13a y 5.13b**.

$$i_{corr} = i_{Fe}^0 \exp \left[\frac{z_{Fe} \alpha_{Fe} F}{RT} (E_M - E_{Fe}^0) \right] \quad (Ec. 5.13a)$$

$$i_{corr} = i_H^0 \exp \left[-\frac{z_H (1 - \alpha_H) F}{RT} (E_M - E_H^0) \right] \quad (Ec. 5.13b)$$

De las ecuaciones anteriores y teniendo en cuenta la definición de polarización dada por la **Ecuación 3.2** $\eta_p = E_i - E(0) = E_i - E_M = \eta$, se obtiene finalmente la **Ecuación 5.14**, que relaciona la densidad de corriente con la densidad de corriente de corrosión y con la polarización.

$$i = i_{corr} \left[\exp \left(\frac{z_{Fe} \alpha_{Fe} F}{RT} \eta_p \right) - \exp \left(-\frac{z_H (1 - \alpha_H) F}{RT} \eta_p \right) \right] \quad (Ec. 5.14)$$

Para valores de E cercanos al potencial mixto E_M , la polarización es en valor absoluto mucho menor que RT/zF . Se puede aplicar un desarrollo en serie exponencial, de forma que despreciando los sumandos a partir del segundo, se obtiene la **Ecuación 5.15**.

$$i = i_{corr} \left[\frac{z_{Fe} \alpha_{Fe} F}{RT} \eta_p + \frac{z_H (1 - \alpha_H) F}{RT} \eta_p \right] \quad (Ec. 5.15)$$

La pendiente de la **Gráfica 5.4** en el origen es igual a la derivada de la densidad de corriente respecto a la polarización cuando i tiende a cero, lo que da como resultado la **Ecuación 5.16**, para valores de $\alpha = 0,5$ y $z = 2$, para ambos casos.

$$\left(\frac{di}{dE} \right)_{i=0} = \left(\frac{di}{d\eta} \right)_{i=0} = \frac{zF}{RT} i_{corr} \quad (Ec. 5.16)$$

Esta ecuación relaciona la i_{corr} con la pendiente en el origen de la gráfica densidad de corriente-sobretensión.

6. OTRAS CAUSAS DE LA POLARIZACIÓN.

En el apartado 3, donde se consideraban las distintas polarizaciones

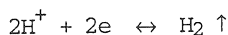
y las causas que las producían, veíamos que además de las polarizaciones de difusión y de transferencia de carga, se podían producir:

a) Reacciones químicas en el electrolito o el electrodo, que preceden o siguen a la reacción de transferencia de carga y originan la polarización de reacción.

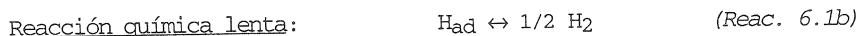
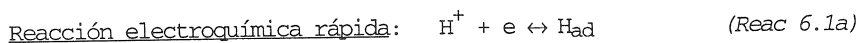
b) Reacciones de formación de una fase: nucleación, crecimiento de un cristal, etc., que originan una polarización de resistencia en la que se incluye la resistencia óhmica del electrolito y la debida al propio proceso de refrigeración, la oxidación, la deposición, etc.

6.1. Polarización por otras reacciones.

Esta polarización se produce cuando en el mecanismo que explica la reacción global del electrodo aparece alguna reacción química que no es de transferencia de carga, esto es que no depende del potencial del electrodo, pero que al ser la más lenta determina la velocidad de reacción. La reacción química lenta puede tener lugar homogéneamente en una delgada capa de líquido en la superficie del electrodo o heterogéneamente en una capa de adsorción en la superficie. Un ejemplo del segundo caso aparecía cuando en potenciales mixtos de corrosión se presentaba la **Reacción 5.2**



que sigue el mecanismo propuesto por Volmer-Tafel para el electrodo de hidrógeno y viene representado por las **Reacciones 6.1a y 6.1b**.



La segunda ecuación de adsorción-desorción del hidrógeno atómico es la que determina la velocidad de la **Reacción 5.2**, que es la reacción total del proceso.

Aplicando la ecuación de Nerst para el potencial de H_{ad} en un estado normal y cuando no pasa corriente, utilizando la definición de polarización y sustituyendo actividades por concentraciones, se obtiene la **Ecuación 6.1**.

$$\Delta E_{\text{reac}} \approx \frac{RT}{zF} \nu \ln \frac{C_i}{C} \quad (\text{Ec. 6.1})$$

donde: ΔE_{reac} es la variación de potencial por la reacción. Polarización de reacción, C_i la concentración de la especie intermedia (H_{ad}) en una situación general, C la concentración de la especie intermedia cuando no pasa corriente y ν los coeficientes estequiométricos en la reacción química lenta, en este caso del H_{ad} .

Se puede deducir mediante un desarrollo matemático que por complicado omitiremos aquí, que la densidad de corriente de reacción se relaciona con la polarización de reacción mediante la **Ecuación 6.2**, suponiendo que se trate de una reacción de primer orden.

$$i = \pm i_{\text{reac}} \left[1 + \exp \left(\frac{2zF}{\nu RT} \eta_r \right) - \exp \left(\frac{zF}{\nu RT} \eta_r \right) \right]^{1/2} \quad (\text{Ec. 6.2})$$

donde: $\pm i_{\text{reac}}$ es la densidad de corriente de reacción. Se elige el signo para que i y η_r tengan el mismo, v los coeficientes estequiométricos en la reacción química lenta y η_r la polarización de reacción.

Para valores de $(z, \eta_r/v) \rightarrow -\infty$, se observa que $i = i_r$. Si la polarización de reacción es alta, $(z, \eta_r/v) > 0$, se pueden despreciar el primer y tercer sumandos del corchete en la **Ecuación 6.2.** con lo que aparecen ecuaciones del tipo $\eta_r = a + b \log |i|$, similares a las ecuaciones de Tafel antes mencionadas.

6.2. Polarización de resistencia.

Vamos a referirnos seguidamente a dos tipos de polarización, cuyo efecto se puede expresar como la existencia de una resistencia óhmica opuesta al paso de la densidad de corriente de corrosión.

6.2.1. Polarización por formación o destrucción de una fase.

Durante la disolución anódica de un metal o la electrodeposición de iones metálicos, se observa una sobretensión que no aparece en el caso de electrodos líquidos. Recordemos que cuando hablamos de las reacciones que intervienen en el proceso de corrosión veíamos las **Reacciones 1.1 , 1.2 y 1.9.**

La aparición de esta sobretensión se debe a la oposición o facilidad al abandono o a la incorporación de los iones metálicos a la red cristalina del metal. Se definiría como en otros tipos de sobretensiones, obteniéndose la **Ecuación 6.3.**

$$\Delta E_{\text{crist}} \approx -\frac{RT}{zF} \ln \frac{C_i}{C} \quad (\text{Ec. 6.3})$$

donde: ΔE_{crist} es la variación de potencial por cristalización. Polarización de cristalización, z la valencia del ion metálico, C_i la concentración del ion metálico en una situación general y C la concentración del ion metálico cuando no pasa corriente.

Se trata de un proceso de difícil estudio, debido a la influencia de la superficie del metal en cuestión. La polarización de cristalización es muy grande en superficies pulidas, debido a la dificultad de que se formen centros de crecimiento, que en el caso de una sustancia rugosa se crean con facilidad.

6.2.2. Polarización por resistencia óhmica.

Se origina en cualquier caída óhmica (IR) en las proximidades del ánodo de corrosión y en algunos casos se eleva a centenares de voltios ya que depende linealmente de la densidad de corriente. En muchos casos se debe a la formación de películas o precipitados sobre la superficie metálica, que se oponen al paso de la corriente de corrosión, aunque también el electrolito puede ofrecer una resistencia óhmica.

La polarización por resistencia óhmica falsea las lecturas de potencial, aunque existen métodos eficaces para evitar o minimizar la interferencia de la caída de tensión en el seno del electrolito.

7. CURVAS DE POLARIZACIÓN.

Los tipos de polarización más importantes que intervienen en el proceso de corrosión son la polarización catódica y la anódica. Estas polarizaciones se estudian mediante las curvas de polarización correspondientes y representan el potencial frente a la densidad de corriente.

Si pudiéramos conocer las curvas reales de polarización y en particular la de disolución metálica, tendríamos una lectura directa de la corrosión en cada momento. Pero la cuantía de la intensidad de la corriente anódica positiva I_a causada por la disolución metálica en ausencia de influencias externas, no se puede medir directamente ya que en el proceso de corrosión se produce una corriente catódica I_c , igual y de signo contrario, que compensa la corriente anódica, tal como se ve en la **Ecuación 7.1.**

$$I_t = I_c + I_a = 0 \quad (\text{Ec. 7.1})$$

La imposibilidad de conocer las curvas reales de polarización nos obliga a imponer una polarización exterior que rompe el equilibrio entre las corrientes anódica y catódica, desplazando el potencial a un valor diferente, al que le corresponde una intensidad de oxidación y otra de reducción cuya diferencia ocasiona una corriente total distinta de cero y que puede apreciarse instrumentalmente. Como al alcanzarse el potencial de corrosión se anula la corriente total, se suele denominar a E_{corr} potencial de corriente cero.

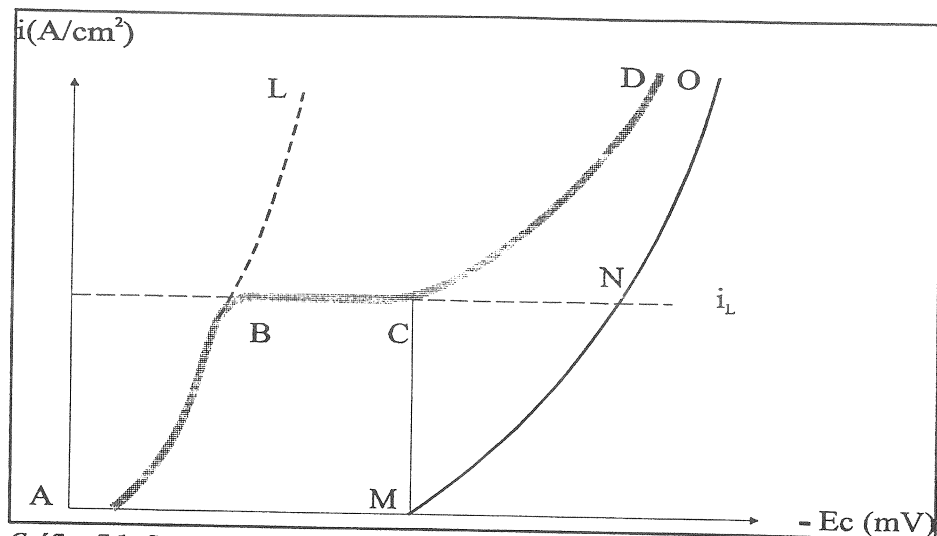
Para el estudio de la corrosión por medios electroquímicos, se imponen desplazamientos controlados de potencial a los sistemas y se analiza la respuesta del sistema. Los sistemas están frecuentemente polarizados respecto a sus potenciales de equilibrio, debido a la intensidad de corrosión I_{corr} . La polarización natural no rompe el equilibrio entre las reacciones anódicas y catódicas, por lo que no se detecta corriente total.

Si para una misma intensidad, un sistema desplaza más su potencial, decimos que es más polarizable o que exhibe menor velocidad de corrosión. Los factores que se oponen o frenan las reacciones de corrosión se dice que polarizan la corrosión disminuyéndola. Por el contrario, los factores que facilitan el desarrollo de las reacciones anódicas o catódicas se dice que despolarizan la reacción.

7.1. Curva de polarización catódica.

En la curva de polarización catódica representada en la **Gráfica 7.1**, se observa la influencia de los distintos tipos de polarizaciones. Si la polarización predominante es debida a la transferencia de electrones, y se representa en escala semilogarítmica, se obtendrían las líneas de Tafel antes mencionadas.

Las curvas de polarización catódicas al igual que las anódicas ofrecen información para la estimación de la velocidad de corrosión en el tramo lineal cercano a E_{corr} . A mayores polarizaciones se puede ver la influencia en la curva de la polarización de concentración y la de resistencia, aunque inicialmente represente la polarización de activación.



Gráfica 7.1.-Curva de polarización catódica en la que se representan los procesos catódicos más frecuentes.

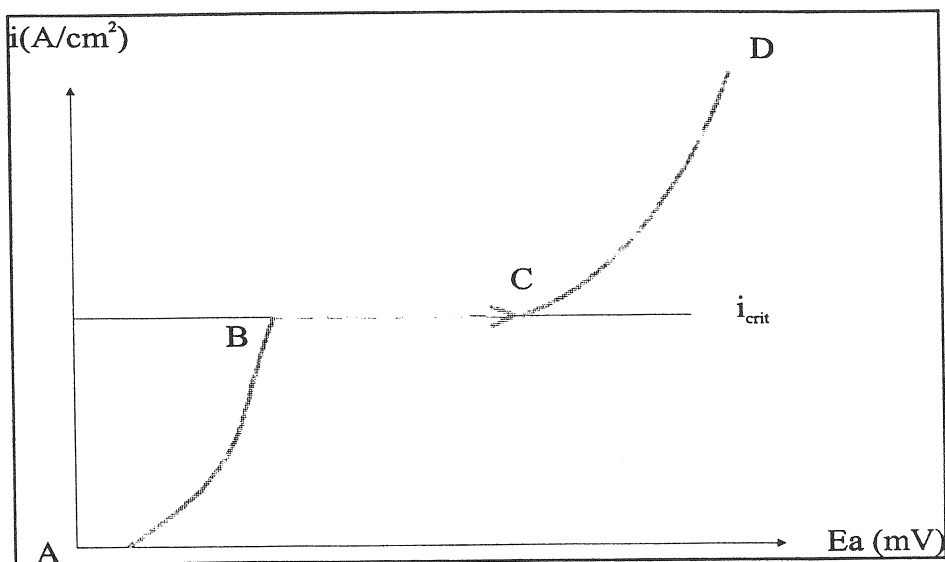
Las reacciones catódicas más importante son: la reducción de protones en medio ácido y la del oxígeno disuelto en medio neutro y alcalino. El tramo ABL responde a la polarización de activación correspondiente a la **Reacción 1.6**, que contempla la reducción del oxígeno en medio neutro. Al llegar a B la densidad de corriente alcanza un valor límite (i_{crit}) equivalente a la velocidad límite de difusión en la que la corriente descarga todos los iones que llegan por difusión. En C el potencial aplicado permite el comienzo de una nueva reacción catódica, frecuentemente la **Reacción 1.3** de desprendimiento de hidrógeno, que se suma algebraicamente a la reducción del oxígeno siguiendo la curva CD. Si el medio es marcadamente ácido solo aparecerá la curva MNO, que representa exclusivamente el desprendimiento de hidrógeno gobernado por la energía de activación, ya que la abundancia de H^+ hace improbable que se llegue a una densidad de corriente límite de difusión.

El tramo AB podría también corresponder a la deposición de algún catión metálico presente en la disolución, según la **Reacción 1.9**, aunque se trata de un caso poco frecuente en las aguas naturales empleadas para la refrigeración de circuitos.

Para que se desprenda hidrógeno han de darse unas condiciones de pH determinadas, con el fin de sobrepasar la sobretensión que el cátodo debe tener respecto al hidrógeno. Cuando el pH es bajo y la concentración de iones hidrógeno es alta, la reducción del hidrógeno y del agua son los procesos que gobiernan el mecanismo de corrosión. En aguas naturales de bajo nivel de iones hidrógeno, es la presencia de oxígeno la que controla el citado mecanismo.

7.2. Curva de polarización anódica.

La **Gráfica 7.2.** muestra el aspecto de una curva de polarización anódica típica.



Gráfica 7.2.-Curva de polarización anódica, en la que se representan los procesos anódicos más frecuentes.

En ella se observa como para densidades de corriente suficientemente bajas solo se produce la **Reacción 1.1**, que corresponde a la disolución del metal, representada por la línea AB. Al aumentar la densidad de corriente se alcanza un punto en el que el metal se pasiva, perdiendo su capacidad de disolución, llegando a alcanzar un potencial suficiente como para sobrepasar la i_{crit} , en la que comienzan una serie de reacciones anódicas, como las **Reacciones 7.1 y 7.2**, que conducen a la formación y desprendimiento de oxígeno durante el tramo CD de la curva.



Estas reacciones son las inversas de las 1.6 y 1.5, respectivamente, que comentamos en el apartado 1.2 como reacciones catódicas.

Si el metal se pasiva con rapidez, la curva anódica solo representa la formación de oxígeno, no produciéndose prácticamente la disolución del metal. Las superficies anódicas pueden polarizarse mediante la formación de una delgada capa de óxido impermeable. La formación de esta película se completa con un mecanismo de quimiadsorción. Exceptuando el caso del acero inoxidable, para conseguir una buena pasivación anódica deberemos emplear inhibidores de corrosión anódicos como cromatos, nitritos o molibdatos.

En general, aumentando la densidad de corriente, incluso sin llegar a la pasivación, se llega a un punto en el que el proceso anódico queda restringido por la capacidad de difusión. Ejemplo de esto es la influencia de la solubilidad de las sales que se forman entre el ion metálico con otros iones del electrolito. Otro caso frecuente es la influencia de la velocidad de llegada de aniones que acomplejen al ion metálico. Si la polarización predominante fuera la debida a la transferencia de electrones, se podría representar el potencial en función del logaritmo de la densidad de corriente, obteniéndose líneas de Tafel.

8. FORMACIÓN DE CAPAS DE ÓXIDO. PASIVACIÓN.

Hay que tener en cuenta que el proceso de corrosión depende de la tendencia del metal a oxidarse y de la consistencia y velocidad de crecimiento de la capa de óxido, a veces más importante. La capa de óxido formada en principio influye sobre la oxidación posterior, midiéndose su velocidad de crecimiento por aumento de peso, espesor de la película, etc.

8.1. Velocidad de formación de la capa de óxido.

Si representamos la variación de espesor x en función del tiempo t , es decir dx/dt , y son K , k_1 , k_2 , constantes de proporcionalidad y A , B , a , b , constantes de integración, la descripción matemática del proceso puede ajustarse a tres ecuaciones distintas, de cuya integración se obtienen las igualdades

$$x = k_1 t + A, \quad (\text{Ec. 8.1}) \quad x^2 = 2k_2 t + B, \quad (\text{Ec. 8.2}) \quad x = K \ln(at + b), \quad (\text{Ec. 8.3})$$

La primera se ajusta a los procesos de oxidación de los metales alcalinos y tierras raras. La segunda es la que siguen aquellos procesos de corrosión gobernados por la difusión. La ecuación logarítmica, se suele referir a procesos de corrosión causados por fallas mecánicas del metal.

8.2. Pasivación.

Se dice que un metal está en estado pasivo cuando a pesar de estar en un ambiente en el que tendería a reaccionar, permanece inalterado durante un período de tiempo considerable. Este fenómeno se observó ya en 1807 por Berzelius. Posteriormente, Schönbein (1936) definió los términos "activo" y "pasivo" aplicados al estado que presentan los metales, según que se desarrollen diversas reacciones químicas o que no reaccionen.

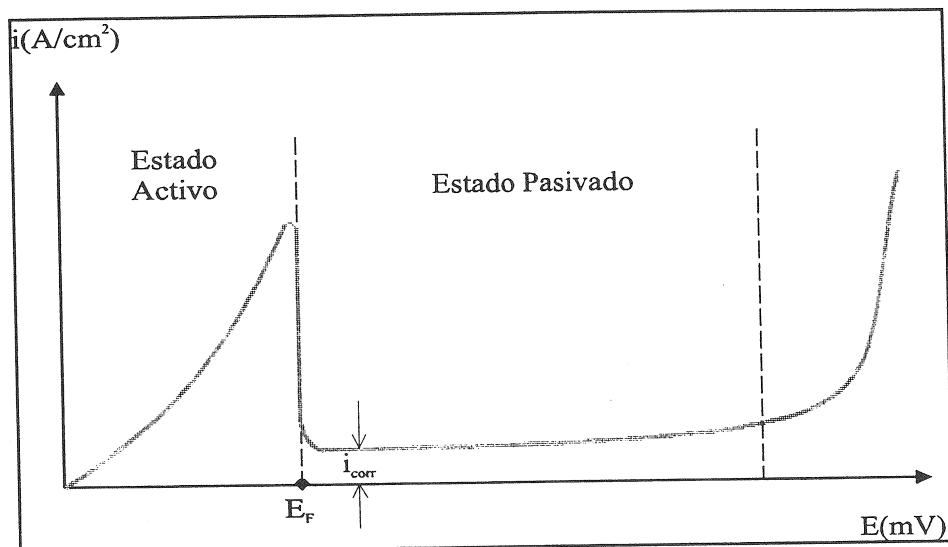
Una de las primeras experiencias realizadas para constatar el fenómeno de la pasivación consistía en sumergir hierro en ácido nítrico diluido y concentrado. Cuando el ácido nítrico está diluido el hierro se disuelve fácilmente desprendiendo hidrógeno. Si se introduce en ácido nítrico concentrado no se observa reacción alguna y tampoco reacciona si después se introduce en la disolución diluida. Si tocamos la superficie del metal pasivado con otro activo el metal volvería a activarse disolviéndose con rapidez.

Cuando las reacciones de corrosión están completamente polarizadas, se dice que el metal está "pasivado". En este caso no hay diferencia de potencial entre las áreas del cátodo y el ánodo, cesando la corrosión. Cuando la polarización de un metal pasivado se interrumpe, se forma un punto anódico muy activo, produciendo una corrosión local acelerada, sobretodo si el metal estaba muy polarizado anódicamente.

En general, se consigue la pasividad en un metal bajo fuertes condiciones oxidantes o haciendo actuar al metal como ánodo de una célula electrolítica y pasando sobre esta célula una corriente anódica bastante alta (lo que equivale a una fuerte oxidación).

A bajas intensidades de corriente el metal es activo, disolviéndose el ánodo. Al alcanzar el valor E_F llamado potencial de Flade, que descubrió su efecto en 1911, el metal deja de disolverse disminuyendo bruscamente la densidad de corriente i_{corr} , que se mantiene constante aunque se

aumente el voltaje hasta alcanzar un valor en el que el metal vuelve a ser activo.



Gráfica 8.1.- Representación del diagrama intensidad frente a voltaje, para estados activos y pasivos del metal.

La aplicación de una corriente anódica sobre un metal se representa en la **Gráfica 8.1.**

La causa de la pasivación del metal se debe a la formación de una capa protectora de óxido. La velocidad de formación de la capa de óxido se ha tratado en el apartado anterior. Se requiere que la capa formada sea realmente protectora, lo que está relacionado con su espesor, su naturaleza y el tiempo de formación. Las capas pasivantes pueden tener un espesor monomolecular o de hasta 1000 Å, dependiendo este espesor del potencial y de la densidad de corriente de corrosión.

Otra de las pruebas que avalan la formación de una capa de óxido pasivante, es el estudio de la variación del potencial con el pH. En general para cualquier metal se cumple la **Ecuación 8.4.**

$$E_F = E^0 - 0,059pH \quad (\text{Ec. 8.4})$$

Esta ecuación experimental concuerda con la variación de potencial que experimenta un electrodo tipo metal-óxido insoluble, en el que se produce la **Reacción 8.1.**



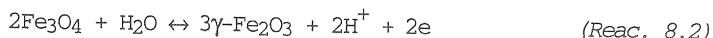
El potencial de dicho electrodo según la **Ecuación 4.4**, ecuación de Nerst, vendrá dado por la **Ecuación 8.5.**

$$E = E_{Me/MeO_n}^0 + \frac{RT}{F} \ln a_{H^+} \approx E_{Me/MeO_n}^0 - 0,059pH \quad (\text{Ec. 8.5})$$

Los valores de E^0 calculados a partir de entalpías y entropías de formación de las sustancias reaccionantes, concuerdan en general con los valores experimentales para el Oro, Paladio, Níquel, Cromo, etc. En el caso

del hierro ninguno de los valores teóricos de los óxidos conocidos: FeO , $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ y Fe_3O_4 , conducen al valor experimental $E^0 = 0,68 \text{ V}$.

Por estudio de difracción de electrones, se ha demostrado que la capa pasivante del hierro esta formada por Fe_3O_4 , pegada a la superficie del hierro y $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, en contacto con el electrolito. Por lo tanto la reacción metal-óxido insoluble para el hierro, es la **Reacción 8.2**.



El calor de formación de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, calculado a partir del valor experimental $E^0 = 0,68 \text{ V}$ y de otros datos termodinámicos, conduce a un valor $\Delta H = -191 \text{ Kcal.mol}^{-1}$, que concuerda con los obtenidos experimentalmente, que varían entre 190 y 193,1 Kcal.mol^{-1} .

En cuanto la densidad de corriente anódica deje de ser mayor o igual que la de corrosión, se disuelve la capa protectora volviéndose activo el metal.

9. VELOCIDAD DE CORROSIÓN Y POLARIZACIÓN. CURVAS DE EVANS.

Evans introdujo un método gráfico para el análisis de la relación entre la velocidad de corrosión y la polarización del cátodo o del ánodo. Se trata de un método sencillo que permite obtener una visión muy intuitiva sobre el efecto de los distintos factores que intervienen en la corrosión, estudiada como una pila electroquímica llamada célula de corrosión.

Las regiones anódicas y catódicas de una pila de corrosión pueden estar definidas y delimitadas como en el caso de una pila bimetálica con metales de muy distinta actividad, de forma que uno actúe como cátodo y el otro como ánodo.

Es frecuente que el sistema de corrosión esté formado por un conjunto de áreas anódicas y catódicas distribuidas sobre la superficie del metal. Aún para este caso general se supone que el proceso de corrosión se debe al funcionamiento de una sola pila, cuyos electrodos son:

1. Una región anódica S_A , con un potencial efectivo E_A que equivale a la acción común de los diferentes ánodos locales distribuidos por la superficie del metal.

2. Una región catódica S_C , con un potencial efectivo E_C que equivale a la acción común de los diferentes cátodos locales distribuidos por la superficie del metal.

Teniendo en cuenta lo anterior podemos representar gráficamente la superposición de las curvas de polarización anódica y catódica, que real o figuradamente conformen la pila de corrosión. Estos diagramas reciben el nombre de diagramas de Evans.

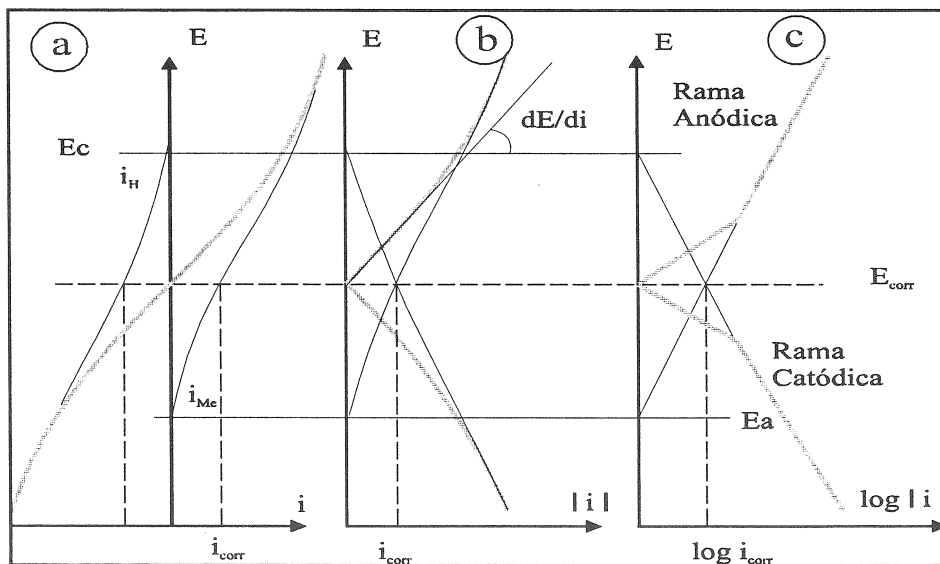
Al representar la variación del potencial del electrodo frente a la intensidad de corriente, la curva catódica tendrá una pendiente negativa. Análogamente la pendiente de la curva anódica será positiva. Generalmente se simplifican las curvas asimilándolas a líneas rectas. No se representa

la densidad de corriente, ya que independientemente de la relación entre las superficies anódica y catódica, la intensidad de corriente sobre el ánodo es igual a la del cátodo.

En las **Gráficas 9.1a, b y c**, aparecen diversas representaciones de la sobretensión frente a la corriente, para una polarización debida a la energía de activación. La **Gráfica 9.1a** es como la representada en la **Gráfica 5.4** y no presenta variación alguna. Las **Gráficas 9.1b y c**, corresponden a diagramas de Evans en coordenadas normales y semilogarítmicas, que muestran de forma sencilla la intensidad y el potencial de corrosión.

En la **Gráfica 9.2**, se representa un diagrama de Evans para un proceso genérico de corrosión en el que, para mayor simplicidad, se han sustituido las curvas de polarización por rectas.

Una pieza metálica se corroe hasta que cesa la polarización sobre el cátodo y el ánodo. Esto sucede cuando la diferencia de potencial entre el cátodo y el ánodo, dividida por la corriente de corrosión, iguala a la resistencia del circuito, que corresponde en la práctica a la componente de resistencia iónica del electrolito. Otros componentes como la resistencia electrónica entre las áreas anódica y catódica son despreciables en la mayor parte de los casos.



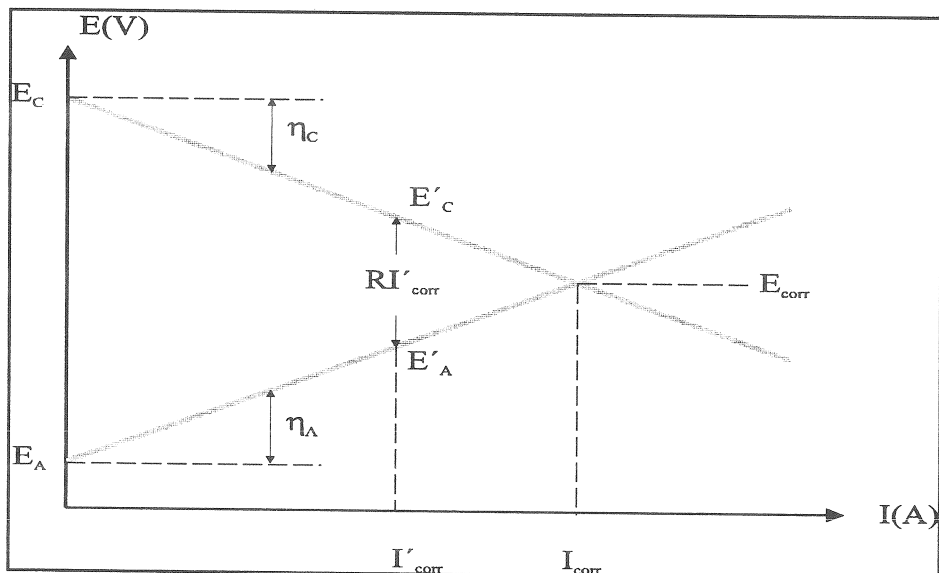
Gráfica 9.1a, b y c.-Comparación del diagrama de Evans (gráficas b y c) con otras representaciones (gráfica a)

En la gráfica esto corresponde a la intersección de las curvas de polarización, y el significado de la intensidad de corrosión I_{corr} es la máxima intensidad que puede pasar por la pila de corrosión cuando se igualan los potenciales anódico E_A y catódico E_C , según las **Ecuaciones 9.1a y 9.1b**.

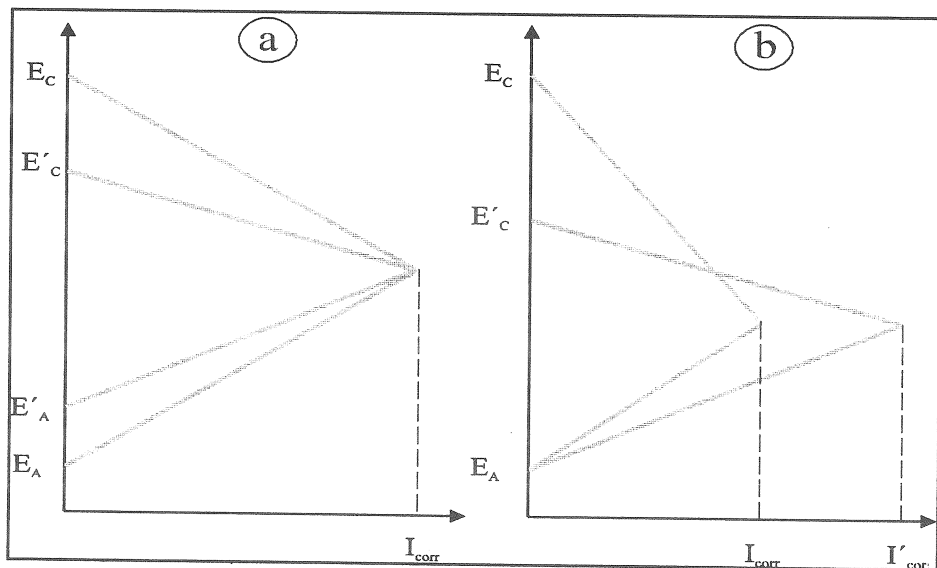
$$I_{corr} = \frac{E'_C - E'_A}{R} \quad (Ec. 9.1a)$$

y si la resistencia total R de la pila de corrosión tiende a 0, se tiene

$$E'_C = E'_A = E_{corr} \quad (EC. 9.1b)$$



Gráfica 9.2.-Diagrama Potencial/Intensidad de corriente para un proceso de corrosión representado por una pila de corrosión.



Gráficas 9.3.-Diagramas de Evans para diferentes sistemas. a) Sistemas de dos pares de metales diferentes. b) Sistemas de un mismo metal con otros dos diferentes entre si.

El suponer que la resistencia total del circuito es nula, lo podemos hacer para aguas de alta conductividad o cuando las áreas anódicas y catódicas estén cercanas.

En el caso de que no podamos despreciar el valor de R , la intensidad de corrosión es inferior a la que correspondería a la intersección de las dos curvas, tal y como se ve en la **Gráfica 9.2**.

Estos diagramas que utilizaremos más adelante nos permiten justificar y predecir la influencia de múltiples factores que influyen en la corrosión. Como ejemplo representamos las **Gráficas 9.3a y 9.3b**.

En el caso de la **Gráfica 9.3a** vemos como dos sistemas con distintos potenciales electroquímicos iniciales puedan dar la misma intensidad de corrosión. En el caso de la **Gráfica 9.3b** vemos como un sistema con una diferencia de potencial inicial mayor que otro sistema puede tener menor velocidad de corrosión.

10. FACTORES QUÍMICOS Y BIOLÓGICOS DE LA CORROSIÓN.

Los factores que influyen en la aparición de la corrosión, pueden agruparse para su estudio en factores químico-biológicos y factores físicos. Desgraciadamente en muchas ocasiones no aparecen por separado y la corrosión es el resultado de un efecto sinérgico entre múltiples causas. Cuando desarrollemos los diferentes tipos de corrosión se incidirá en la interrelación entre las diferentes causas y formas de la corrosión, analizando los factores químicos y biológicos como causa de la corrosión.

Cuando hablamos de factores químicos y biológicos nos referimos a la influencia de la composición analítica del agua que se precisa para que se produzca la corrosión. Comentaremos brevemente, los parámetros más importantes a tener en cuenta cuando el electrolito sea agua industrial. Primero veremos como influye el pH, seguidamente comentaremos el caso de sólidos y gases disueltos, la influencia de los sólidos en suspensión y finalmente consideraremos la influencia del crecimiento biológico.

10.1. Influencia del pH

El pH es por definición, el logaritmo decimal del inverso de la actividad de los iones hidrógeno presentes en la solución, o más correctamente, de los iones H_3O^+ . Para efectos prácticos se acepta una definición aproximada en la que se toma el pH como el logaritmo decimal de la concentración de los iones hidrógeno.

$$pH = \log \frac{1}{a_{H_3O^+}} \approx \log \frac{1}{H^+} = -\log[H^+] \quad (Ec. 10.1)$$

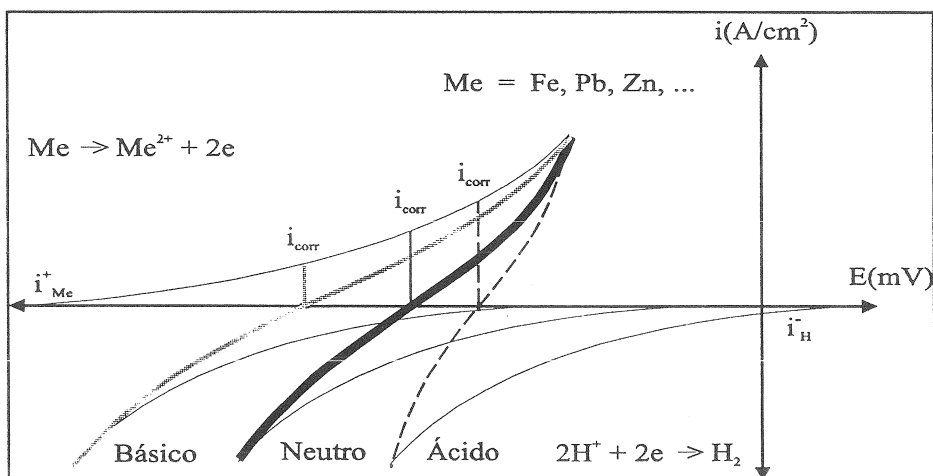
Aunque según el proceso termodinámico la disolución del metal no depende del pH, en la oxidación se producen un gran número de reacciones donde intervienen óxidos, hidróxidos, etc. que dependen del valor del pH para su formación o disolución, e influye sobremanera en la velocidad de corrosión al formarse o destruirse las capas protectoras.

La influencia del pH es importante en general, para valores altos o bajos. En un intervalo de pH entre 4,3 a 10, las variaciones no afectan significativamente a la corrosión del hierro, como se verá más adelante.

La **Gráfica 10.1**, se construye a partir de la **Ecuación 5.14** tal y como se hizo con la **Gráfica 5.4**. En esta representación se tiene en cuenta la influencia del pH en la reacción de desprendimiento del hidrógeno para una polarización por transferencia de carga.

Existen otros factores que, como se verá más adelante, también influyen en la corrosión. Así por ejemplo, para el acero hay que tener en cuenta la temperatura, el oxígeno disuelto, el tipo de acero, etc.

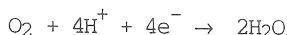
El resto de los metales o aleaciones presentan un comportamiento más regular que el hierro frente al pH. Los metales nobles, no dan la reacción $M \rightarrow M^{n+} + ne$, y su porcentaje de corrosión es pequeño e independiente del pH. Los metales solubles en ácido, aumentan su porcentaje de corrosión y su velocidad de disolución conforme disminuye el pH. Y finalmente hay metales cuyos óxidos metálicos se disuelven en disoluciones tanto alcalinas como ácidas.



Gráfica 10.1. Influencia del pH sobre la intensidad de corrosión en metales como el hierro, el plomo y el cinc.

El comportamiento del hierro a pH bajo es similar al de otros metales que se disuelven en ácido. Como se ve en la **Reacción 1.3**: $2H^+ + 2e \rightarrow H_2 \uparrow$, el hierro se disuelve exactamente a la velocidad del proceso catódico.

Si se trata de aguas aireadas, esto es, con oxígeno presente, la reacción se acelera mediante la despolarización catódica, producida en la práctica por la **Reacción 1.5** :

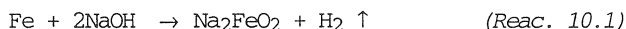


Los efectos de la despolarización son importantes en los ácidos débiles y en los no oxidantes. Cuando los ácidos son concentrados, el desprendimiento de hidrógeno es tan grande que el oxígeno no puede llegar

con facilidad a la superficie de corrosión. Si se trata de ácidos oxidantes ellos mismos actúan como despolarizantes, por lo que el oxígeno influye poco en su velocidad de corrosión.

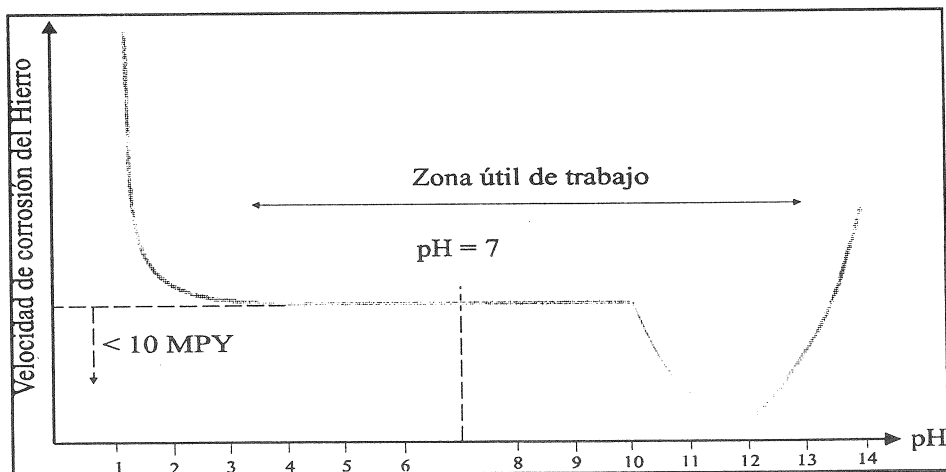
El acceso del oxígeno a las superficies de acero durante la corrosión influye en el proceso con ácidos no oxidantes. Uno de los factores que más influye para el acceso del oxígeno es la velocidad del fluido.

En el intervalo de pH de 4,3 a 10, para aguas aireadas el principal factor de la corrosión es la despolarización catódica del oxígeno. En tanto que en el intervalo de 10 a 12, la corrosión todavía disminuye hasta llegar a un mínimo. A partir de este valor comienza la reacción:



en la que pese al pH elevado se desprende hidrógeno, como en regiones ácidas de pH.

La importancia del pH en la corrosión del hierro se puede observar en la **Gráfica 10.2.**, que representa su efecto en un agua aireada. Obsérvese que a pH 12 la corrosión es prácticamente nula.



Gráfica 10.2.-Relación entre el pH y la velocidad de corrosión del hierro en agua aireada y a temperatura ambiente. Construida a partir de datos cedidos por Ashland Co., división de Ashland Inc.

La influencia del pH sobre la corrosión es importante sobre metales anfotéricos como el cinc y el aluminio. El cinc en un intervalo de pH de 8 a 12 no se corroe, tal y como se ve en la **Gráfica 10.3.** Para valores superiores a 12 e inferiores a 4 la corrosión es muy severa.

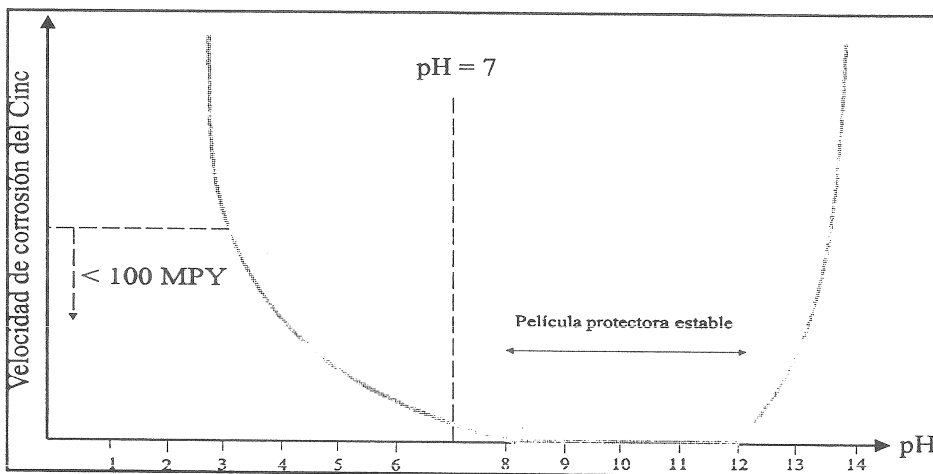
Otra forma bastante utilizada de estudiar la influencia del pH sobre la corrosión del hierro y otros metales es la utilización de los diagramas de Pourbaix, propuestos por el mismo en 1945. Estos diagramas representan el potencial en voltios respecto al electrodo de hidrógeno frente al pH y en ellos aparecen una serie de zonas relacionadas con las distintas especies bajo las que puede presentarse el metal atendiendo a los

diferentes valores del pH y del potencial. En estos diagramas aparecen tres tipos de líneas de separación entre las distintas zonas:

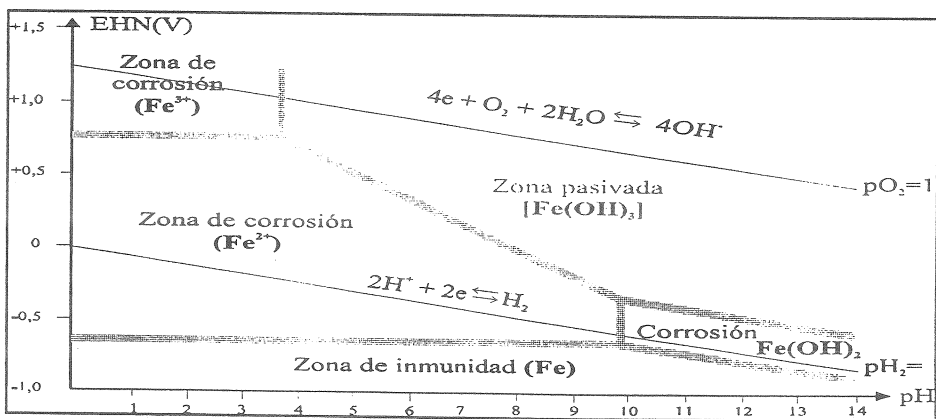
-Líneas horizontales de intercambio de electrones que no dependen del pH y que representan la disolución del metal.

-Líneas verticales debidas a procesos en los que no se producen reacciones redox y que corresponden a equilibrios de hidrólisis, que varían exclusivamente con el pH.

-Líneas inclinadas, que representan procesos que dependen a la vez del pH y del potencial y que resultan de aplicar la ecuación de Nerst a las ecuaciones implicadas.



Gráfica 10.3.-Efecto del pH sobre la velocidad de corrosión del cinc, en agua aireada y a temperatura ambiente. Construida a partir de datos cedidos por Ashland Co., división de Ashland Inc.



Gráfica 10.4.-Diagrama de Pourbaix en el que se muestran las distintas especies en las que se presenta el hierro y las zonas de inmunidad, pasivación y corrosión.

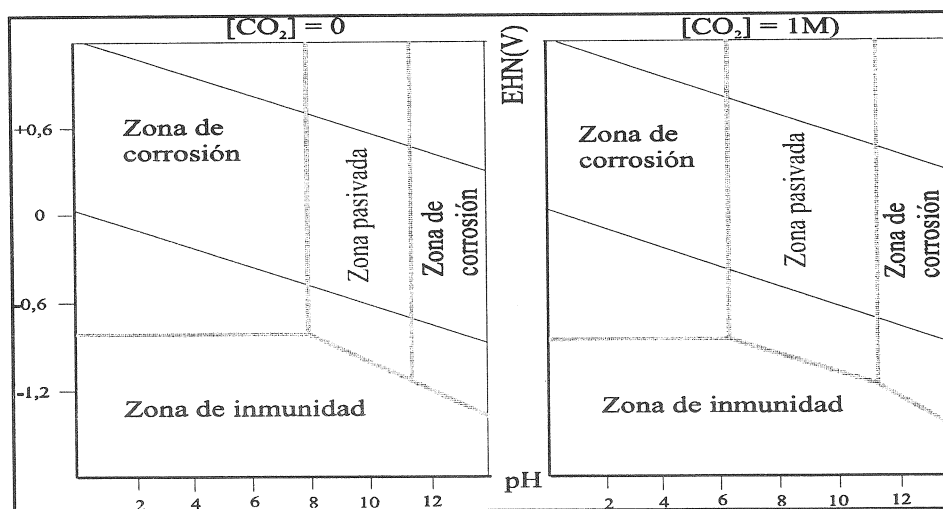
En la **Gráfica 10.4** se muestra un ejemplo de este tipo de diagramas. Las líneas que lo cruzan se refieren a los potenciales de equilibrio de los electrodos de hidrógeno y de oxígeno. Se obtienen a partir de la ecuación de Nerst aplicada al equilibrio de la **Reacción 1.3**, recogido en la **Reacción 10.2** y a la **Reacción 5.2** de desprendimiento de hidrógeno y vienen dadas por la **Ecuaciones 10.2 y 10.3**.



$$E_{\text{O}_2} = 1,23 - 0,059 \text{ pH} \quad (\text{Ec.10.2})$$

$$E_{\text{H}_2} = 0,00 - 0,059 \text{ pH} \quad (\text{Ec.10.3})$$

Existen numerosos diagramas de Pourbaix para distintos metales y aleaciones en los que se ponen de manifiesto las zonas de inmunidad, pasivación y corrosión, para diferentes situaciones. Un caso ilustrativo es el representado en las **Gráficas 10.5a y b**.



Gráficas 10.5a y b.-Diagramas de Pourbaix para el cinc a 25 °C en ausencia de CO₂ (a) y en presencia de [CO₂] = 1 M (b). Construido a partir de datos experimentales cedidos por Ashland Co., división de Ashland Inc.

Se comprueba la variación de las zonas tanto de pasivación como de corrosión a bajo pH, dependiendo de que haya o no CO₂ en la disolución.

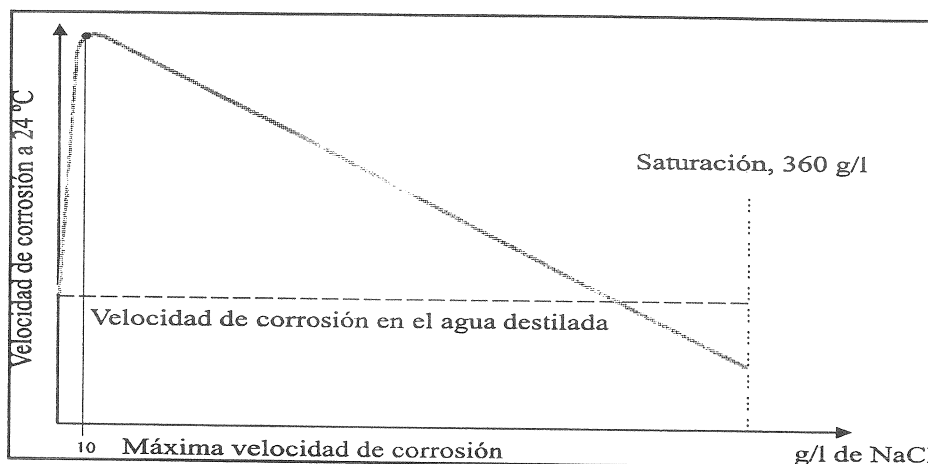
Solo ofrecen una descripción termodinámica sin predecir velocidades de corrosión pero permite conocer las reacciones que se van a producir, estima los estados de equilibrio posibles y a partir de ellas se pueden proponer cambios ambientales para evitar la corrosión.

10.2. Influencia de los sólidos disueltos.

Entendemos por aguas naturales aquellas aguas bajas en contenido de sólidos y cuyas temperaturas no son muy diferentes de las del ambiente. El grado de corrosión en los metales que están en contacto con aguas naturales, aumenta al aumentar los sólidos disueltos, pasa por un máximo y disminuye al alcanzar las sales su producto de solubilidad. En disoluciones de baja conductividad, cuando se produce corrosión, la conduc-

tividad final aumenta considerablemente como consecuencia de los nuevos productos que se forman.

La **Gráfica 10.6**, representa la variación de la velocidad de corrosión del acero con la concentración de NaCl en agua destilada a 24 °C.



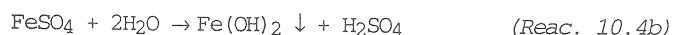
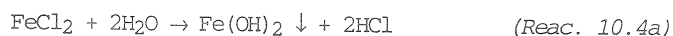
Gráfica 10.6.-Variación de la velocidad de corrosión del acero con la concentración de NaCl en agua. Construida según datos obtenidos en el libro "Teoría y práctica de la lucha contra la corrosión", capítulo IV.

La extensión de la corrosión depende de la capacidad de los iones y electrones para desplazarse a través de la fase acuosa y participar en las reacciones químicas. Por esto las aguas con mayor conductividad eléctrica favorecen más la corrosión.

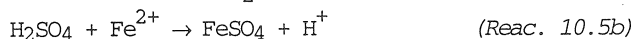
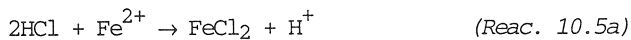
Independientemente de la influencia de los sólidos presentes en el agua, algunos constituyentes iónicos modifican en gran medida la velocidad de corrosión. Los aniones cloruro y sulfato son los que más afectan positivamente a la corrosión de los metales. En tanto que los iones que más impiden la corrosión son los que contribuyen a la dureza y a la alcalinidad, por la formación de capas protectoras bajo ciertas circunstancias.

10.2.1. Mecanismo de corrosión de cloruros y sulfatos.

Tanto en el caso de que haya depósitos sobre su superficie, como en las hendiduras que presente un metal, se producen reacciones de corrosión en la zona anódica, relacionadas con la presencia de cloruros y sulfatos en disolución. Así, para el hierro, se presentan las reacciones:



Y en la zona más profunda de la hendidura o en el piso debajo del depósito, esto es, en contacto con el metal:



Es difícil de cuantificar la concentración a partir de la cual estos aniones producen o aumentan la corrosión. En la gráfica anterior observamos que para aguas no marinas, en las que la concentración de cloruros está por debajo de 3000 ppm., la velocidad de disolución del hierro aumenta linealmente conforme la concentración de cloruros se hace mayor. La influencia de la presencia de sulfatos es muy similar.

10.3. Influencia de los gases disueltos en el agua.

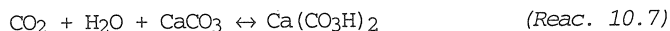
Hay gases que se encuentran disueltos en las aguas industriales, algunos naturalmente como el oxígeno y el dióxido de carbono. Otros gases aparecen como consecuencia de contaminaciones o por su adición al sistema, siendo frecuente encontrar amoníaco, sulfuro de hidrógeno y cloro gas.

10.3.1. Dióxido de carbono.

El dióxido de carbono disuelto en agua, puede llegar a incrementar su pH, por la formación del ácido carbónico según la **Reacción 10.6**



La cantidad de CO_2 disuelta en agua no exenta de dureza, es importante a la hora de predecir su comportamiento de cara a la formación de depósitos o a la aparición de corrosión. La tendencia del agua a la formación de depósitos o a la corrosión depende, en primera aproximación, del desplazamiento del equilibrio de la **Reacción 10.7**.



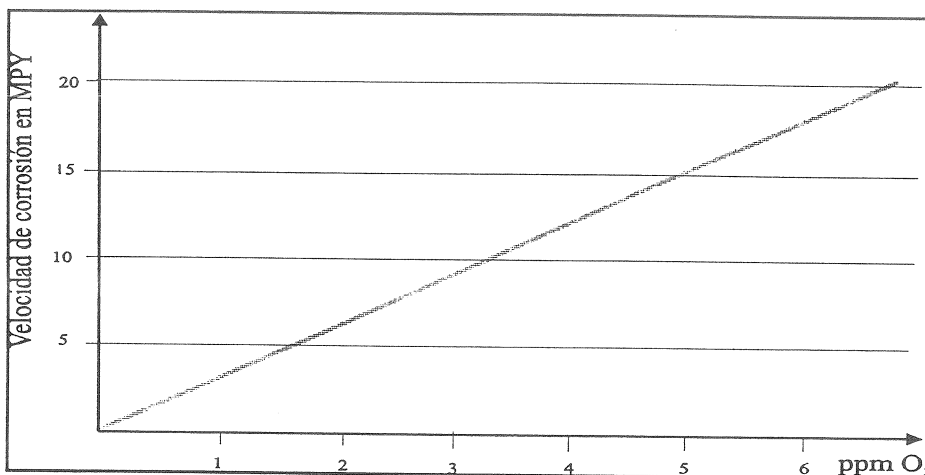
En este equilibrio se basa el cálculo de los índices de estabilidad que veremos más adelante. Estos índices permiten predecir la tendencia del agua a producir incrustaciones o a disolver el metal.

La influencia del CO_2 disuelto es importante en las conducciones de agua a través de tuberías de galvanizado. Como ilustración de esta influencia podemos volver nuevamente a la **Gráfica 10.5**, en la que se representa mediante diagramas de Pourbaix la variación de las zonas inmunes, corroidas y pasivadas según tengamos o no CO_2 disuelto.

10.3.2. Oxígeno.

La cantidad de oxígeno disuelto depende de la presión, de la temperatura y del área de la superficie aireada. El oxígeno disuelto en aguas neutras, actúa como un despolarizador catódico, promoviendo la corrosión. Hay una relación lineal entre el aumento de la concentración de oxígeno y el aumento de la corrosión, como aparece en la **Gráfica 10.7**.

Para el hierro, en un rango de pH de 4,3 a 10, es necesaria la presencia de oxígeno para que se produzca corrosión. En la mayor parte de los sistemas hierro-agua la concentración de O_2 permanece constante, por lo que la corrosión no sufre grandes variaciones.



Gráfica 10.7.-Velocidad de corrosión de una lámina de acero para diferentes concentraciones de O₂ en aguas neutras y a temperatura ambiente. Construida según datos obtenidos del libro "Teoría y práctica de la lucha contra la corrosión", capítulo IV.

Relacionado con la presencia de oxígeno en el agua está la llamada corrosión por aireación diferencial. Esta corrosión se debe a la creación de zonas diferentemente aireadas, de forma que la zona deficientemente aireada actúa como ánodo. Esta diferencia de aireación se produce debajo de depósitos de muy diversa índole.

Más adelante dedicaremos a este tipo de corrosión un apartado más extenso debido a su importancia y por presentarse asociada a casi todas las demás.

10.3.3. Amoníaco.

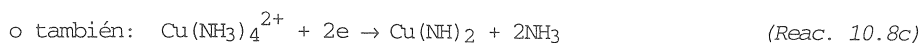
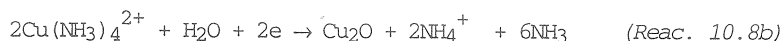
El amoníaco no se encuentra, por lo general, en las aguas naturales. Pero es frecuente su aparición en circuitos de refrigeración como resultado de contaminaciones externas o del propio proceso industrial.

La presencia de amoníaco afecta sobre todo al cobre y a sus aleaciones, disolviéndolo en presencia de agentes oxidantes, según el proceso descrito en la **Reacción 10.8**.

Ánodo:



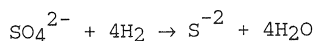
Cátodo:



No solamente afecta al cobre puro sino también a sus aleaciones, mediante un fenómeno que veremos más adelante y que se denomina lixiviación selectiva.

10.3.4. Sulfuro de hidrógeno.

El sulfuro de hidrógeno se encuentra frecuentemente como producto de la contaminación del agua de refrigeración con el proceso en refinerías y plantas petroquímicas. Otra forma de aparición es a causa de la presencia de bacterias sulfato reductoras, que reducen los iones sulfato según se veía en la **Reacción 1.8**



Es un gas muy perjudicial ya que por una parte al ser ácido produce la corrosión ácida por bajo pH y por otra con el acero forma sulfuro de hidrógeno que es catódico para el hierro, favoreciendo la corrosión galvánica.

10.3.5. Cloro

La presencia del gas cloro se debe, en la mayor parte de los casos, a la utilización de éste como biocida oxidante para el control de microorganismos en circuitos de refrigeración.

El gas cloro se hidroliza en el agua, para producir el agente biocida, que es en realidad el HOCl, según la **Reacción 10.8**



Por una parte reduce el pH, promoviendo la corrosión ácida y por otra parte al reaccionar con la mayor parte de los inhibidores de corrosión más frecuentes, retarda la formación de la capa pasivante que se pretende crear con su adicción.

10.4. Influencia de los sólidos en suspensión.

El origen de la materia en suspensión que se encuentra en los circuitos de refrigeración por agua se debe a diferentes causas. Unas por el diseño de los sistemas de enfriamiento, otras por el pretratamiento, en otras ocasiones por causas químicas, biológicas, etc.

En las torres de enfriamiento la causa más frecuente es por el lavado de aire que, en mayor o menor medida, se realiza al mezclarse el agua con el aire para su enfriamiento. Este fenómeno, que se produce en todas las torres, es más problemático cuando el aire transporta más cantidad de partículas de lo normal. Es frecuente que al realizarse obras cerca de la entrada de aire en las torres, aparezcan problemas relacionados con sólidos en suspensión, que nunca se habían producido.

El origen del agua de aporte puede influir en la aparición de sólidos en el circuito. En general, se precisa un agua con muy bajos niveles de partículas en suspensión. Los equipos para el pretratamiento del agua deben diseñarse de forma que mediante precipitación, filtración, etc. se consiga un agua de calidad adecuada al proceso de enfriamiento.

Finalmente la materia en suspensión puede aparecer debido a la precipitación de las sales disueltas en el agua del circuito como resultado de la degradación del material biológico o incluso a causa del propio programa de tratamiento empleado. En la mayor parte de los casos este tipo de materia en suspensión podría eliminarse ajustando el tratamiento químico y optimizando las purgas que se realicen en el agua del circuito de refrigeración.

10.5. Influencia de los microorganismos en la corrosión.

Asociado al proceso del crecimiento biológico está la metabolización del hidrógeno provocando la despolarización correspondiente, similar a la despolarización por oxígeno, que favorece la corrosión de los metales.

Si hay suficiente número de bacterias anaerobias, éstas forman células de aireación diferencial acelerando el ataque localizado y causando problemas graves en zonas del circuito de difícil acceso.

Es de destacar que existen bacterias que atacan directamente a los metales, como las sulfato- reductoras (*Desulfobibrio Desulfuricans*) y las oxidadoras de sulfatos (*Tiobacillus*).

Las primeras ya comentamos anteriormente que formaban sulfuro de hierro, material más noble que el hierro en la serie galvánica, según la **Reacción 1.8**, comentada cuando hablábamos de la influencia sobre la corrosión del sulfuro de hidrógeno disuelto.

El segundo tipo de bacterias al oxidar el ion sulfato a ácido sulfúrico, generan la correspondiente corrosión ácida.

Finalmente la degradación de material biológico genera materia en suspensión cuya influencia en la corrosión ya hemos tratado anteriormente. En el apartado correspondiente a los tipos de corrosión se discutirán con más detalle los fenómenos por el crecimiento de material biológico.

11. FACTORES FÍSICOS QUE INFLUYEN EN LA CORROSIÓN.

El diseño del circuito y las condiciones de operación son menudo determinantes a la hora de la aparición y posterior desarrollo de la corrosión. El conocimiento, por consiguiente de la influencia de estos factores posibilita la elección de un óptimo diseño y de un adecuado programa de control de la corrosión durante su operación.

11.1. Metalurgia del sistema.

Tratándose, en esencia la corrosión del ataque de las partes metálicas de un circuito, la metalurgia de éste es un factor de la mayor importancia. Muchas veces el diseño viene dado por un estudio de costes en la construcción, sin tener en cuenta los problemas futuros que la metalurgia del sistema pueda plantear.

El estudio pormenorizado de cada uno de estos materiales se sale de la competencia de este trabajo, por lo que solamente se realizará un comentario general sobre su comportamiento frente a la corrosión. Más adelante al analizar los tipos de corrosión se comentarán algunos casos

particulares en los que se hará referencia a la metalurgia del sistema, ya que su importancia en muchos casos es relevante.

11.1.1. Materiales ferrosos.

Los materiales más frecuentemente utilizados en la construcción de plantas contienen hierro como parte fundamental de su composición. El hierro y la mayor parte de los aceros comunes, tienen poca resistencia frente a la corrosión. Recordemos el hecho, comentado anteriormente, de que el hierro se despolariza catódicamente frente al oxígeno. Además también se comentó que tanto a pH ácido como básico se produce la corrosión del hierro y materiales ferrosos.

El hierro y sus aleaciones, cuando se corroen generan productos de corrosión de un volumen considerable, que además se suelen unir a sales y materia en suspensión presente, originando una capa que dificulta procesos de transferencia de calor o simplemente generan una pérdida de presión por fricción en las tuberías.

A consecuencia de la corrosión se deben de diseñar paredes lo suficientemente gruesas como para compensar la pérdida de espesor esperada. Con todo el balance resulta casi siempre favorable a la utilización de materiales ferrosos, a causa del mayor coste de los otros materiales. En general se utilizan materiales ferrosos si la tolerancia a la corrosión varía entre 5 y 20 MPY. A continuación vamos a describir brevemente los materiales férreos más frecuentemente utilizados:

11.1.1.1. Aceros de baja aleación

Con los aceros no aleados, o al carbono no se pueden cubrir, en general, las exigencias de la industria moderna que precisan muchas veces de aceros que cumplan simultáneamente características muy variadas y hasta contrapuestas. Esto solo se puede conseguir mediante la acción de uno o varios elementos de aleación en porcentajes adecuados. Los cambios de propiedades surgen como consecuencia de las modificaciones que se introducen en la composición química y estructural del acero.

La inclusión en la aleación del acero de cantidades entre un 2 y un 5% de cobre, cromo y otros materiales, proporcionan una resistencia adicional a la corrosión que prolonga la vida del material justificando su mayor coste frente a los aceros convencionales.

11.1.1.2. Aceros al Níquel

Tienen aplicación industrial los perlíticos y los austeníticos. En los primeros el porcentaje de níquel es inferior al 7% y en los segundos es superior al 20%. Son resistentes a la corrosión utilizándose especialmente en porcentajes del 26 al 36% cuando el acero debe estar en contacto con agua del mar o extremadamente salobre.

Aleaciones especiales son el invar y la platinita. El "invar", con un 35,5 % de níquel, tiene un coeficiente de dilatación lineal casi nulo entre -50 y 100°C y se utiliza para la construcción de calibres, biláminas, espirales de reloj, etc. La "platinita", con un 46% de níquel tiene el mismo coeficiente de dilatación lineal que el vidrio por lo que se emplea para fabricar los electrodos que lo atraviesan en las lámparas.

11.1.1.3. Aceros inoxidables

Llamamos acero inoxidable al aleado con níquel y que contiene al menos un 11,5% de cromo. Este material presenta una resistencia excelente frente a la corrosión en aguas aireadas, cuyo oxígeno se emplea para formar las capas de óxido que pasivan la superficie del metal.

Para aguas sin oxígeno a temperaturas inferiores a 300°C este material es igual de resistente a la corrosión que otros aceros menos caros, aunque a temperaturas superiores es más resistente a la corrosión. Así por ejemplo el acero al carbono sufre una corrosión generalizada a los 500°C, que lo hace inservible para procesos a esa temperatura, mientras que el acero inoxidable 304 se puede utilizar hasta los 900°C.

Los mayores problemas de corrosión del acero inoxidable son a causa de la aireación diferencial, por eso es importante mantener los circuitos limpios. En aguas con alto contenido en cloro o cloruros el acero inoxidable puede perder su capa pasivante apareciendo picaduras. Hay otros problemas como el agrietamiento por corrosión y esfuerzo del que hablaremos más adelante que puede producir corrosiones importantes en el acero inoxidable.

De cualquier forma, en general la vida media aumenta de una manera considerable en los sistemas en los que el material empleado es acero inoxidable, lo que puede compensar en algunos casos su empleo a pesar del mayor coste.

Existen más de 70 tipos de aceros inoxidables, además de otras aleaciones especiales. Los más resistentes a la corrosión son los aceros austeníticos. Estos aceros contienen de un 16 a 26% de cromo, de un 6 a un 22% de níquel y un contenido en carbono menor de un 0,08%. Al añadir molibdeno mejora su resistencia al pitting como se pone de manifiesto en los AISI 316 y AISI 316L.

11.1.1.4. Aleaciones medias.

Se llama aleaciones medias a un grupo de aleaciones patentadas en su mayor parte y que presentan una mejor resistencia frente a la corrosión que los aceros inoxidables normales. La aleación media más conocida es la aleación 20, desarrollada para mejorar la resistencia frente al ácido sulfúrico del acero inoxidable. La versión más conocida de la aleación 20 es el Durinet, que se compone de un 0,07% de C, 29% de Ni, 20% de Cr, 2% de Mo y 3% de Cu.

Otra aleación media es el Incoloy 825 (40% Ni, 21% Cr, 3% Mo y 2,25 % Cu) y el Hastelloy G-3 (44% Ni, 22% Cr, 6,5% Mo y < 0,05% C). Estas aleaciones por su contenido en níquel y molibdeno tienen una resistencia a las elevadas concentraciones de los iones cloruro, superior a la de los aceros inoxidables corrientes.

11.1.1.5. Aleaciones altas.

Denominadas así por su elevado contenido en níquel, superior al 50 %. Entre las aleaciones más empleadas están el Hastelloy B-2 (61% Ni y 28 % Mo), el Hastelloy C-276 (55% Ni, 16% Mo, 16% Cr y 3% de W) y el Inconel 600 (78% Ni y 15% Cr).

El Hastelloy B-2 es muy resistente a cualquier concentración de HCl en ausencia de agentes oxidantes. Es bastante resistente al H_2SO_4 a temperaturas inferiores a $65^\circ C$ y soporta bien a los álcalis y soluciones alcalinas. Las sales y los ácidos oxidantes lo atacan con rapidez.

El Hastelloy C-276 es muy resistente al cloro gas y al hipoclorito. Es una de las aleaciones prácticamente inalterable por el agua del mar.

El Inconel 600 soporta la corrosión por gases si no contienen azufre, siendo resistente a la corrosión incluso a temperaturas muy elevadas.

11.1.1.6. Hierro fundido

Se llama hierro colado o fundido al que tiene en su composición más del 1,75% de carbono. Un hierro colado típico tiene un 4% de carbono, de un 0,5 a un 2% de sílice, de un 0,4 a un 2% de manganeso y pequeñas cantidades de azufre y fósforo. Como resultado de su fabricación contiene además de Cementita (Fe_3C), escamas o vetas de grafito libre. En medio ácido o de alta conductividad está sujeto a una forma particular de corrosión, denominada corrosión gráfitica que ampliaremos más adelante. El hierro fundido sufre además, otra degradación no corrosiva, llamada grafitización, que consiste en la degradación de la cementita a hierro-a y grafito.

Para aumentar su resistencia al desgaste suelen incluir en su composición cromo, níquel, molibdeno, aluminio y cobre, llegando incluso a porcentajes mayores de un 5% con el fin de conferir a la fundición estabilidad frente a la temperatura y la corrosión.

11.1.1.7. Fundiciones resistentes a la corrosión

Cuando el acero ha de estar en contacto con un medio ácido, se le suele alea con níquel y pequeñas cantidades de molibdeno, cromo y cobre. Esta aleación aunque resiste bastante bien a los ácidos, no mejora las otras propiedades del hierro colado. Las aleaciones más utilizadas son:

-Austeníticas

Se trata de fundiciones de alta aleación con un porcentaje de níquel de un 12 a un 15%, alrededor de un 6% de cobre y de un 1 a un 4% de cromo. Resisten bien la acción del ácido sulfúrico diluido, y se emplean en la industria del refino del petróleo y en la fabricación de seda artificial.

-Ferríticas

Son fundiciones de alta aleación con un porcentaje de cromo de un 30 a un 35%. En general soportan la oxidación a temperaturas elevadas y resisten bien la acción del ácido nítrico diluido a temperatura ordinaria. El cromo protege de la corrosión al formar una capa de óxidos de cromo muy adherente sobre el metal.

-Fundición dúctil

Otra fundición resistente a la corrosión es la fundición dúctil o con grafito esferoidal. Esta fundición conseguida por primera vez por Morrogh y Willians en 1948, permite obtener propiedades mecánicas

similares a las de los aceros con la gran ventaja de su menor coste que puede suponer un ahorro de un 60%. Además de sus características mecánicas similares a las del acero, presenta una buena resistencia a la corrosión.

11.1.1.8. Fundición al Silicio

Tiene su aplicación industrial cuando se trata de fabricar fundiciones resistentes a elevadas temperaturas, y que presenten además protección frente a la corrosión. En el apartado de fundiciones resistentes a la corrosión ya se describió un método para aumentar la resistencia frente a la temperatura, basado en estabilizar la cementita, mediante su aleación con cromo.

Otro método consiste en provocar la completa grafitización en el momento de la solidificación del metal. Esto se consigue mediante la adición de silicio. Se trata de aceros duros y brillantes, que presentan una resistencia máxima a la corrosión cuando el silicio alcanza un 15% en la composición (Durión). Si además de un 15% de silicio se le añade un 4% de cromo el producto resultante (Durichlor) todavía es más resistente frente a los agentes oxidantes.

El mecanismo de pasivación de este acero se debe a la formación de gruesas películas de óxido de Silicio en la superficie del metal.

11.1.1.9. Acero Recubierto.

Además de los recubrimientos protectores, que actúan como barreras que obstaculizan el acceso del agente corrosivo, existen materiales que también, como veremos más adelante protegen el metal pese a ser porosos o discontinuos. Los recubrimientos más usuales son los metálicos y los formados por compuestos orgánicos, inorgánicos o grupos de compuestos.

-Recubrimientos metálicos

Utilizan la propiedad de que al poner en contacto dos metales en presencia de agua, se acelera la corrosión de uno de ellos respecto del otro por acción electroquímica. De este modo si se recubre el acero con un metal situado por debajo de él en la serie electroquímica, como Mg, Al, Zn, Cd, etc. serán estos los que sufran preferentemente la corrosión. Si por el contrario se recubre el acero con metales como el Sn, Cu, Ni, Au, etc. será entonces éste el que sufra la corrosión. De ahí la importancia de que en la formación de las capas se evite cualquier discontinuidad.

Así por ejemplo el estaño al no corroerse por los zumos de las frutas, se utilizó como recubrimiento en las latas de conservas. La formación de la capa es compleja ya que ésta se apoya sobre una capa previa de cinc. Las láminas de acero conteniendo menos de un 0,1% de carbono se desescaman mediante el empleo de ácido sulfúrico diluido, posteriormente se pasan por un baño de cloruro de cinc fundido, después por uno de estaño fundido y finalmente por un baño de aceite de palma.

El recubrimiento metálico más usado es el basado en cinc. Cuando éste se aplica sumergiendo el metal en cinc fundido, se le denomina acero galvanizado. Esta capa de cinc proporciona una resistencia a la corrosión muy efectiva y al tratarse de un recubrimiento catódico es mucho más efectivo que los anódicos.

El mayor problema que presentan los aceros galvanizados es su uso indiscriminado, ya que hay muchas situaciones en que su utilización está contraindicada. Así a temperaturas por encima de 70°C y en presencia de una alcalinidad superior a las 200 ppm. como carbonato cálcico, el cinc sufre un cambio de potencial que lo hace catódico para el hierro.

Si hay cobre en el agua o posibilidad de su disolución, por ejemplo por bicarbonatos en elevada concentración, tampoco debería de utilizarse acero galvanizado. Los iones cobre disuelven la capa de cinc, formando pequeñas áreas catódicas. Estas áreas rodeadas de cinc que actúa como un ánodo muy activo se corroen muy rápido dando picaduras en el área expuesta del acero que muchas veces obligan a realizar paradas no programadas para su reparación.

Otra forma de mejorar la capa de cinc consiste en la "sherardización", que consiste en colocar juntas en un tambor que gira lentamente piezas de acero y polvo de cinc. Este proceso se realiza a una temperatura próxima a la de fusión del cinc, y se forma una capa muy resistente tanto por el íntimo contacto entre los metales como por la acción sobre la pieza de los vapores de cinc.

Los recubrimientos con otros metales son menos frecuentes, siendo destacado el empleo del aluminio aplicado de una forma similar al galvanizado, que protege el acero eficazmente en atmósferas marinas y en ciertos ambientes industriales.

-Recubrimientos con reacción superficial

En ellos la superficie que se protege no queda nuevamente recubierta por una capa, sino que sufre una transformación química, reaccionando con un agente externo, los más conocidos son el pavonado y el fosfatado.

El pavonado consiste en recubrir el acero con una capa de óxido azul o negra, calentándolo a una temperatura de 143°C con sosa cáustica concentrada y que contiene además clorato sódico. La capa protectora formada es lo suficientemente porosa como para admitir el aceite mineral que se suele utilizar en la mayor parte de las piezas de acero.

El fosfatado consiste en sumergir el acero en una solución de ácido fosfórico, nitrato de cinc, fosfato ferroso y a veces otras sales. La capa formada es un fosfato complejo de hierro y cinc, que es una de las bases sobre las que se aplica la pintura en las carrocerías de los automóviles.

-Recubrimientos orgánicos

Se realizan a partir de pinturas, barnices, lacas, asfaltos y resinas sintéticas. Su acción principal va dirigida contra el agua. Aunque muy pocos de ellos consiguen una impermeabilidad absoluta limitan la penetración del agua al metal y evitan la formación de pilas de concentración o de corrosión galvánica.

-Recubrimientos inorgánicos no metálicos

Mediante la aplicación de métodos adecuados algunos tipos de vidrio o material cerámico se pueden unir a la superficie del acero formando una barrera impermeable de 1,5 a 2,5 mm.

Este tipo de recubrimientos se usa en equipos y tuberías en contacto con ácidos muy corrosivos. Su mayor inconveniente es que se rompen fácilmente por medios mecánicos.

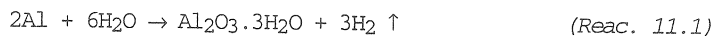
11.1.2. Materiales no ferrosos

Atendiendo únicamente a las propiedades de los materiales, los metales que ofrecen la mayor resistencia a la corrosión son el oro y el platino consiguiéndose, además esta resistencia sin la formación de película de óxido. Su elevado coste unido a su falta de resistencia excluye a estos materiales a la hora de diseñar la práctica totalidad de las instalaciones.

11.1.2.1. Aluminio

Es un metal de color blanco, débilmente azulado. Entre sus propiedades físicas destaca su baja densidad, su conductividad y su gran actividad química. Su densidad $2,7 \text{ gr/cm}^3$ es tres veces menor que la del hierro y solamente de los metales comunes el magnesio es más ligero que él. Su conductividad tanto eléctrica como térmica lo hace idóneo para líneas de conducción eléctrica e intercambio de calor. Así mismo su factor de emisión ($0,05 \text{ Kcal.m}^{-1}.\text{°C}^{-1}.\text{s}^{-1}$) permite utilizarlo como aislante.

El aluminio es más resistente a la corrosión que otros metales más nobles que él. Su resistencia se debe a la capa de óxido de aluminio trihidratado (*bayerita*) adsorbido químicamente a lo largo de la superficie. La oxidación del aluminio sigue la **Reacción 11.1**.



Su resistencia frente a la corrosión por los iones cloruro y algunos contaminantes del proceso del refino, permite emplearlo en aplicaciones marinas y en complejos petroquímicos. Es de destacar un recubrimiento muy usado en el caso del aluminio, denominado "anodizado". Consiste en producir una capa de óxido mediante un tratamiento electrolítico en el que el aluminio actúa como ánodo en una disolución ácida. La capa que se produce es espesa, adherente, elástica y muy dura. Sobre esta capa se pueden fijar colorantes que le dan un aspecto decorativo.

Pese a que en medio neutro da muy buen resultado, se debería de evitar su empleo en medios muy ácidos o alcalinos,. A valores de pH superiores a 9 se disuelve la capa protectora y reacciona con el hidróxido sódico según la **Reacción 11.2**.



Su empleo en sistemas multimetálicos se debe de estudiar con detenimiento, pues por ejemplo, el cobre en concentraciones de 0,05 ppm causa graves problemas por corrosión galvánica. Las aleaciones de aluminio presentan generalmente menor resistencia a la corrosión que el metal puro por lo que para superar esta dificultad se desarrollaron aleaciones revestidas (*Alclad*) que consisten en una capa de aluminio ligada metalúrgicamente a la aleación central. Como veremos más adelante el empleo de inhibidores químicos de corrosión para la protección del aluminio y sus aleaciones es muy eficaz. Los más utilizados frecuentemente son a base de cromatos y polifosfatos.

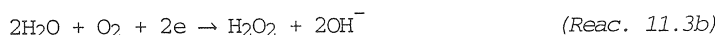
11.1.2.2.Cinc

Es un metal de color blanco azulado, quebradizo a la temperatura ambiente. En presencia de humedad forma una capa de óxidos o carbonatos básicos que lo protegen de ulteriores oxidaciones. Se emplea en chapas para tejados, canalones, cornisas, depósitos de agua, etc.

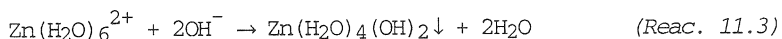
El uso más importante del cinc es, como vimos anteriormente, para recubrimiento de superficies metálicas (galvanizado), como parte de múltiples aleaciones como en latones (Cu-Zn), en la plata alemana (Cu-Zn-Ni) y en las aleaciones zamak (Al-Cu-Zn) para moldeo por inyección.

Pese a que forma capas impermeables de óxido, puede ser atacado en medios fuertemente ácidos o alcalinos y en situaciones de altas temperaturas. La variación de la velocidad de la corrosión del cinc con el pH ya fue comentada cuando se habló de la influencia del pH sobre la corrosión y quedó representada en la **Gráfica 10.3**

El mecanismo más probable del ataque del cinc se desarrolla según las **Reacciones 11.3a, b y c**, la **Reacción 11.3b**, es una variación de la **Reacción 1.6** que representa la reducción catódica del oxígeno en aguas naturales.

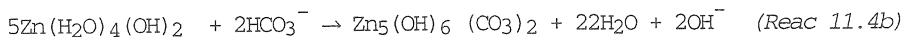
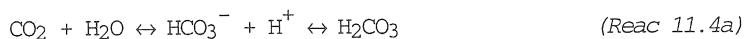


Formándose en presencia de agua el $\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$, y en presencia de OH^-

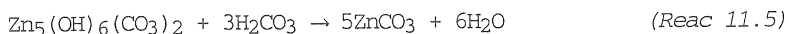


Si el agua no está en circulación este precipitado se produce de forma localizada solo en el lugar donde se produce la reducción catódica del oxígeno.

La exposición al aire o el burbujeo de éste incorpora además de oxígeno anhídrido carbónico, cuya intervención en la formación de productos de corrosión es importante, siendo su mecanismo el representado por las **Reacciones 11.4a y b**:



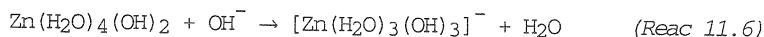
Incluso si el pH se hiciera más bajo, una vez formada la capa anterior, en presencia de carbónico libre se produciría la **Reacción 11.5**:



El carbonato de cinc neutro es pulverulento y poco adherente, por lo que si se forma directamente el cinc no se protege adecuadamente. Sin embargo si la formación es a través de la **Reacción 11.5**, la cinética de conversión es lo suficientemente lenta como para que se produzca sobre el cinc un producto de corrosión de composición aproximada $\text{Zn}_5(\text{OH})_{7,8}(\text{CO}_3)_{1,1}$. Recuérdese como en la **Gráfica 10.5** se representaba mediante

diagramas de Pourbaix, la influencia de la presencia de CO₂ sobre la zona de pasivación del cinc, que es también aplicable al acero galvanizado.

En medios ácidos la **Reacción 11.3a** se acompaña en lugar de por la **Reacción 11.3b** de la **Reacción 1.3** del desprendimiento de H₂, produciendo sales solubles de cinc. En medio alcalino se produce la redisolución del hidroxycincato, según la **Reacción 11.6** que produce cincatos solubles:



Como las aguas potables presentan un valor de pH entre 5 y 8,5, pueden llegar a corroer al cinc o al galvanizado, para un pH entre 5 y 7.

11.1.2.3. Níquel

Es un metal de color blanco plateado, que adquiere brillo al pulirlo y que no se oxida en el medio ambiente. Se utiliza puro para fabricar utensilios quirúrgicos, de laboratorio y de cocina. Otra aplicación de importancia es en la fabricación de baterías de Fe-Ni o de Ni-Cd.

Como recubrimiento electrolítico (niquelado) se utiliza para la protección de otros metales como el hierro e incluso el cobre, ya que es más resistente a la corrosión que ambos. Como componente en aleaciones se utiliza muy frecuentemente en la composición de los aceros al níquel, cuproníquel, plata alemana, metal invar, nicrome (Ni-Cr-Fe), constantan (Cu-Ni), manganina (Cu-Ni-Mn), maillechorts (Cu-Ni-Zn) y en las aleaciones refractarias (Nimonic, Hastelloys, etc). Aunque es un material de construcción excelente, su carestía limita su uso en situaciones altamente corrosivas.

11.1.2.4. Titanio

Es un metal de color gris plata, muy resistente a la corrosión causada en otros metales por diferentes agentes. Aunque su densidad (4,5 gr/cm³) es la mitad de la del acero, su resistencia relativa es del mismo orden y se emplea, cada día con más frecuencia, en la construcción de equipos marinos por formar películas de óxido muy estables frente a la corrosión salina. Aunque es caro en relación con otros materiales, su empleo está muchas veces justificado por su más larga vida de servicio, su mayor fiabilidad y su mejor resistencia al "pitting".

Se emplea en múltiples aleaciones cuyo objetivo es obtener la misma resistencia que el acero, pero con la ventaja de una menor densidad y una mayor resistencia a la corrosión inducida por la presencia de cloruros y sulfatos.

11.1.2.5. Molibdeno

Es un metal blanco brillante, dúctil y maleable que se vuelve frágil con las impurezas, permaneciendo inalterable en el aire a temperatura ambiente. Sustituye al platino en joyería y como elemento de aleación se utiliza en aleaciones para corte rápido y para mejorar la resistencia frente a la corrosión en los aceros. La presencia de molibdeno en capas pasivantes sobre el acero le confiere una resistencia frente a la corrosión similar a la que le proporciona el cromo.

11.1.2.6.Plomo

El plomo es un metal denso de color gris azulado. En aire húmedo o en presencia de aguas naturales que lleven sales disueltas se recubre de una delgada capa protectora formada por sales como sulfatos, carbonatos, fosfatos, etc que se autoregenera. El agua destilada o de lluvia lo ataca formando sales venenosas. El ácido sulfúrico no le ataca en frío por lo que se utiliza para la fabricación de acumuladores eléctricos.

Se utiliza en forma de tubos para la conducción de aguas domésticas y como parte de aleaciones como la de soldadura (Pb-Sn), la de imprenta (Pb-Sb-Sn), la de los perdigones (Pb-As) y la de las aleaciones antifricción basadas en plomo.

11.1.2.7.Circonio

El circonio se desarrollo originariamente para material de construcción de los reactores atómicos, lo que requería que su de Hf fuera lo menor posible. Actualmente se comercializa con un 2,5 % de Hf. Tiene un excelente resistencia ante los ambientes reductores y resiste bastante bien los cloruros. Sus aleaciones con el titanio denominadas Zircalloys consiguen superar las propiedades de ambos metales por separado.

11.1.2.8.Cobre y sus aleaciones

Se trata de un metal de color rojizo, dúctil y maleable en su estado puro, un excelente conductor del calor y de la electricidad y muy resistente a la corrosión debido a la formación de una capa verdosa de carbonato básico de cobre (cardenillo).

Su principal problema consiste en su poca resistencia frente a la corrosión por erosión. Dado que se forma una capa protectora relativamente gruesa y de pobre adherencia respecto a la originada sobre los aceros inoxidables, ésta es arrastrada por la propia velocidad de paso del agua. Aunque este hecho debería de producir una corrosión generalizada experimentalmente se comprueba que no es así y lo que se produce es una pérdida de metal localizada en la proximidades de las variaciones de flujo. En aguas marinas la capa se arrastra cuando la velocidad supera la velocidad de 1 m/s y en sistemas de enfriamiento con aguas superficiales la velocidad de flujo no debería de sobrepasar los 1,5 m/s.

En agua blandas naturales el cobre puede presentar problemas de ataque localizado si hay oxígeno disuelto en las mismas. Asimismo si existen depósitos de óxido de manganeso, se producirán ataques localizados debajo de ellos. Sin embargo presenta una gran resistencia a la acción de soluciones alcalinas siempre que estas no contengan amoníaco.

Tal y como se ha visto en los apartados anteriores la mayor parte de los materiales, tanto ferrosos como no ferrosos, no se emplean puros sino como parte de aleaciones. Entre las aleaciones en las que el cobre es el metal principal son de destacar por sus aplicaciones, los bronce, los latones y el cuproníquel.

-Bronces o custan

En general, desde la más remota antigüedad, se denominan bronce a las aleaciones de cobre con estaño. Actualmente se agrupan también bajo

esta denominación las aleaciones del cobre con aluminio, berilio, silicio, cromo, etc. Los broncees formados solamente por cobre y estaño se utilizan para múltiples aplicaciones, generalmente determinadas por el porcentaje de estaño en la aleación. Sus usos varían desde la acuñación de monedas, hasta la fabricación de campanas pasando por la construcción de engranajes, cojinetes, válvulas, etc. Se mezclan con níquel, plomo y fósforo para mejorar sus características. Los broncees con un porcentaje del 1 al 5% de níquel son resistentes a la corrosión del vapor de agua sobrecalentado. Al añadir de un 2 a un 30% de plomo se consiguen aleaciones antifricción.

Los broncees de aluminio (Cual), sustituyen a los aceros para la construcción de ejes, tornillos, ruedas dentadas, válvulas de los motores de combustión, piezas sometidas a la acción de materiales corrosivos, recipientes para frutas en conserva, etc.

Los broncees al berilio (Cube), son las aleaciones de cobre con mejores propiedades mecánicas y una buena conductividad eléctrica. Esto se debe a su proceso metalúrgico, descubierto por Masing en 1926, que permite incrementar el porcentaje de berilio hasta más de un 2%, lo que le confiere propiedades mecánicas sobretodo en el caso de la dureza de estas aleaciones (HB = 450).

-Latones

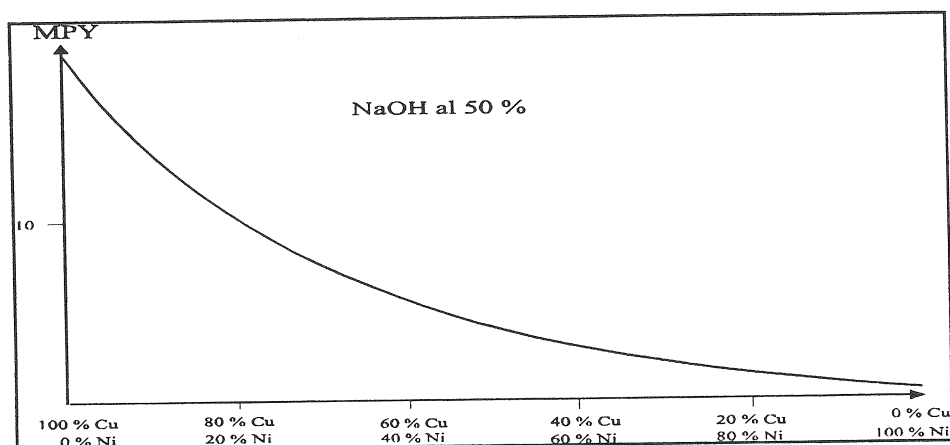
La aleación del cobre con el cinc se conoce como cuzin o latón, que es resistente a las agua naturales. Su uso es bueno en el agua del mar, en proporciones como las del latón amarillo (70% Cu y 30% Zn). El mayor problema que presenta el cinc es el fenómeno denominado descincificación, que consiste en la pérdida selectiva de cinc de la aleación. Así por ejemplo la aleación conocida como metal Muntz (60% Cu y 40% Zn), es poco resistente frente a la pérdida de cinc. Para evitar este problema se han desarrollado diferentes soluciones que especificamos a continuación:

-La primera consiste en reducir la cantidad de cinc hasta un 15%, pues en esta proporción la descincificación apenas se produce. Esta aleación, que contiene un 85% Cu y un 15% Zn, se denomina latón rojo.

-La segunda consiste en añadir pequeñas cantidades de estaño, antimonio o fósforo, que estabilizan el cinc en la aleación, como ocurre con el latón admiralty (70% Cu, 29% Zn y 1% Sn) y el latón naval (63% Cu, 36% Zn y 1% Sn).

-Cuproníquel

Las aleaciones de níquel con un 40% de cobre, proporcionan una excelente resistencia a la corrosión. Su empleo con agua de mar suele dar mucho mejor resultado que los broncees antes mencionados. La inclusión de un pequeño porcentaje de hierro mejora sus propiedades, en particular la resistencia frente a la erosión provocada por la velocidad de paso del agua. Por esta razón la aleación conocida como monel (28-30% Cu, 66-67% Ni y 3-3,5% Fe) se utiliza en construcciones marinas que trabajan a temperaturas elevadas y velocidades de paso altas. El monel es más resistente a la corrosión que el níquel en ambientes reductores y que el cobre en ambientes oxidantes. En la **Gráfica 11.1** se ve como al aumentar la proporción de níquel mejora la resistencia frente a la corrosión, sobre todo en medio alcalino.



Gráfica 11.1.-Velocidad de corrosión del cuproníquel en contacto con NaOH, según la proporción de níquel en la aleación. Construida según datos sacados de "PERRY MANUAL DEL INGENIERO QUÍMICO".

11.1.3. Resumen del comportamiento de metales y aleaciones.

Como resumen de lo anterior, representamos en la **Tabla 11.1**, el comportamiento frente a la corrosión de los metales y aleaciones más frecuentes. Nos referiremos a las situaciones más usuales en circuitos de refrigeración. Teniendo en cuenta que hay estudios muy detallados sobre el tema, en los que se pone de manifiesto la influencia de la temperatura y la concentración a la que se encuentran los diversos productos, se trata de un pequeño resumen en el que se tratan los medios y situaciones más frecuentes. Podemos dividir a los medios en contacto con los materiales según su influencia sobre los mismos en:

1. Medios no oxidantes o reductores. En este apartado resumimos la influencia sobre los materiales de soluciones neutras de sales no oxidantes, cloruros y sulfatos. Se han omitido los medios ácidos y alcalinos, que aunque importantes en sistemas industriales, no son los más frecuentes en los sistemas de enfriamiento.

2. Medios líquidos. En estos medios solo tendremos en cuenta la influencia sobre los metales de las aguas dulces naturales, no entraremos en la influencia de las aguas marinas sobre los metales y aunque si bien en los apartados anteriores nos hemos referido a la interacción de los metales con el agua de mar, esta interacción no se considerará en la **Tabla 11.1**. Se hace referencia expresa a que se trata de agua bajo un régimen laminar o turbulento, ya que esto influye en la corrosión-erosión sobre los materiales.

3. Medios en fase gas. Entre estos medios, muy comunes en la industria por otra parte, puede destacarse el vapor de agua, con una actuación diferente según se trate de vapor seco o húmedo.

Tabla 11.1.-Comportamiento frente a la corrosión de algunos metales y aleaciones

M = malo / R = regular / B = bueno / MB = muy bueno

Metales y aleaciones más comunes	Solución	Agua dulce natural		Vapor de agua	
	Neutra (*)	Laminar	Turbulento	Húmedo	Seco
Hierro Fundido	R/B	B	R/B	B	B
Hierro Fundido Dúctil	R/B	B	B	B	B
Hierro Fundido Ni-Resist.	B/MB	B/MB	B/MB	B/MB	B/MB
Hierro Fundido 14% de Si (Durión)	MB	B/MB	B/MB	MB	B
Aceros de Baja Aleación	R/B	B	R/B	B	B
Inoxidable 17Cr (Ferrítico)	B	B	MB	B/MB	MB
Inox. 18Cr/8Ni < 0,08C	B	MB	MB	MB	MB
Inox. 18Cr/12Ni/2Mo < 0,08C	B/MB	MB	MB	MB	MB
Inox. 20Cr/29Ni/2,5Mo/3,5Cu < 0,08C	MB	MB	MB	MB	MB
Incoloy 825 40 Ni/21Cr/3Mo/2Cu	MB	MB	MB	MB	MB
Hastelloy C-276 55Ni/16Mo/16Cr/3W	MB	MB	MB	MB	MB
Hastelloy B-2/ 61Ni/28Mo/6Fe	B/MB	MB	MB	MB	B/MB
Inconel 600/ 78Ni/15Cr/7Fe	MB	MB	MB	MB	MB
Cuproniquel (< 30Ni)	B/MB	MB	MB	MB	B/MB
Monel 400/ 66 Ni/30Cr/2Fe	MB	MB	MB	MB	MB
Níquel 200 (99,4Ni)	B/MB	MB	MB	MB	MB
Bronce al silicio	B	MB	B/MB	MB	B/MB
Latón de aluminio/ 76Cu/22Zn/2Al	B	MB	MB	MB	B/MB
Bronce de Ni-Al 80Cu/10Al/5Ni/5Fe	B	MB	MB	MB	B/MB
Bronce tipo A/ 88Cu/5Sn/5Ni/2Zn	B/MB	MB	MB	MB	B/MB
Aluminio y aleaciones	R/B	B	B/MB	B/MB	R
Plomo químico o antimonial	B/MB	MB	B/MB	R	M
Plata	MB	MB	MB	MB	B/MB
Titanio	MB	MB	MB	MB	B/MB
Circonio	MB	MB	MB	MB	MB

(*) Se refiere a soluciones de sales no oxidantes, cloruros y sulfatos

Aunque existen muchos metales y aleaciones disponibles para diferentes aplicaciones y equipos, los usos más comunes de las aleaciones más frecuentes se resumen en la **Tabla 11.2**.

Tabla 11.2.-Aplicación de las aleaciones más usadas en sistemas de refrigeración.

<i>METAL O ALEACIÓN</i>	<i>APLICACIONES MÁS FRECUENTES</i>
Aceros al carbono y de baja aleación	Tuberías. Carcasas, placas deflectoras y tubos de intercambiadores de calor. Componentes de bombas y válvulas. Aspas y cubiertas de ventiladores. Rejillas, sujeciones, etc.
Hierro Colado	Cajas y émbolos de bombas. Válvulas y material de fontanería. Tubos de gran diámetro, radiadores de calefacción, etc.
Acero galvanizado	Componentes en torres de enfriamiento y condensadores evaporativos. Aspas y cubiertas en ventiladores. Tuberías de gran transferencia de calor. Material de fontanería, etc.
Bronces	Cojinetes y rodamientos. Émbolos de bombas. Rejillas. Tubos para intercambiadores de calor. Tuberías para usos especiales, etc.
Cobre y Latones	Tubos de intercambiadores de calor. Rodamientos y cojinetes. Componentes para válvulas y juntas. Equipos empleados en la fabricación de cerveza, etc.
Cuproníquel	Tubos para intercambiadores de calor, etc.
Aceros Inoxidables	Carcasas, placas deflectoras y tubos de intercambiadores de calor. Intercambiadores de placas, en la mayor parte de sus componentes. Cajas y émbolos de bombas. Equipos para la industria alimentaria. Equipos utilizados en refinerías. Material de secadores. Equipos empleados en fábricas de pulpa y papel, etc.
Aluminio	Tubos de intercambiadores de calor. Tuberías de gran transferencia de calor, radiadores de calefacción, etc.
Molibdeno	Electrodos en hornos eléctricos para fundir sílice, etc.
Níquel	Intercambiadores de calor por los que circulan líquidos cáusticos u otros usos fuera de lo corriente, especiales, etc.
Circonio	Construcción de circuitos en reactores atómicos.
Titanio	Tubos para intercambiadores con condiciones muy corrosivas, como agua de mar, etc.

11.2.Existencia de diferentes metales acoplados.

Teniendo en cuenta que metal es un conjunto de átomos individuales unidos por fuerzas de atracción mutuas, cuando se sumerge en una solución acuosa, algunos de los átomos capaces de ionizarse pasarán a la disolución, permaneciendo en el metal los electrones cedidos. Al tratarse de partículas cargadas se crea una diferencia de potencial entre la interfase y la disolución que se opone al paso de nuevos iones, hasta llegar a un potencial de equilibrio entre el metal y su correspondiente ion metálico. Aplicando la ecuación de Nerst simplificada al equilibrio de disolución del metal, obtenemos la **Ecuación 11.1**.

$$E = E^0 + \frac{RT}{zF} \ln [M^{z+}] \quad (Ec. 11.1)$$

donde: E es el potencial de la célula electroquímica en función de la concentración, E^0 el potencial estandard de la célula electroquímica y $[M^{z+}]$ la concentración molar del metal en disolución.

Como en el equilibrio $DG = 0$ lo que implica que $E = 0$, la ecuación anterior se transforma en la **Ecuación 11.2**, base teórica para el cálculo del potencial de reducción.

$$E^0 = -\frac{RT}{zF} \ln [M^{z+}] \quad (Ec. 11.2)$$

La medida directa de E^0 es impracticable por lo que se utiliza un electrodo de referencia al que le damos un valor arbitrario respecto del cual se crean las medidas de potencial correspondientes. El potencial que aparece en la siguiente tabla se refiere al potencial normal de hidrógeno al que se le asigna el valor 0,00000 voltios. El electrodo normal de hidrógeno (ENH) es el que resulta de burbujear gas hidrógeno, a la presión de 1 atmósfera, por una solución ácida de actividad 1N en la que se encuentra sumergido platino platinado. Como se suelen utilizar para medidas a pie de planta otros electrodos distintos del ENH por su mayor robustez como el de calomelanos saturado (ECS) esto genera potenciales distintos a los obtenidos respecto al ENH si bien su conversión resulta muy sencilla. Así, para el ECS, se cumple la relación dada por la **Ecuación 11.3**.

$$V_{ENH} = V_{ECS} - 0.24 \text{ Voltios} \quad (Ec. 11.3)$$

El contacto de dos metales distintos en una solución conductora puede producir una diferencia de potencial entre ambos.. El metal o compuesto metálico de mayor potencial actúa como cátodo y el de menor potencial como ánodo, dando lugar a una célula galvánica activa en la que el metal del ánodo se corroe. Se utilizan listas de potenciales anódicos, llamadas Series Galvánicas, como la que aparece en la **Tabla 11.3** para la que se han elegido los metales más usados que presentan mayor interés.

El empleo de estas tablas nos permite predecir la evolución de un sistema de dos metales. Así, por ejemplo, si juntamos hierro con cobre metálico o se encuentran comunicados mediante un electrolito, el hierro será anódico respecto al cobre por lo que se corroerá en presencia de éste.

Tabla 11.3.-Potenciales de reducción referidos al electrodo normal de hidrógeno, seleccionados del *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 75 edición.

Reacción	E° (V)	Metal	Comentarios
$\text{HFeO}_4^- + 4\text{H}^+ + 3\text{e} \rightleftharpoons \text{FeOOH} + 2\text{H}_2\text{O}$	2,08	Hierro	Medio ácido
$\text{Cu}_2\text{O}_3 + 6\text{H}^+ + 2\text{e} \rightleftharpoons 2\text{Cu}^{2+} + 3\text{H}_2\text{O}$	2,0	Cobre	Medio ácido
$\text{NiO}_2 + 4\text{H}^+ + 2\text{e} \rightleftharpoons \text{Ni}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$	1,678	Níquel	Medio ácido
$\text{CrO}_2 + 4\text{H}^+ + \text{e} \rightleftharpoons \text{Cr}^{3+} + 2\text{H}_2\text{O}$	1,48	Cromo	Medio ácido
$\text{PbO}_2 + 4\text{H}^+ + 2\text{e} \rightleftharpoons \text{Pb}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$	1,455	Plomo	Medio ácido
$\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e} \rightleftharpoons 2\text{H}_2\text{O}$	1,229		Reducción del Oxígeno
$\text{Fe}^{3+} + \text{e} \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+}$	0,771	Hierro	Reducción parcial
$\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}_2$	0,695		Reducción del Oxígeno
$\text{Cu}^+ + \text{e} \rightleftharpoons \text{Cu}$	0,521	Cobre	Deposición del metal
$\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e} \rightleftharpoons 4\text{OH}^-$	0,401		Reducción del Oxígeno
$\text{Cu}^{2+} + 2\text{e} \rightleftharpoons \text{Cu}$	0,3419	Cobre	Deposición del metal
$\text{Fe}_2\text{O}_3 + 4\text{H}^+ + 2\text{e} \rightleftharpoons 2\text{FeOH}^+ + \text{H}_2\text{O}$	0,16	Hierro	Medio ácido
$\text{Cu}^{2+} + \text{e} \rightleftharpoons \text{Cu}^+$	0,153	Cobre	Reducción parcial
$\text{Sn}^{4+} + 2\text{e} \rightleftharpoons \text{Sn}^{2+}$	0,151	Estaño	Reducción parcial
$\text{MoO}_3 + 6\text{H}^+ + 6\text{e} \rightleftharpoons \text{Mo} + 3\text{H}_2\text{O}$	0,075	Molibdeno	Medio ácido
$2\text{H}^+ + 2\text{e} \rightleftharpoons \text{H}_2$	0,000		Potencial de Referencia
$\text{Fe}^{3+} + 3\text{e} \rightleftharpoons \text{Fe}$	-0,037	Hierro	Deposición del metal
$\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e} \rightleftharpoons \text{HO}_2^- + \text{OH}^-$	-0,076		Reducción del Oxígeno
$2\text{Cu}(\text{OH})_2 + 2\text{e} \rightleftharpoons \text{Cu}_2\text{O} + 2\text{OH}^- + \text{H}_2\text{O}$	-0,08	Cobre	Reducción a óxido
$\text{SnO}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e} \rightleftharpoons \text{Sn} + 2\text{H}_2\text{O}$	-0,117	Estaño	Deposición del metal
$\text{Pb}^{2+} + 2\text{e} \rightleftharpoons \text{Pb}$	-0,126	Plomo	Deposición del metal
$\text{Sn}^{2+} + 2\text{e} \rightleftharpoons \text{Sn}$	-0,137	Estaño	Deposición del metal
$\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{OH}^-$	-0,146		Reducción del Oxígeno
$\text{MoO}_2 + 4\text{H}^+ + \text{e} \rightleftharpoons \text{Mo} + 4\text{H}_2\text{O}$	-0,152	Molibdeno	Deposición del metal
$\text{SnO}_2 + 3\text{H}^+ + 2\text{e} \rightleftharpoons \text{SnOH}^+ + \text{H}_2\text{O}$	-0,194	Estaño	Medio ácido

Tabla 11.3.-Selección de potenciales de reducción. (Continuación)

Reacción	E^0 (V)	Metal	Comentarios
$2H^+ + 2e \rightleftharpoons H_2$	0,000		Potencial de Referencia
$Mo^{3+} + 3e \rightleftharpoons Mo$	-0,2	Molibdeno	Deposición del metal
$Cu(OH)_2 + 2e \rightleftharpoons Cu + 2OH^-$	-0,222	Cobre	Deposición del metal
$Ni^{2+} + 2e \rightleftharpoons Ni$	-0,257	Níquel	Deposición del metal
$Cu_2O + H_2O + 2e \rightleftharpoons 2Cu + 2OH^-$	-0,36	Cobre	Deposición del metal
$Fe^{2+} + 2e \rightleftharpoons Fe$	-0,447	Hierro	Deposición del metal
$TiO_2 + 4H^+ + 2e \rightleftharpoons Ti^{2+} + 2H_2O$	-0,502	Titanio	Disolución del óxido
$Fe(OH)_3 + e \rightleftharpoons Fe(OH)_2 + OH^-$	-0,56	Hierro	Reducción del hidróxido
$PbO + H_2O + 2e \rightleftharpoons Pb + 2OH^-$	-0,58	Plomo	Deposición del metal
$Ni(OH)_2 + 2e \rightleftharpoons Ni + 2OH^-$	-0,72	Níquel	Deposición del metal
$Cr^{3+} + 3e \rightleftharpoons Cr$	-0,744	Cromo	Deposición del metal
$Zn^{2+} + 2e \rightleftharpoons Zn$	-0,762	Cinc	Deposición del metal
$Ti^{3+} + e \rightleftharpoons Ti^{2+}$	-0,9	Titanio	Reducción parcial
$Cr^{2+} + 2e \rightleftharpoons Cr$	-0,913	Cromo	Deposición del metal
$SnO_2 + 2H_2O + 4e \rightleftharpoons Sn + 4HO^-$	-0,945	Estaño	Deposición del metal
$Zn(OH)_4^{2-} + 2e \rightleftharpoons Zn + 4OH^-$	-1,199	Cinc	Deposición del metal
$CrO_2 + 2H_2O + 3e \rightleftharpoons Cr + 4OH^-$	-1,2	Cromo	Deposición del metal
$Zn(OH)_2 + 2e \rightleftharpoons Zn + 2OH^-$	-1,249	Cinc	Deposición del metal
$ZnO + H_2O + 2e \rightleftharpoons Zn + 2OH^-$	-1,260	Cinc	Deposición del metal
$Ti^{3+} + 3e \rightleftharpoons Ti$	-1,37	Titanio	Deposición del metal
$Cr(OH)_3 + 3e \rightleftharpoons Cr + 3OH^-$	-1,48	Cromo	Deposición del metal
$ZrO_2 + 4H^+ + 4e \rightleftharpoons Zr + 2H_2O$	-1,553	Circonio	Deposición del metal
$Ti^{2+} + 2e \rightleftharpoons Ti$	-1,63	Titanio	Deposición del metal
$Al^{3+} + 3e \rightleftharpoons Al$	-1,662	Aluminio	Deposición del metal
$Al(OH)_3 + 3e \rightleftharpoons Al + 3OH^-$	-2,31	Aluminio	Deposición del metal
$Mg^{2+} + 2e \rightleftharpoons Mg$	-2,372	Magnesio	Deposición del metal

Es importante incluir en la serie a los óxidos e hidróxidos de los metales ya que ocupan, como se puede apreciar, diferentes posiciones en la Serie Galvánica. A veces la existencia de óxidos estables justifica la pasivación presentada por algunos metales como el níquel y el cromo. En otros metales como el cinc, su hidróxido es el que protege al metal en determinadas condiciones de posteriores oxidaciones.

El acoplamiento entre dos metales, tal y como se veía en el apartado anterior, supone la existencia de una diferencia de potencial entre el ánodo y el cátodo. La aparición de un ánodo indica que hay una corriente de corrosión, pero no el grado de corrosión.

Para evaluar el grado de corrosión es necesario tener en cuenta otros factores como la relación entre las áreas del ánodo y cátodo, la temperatura y la velocidad del agua en contacto con los metales. Debido a su importancia se estudiarán por separado en los siguientes apartados.

Otra de las aplicaciones de interés relacionada con la diferencia de potencial galvánico es la *protección catódica*. Consiste en formar pilas galvánicas en las que el ánodo sea un metal mucho más activo que el que se desea proteger. Para la protección del acero se han empleado ánodos de cinc, aluminio, magnesio, etc. También se conoce como protección catódica la aplicación de un potencial que contrarreste el potencial de corrosión del metal o aleación.

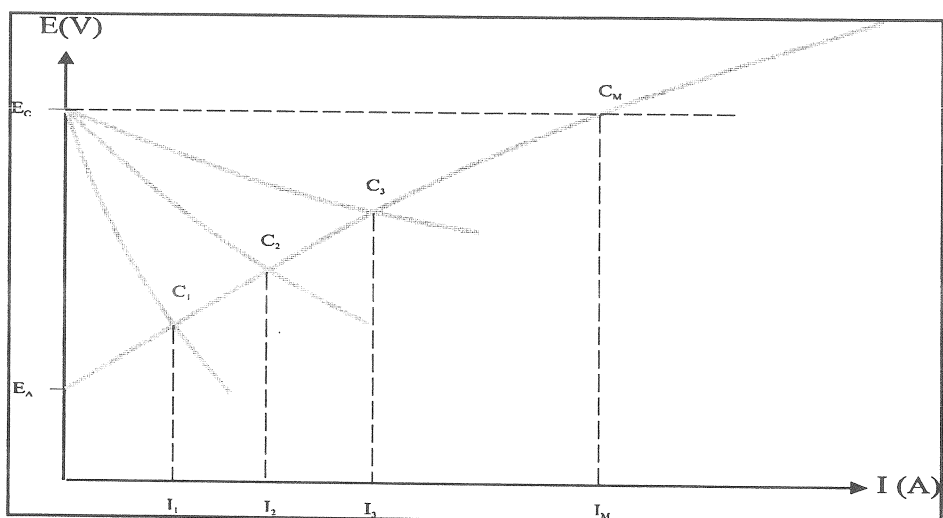
La protección catódica se conoce desde el año 1824 en el que Sir Humphry Davy utilizó bloques de cinc para proteger la envoltura de cobre de los barcos de guerra británicos. La primera patente de protección catódica con ánodos inertes la desarrolló en 1890 Thomas Edison. Hoy en día es una técnica ampliamente implantada para evitar la corrosión en estructuras metálicas enterradas, instalaciones marinas, etc .

11.3. Áreas metálicas relativas

Si diseñamos un intercambiador tubo-tubo en el que están presentes acero y níquel, de forma que el tubo interior sea de acero y el exterior de níquel, se producirá una corrosión generalizada del acero ya que es anódico frente al níquel. Invirtiendo la situación de forma que el tubo interior fuera de níquel y el exterior de acero, la corrosión del acero podría ser permisible, dependiendo de la relación entre los diámetros interior y exterior. Cuanto mayor sea el área relativa del cátodo respecto del ánodo mayor será la corrosión.

El efecto de las áreas metálicas relativas se representa mediante un diagrama de Evans en la **Gráfica 11.2**. Las líneas E_C-C_1 , E_C-C_2 , E_C-C_3 , etc., representan una relación creciente entre las superficies catódicas respecto a las anódicas. La recta E_C-C_M representa que la superficie anódica es prácticamente despreciable frente a la catódica, obteniéndose la máxima intensidad de corrosión.

Cuando los metales se pasivan formando capas de óxido y éstas se rompen en un punto también se da el efecto de áreas relativas. El punto sin capa pasivante se vuelve anódico respecto al resto del metal, por lo que el metal se disuelve con gran rapidez, produciendo lo que se denomina "pitting".



Gráfica 11.2.-Variación de la intensidad de la corrosión según la relación entre las superficies cátodo/ánodo.

El efecto de las áreas relativas se potencia al aumentar la conductividad de la disolución. En disoluciones de baja conductividad solo es efectiva, de cara a la corrosión, el área catódica cercana al ánodo. En disoluciones de alta conductividad, debido a la migración iónica la superficie catódica efectiva es mucho mayor.

11.4. Temperatura y transferencia de calor.

La corrosión se incrementa con la temperatura en un gran porcentaje. Por ejemplo en un agua de uso doméstico, al aumentar la temperatura de 15 a 80°C la corrosión se puede incrementar en un 400%. Se suele verificar la **Ecuación 11.1** que es la forma lineal de la ecuación empírica de Arrhenius, la **Ecuación 2.2** que suele regir en muchos casos la velocidad de los equilibrios químicos.

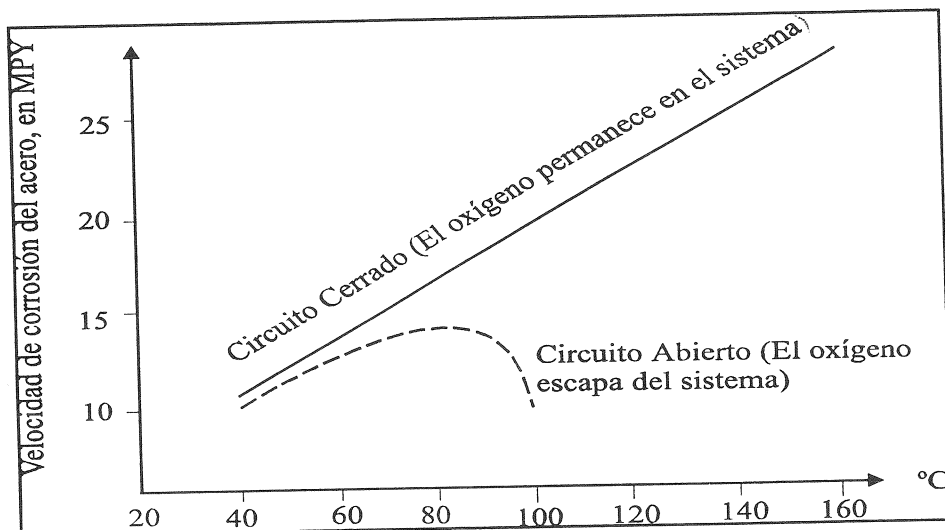
$$\log K = A + \frac{B}{T} \quad (\text{Ec. 11.4})$$

le: K es la velocidad de corrosión y A, B, constantes, relacionadas con el factor de frecuencia R y la energía de activación.

Al aumentar la temperatura aumenta la difusión, disminuyendo la viscosidad. El aumento de la difusión facilita el acceso del oxígeno a la superficie catódica, por lo que se despolariza la célula de corrosión. El efecto del aumento de la difusión se traduce favorecer la despolarización mediante el desprendimiento de hidrógeno. Finalmente al existir menos viscosidad se favorece la disolución de nuevo oxígeno atmosférico y el desprendimiento de hidrógeno.

En un circuito abierto el grado de corrosión aumenta con la temperatura hasta aproximadamente los 80°C, como puede verse en la **Gráfica 11.3**. En ella se observa que el aumento de temperatura produce una disminución de la solubilidad y por tanto de la disponibilidad de oxígeno, la difusión aumenta de tal forma que el efecto neto que se produce es una mayor cantidad de oxígeno disuelto que alcanza la

superficie del metal, si bien al llegar a los 80 °C la cantidad de oxígeno empieza a disminuir hasta su casi completa desaparición.



Gráfica 11.3.-Influencia de la temperatura sobre la velocidad de la corrosión en sistemas abiertos y cerrados. Construida con datos cedidos por Ashland Co., división de Ashland Inc.

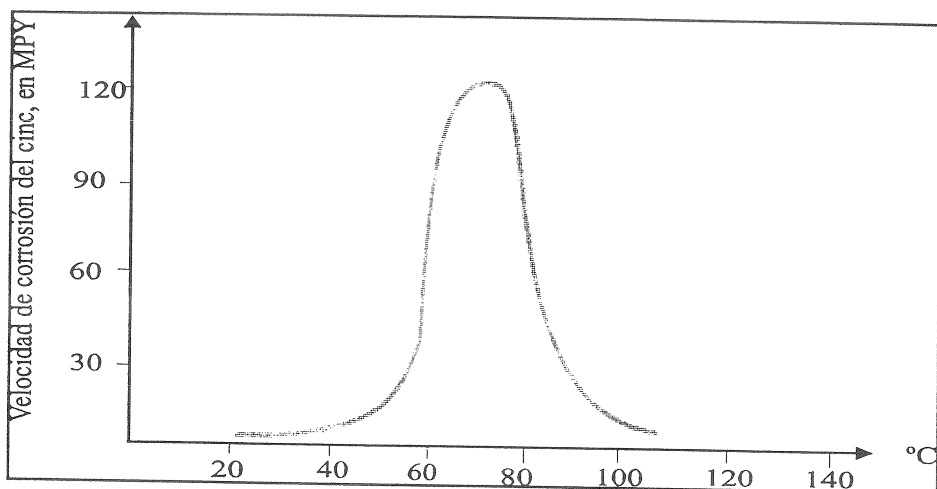
En un circuito cerrado el aumento de corrosión sigue aumentando debido a que el oxígeno no escapa bajo presión y la difusión favorece el acceso a las superficies metálicas.

Si hay diferencias de temperatura dentro de una pieza metálica, las zonas calientes se vuelven anódicas frente a las frías. Esta corrosión se produce en intercambiadores de calor sucios, en los que en la zona sucia menos refrigerada se produce una área de corrosión.

Relacionado con la temperatura está el efecto de la temperatura de piel que se genera en los intercambiadores de calor. Aunque la temperatura de la masa de agua no sea muy elevada en las zonas de la superficie metálica la temperatura puede ser bastante mayor, sobre todo si las temperaturas al otro lado de la pared son elevadas. En la superficie metálica se libera el oxígeno disuelto, creándose una diferencia de potencial por la aireación diferencial.

Algunos metales y aleaciones cambian su potencial eléctrico con la temperatura, así a cierta temperatura la capa de cinc sobre acero galvanizado pasa a ser catódica para la parte ferrosa, por lo que no protege el hierro de la corrosión. Esta temperatura depende del tipo de agua, de forma que para aguas industriales es alrededor de los 40°C, para las aguas potables a los 60°C y para aguas marinas a los 90°C.

Otras veces son los productos de corrosión los que varían con la temperatura. La capa protectora en el caso del cinc de 20 a 25°C es gelatinosa y adherente. De 55 a 75°C es permeable al oxígeno y a partir de 80 °C se vuelve dura y compacta. En la **Gráfica 11.4** se ilustra el efecto de la temperatura sobre la corrosión del cinc en agua destilada.

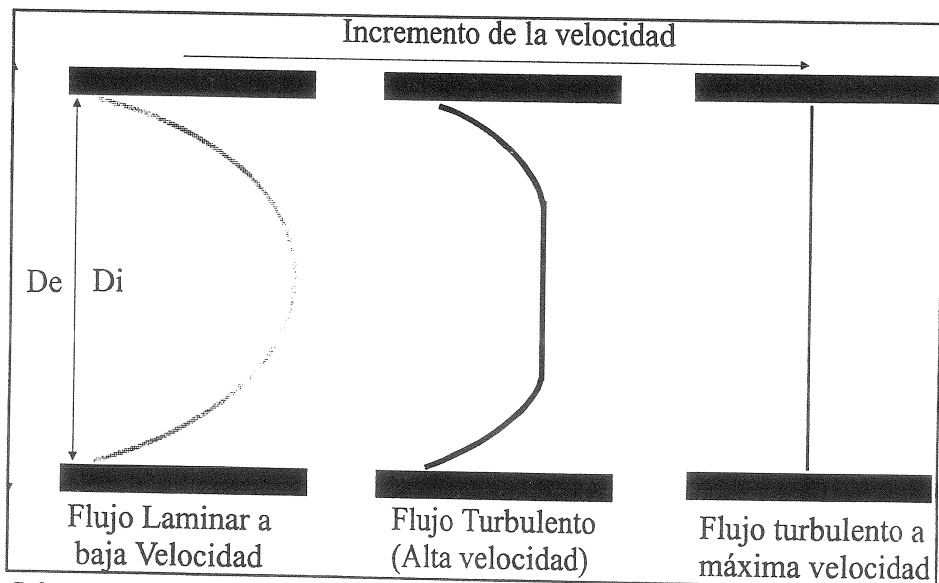


Gráfica 11.4.-Influencia de la temperatura en la corrosión del cinc en agua destilada. Construida según datos obtenidos del libro "Teoría y práctica de la lucha contra la corrosión", capítulo XVIII.

La influencia de la temperatura en la corrosión del cinc, depende del tipo de agua. Así para aguas naturales de uso industrial la máxima corrosión se produce alrededor de los 40 °C, en agua potables alrededor de los 60 °C y en aguas marinas alrededor de los 90 °C.

11.5.Velocidad del agua en el circuito

Se establecen dos regímenes en el flujo del agua en un circuito, el laminar y el turbulento. En la **Gráfica 11. 5** se representa el perfil de velocidades en los dos regímenes para la conducción de agua en una tubería.

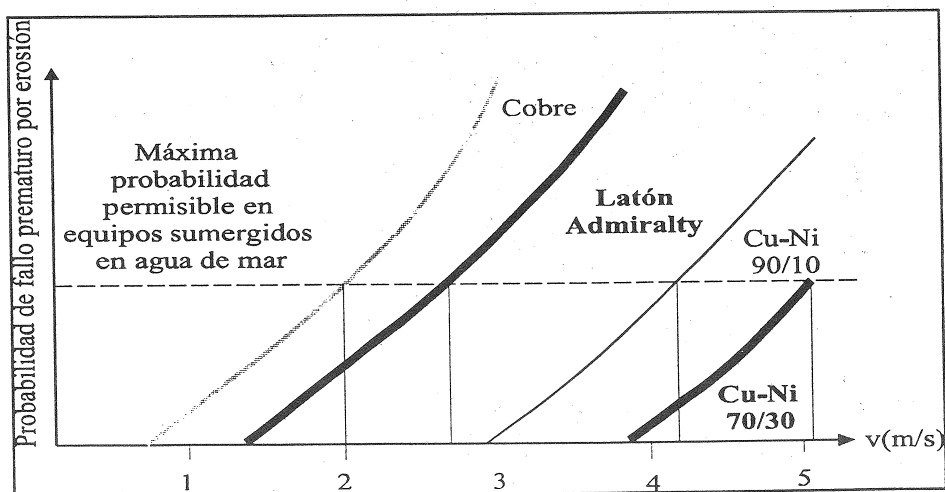


Gráfica 11.5.-Perfiles de velocidad para el flujo laminar y turbulento en una tubería.

El régimen laminar es de velocidad lenta, que puede no ser constante en la sección de paso del agua. El régimen turbulento, es por otra parte, de velocidad rápida y la distribución de velocidades es más uniforme. Aún en un régimen turbulento existen delgadas capas laminares en las zonas cercanas a la superficie metálica, siendo estas capas más delgadas cuanto más turbulento sea el régimen.

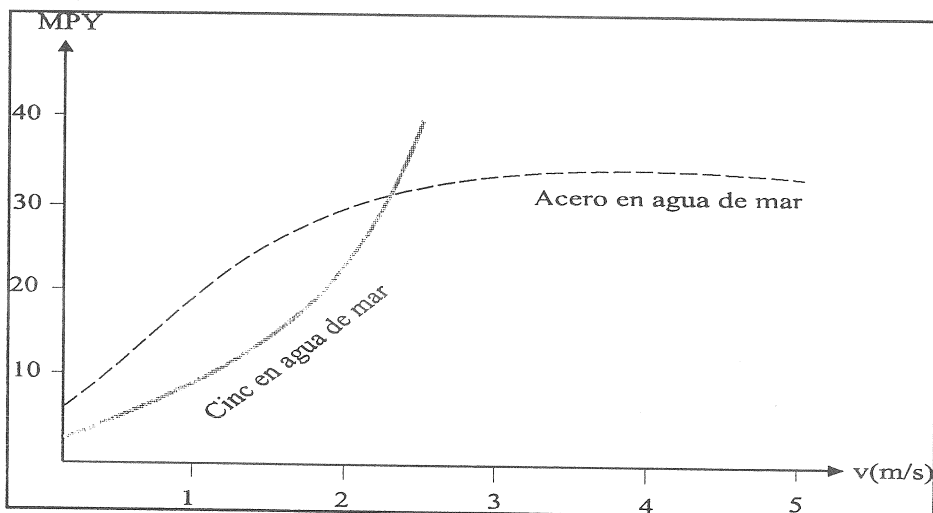
La importancia del tipo de flujo viene reflejada principalmente en la capacidad de difusión del oxígeno. El oxígeno en un régimen turbulento se distribuye por toda la masa de agua, excepto en la capa que forma la zona laminar cercana a la superficie metálica. Si la velocidad aumenta lo suficiente, el oxígeno se difunde fácilmente a la superficie metálica pudiendo además erosionar las capas pasivantes formadas sobre dicha superficie. Por lo que si tiene lugar lo anteriormente mencionado puede producirse una corrosión acelerada que impida la operatividad de los equipos. Esta influencia de la velocidad es la responsable del tipo de corrosión conocida como "erosión" y que será tratada posteriormente.

El efecto de la velocidad depende de diversos factores, siendo uno de los más importantes el tipo de material. En la **Gráfica 11.6** se recoge la probabilidad de producirse corrosión-erosión sobre diferentes aleaciones de cobre en agua de mar a distintas velocidades. Como puede verse el cobre a velocidades superiores a 2 m/s no debería de utilizarse mientras que otras aleaciones como el cuproníquel 70/30, pueden soportar velocidades de hasta 5 m/s.



Gráfica 11.6. - Probabilidad de fallo por corrosión-erosión al aumentar la velocidad del agua de mar para diferentes aleaciones de cobre. Construida según datos obtenidos del libro "Teoría y práctica de la lucha contra la corrosión", capítulo IV.

El efecto de la velocidad depende de los metales, como se representa en la **Gráfica 11.7**. Puede observarse como sobre el acero la corrosión del agua del mar se estabiliza en valores de 30 MPY (alto pero permisible según que casos) a partir de 3 m/s de velocidad del agua del mar. En el caso del cinc ya para una velocidad de 2 m/s la corrosión del agua del mar alcanza 10 MPY (intolerable para recubrimientos y capas delgadas) y continua creciendo exponencialmente con la velocidad.



Gráfica 11.7.-Efecto de la velocidad del agua de mar en la corrosión en acero y cinc. Construida según datos obtenidos del libro "Teoría y práctica de la lucha contra la corrosión", capítulo IV.

Es de destacar también el efecto de la velocidad del agua sobre los inhibidores de corrosión, ya que al aumentar ésta mejora la difusión de los mismos, lo que se traduce en que para altas velocidades se pueden proteger los sistemas con menores dosis de inhibidor de corrosión. Por contra, los sistemas con áreas de baja velocidad resultan difíciles de proteger con niveles normales de inhibidor.

12.MEDIDA DE LA CORROSIÓN.

12.1. Determinación teórica de la tendencia del agua a través de su análisis.

Estas determinaciones tienen su origen en los estudios relacionados con el equilibrio, que citábamos en la **Reacción 10.6**.



El equilibrio del bicarbonato con el dióxido de carbono es bastante complejo, y su desplazamiento puede dar lugar a la disolución del carbonato cálcico o a la formación del mismo.

Tillmans estudió que las aguas naturales que contienen bicarbonato cálcico y que se hallen suficientemente oxigenadas, forman en la zona catódica y en frío una capa protectora compuesta por sales cálcicas y óxidos de hierro. La disolución del CaCO_3 elimina esta capa natural por lo que es de prever que se favorezca la corrosión. Este equilibrio se suele interpretar de acuerdo con los estados del CO_2 en el agua, según el siguiente esquema:

CO ₂ total	CO ₂ de bicarbonatos	CO ₂ semicombinado → (CO ₃ H) ₂ Ca
		CO ₂ combinado → CO ₃ Ca
	CO ₂ libre	CO ₂ agresivo
		CO ₂ equilibrante

Cuando la cantidad de CO₂ libre supera la cantidad necesaria para mantener los bicarbonatos en solución, esta diferencia es la que se denomina CO₂ agresivo. Los estudios de agresividad del CO₂ están basados en la igualdad de las cargas eléctricas en disolución, el producto iónico del agua, la constante de disociación del H₂CO₃ y el producto de solubilidad del CaCO₃.

En la práctica se representan gráficamente los valores de H⁺, OH⁻, CO₃⁼, HCO₃⁻, Ca²⁺ y H₂CO₃. Se suelen representar dos elementos cualesquiera como coordenadas y se elige un gráfico de forma que se representen de manera sencilla las distintas especies que intervienen en las reacciones antes indicadas. El estudio detallado de los diferentes métodos gráficos excedería el propósito de este trabajo, por lo que solo se realizará un breve comentario de los mismos.

12.1.1. Gráfica de Tillmans.

En 1930 Tillmans preparó el primer diagrama, generalizado posteriormente por Guigues y que representa en el mismo sistema de ordenadas familias de curvas con dureza cálcica constante y con una diferencia entre la dureza cálcica y la alcalinidad también constantes. Esta gráfica permite la determinación práctica del equilibrio en aguas naturales y la corrección de su agresividad o de su carácter incrustante. La gráfica de Tillmans se construye a partir de tablas calculadas mediante la **Ecuación 12.1**, utilizada para determinar el pH de equilibrio y denominada fórmula de Tillmans en honor a este investigador.

$$pHe = 7 - \log \frac{3 \cdot CO_2 libre}{0.61 \cdot TAC} \quad (Ec. 12.1)$$

donde: pHe es el pH de equilibrio y TAC la alcalinidad total.

12.1.2. Gráfica de Langelier-Hoover. Índices de Saturación.

Este método empírico se basa en el cálculo del llamado pHs (pH de saturación). El pHs depende de los valores de la alcalinidad total, la dureza cálcica, la temperatura y los sólidos totales disueltos (T.D.S). Para el cálculo del pHs se hace uso de los equilibrios iónicos mencionados anteriormente y mediante los que se obtiene la **Ecuación 12.2**.

$$pHs = pK_2 + pK_s - \log [Ca^{2+}] - \log [HCO_3^-] \quad (Ec. 12.2)$$

donde: pK₂ = -logK₂, pK_s = -logK_s, K₂ es la segunda constante de disociación del H₂CO₃ teniendo en cuenta la fuerza iónica, K_s es el producto de solubilidad del CO₃Ca teniendo en cuenta la fuerza iónica, [Ca²⁺] es la concentración de iones calcio y [HCO₃⁻] la concentración de iones carbonato ácido, o alcalinidad total.

Como puede deducirse, se trata de un método aproximado ya que sólo tiene en cuenta los parámetros antes mencionados, sin contar otros factores que influyen en las tendencias del agua y que no están reflejados. Por ejemplo, la presencia de oxígeno disuelto, un alto nivel de cloruros, etc., pueden dar lugar a graves problemas de corrosión que con estos cálculos no podríamos prever.

Hay que tener en cuenta que en un mismo circuito, el agua puede estar a diferentes temperaturas, lo que puede complicar el uso de estos métodos. Otro factor a considerar es la presencia de un tratamiento químico en el circuito que afectaría al cálculo del pHs y/o modificaría su significado. Pese a todo, se trata de un método muy usado, que proporciona datos útiles.

Tabla 12.1. Determinación de los factores implicados en el cálculo de pHs por intervalos, según datos cedidos por Ashland Co., división de Ashland Inc.

T.D.S. en ppm	Factor A	Temperatura en °C	Factor B	TCa como ppm CO ₃ Ca	Factor C	TAC como ppm CO ₃ Ca	Factor D
50-300	0,1	0-2	2,6	10-11	0,6	10-11	1,0
1.000	0,2	3-5	2,5	12-13	0,7	12-13	1,1
2.000	0,21	6-9	2,4	14-17	0,8	14-17	1,2
10.000	0,22	10-13	2,3	18-22	0,9	18-22	1,3
		14-18	2,2	23-27	1,0	23-27	1,4
		19-21	2,1	28-34	1,1	28-34	1,5
		22-27	2,0	35-43	1,2	35-43	1,6
		28-31	1,9	44-55	1,3	44-55	1,7
		32-37	1,8	56-69	1,4	56-69	1,8
		38-43	1,7	70-87	1,5	70-87	1,9
		44-50	1,6	88-110	1,6	88-110	2,0
		51-55	1,5	111-138	1,7	111-138	2,1
		56-63	1,4	139-174	1,8	139-174	2,2
		64-71	1,3	175-220	1,9	175-220	2,3
		72-81	1,2	230-270	2,0	230-270	2,4
				280-340	2,1	280-340	2,5
				350-430	2,2	350-430	2,6
				440-550	2,3	440-550	2,7
				560-690	2,4	560-690	2,8
				700-870	2,5	700-870	2,9
				880-1000	2,6	880-1000	3,0

La resolución gráfica según Langelier es complicada por lo que Hoover la simplificó dándole forma de ejes paralelos de lectura más sencilla. En la práctica se utilizan tablas, como la **Tabla 12.1** que dan diferentes valores según el intervalo considerado.

A partir de la tabla anterior el pHs se calcula según la **Ecuación 12.3.**

$$\text{pHs} = (9,3 + A + B) - (C + D) \quad (\text{Ec. 12.3})$$

Índice de Langelier. Se basa en el resultado empírico de que en un agua en la que su pHs sea igual a su pH, no se presentan problemas de deposición del carbonato cálcico ni de corrosión. Si el pH es mayor que el pHs la tendencia es a que se formen incrustaciones y si fuera menor, a que se produzca corrosión. El citado índice se calcula según la **Ecuación 12.4.**

$$\text{ÍNDICE DE LANGELIER} = \text{pH} - \text{pHs} \quad (\text{Ec. 12.4})$$

Índice de Ryznar. Para poder cuantificar mejor los resultados que se obtienen al calcular el índice de Langelier, se suele utilizar el índice de Ryznar. Este, además de indicar si el agua presenta tendencias incrustantes o corrosivas, nos indica su grado de incrustación y corrosión. Se calcula según la **Ecuación 12.5.** y su significado se recoge en la **Tabla 12.2.**

$$\text{ÍNDICE DE RYZNAR} = 2 \times \text{pHs} - \text{pH} \quad (\text{Ec. 12.5})$$

Tabla 12.2. Significado de los valores obtenidos al calcular el índice de Ryznar, según datos cedidos por Ashland Co., división de Ashland Inc.

<i>Índice de Ryznar</i>	<i>Tendencia del agua</i>
< 4	Incrustación generalizada.
4,0 a 5,0	Incrustación seria.
5,0 a 6,0	Incrustación ligera.
6,0 a 7,0	Pequeña tendencia a la incrustación y a la corrosión.
7,0 a 7,5	Corrosión significativa.
7,5 a 9,0	Fuerte corrosión.
> 9	Corrosión intolerable

12.1.3. Otros métodos y diagramas utilizados.

El gráfico de Hallopeau y Dubin. Se basa en el cálculo del pH de saturación mediante una ecuación distinta a la **Ecuación 12.1** y permite determinar la agresividad del agua frente a la caliza, y calcular la cantidad de reactivo de neutralización requerido. Así mismo conociendo el pH y la alcalinidad de un agua medianamente mineralizada, se puede determinar el CO₂ libre.

El diagrama de Franquin y Marecaux. Se utiliza para el caso de aguas poco carbonatadas y representa el TAC en función de la suma del CO₂ libre y del CO₂ semicombinado.

El diagrama basado en el método de Legrand y Poirier. Representa un sistema de coordenadas Ca²⁺ y CO₂ total en el que se traza una curva de equilibrio para una salinidad dada en elementos externos al equilibrio carbónico. Este diagrama permite el cálculo de los reactivos necesarios para una determinada modificación del agua y prever las condiciones resultantes.

Cálculo del Índice de Larson-Skold. Aunque existen infinidad de métodos empíricos para predecir la corrosión en sistemas acuosos, recogemos éste porque predice el ataque de los cloruros y sulfatos a la película protectora natural que se forma sobre el metal. El índice de Larson-Skold se calcula según la **Ecuación 12.6.**

$$\text{Índice de Larson-Skold} = \frac{\text{epm Cl} + \text{epm SO}_4}{\text{epm HCO}_3 + \text{epm CO}_3} \quad (\text{Ec. 12.6})$$

donde: epm son los equivalentes por millón o miliequivalentes por litro.

Si el valor obtenido al calcular este índice es mayor que 1,2 es de prever que los cloruros y sulfatos penetren la capa protectora que forman las aguas naturales. Si el valor es menor que 0,8 los cloruros y sulfatos no penetrarán en la capa protectora. Entre estos valores se producen indistintamente ambos fenómenos. Al igual que los índices anteriores es aconsejable no tomar su valor al pie de la letra, aunque proporciona interesante información en algunos casos.

12.2. Métodos gravimétricos. Colocación de testigos.

Uno de los más antiguos métodos de control utilizado, es la colocación de testigos del mismo material o materiales del circuito con el fin de observar el aspecto que presentan estos al cabo de un tiempo. Para poder examinar a fondo un circuito de refrigeración se requiere generalmente que esté fuera de servicio, lo que sucede sólo en paradas programadas las cuales normalmente se intentan espaciar lo más posible. Si se espera a una de estas paradas para observar los efectos de la corrosión en un circuito, nos podemos encontrar con que estos son ya irreversibles. Por lo tanto los testigos de corrosión nos permiten adelantarnos y pudiendo tomar medidas correctoras para evitar un deterioro innecesario del circuito.

Tabla 12.3.-Conversión de unidades de corrosión y densidades de algunos metales.

	MPY	µ/año	mdd	Material	ρ(gr/cm³)	Material	ρ(gr/cm³)
MPY	1	25,38	0,696ρ	Hierro	7,87	Aluminio	2,7
µ/año	0,0394	1	0,0274ρ	Acero	7,92	Cinc	7,14
mdd	1,437/ρ	36,49/ρ	1	Cobre	8,96	Admiralt y	8,52

Las unidades de medida más comunes son las "MPY" milésima de pulgada por año, " μ /año" micras por año y "mdd" miligramos por dm^2 y por día. En la **Tabla 12.3** se recogen las equivalencias entre estas unidades, así como las densidades de los materiales más comunes.

Así, 1 MPY en el hierro equivale a 25,38 m/año y a 5,4 mdd, que resultan de multiplicar el factor 0,696 por la densidad que aparece en la tabla auxiliar de la derecha.

12.2.1. Testigos normalizados.

Cualquier tipo de testigo, si se coloca en lugar adecuado, nos puede dar una idea cualitativa del estado del circuito. Pero si deseamos obtener un valor cuantitativo, deberemos utilizar testigos normalizados, dispuestos en soportes adecuados. Aunque del estado de estos testigos se pueden deducir valores de deposición, los testigos están diseñados para que el resultado se exprese fácilmente en unidades conocidas, que se refieren a la pérdida de espesor que experimenta el testigo. La unidad más empleada es "MPY". Para su cálculo necesitamos saber la pérdida de peso del testigo, el tiempo que lleva colocado y un factor que depende de la composición química del testigo y de su superficie. La velocidad de corrosión como pérdida de espesor viene dada por la **Ecuación 12.7**.

$$MPY = V_c = \frac{(P_0 - P_t)F}{t} = \frac{(P_d - P_t)F}{t} \quad (\text{Ec. 12.7})$$

donde : P_0 es el peso inicial del testigo, P_t el peso al cabo de un tiempo t , t el tiempo de permanencia del testigo, F el factor en el que se engloban la superficie del testigo, las características del material empleado y las constantes de cambio de unidades para dar el resultado MPY y finalmente, P_d el peso del testigo al cabo de un tiempo t , una vez limpio de los depósitos. Si la corrosión no es muy grande, se puede tomar $P_d = P_0$.

Nos hemos referido hasta ahora a la cuantificación de la corrosión generalizada, ya que la corrosión localizada "pitting" es difícilmente medible mediante métodos gravimétricos. De la inspección del testigo se puede comprobar su existencia con bastante seguridad. Aparece en algunos trabajos para cuantificar las medidas, el llamado "factor de pitting", que se calcula según la fórmula

$$F_p = \frac{365 \cdot p}{V_c \cdot t}$$

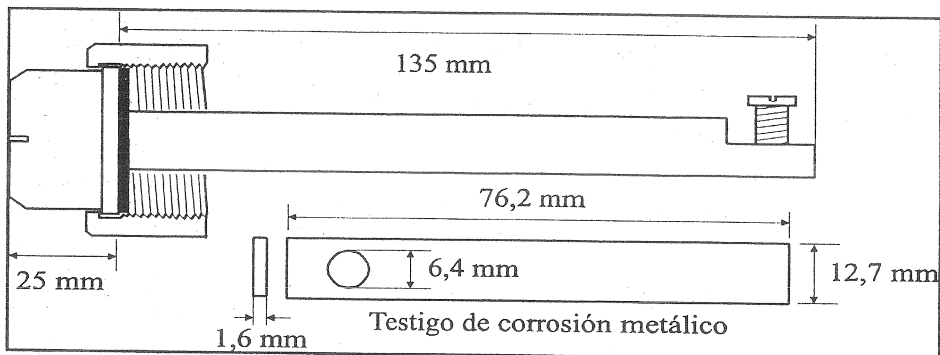
donde: F_p es el factor de pitting, p la profundidad de la picadura o profundidad media de varias (Medida en milipulgadas), V_c la velocidad de corrosión obtenida de la pérdida de peso del testigo, según la **Ecuación 2.7** y t el tiempo de exposición del testigo en días.

Un factor de pitting inferior a 1,5 puede considerarse aceptable para valores de corrosión generalizada no muy altos. Factores de pitting superiores a 2 solo son permisibles si el valor de la corrosión generalizada es pequeño.

12.2.2. Colocación y forma de los testigos.

Para que lo que les ocurre a los testigos sea representativo de lo que tiene lugar realmente en el circuito de refrigeración, es importante que estos se coloquen adecuadamente. Debido a la diferencia de dimensiones, dificultad de colocación y extracción, posible acoplamiento

con otros materiales del circuito, etc, los testigos se suelen colocar en forma de láminas en tuberías de PVC, en los que se colocan varios soportes del mismo material. La forma del testigo y del soporte que se utiliza con más frecuencia se representan en la **Gráfica 12.1**.



Gráfica 12.1.-Testigo de corrosión laminar y su soporte. Datos de diseño del testigo cedidos por Ashland Co., división de Ashland Inc..

Estos soportes se diseñan de forma que un testigo de un determinado metal reproduzca las situaciones a las que está sometido este metal en el circuito de refrigeración. Colocando estos soportes en un retorno al sistema de enfriamiento, conseguimos que la temperatura del agua que pasa por el testigo sea similar a la que tiene la mayor parte del circuito y mediante la disposición de una válvula a la entrada de agua a este soporte, podemos simular la velocidad del agua en el circuito.

Para que un valor obtenido en el acero mediante este sistema sea fiable, se recomienda que el testigo lleve colocado 20 días, de forma que mediante la colocación de cuatro testigos podamos dar un valor cada 5 días. Si los valores de corrosión esperados fueran mayores de 5 MPY, este tiempo podría reducirse, así por ejemplo, para corrosiones de 10 MPY, bastaría un tiempo de exposición de 10 días.

Si se colocan en un mismo soporte dos metales diferentes, hay que tener en cuenta el orden de colocación. Si se trata de hierro y cobre, al colocar los testigos se deberá colocar primero el hierro en la dirección del flujo, ya que si colocáramos el cobre, éste si hubiera corrosión pasaría a cobre soluble y podría aumentar la corrosión en el siguiente testigo de hierro al ser éste un metal menos noble.

12.2.3. Inconvenientes del uso de testigos.

Las medidas de la corrosión reflejan lo que sucede en el testigo colocado en el soporte, pero muchas veces es difícil reproducir en él las condiciones reales en el circuito. Muchas veces para conseguir reproducir estas condiciones como presión, temperatura, velocidad del agua, oxigenación, etc. debemos montar más que un soporte de testigos, una planta piloto de investigación, aunque no es sencillo.

Otro problema que presenta el uso de testigos, es el tiempo necesario para conseguir resultados. A veces el problema es grave y no podemos esperar más de 20 días para dar resultados, pues las medidas obtenidas en menos tiempo no aseguran que los errores hayan sido compensados y obligar a colocar más de un testigo para cada medida, a calcular medias, etc.

Asociado al problema anterior, se encuentra el inconveniente de que en ese tiempo han podido producirse paradas en el circuito con lo que el testigo puede haberse quedado sin agua a diferencia del resto del sistema.

Pueden darse también otros casos en los que el efecto es el contrario, y un aumento de presión en las líneas pueda aumentar la velocidad, de manera que, el resultado obtenido no se corresponde con la velocidad que queríamos reproducir.

12.3. Medidas electroquímicas de la corrosión.

La mayor parte de los fenómenos de corrosión que afectan a los materiales metálicos son de naturaleza electroquímica, esto es, su desarrollo implica la transferencia de cargas eléctricas lo que permite el estudio y control de la corrosión a través de la medida de variables eléctricas.

Ya en el apartado 5.4 cuando nos referíamos a la influencia de la energía de activación sobre la corrosión obteníamos para el caso de la oxidación del hierro con desprendimiento de hidrógeno en presencia de H^+ , las Ecuaciones 5.13a y b.

Cualquier material sumergido en un medio corrosivo tiene un potencial característico en ausencia de influencias externas, que llamamos potencial de equilibrio. Al valor que se obtiene al restar a la energía potencial E_M , en ausencia de corriente externa, el potencial de equilibrio de las reacciones catódica o anódica, E_{Fe}^0 o E_H^0 , es a lo que se ha denominado polarización η .

En la interfase del metal, algunos átomos ceden electrones y se convierten en iones positivos (cationes). El metal, dada esta acumulación de electrones, los cede, bien con el fin de neutralizar iones positivos o creando iones negativos (aniones). Denominándose el primer proceso oxidación y el segundo, reducción. Sobre la superficie de un metal, las áreas catódicas y anódicas varían con los cambios locales en las interfases. Como consecuencia de estas reacciones anódicas y catódicas primarias se producen también otras reacciones anódicas y catódicas que originan los hidróxidos y óxidos de hierro.

La velocidad de la corrosión depende de la composición del metal, su homogeneidad, su estructura intergranular, su superficie, los productos de la oxidación presentes, la temperatura del líquido, el pH, los gases disueltos (sobre todo el oxígeno), la velocidad del flujo y por supuesto las características físico-químicas del líquido en cuestión.

12.3.1. Método de la resistencia de polarización.

La medida de la corrosión a partir del valor obtenido de la resistencia debida a la polarización, se basa en la medida de la resistencia eléctrica en la interfase, entre un elemento metálico de área conocida, y un líquido que no sufra cambios significativos en esa interfase.

Como el metal que sufre la corrosión no puede acumular electrones, la cantidad de electrones implicados en la reacción catódica debe de igualar a los de la reacción anódica. En otras palabras si hay una

corrosión, esto es, si existe E_{corr} la corriente neta reductora debe ser igual a la corriente neta oxidante y por lo mismo, la densidad de corriente de corrosión, i_{corr} es igual a la densidad de corriente neta oxidante, como se ve en la **Ecuación 12.8**.

$$i_r - i_o = 0 \Rightarrow i_{corr} = i_o = i_r \quad (Ec. 12.8)$$

donde: i_r es la densidad de corriente de la reacción de reducción, i_o la densidad de corriente de la reacción de oxidación e i_{corr} la densidad de la corriente de corrosión.

Desafortunadamente i_{corr} , que es proporcional a la velocidad de corrosión, no puede medirse directamente. Lo que se hace es, insertar en un mismo líquido dos elementos de prueba de superficie conocida y hacer pasar entre ellos una pequeña corriente eléctrica, de unos 10 mV. Esta corriente que va desde un elemento de prueba hasta el otro, hace que la E_{corr} del elemento de prueba pase a tener un valor E_m . También a causa de los electrones suministrados desde el elemento de prueba, i_r ya no es igual a i_o , por lo que puede medirse una densidad de corriente i_m .

$$i_m = i_o - i_r \neq 0 \quad (Ec. 12.9)$$

Dependiendo de la dirección de la corriente, el elemento de prueba será más catódico o más anódico. El cambio de voltaje se denomina potencial de polarización o sobretensión ΔE , fácilmente medible con un voltímetro.

$$\eta = \Delta E = E_m - E_{corr} \quad (Ec. 12.10)$$

Donde E_m es el voltaje necesario para producir i_m . Si mantenemos el potencial de polarización lo suficientemente bajo como para que no afecte significativamente el proceso de corrosión natural, ΔE es proporcional a i_m y su constante de proporcionalidad es la resistencia de polarización del elemento de prueba R_p .

Según el trabajo teórico publicado en 1957 por A.L. GEARY y M. STERN, se demostró que la resistencia de polarización está relacionada con la corriente de corrosión y viene definida por la **Ecuación 12.11**.

$$R_p = \frac{\Delta E}{i_m} = \frac{b_a b_c}{2.3 i_{corr} (b_a + b_c)} \quad (Ec. 12.11)$$

donde b_a y b son las pendientes de Tafel de las corrientes anódicas y catódicas frente al voltaje aplicado, que provienen de la ecuación de Tafel, $\eta = a + b \log(i)$. En las **Ecuaciones 5.9 y 5.11** ya se vio su significado teórico. Generalmente se usa el símbolo B para representar la función de proporcionalidad combinada, según la **Ecuación 12.12**.

$$R_p = \frac{\Delta E}{i_m} = \frac{B}{i_{corr}} \quad (Ec. 12.12)$$

donde: $B = b_a b_c / 2.3 (b_a + b_c)$, ΔE el potencial de polarización, i_m la densidad de corriente medida al aplicar E_m e i_{corr} la densidad de la corriente de corrosión.

Teniendo en cuenta que la corrosión en MPY es proporcional a i_{corr} , como vimos en la **Ecuación 2.8**.

$$MPY = cte \cdot i_{corr} = \frac{cte(II)}{R_p} \quad (Ec. 12.13)$$

dependiendo las dos constantes de la superficie del material, de la función B y de constantes del cambio de unidades para obtener MPY.

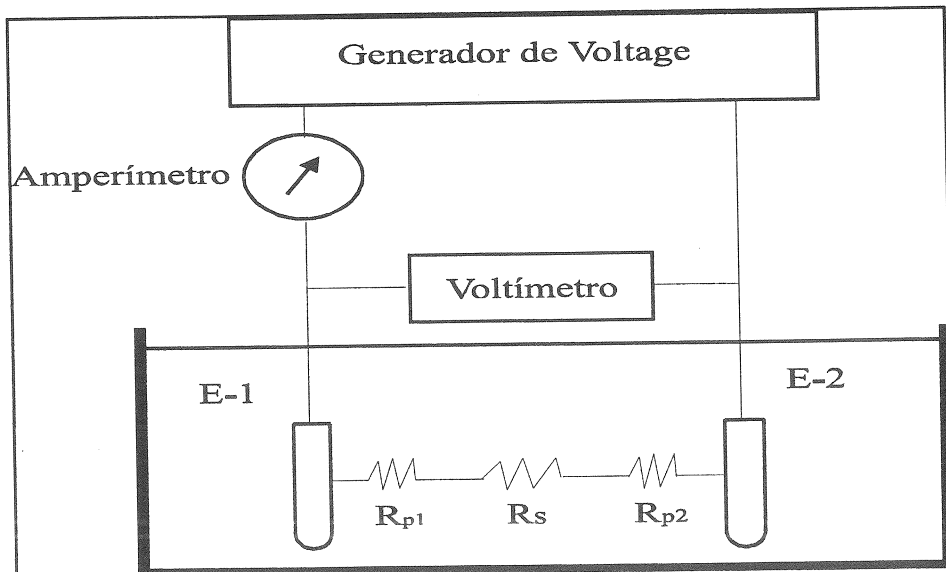
En la práctica, es conveniente invertir la polaridad de ΔE a intervalos fijos, generalmente de un minuto. Uno de los motivos para invertir la polaridad es que no afecte al proceso de corrosión natural. Otro motivo es que E_{corr} no es constante y cambia según las condiciones de la interfase. Por último, otra ventaja del cambio de polaridad, es que estas inversiones promedian las corrientes resultantes producidas por las pequeñas variaciones.

El medir la corrosión a través de medidas de la resistencia de polarización, supone que deberemos tener en cuenta la resistencia de la solución R_s , ya que la i_m depende de R_p y R_s . Se suele recoger como un factor importante para altas salinidades, que depende de la salinidad total del agua, es decir los mg/litro de T.D.S..

Si repasamos el funcionamiento teórico anterior, vemos que para poder realizar una medida de la corrosión se necesitan por lo menos dos electrodos en el líquido. Por eso mismo, las sondas que se utilizan en la práctica son de dos o tres electrodos.

12.3.1.1. Sonda de dos electrodos

La sonda de dos electrodos se usa con más frecuencia en circuitos de refrigeración, pese a que tiene algunas limitaciones. Los dos electrodos se fabrican del mismo material, incluso de la misma pieza y de la misma forma y dimensiones.



Gráfica 12.2.-Esquema del fundamento de la medida de la corrosión con una sonda de 2 electrodo.

Con esto, se consigue que los dos actúen como elementos de prueba. En la **Gráfica 12.2** se representa el funcionamiento de una sonda de corrosión de dos electrodos.

Una vez que los dos electrodos están inmersos en el líquido se mide el potencial E_{oc} entre los electrodos. E_{oc} es la diferencia entre los valores de E_{corr} que tiene cada uno. Se crea un potencial entre los electrodos para originar un potencial de polarización a través de la interfase de cada electrodo, y se mide la corriente resultante. Después de un minuto se invierte la polaridad del voltaje y se mide la nueva corriente resultante. Como los dos tiempos de espera son iguales, la diferencia entre las dos corrientes es fácilmente convertible en la velocidad de corrosión.

El voltaje que se crea para originar un potencial de polarización, se divide entre las interfases y los dos electrodos. Con esta sonda lo que realmente se mide es R_m y no R_p , que es el parámetro que aparecía en la ecuación final del desarrollo teórico. Tal y como hemos dicho antes la resistencia medida, viene dada por la **Ecuación 12.14**.

$$R_m = R_{p1} + R_{p2} + R_s = 2R_p + R_s \quad (Ec. 12.14)$$

donde: R_{p1} , R_{p2} , R_s y R_p , son las resistencias a la polarización del electrodo 1, del electrodo 2, del electrolito y de R_p , suponiendo que $R_{p1} = R_{p2}$. Despejando R_p y sustituyendo R_m por su valor nos queda, la **Ecuación 12.15**.

$$R_p = \frac{1}{2}(R_m - R_s) = \frac{1}{2} \left(\frac{E_m}{i_m} - R_s \right) \quad (Ec. 12.15)$$

donde: R_m es la resistencia a la polarización medida directamente, E_m la diferencia de potencial medida al aplicar la polarización e i_m la densidad de corriente medida al aplicar la polarización. De ahí que, el cálculo de la velocidad de corrosión viene dado por la fórmula:

$$MPY = \frac{cte(II)}{R_p} = \frac{cte(III)i_m}{E_m - i_m \cdot R_p} = \frac{cte(III)i_m}{E_m} \quad (Ec. 12.16)$$

La simplificación que hemos introducido al despreciar $i_m \cdot R_s$ es lo que origina las limitaciones de este tipo de sonda. Para líquidos en los que se conoce la resistividad que es proporcional a R_s , se pueden corregir los valores obtenidos mediante tablas de corrección. Si la corrosión no es muy grande, tampoco lo es i_m , por lo que la anterior aproximación es bastante correcta. Cuando la corrosión es grande y la resistividad de la solución es alta, se aconseja la colocación de sondas con tres electrodos en los que el resultado es independiente de la resistividad de la solución.

12.3.1.2. Medida de la tendencia al Pitting

La detección de la tendencia a que se produzcan picaduras, en lugar de corrosión generalizada puede ser de gran importancia para prever la vida media de un circuito metálico. Este tipo de corrosión también se puede detectar con medidas basadas en la resistencia a la polarización. Para explicar su fundamento teórico nos vamos a referir a medidas con sondas de dos electrodos.

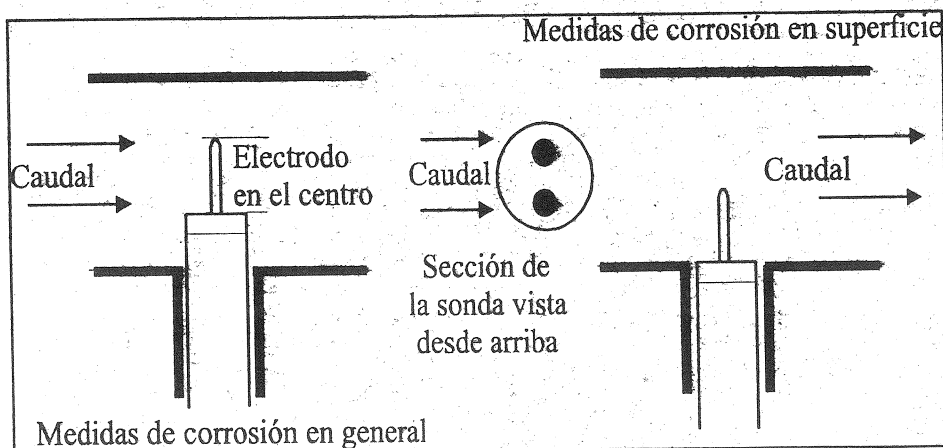
Debido a que los lugares que pueden dar lugar a Pitting están espaciados aleatoriamente y no suelen ser numerosos, lo más probable es que si tenemos dos elementos metálicos idénticos, uno de ellos tendrá más lugares con tendencia al Pitting que el otro.

En el caso de tener una sonda con dos electrodos sumergidos en un líquido, uno de ellos tendrá un mayor potencial de corrosión E_{corr} que el otro, la diferencia de potencial en el circuito abierto E_{oc} indicaría qué electrodo tiene mayor tendencia al Pitting.

Si se conectan eléctricamente los dos electrodos, la corriente de cortocircuito es una medida de la tendencia al pitting del material de los electrodos inmersos en el líquido. Esta corriente de cortocircuito se compara con la corriente i_m , causada por el potencial E_m , para indicar la importancia relativa de la corrosión puntual frente a la general.

12.3.1.3. Colocación de las sondas

Las sondas de corrosión más utilizadas se pueden colocar en un soporte de PVC similar a los utilizados para la colocación de testigos laminares de corrosión, con algunas pequeñas modificaciones. La existencia de sondas fabricadas con materiales resistentes a la presión y temperatura, generalmente de acero inoxidable, nos permite colocarlas directamente mediante un picaje en la zona más crítica del circuito, por lo que las medidas corresponderán a la zona problema. La sonda, en estos casos, se puede introducir más o menos según sea el flujo que circula por la tubería que estamos estudiando. En la **Gráfica 12.3**, se representa como se coloca una sonda directamente en una tubería.



Gráfica 12.3. -Sección y frontal de una sonda de corrosión colocada en una tubería.

12.3.1.4. Limitaciones del método de la resistencia de polarización.

Ya desde su aparición, sus propios descubridores señalaron las limitaciones siguientes:

1. La relación lineal entre la polarización y la corriente resulta de la aproximación matemática : $e^x \approx 1 + x$, cuando $x \rightarrow 0$. 2. Se supone que las pendientes de Tafel permanecen constantes, aunque no sea siempre así.

3. Es preciso que no se produzcan caídas óhmicas apreciables debidas al recubrimiento de los electrodos por capas de óxido o por el propio electrolito. 4. Puede darse el caso de que la densidad de corriente estimada no sea i_{corr} , sino que se deba a otras reacciones secundarias. 5. Dificultad en la determinación exacta de b_a y b_c .

Además de las limitaciones antes mencionadas, tras el desarrollo del método se detectaron otras, entre las que cabe citar las siguientes:

a) En la proximidades de E_{corr} hay desviaciones de la relación lineal entre el potencial y la intensidad. b) La variación de E_{corr} con el tiempo introduce errores a veces importantes. c) Los fenómenos de corrosión localizada no se pueden abordar directamente con este método sino que lo que se mide, como ya hemos visto antes, es la tendencia a que se produzcan. d) Si la corrosión depende de fenómenos de difusión o pasivación, este método basado en que ésta depende de la energía de activación, puede no dar resultados correctos. e) Como la medida es rápida puede que la R_p quede determinada antes de que se alcance el estado estacionario. f) En el transcurso de las medidas se puede modificar el sistema metal/medio llegando a ser diferente del inicial.

Dado que estas limitaciones se conocen prácticamente desde la aparición del método, por fortuna existen medios de evitarlas.

12.3.2. Método gráfico de la intersección.

Como en el método de la resistencia de polarización, suponemos que el proceso de corrosión esta controlado por la energía de activación de las semirreacciones anódica y catódica, que en coordenadas logarítmicas se ajustan a rectas denominadas líneas de Tafel.

Tal y como vimos en la **Gráfica 9.1**, en las proximidades de E_{corr} los procesos anódicos y catódicos se influncian, por lo que sus curvas de polarización no son fácilmente separables, impidiendo conocer en general i_{corr} . En el caso que nos ocupa representado en la **Gráfica 9.1c** si el proceso de corrosión está controlado por la energía de activación se pueden extrapolar las líneas de Tafel hasta E_{corr} y así calcular i_{corr} .

Este método propuesto por Evans (1932) y desarrollado por Wagner (1938) necesita del trazado completo de las curvas de polarización y poder analizar la cinética del proceso de corrosión. Su mayor inconveniente es que las elevadas polarizaciones pueden modificar el proceso de corrosión. Si existe concordancia entre los valores obtenidos por este método gráfico y los obtenidos gravimétricamente, nos asegura que el proceso de corrosión se produce electroquímicamente y no por un proceso meramente químico.

12.3.3. Técnicas no estacionarias electroquímicas

Estas técnicas se conocen desde hace mucho tiempo pero hasta hace pocos años no se les ha prestado el suficiente interés. Las técnicas no estacionarias utilizadas son las de impulsos y las de medidas de impedancia con corriente alterna. Se aplican con éxito al estudio del mecanismo y la cinética de corrosión de los sistemas metal/electrolito.

Son muy útiles cuando las técnicas estacionarias perturban el sistema en estudio, ya que en el caso de los impulsos su duración es muy limitada o en el caso de la corriente alterna es lo suficientemente rápida

como para que no interfirieran los fenómenos de transporte de materia. Las ventajas sobre las medidas resistencia de polarización son diversas. La resistencia del medio, R_s no interfiere en la medida de la resistencia a la polarización y además da más información sobre el proceso, permitiendo diferenciar etapas superpuestas del mecanismo global de corrosión.

La forma de utilización de la impedancia con corriente alterna al estudio de la corrosión consiste en aplicar una señal de alterna al sistema y analizar la respuesta del mismo frente a la perturbación, caracterizada por su magnitud y su fase. Del estudio de los diagramas de Nyquist, se puede determinar, en el caso de sistemas sencillos, la resistencia a la polarización R_p . Una vez calculada R_p , el cálculo se prosigue como en el método de resistencia a la polarización, por lo que depende de la precisión con que se calculen las pendientes de Tafel.

En muchos sistemas los diagramas de impedancia exhiben varios semicírculos capacitativos y/o inductivos que hacen complejo su análisis. La necesidad de personal especializado unido al elevado coste de los instrumentos, impiden la difusión y comercialización de estas técnicas.

12.3.4. Métodos electroquímicos no cuantitativos.

En multitud de procesos industriales se precisan metales o aleaciones que en determinadas condiciones permanezcan en estado pasivo. La tendencia hacia el estado pasivo como veíamos en la **Gráfica 8.1**, se puede deducir de la tendencia de la rama anódica de las curvas de polarización de los metales o aleaciones pasivables. Esto hace posible una estimación de la probabilidad de que se produzca un ataque localizado, que generalmente va asociado a la destrucción de la capa pasivante.

Una aplicación es el estudio del aluminio y del los aceros al Cr-Ni, que entre las zonas de pasivación y transpasivación presentan ciertos potenciales críticos asociados con la aparición de Pitting, difícilmente solucionable una vez comenzado.

En el caso de la corrosión intergranular, la probabilidad de producirse un ataque se pone de manifiesto en la gráfica por la altura del pico, por su área, por la aparición de más de un pico, etc.

Combinando en los ensayos, el metal, el medio previsto y las condiciones de operación se puede predecir el comportamiento de un metal frente a la corrosión bajo tensiones, que es una de las mayores causas de roturas en sistemas metálicos.

Con este tipo de medidas no se aspira a determinar la velocidad de corrosión, ya que aunque se pudiera determinar no tendría ningún valor al no saber qué fracción de superficie estaría afectada. Pese a todo este método se emplea mucho para investigar nuevas aleaciones que resistan la corrosión localizada y para elegir el tipo de aleación recomendado para cada instalación.

12.4. Comparación entre las diferentes medidas de la corrosión

La determinación de las velocidades de corrosión como densidades de corriente ofrece, a causa de lo elevado del número de Faraday, una sensibilidad muy elevada, pudiendo medirse ataques muy inferiores a los permisibles por diseño de las instalaciones.

Cuando los metales ofrecen resistencia a la corrosión, el método vimétrico exige largos tiempos de experimentación. Las medidas electroquímicas llegan a estimar la velocidad del ataque en tiempos muy cortos. Además al tratarse de un método sensible no es necesario poner condiciones límite que aceleren el ataque, pudiendo estudiarse las condiciones normales del circuito.

Por tratarse de métodos diferenciales, los métodos electroquímicos permiten conocer en cada caso la velocidad instantánea de corrosión. El método gravimétrico, es integral proporcionando una velocidad media de ataque, durante un tiempo determinado. La mayor limitación de las medidas por métodos electroquímicos, está en que no miden directamente la corrosión, sino que la calculan a partir de otras medidas. Pese a este carácter aproximado, en la mayor parte de los casos, su fiabilidad supera las exigencias más estrictas. En la **Tabla 12. 4**, vemos una comparación entre ambas medidas para acero al carbono, en el que se probaban distintos inhibidores de corrosión, en un circuito de refrigeración.

Tabla 12.4.-Comparación entre las medidas de corrosión sobre al acero en presencia de distintos inhibidores obtenidas por determinaciones gravimétricas y por el método de la resistencia de polarización, según datos obtenidos del libro "Teoría y práctica de la lucha contra la corrosión", capítulo XIX.

<i>Medida N°</i>	<i>MPY Por pesada</i>	<i>MPY Medida Rp</i>	<i>% Desviación</i>
Ensayo 1	1,4814	1,6666	12,50
Ensayo 2	1,6666	2,4074	44,45
Ensayo 3	6,2962	4,6296	-26,47
Ensayo 4	6,4814	6,4814	0,00
Ensayo 5	7,4074	8,1481	10,00
Ensayo 6	9,6296	8,3333	-13,46
Ensayo 7	7,2222	8,8888	23,08
Ensayo 8	8,7037	10,1851	17,02
Ensayo 9	7,7777	10,7407	38,10
Ensayo 10	9,8148	11,1111	13,21
Ensayo 11	10,9259	11,4814	5,08

Se trata de una situación desfavorable ya que la formación de capas pasivantes producen una caída óhmica importante, que como vimos era una de las limitaciones de la medida de la corrosión por el método de la resistencia de polarización. Pese a todo la correlación es aceptable y el porcentaje de desviación medio es de un 5,14%.

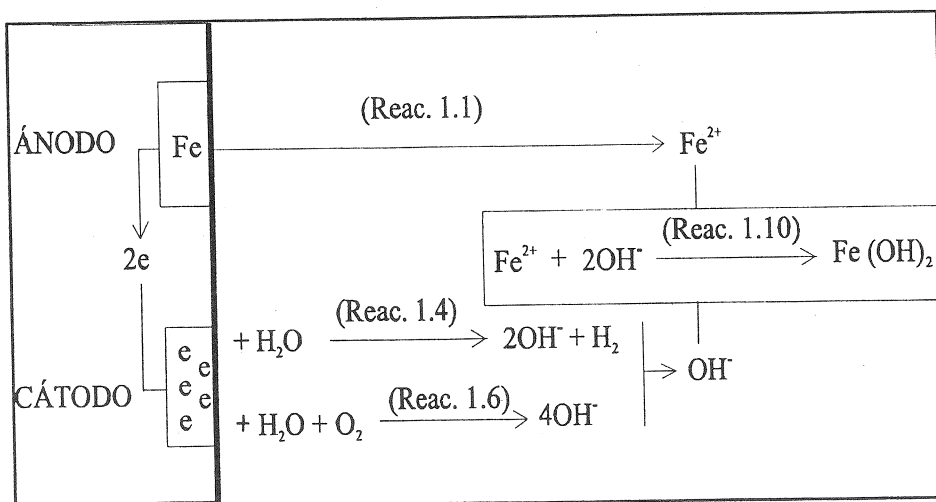
Es importante, no obstante, la interpretación correcta del sistema a estudiar, ya que las corrientes estimadas como corrientes de corrosión podrían provenir de otras reacciones redox distintas de las que intervienen en la corrosión. Ahora bien, multitud de estudios corroboran

la fiabilidad de los métodos electroquímicos para determinar la corrosión razón por la cual su uso se ha difundido y gozan en la actualidad de la aceptación general.

13. FORMAS DE LA CORROSIÓN.

Si exceptuamos la corrosión seca que no precisa de un electrolito para su progreso, la corrosión electroquímica consiste, en resumen en una corriente eléctrica que circula entre determinadas zonas de la superficie del metal que denominamos ánodo y cátodo, a través de un medio conductor llamado electrolito. El funcionamiento es igual al de una pila, a la que nos referiremos como célula de corrosión.

Los átomos de metal en el ánodo se disuelven para formar iones metálicos, los electrones liberados pasan a través del metal hasta llegar al cátodo donde neutralizan a los iones positivos, este mecanismo general se representa en la **Gráfica 13.1**.



Gráfica 13.1.-Representación esquemática el funcionamiento general de una célula de corrosión.

13.1. Formas de corrosión. Tipos de ataques

El proceso de corrosión al que nos hemos referido anteriormente es demasiado general ya que el tipo de corrosión depende de múltiples factores, por lo que estudiaremos por separado las diferentes formas del ataques al metal. Posteriormente entraremos en detalle sobre los tipos de corrosión más importantes .

13.1.1. Desgaste generalizado. Corrosión uniforme.

Se dice que la corrosión es uniforme cuando la pérdida de espesor del metal es constante a lo largo de toda la superficie. No es la más

tipo de corrosión uniforme más estudiado es el llamado *erosión*. Más adelante se tratará con más detalle.

Si la corrosión se puede tomar como uniforme la predicción sobre la vida media de un sistema es bastante real. Por ejemplo si el ataque es por la presencia de ácidos fuertes se puede dar el caso de un ataque generalizado importante, pero uniforme, lo que permite calcular la "vida útil" del circuito de forma que mediante sustituciones de materiales debidamente programadas, el circuito podrá trabajar sin más complicaciones.

13.1.2. Corrosión localizada. Pitting.

La corrosión por picaduras, también llamada "Pitting", es frecuente en sistemas de refrigeración con agua. Consiste en la aparición de zonas anódicas localizadas, que al ser pequeñas en relación con el resto del circuito, producen un ataque persistente del metal en las mismas.

Aunque no se trata de la causa más común de corrosión de los metales, una perforación en un intercambiador crítico puede provocar una parada no programada de la producción, de coste directo elevado y pérdidas indirectas a veces todavía mayores.

La profundidad de la picadura depende esencialmente de la relación entre las superficies catódica y anódica. Más adelante señalaremos dos tipos de corrosión que acaban produciendo corrosiones localizadas: la corrosión en hendiduras y la corrosión por defectos en materiales y soldaduras.

13.1.2.1. Medida del pitting.

Las causas del pitting son diversas, por lo que la tendencia a su aparición es difícil de evaluar. Aunque sobre su medida ya se ha comentado en el apartado **12**, destacan tres métodos para la evaluación de la tendencia al pitting:

El método analítico. Entre ellos más indicativo es el cálculo del índice de Larson-Skold, que vimos en el apartado **12.1**, que cuando alcanza un valor elevado produce un ataque a la capa protectora natural sobre los metales causado por la presencia de cloruros y sulfatos. Más adelante abundaremos en la influencia de estos aniones sobre diversos tipos de corrosión. El resto de los métodos analíticos están más enfocados a medir la corrosión generalizada.

Los métodos gravimétricos de colocación de testigos no sirven para la medida directa del pitting, aunque visualmente se pueda apreciar el número de picaduras sobre el testigo normalizado, el espesor medio de la profundidad de la picadura, diámetro de la misma, etc.

Como se comentó en el apartado **12.2**, existe el llamado "factor de pitting", que se calcula según la **Ecuación 12.8**. a partir de la profundidad de las picaduras, de la velocidad de corrosión, calculada según la **Ecuación 12.7** y del tiempo de exposición del testigo.

Se trata de una medida aproximada que, además de los inconvenientes asociados al empleo de sistemas gravimétricos, añade otros errores a tener en cuenta. El primer error se debe a la imprecisión en la medida de la profundidad de la picadura, por otra parte, al calcular la velocidad de

corrosión, la pérdida de peso total incluye nuevamente la que se pierde por picaduras, de manera que la velocidad de difusión en los soportes de los testigos es mayor que la que tendrían algunas zonas anódicas. Pese a todo se trata de un sistema accesible y de fácil comprensión para los operadores del sistema.

La medida electroquímica del pitting, es más exacta y rápida que las medidas gravimétricas. Su fundamento ya se explicó en el apartado 12.3, y la comparación de sus resultados con los obtenidos por otros sistemas es bastante satisfactorio.

13.1.3. Corrosión bajo tensiones.

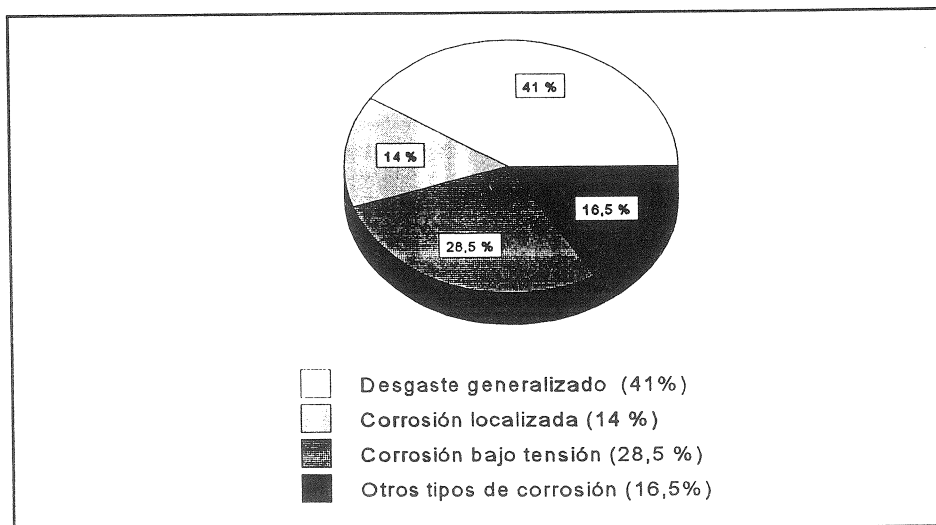
Este tipo de corrosiones es responsable de un porcentaje muy elevado de fallos en sistemas metálicos y las condiciones críticas ("metal/medio acuoso/condiciones de operación"), que pueden conducir a la rotura del metal se determinan por medidas electroquímicas.

Dentro de este tipo de corrosión estudiaremos, como caso aparte, la corrosión por fatiga y el agrietamiento por corrosión y esfuerzo.

13.1.4. Otras formas de corrosión.

Las restantes formas de corrosión son similares en frecuencia a los ataques localizados y comprenden entre otras la corrosión galvánica, la cavitación, la lixiviación selectiva, etc.

En la Gráfica 13.2, se representa el peso específico de cada uno de los tipos de corrosión en función del porcentaje de fallos atribuibles a cada uno de ellos, para plantas de industrias químicas. Se comprueba que la distribución es muy similar para otros tipos de plantas y en particular para las instalaciones necesarias para los sistemas de enfriamiento por agua.



Gráfica 13.2.-Porcentaje aproximado de fallos en los equipos metálicos de las plantas químicas, según datos obtenidos del libro "Teoría y práctica de la lucha contra la corrosión", capítulo XXI..

13.2. Corrosión por celdas de concentración.

Se trata de un ataque asociado a la falta de uniformidad del entorno acuoso sobre una superficie metálica. Estas diferencias crean regiones de diferente potencial electroquímico, apareciendo áreas anódicas localizadas en las que se pierde metal. También se producen áreas anódicas debajo de zonas cubiertas; que con el tiempo presentan diferencias de concentración de iones disueltos. Los tipos de corrosión más frecuentes relacionados con las diferencias de concentración son: la corrosión en hendiduras, la formación de pústulas y la corrosión debajo de los depósitos.

13.2.1. Corrosión en hendiduras.

Una hendidura se crea entre dos superficies próximas, como empaquetaduras, bridas, soldaduras no fundidas, recubrimientos exfoliados, etc.

En este apartado podríamos incluir el ataque que se produce en el nivel del agua, que se debe a la formación de una hendidura en el menisco entre las interfases líquido-aire y líquido-metal. Como la concentración de oxígeno es alta en el menisco, debido al mayor acceso de aire en esta zona, se vuelve catódica respecto a la superficie metálica contigua. La corrosión se da entonces debajo del menisco, sobre todo en presencia de cloruros que es atraído hacia las superficies anódicas metálicas.

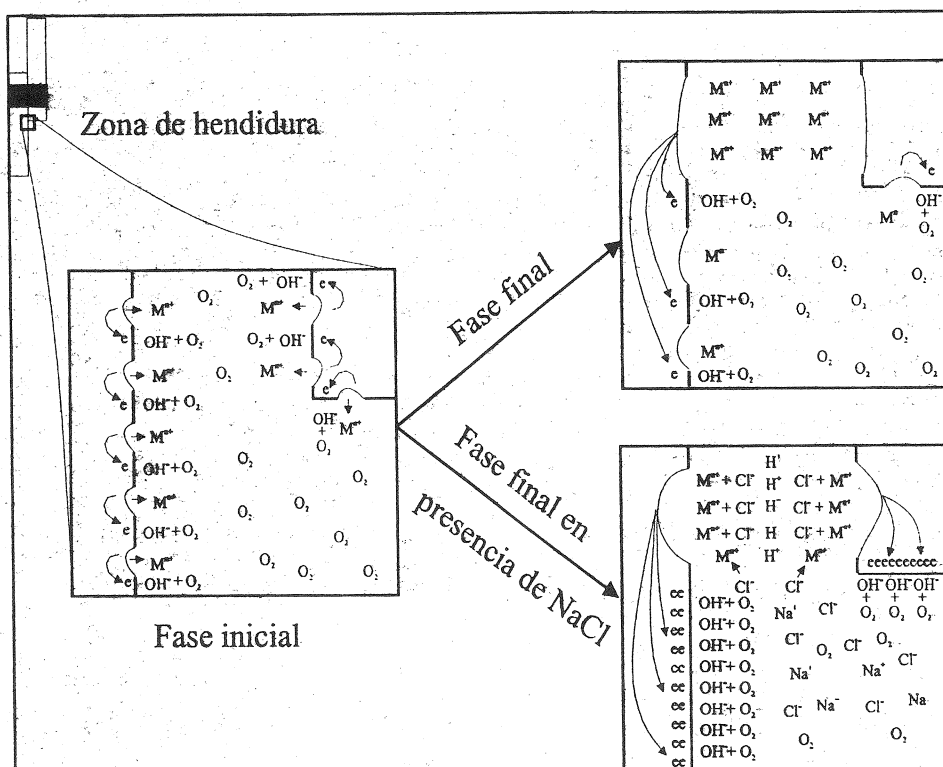
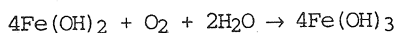
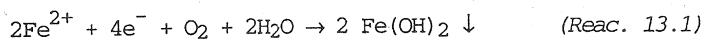
Este ataque se da en metales con finas capas pasivantes de óxidos, como en los aceros inoxidable, ya que después de un período, llamado de incubación, en el que se disuelve la capa de óxido en la zona de la hendidura, ésta no puede volver a formarse por falta de oxígeno.

Para que se produzca la corrosión la hendidura debe de estar llena de agua y tener un espesor de unas milésimas de pulgada (50 a 100 m.) para poder permitir las reacciones de corrosión. Se trata de un proceso autocatalítico que produce un ataque rápido. La corrosión puede extenderse hasta casi un metro de profundidad si se dan las condiciones idóneas como una conductividad eléctrica muy elevada. Esta corrosión se produce generalmente en aguas oxigenadas con aniones cloruro o sulfatos y un pH en torno a 7. Las fases de la corrosión, que aparecen representadas en la **Gráfica 13.3** son en resumen las siguientes:

Fase inicial: En aguas oxigenadas para el caso del acero se dan las **Reacciones 1.2. y 1.6.** Para otros metales las reacciones son análogas.

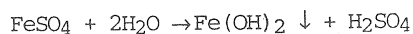
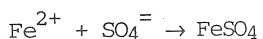
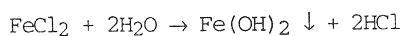
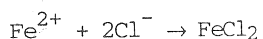


Fase de diferencia de concentración del oxígeno: El oxígeno se consume en la corrosión y no se puede reponer por difusión dentro de la hendidura debido a su estrechez relativa. Pese a que la difusión del oxígeno a temperatura ambiente es un mecanismo rápido, el área de la hendidura es mucho mayor que la del orificio de la abertura de la propia hendidura, por lo que tenemos oxígeno fuera pero no dentro, ya que la cantidad de oxígeno transportado es insuficiente para reponer el oxígeno consumido en el interior, creándose una celda de concentración diferencial de oxígeno. En el exterior de la hendidura se siguen produciendo la **Reacción 1.6** y con el hierro disuelto producido en la **Reacción 1.2.**, se produce el proceso global representado en la **Reacción 13.1.** Además se puede presentar también la **Reacción 1.11** que escribimos seguidamente.

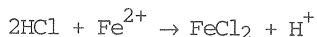


Gráfica 13.3.-Fases de la corrosión en una hendidura, en ausencia o presencia de cloruros.

Fase Autocatalítica: Dentro de la hendidura se van acumulando iones metálicos que van creando una carga positiva neta que atrae a los iones del exterior con carga negativa. Esto hace que en aguas que contengan cloruros o sulfatos éstos penetren en la hendidura produciéndose las reacciones mencionadas al hablar de los factores que influyen en la corrosión. De esta manera en la zona anódica y para el hierro se desarrollan las **Reacciones 10.3 y 10.4.:**



Y en la zona interior, en contacto con el metal, se desarrolla la **Reacción 10.5**, que crea un pH cercano a 1, produciéndose una corrosión ácida muy intensa.:



13.2.2. Formación de pústulas o tubérculos.

Cuando sobre las zonas localizadas de pérdida de metal se acumulan tanto depósitos como productos de corrosión de forma estructurada, se forman pústulas o tubérculos. La denominación responde a su forma característica y fácilmente reconocible. Los problemas asociados van desde una pérdida de caudal por las tuberías, atascos, pérdida de metal, etc.

El tamaño de los tubérculos es variable, en tuberías grandes pueden llegar a tener diámetros mayores de 10 cm si bien la pérdida de metal asociada no es tan grande como cabría suponer por su tamaño. En general la pérdida de espesor del metal es la vigésima parte de la altura de la pústula. Así una velocidad de corrosión típica estaría alrededor de 15 MPY y aunque este valor es elevado resultaría permisible ya que no se trata de una corrosión tipo "pitting" como se verá el estudiar su estructura sino que el piso corroído tiene forma de plato siendo mucho más ancho que profundo.

La densidad en seco de una pústula es prácticamente la del agua 1 gr/cm³. En estas condiciones se observa que son quebradizos pudiendo ser aplastados con la presión de un dedo. La resistencia de un tubérculo depende sobretudo del espesor de la capa de magnetita presente por lo que si es delgada indica que se ha formado rápidamente, y por tanto la velocidad de corrosión es mayor de la permisible.

Los tubérculos se forman preferentemente sobre acero y hierro fundido, en presencia de aguas oxigenadas a temperatura ambiente o ligeramente superior. Su crecimiento es favorecido por aguas con altas concentraciones de bicarbonatos, cloruros y otros aniones agresivos. Se orientan en la dirección del flujo de agua, y su crecimiento se produce en regímenes de caudal altos o bajos, si bien un caudal muy bajo impide la difusión del oxígeno y un caudal muy alto podría arrancar las pústulas. Por eso en zonas de turbulencia o en sistemas parados no suelen aparecer tubérculos.

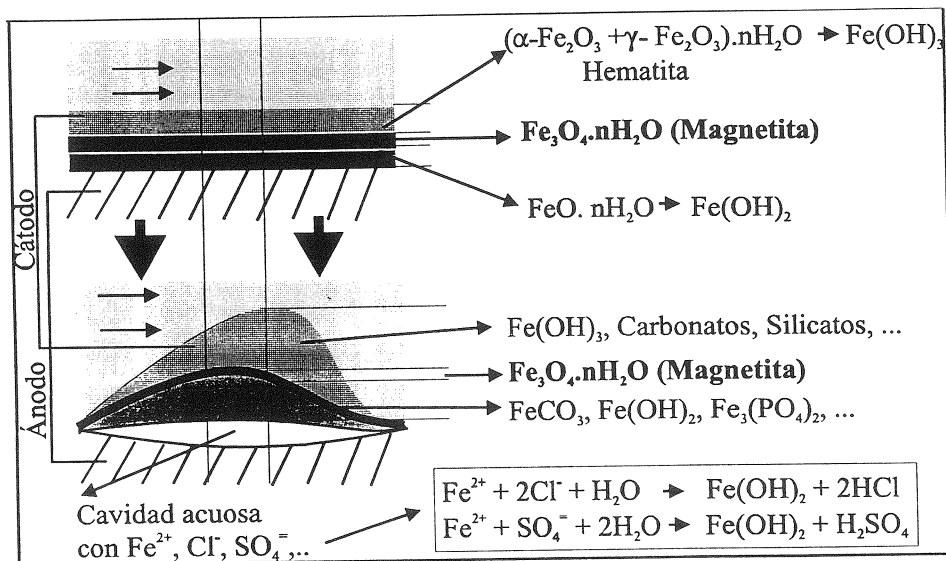
13.2.2.1. Fases de la formación de las pústulas.

En la aparición de las pústulas se pueden distinguir las siguientes fases que se representan en la **Gráfica 13.4** para el caso de la formación de una pústula típica:

Oxidación del acero: En condiciones como las descritas para la formación de tubérculos, se forma el óxido férrico hidratado de un color rojizo anaranjado, el $(\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3 + \gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3) \cdot n\text{H}_2\text{O}$, también llamado "Hematita" que precipita como hidróxido férrico, $\text{Fe}(\text{OH})_3$.

Desarrollo en capas: La capa de óxido formada separa la superficie metálica del resto, impidiendo el acceso del oxígeno al metal. Debajo de esta capa, cerca de la superficie del acero, se genera una forma más reducida de oxidación el óxido ferroso hidratado. Este óxido de color negro verdoso, el $\text{FeO} \cdot n\text{H}_2\text{O}$, precipita como hidróxido ferroso, $\text{Fe}(\text{OH})_2$.

Entre las dos capas se forma otra capa magnética intermedia de óxido ferroso-férrico hidratado, de color negro, el compuesto $\text{Fe}_3\text{O}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, llamado "magnetita".

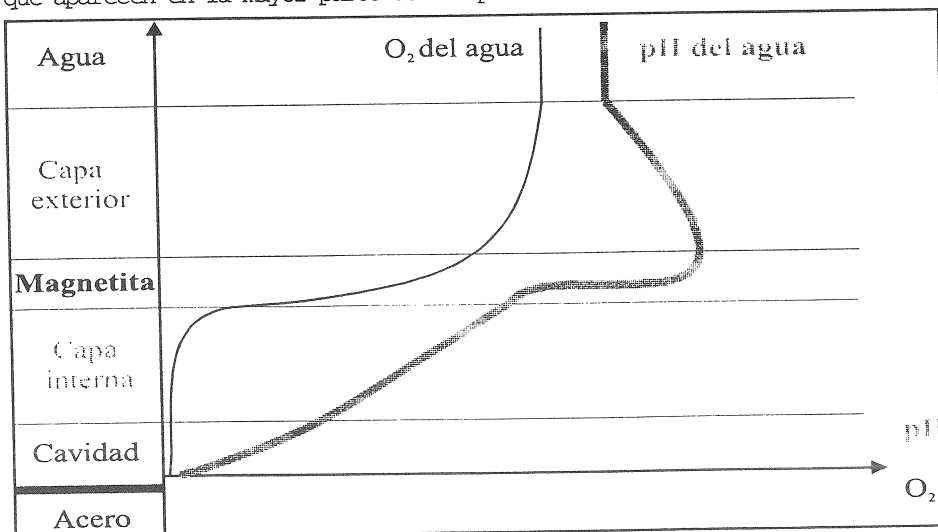


Gráfica 13.4. -Proceso de formación de una ampolla a partir de las capas primitivas.

Aparición de la pústula: A partir de las tres capas formadas sobre el metal y la aportación de otros materiales se producen reacciones entre ellas que conducen a la formación de una pústula típica. La estructura más común en las pústulas es la formación de distintas capas en forma de montículo superpuestas sobre la superficie del metal corroído en el que se crea una depresión por la pérdida de metal.

13.2.2.2. Zonas que pueden presentar las pústulas.

En la **Gráfica 13.5** se representan los perfiles de pH y concentración de oxígeno a lo largo de las diferentes zonas más frecuentes en las pústulas. Tal y como se observa en las Gráficas 13.4 y 13.5 las zonas que aparecen en la mayor parte de las pústulas son:



Gráfica 13.5. -pH y concentración de O_2 a lo largo de las distintas zonas de una pústula.

Capa exterior Esta capa proviene de la primitiva formada por "Hematita", a la que se pueden asociar carbonatos y silicatos de color blanco. El $\text{Fe}(\text{OH})_2$ que proviene de capas interiores se difunde al exterior donde en presencia del oxígeno se convierte como vimos en la **Reacción 1.11** en $\text{Fe}(\text{OH})_3$, lo que explica la composición de la capa exterior. La mezcla de la Hematita roja con estos productos blancos da diferentes tonalidades relacionadas con la composición de la capa exterior.

Capa de magnetita De la capa primitiva intermedia de magnetita se crea una costra quebradiza que separa las zonas oxigenadas de las que no lo están. Al tratarse de un material de alta conductividad facilita la transferencia de electrones generados por la corrosión en la superficie del metal, produciéndose la **Reacción 1.6**.



Los carbonatos y silicatos, que se encuentran disueltos en aguas neutras se depositan preferentemente encima del cascarón de magnetita, donde, por esta reacción, el pH es mayor que en zonas más profundas.

Capa interna: La capa original formada por hidróxido ferroso, se modifica al incluir carbonato ferroso de color grisáceo "siderita" generado a través de la **Reacción 13.2**.



Pueden aparecer igualmente otros compuestos entre los que se encuentra el fosfato ferroso, formado a partir de los fosfatos presentes en el agua o aportados por el tratamiento químico de las mismas.

A través de esta capa hay un transporte importante de aniones. Los iones hidroxilo, carbonatos, etc. migran hacia el interior atraídos por la carga positiva de los iones ferrosos que genera la reacción anódica, quedando combinados en forma de hidróxido ferroso y siderita. Otros aniones como los cloruros y sulfatos pasan en su mayor parte a través de esta capa a la siguiente zona interior de la pústula.

Zona líquida: A diferencia de las capas anteriores que provienen de las formadas previamente, sufriendo únicamente deformaciones y modificaciones al añadirse otros componentes, esta zona se crea entre la superficie del metal corroído y la capa interna. La profundidad de la zona corroída respecto a la primitiva superficie del metal suele ser del mismo orden que la altura respecto a la misma referencia de la zona líquida. Esta relación puede depender de factores como la velocidad del agua, tiempo de formación, consistencia de las capas, etc.

La presencia en esta zona de cloruros y sulfatos en concentración muy superior a la exterior de la pústula da origen a la formación de ácidos fuertes, como se vió en las **Reacciones 10.3, 10.4 y 10.5**, mencionadas anteriormente en la corrosión por hendiduras. Estas reacciones producen un pH cercano a 1, dando lugar a una corrosión ácida.

13.2.3. Corrosión bajo Depósitos.

El efecto de los depósitos sobre la corrosión a veces puede ser directo, por la interacción con el metal de sustancias corrosivas del

propio depósito. La corrosión producida debajo de los depósitos se debe al aislamiento de las superficies metálicas debajo de ellos, generando diferencias de concentración de oxígeno que produce la corrosión.

Esta forma de corrosión debida a la "aireación diferencial" consiste en que debajo del depósito se consume el oxígeno al producirse la corrosión del hierro. El propio depósito impide la difusión de más oxígeno a la zona de corrosión.

El proceso siguiente es igual al que describimos para la corrosión debajo de las pústulas, produciéndose una migración de aniones agresivos: cloruros, sulfatos, etc, hacia el interior, y las mismas reacciones antes mencionadas. La aparición de productos de corrosión forma a su vez nuevos depósitos que generan nueva corrosión.

La principal diferencia con la formación de ampollas del apartado anterior, es que el depósito es anterior y causa de la corrosión y no a la inversa. La existencia previa del depósito proporciona una mayor consistencia a las capas antes mencionadas de las pústulas.

En cuanto a la influencia de la velocidad del agua, hay que tener en cuenta que una velocidad elevada no puede en general arrancar el depósito, a diferencia de las pústulas, pero la turbulencia podría iniciar una corrosión alrededor del depósito, del tipo corrosión-erosión o favorecer la cavitación cavitación, que son tipos de corrosión de los que nos ocuparemos más adelante.

El hecho es que el funcionamiento de los inhibidores de corrosión se ve impedido muchas veces por la presencia de depósitos. Así, cuando añadimos un inhibidor que forma una película catódica, al no poder fijarse ésta en la zona bajo el depósito, sobre todo si es poroso y permite la difusión de oxígeno a su través, la zona bajo el depósito se vuelve anódica continuando la corrosión del metal. Por otra parte, hay que tener en cuenta el efecto del área antes mencionado, puesto que la superficie bajo el depósito es muy pequeña respecto a la total. En un circuito con depósitos puede resultar complicado evitar la corrosión mediante un tratamiento químico convencional.

La existencia de este tipo de corrosión y los problemas que lleva asociados es uno de los motivos por los que las superficies se deben de mantener lo más limpias posibles. Otro problema importante es que los depósitos impiden una adecuada transferencia de calor. La desigual transferencia de calor produce una célula de corrosión por volverse anódicas las zonas calientes respecto de las frías como ya se comentó en 11.4.

13.3. Corrosión por Oxígeno en los metales más empleados.

En los primeros estudios sobre la oxidación, ésta se asimilaba a la combinación de un metal con oxígeno. Actualmente el concepto es mucho más amplio, pues gran parte de los procesos de corrosión u oxidación consisten en la combinación del metal con oxígeno para formar el óxido correspondiente. Veamos, pues, el efecto del oxígeno sobre los metales y aleaciones más utilizados en la construcción de circuitos de refrigeración.

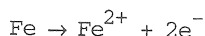
13.3.1. Hierro y Acero al carbono.

Un agua a pH neutro que no contenga oxígeno no produce a temperatura ambiente, sobre el hierro y el acero, una corrosión signi-

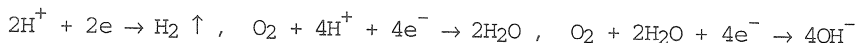
ficativa. La velocidad de corrosión en aguas desaireadas es inferior a 0,2 MPY, a temperatura ambiente. Los valores de corrosión para un agua aireada en las mismas condiciones pueden ser 100 veces mayores. Ya veíamos en la **Gráfica 10.7** la relación lineal entre la corrosión del acero y la concentración de oxígeno en ausencia de otros factores que también influyen, como la existencia de aniones agresivos, temperatura, pH, etc.

Para que exista una corrosión apreciable por oxígeno se necesita que grandes cantidades de agua aireada estén en contacto con las superficies metálicas durante largos períodos de tiempo. Esto se produce en la mayor parte de los sistemas de refrigeración por agua, con excepción de aquellos circuitos cerrados herméticos en los que el agua de llenado esta saturada de oxígeno, y éste se va perdiendo conforme se combina con el hierro o participa en otras reacciones.

Durante la corrosión, en las aguas naturales se producen esencialmente las **Reacciones 1.2, 1.3, 1.5 y 1.6**, siendo la primera la reacción anódica:



y después las reacciones catódicas, en medio ácido y neutro:



Las reacciones catódicas por ser más lentas controlan el proceso de corrosión. Si el pH es bajo predomina el desprendimiento de hidrógeno, pero a un pH no muy bajo y si hay suficiente oxígeno en el agua, son las dos últimas las que tienen lugar preferentemente. Estas dos reacciones dependen de la difusión del oxígeno a la superficie anódica y al acumularse los productos de corrosión sobre la misma dificultan la difusión del oxígeno, disminuyendo la velocidad de corrosión. Por otra parte, si la que predomina es la segunda reacción, se produce una desaparición de iones hidrogeno y oxígeno en los alrededores del cátodo, despolarizándolo.

Si colocamos un acero limpio en aguas oxigenadas, se produce una capa de hidróxido ferroso que se convierte en hidróxido férrico rápidamente. Como la capa acumulada retarda la difusión del oxígeno, la aparición de productos de corrosión se ralentiza y al cabo de un cierto tiempo la velocidad de corrosión alcanza un régimen constante. En el estudio de la formación de pústulas ya se comentó con detalle la composición de los productos de corrosión formados sobre el acero en aguas oxigenadas.

Este proceso explica que los testigos de corrosión deban estar un tiempo suficiente antes de su recogida, con el fin de que se alcance una velocidad de corrosión constante, de manera que sus resultados sean reproducibles. Para medidas de corrosión del orden de 5 MPY se necesita un tiempo de exposición de unos 20 días, como ya comentamos anteriormente.

Conviene recordar que la velocidad de corrosión del acero en aguas aireadas aumenta con la temperatura, como ya se representó en la **Gráfica 11.3**, y que a temperatura ambiente depende del pH, como también se vio en la **Gráfica 10.3**.

13.3.2. Cobre y sus aleaciones.

Para que el cobre sufra corrosión en el agua se precisa que ésta tenga oxígeno disuelto, con el que forma una delgada capa protectora de

óxido cuproso e hidróxido cúprico bastante estable aunque se degrada por la presencia de CO_2 disuelto, ácidos, cloruros y sulfatos. El oxígeno por una parte, estimula el ataque reaccionado en el cátodo pero por otra retarda la corrosión por la formación de una capa protectora.

Si la velocidad del agua es alta puede arrancar dicha capa protectora produciéndose un incremento de la corrosión, siendo éste un ejemplo típico de la corrosión por cavitación. Sin embargo, si la velocidad no es excesiva, incluso en sistemas alimentados por agua de mar, la corrosión del cobre es muy baja,.

Las aleaciones de cobre se comportan de una manera similar respecto a la corrosión por oxígeno, si bien las que incorporan cinc en su composición son mucho más resistentes a la corrosión, en especial en presencia de sulfuro de hidrógeno..

13.3.3.Aluminio.

El aluminio y sus aleaciones no se alteran en presencia del oxígeno gracias a la formación sobre el mismo de una película adherente de óxido de aluminio, que se puede formar incluso con agua desaireada. Debido a la estabilidad de su capa pasivante el aluminio se emplea para almacenar agua destilada y otros líquidos agresivos, aunque se corroe, sin embargo, en condiciones de pH extremo o por la presencia de aniones agresivos.

13.3.4.Aceros inoxidables.

La resistencia del acero frente a la corrosión por oxígeno, se debe a la presencia de cromo en su composición. Si el porcentaje de cromo en la aleación es inferior al 11%, su resistencia a la corrosión por oxígeno es similar a la que presenta el acero al carbono. El oxígeno se combina con el cromo y el hierro para formar una película de óxido altamente adherente y protectora, de forma que aunque se rompa, se repara rápidamente. No obstante, hay que tener en cuenta que la presencia de cloruros y sulfatos ataca a dicha capa. En aguas desaireadas la resistencia a la corrosión de los aceros inoxidables es reducida al no poder formarse la capa pasivante. En medios oxidantes, los aceros inoxidables presentan una velocidad de corrosión baja, hasta que se abre una brecha en la capa de óxido, produciéndose entonces un ataque localizado.

13.3.5.Cinc y Acero Galvanizado.

La velocidad de corrosión del cinc en aguas naturales es intermedia entre la del hierro y del cobre. A temperatura ambiente en ausencia de oxígeno, la corrosión se mantiene alrededor de 1 MPY, pero en aguas saturadas de oxígeno, pese a la formación de capas pasivantes, la velocidad de corrosión se hace casi 10 veces mayor. Si la concentración de oxígeno es inferior a la de saturación, se produce un ataque localizado, siendo la corrosión generalizada para la concentración de saturación.

El cinc al ser un metal anfótero se corroe en situaciones de alto y bajo pH. En la **Gráfica 10.3**, ya se representó la zona de estabilidad de la capa pasivante del cinc en función del valor del pH.

13.4.Corrosión por influencia biológica.

En los sistemas de refrigeración se pueden encontrar todo tipo de organismos vivos. Estos organismos se introducen en el circuito a través

del agua de reposición o del aire que frecuentemente se utiliza en contacto íntimo con el agua para su refrigeración. En el apartado **10.5**, ya se introdujo el problema a modo de introducción.

13.4.1. Tipos de organismos.

A pesar de que nos referiremos principalmente a microorganismos también pueden encontrarse organismos pluricelulares complejos en los sistemas de refrigeración. Cuando se utilizan grandes cantidades de aguas naturales como agua de reposición, particularmente aguas de río o de mar, entran en el circuito organismos acuáticos que ocasionan graves problemas. Seguidamente describiremos los organismos que pueden aparecer en orden a la clasificación natural a la que pertenecen.

13.4.1.1. Organismos no microscópicos

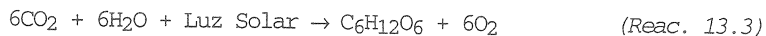
En los circuitos de refrigeración, algunas especies encuentran condiciones favorables para su desarrollo y se incorporan a los depósitos y productos de corrosión. En los sistemas refrigerados por agua dulce se desarrollan algunas especies de mejillones y almejas que, debido a su gran velocidad reproductiva, ocasionan serios problemas.

En los sistemas de refrigeración directa por agua del mar, como son los sistemas en barcos y la refrigeración de centrales eléctricas en lugares de la costa, es frecuente la aparición de problemas por la entrada de organismos marinos. Además de los moluscos, es corriente encontrar pulpos, medusas, esponjas, pequeños peces, etc.

13.4.1.2. Algas

Las paredes laterales y la balsa de recogida de agua en las torres de enfriamiento cumplen todos los requisitos necesarios para que se produzca el crecimiento de las algas. Además uno de ellos, la temperatura, al ser óptima para su crecimiento causa muchas veces su desarrollo exuberante. Algas como la *Oscillatoria* forma cadenas filamentosas que pueden llegar a medir de uno a dos metros.

Las algas verdosas, contienen clorofila y en presencia de la luz mediante la fotosíntesis producen oxígeno, que interviene activamente como hemos visto en las reacciones de corrosión. El proceso de fotosíntesis se puede representar simplificado por la **Reacción 13.3**.



La presencia de algunas especies de algas, degrada a los inhibidores de corrosión, basados en nitritos, al fijar el nitrógeno del aire durante su proceso vital. La presencia de diatomeas, generan depósitos de sílice, ya que sus paredes la contienen en forma polimerizada.

13.4.1.3. Hongos

El número de especies conocidas de hongos es cuatro veces superior al de las algas. Al no ser organismos fotosintéticos, dependen para su crecimiento de los metabolitos de otros organismos, por lo que es común que la aparición de cantidades de algas muertas den lugar al crecimiento de colonias de hongos y mohos. Un 10% de las especies de hongos, utilizan

la madera como nutriente, por lo que pueden deteriorar los rellenos de las torres de este material.

13.4.1.4. Bacterias

En lo que a la corrosión se refiere son importantes, ya que hay variedades que incluso producen directamente corrosión sobre el metal. Estos organismos pueden aparecer solos o como colonias pluricelulares y se adaptan prácticamente a cualquier condición ambiental. Su pequeño tamaño, de unos 10 mm de longitud por 3 mm. de diámetro, les permite introducirse en picaduras, hendiduras, etc, lo que potencia la corrosión.

Pueden vivir a temperaturas desde -5°C hasta 70°C y en un rango de pH desde 0 hasta 10. Algunos tipos de bacterias necesitan la presencia de oxígeno, otras se desarrollan en ausencia del mismo. Es frecuente encontrar juntas a bacterias aerobias con anaerobias, que se aprovechan de las condiciones creadas por las primeras. De hecho es frecuente observar como las bacterias, viven junto con algas, hongos u otros tipos de bacterias para su provecho mutuo.

Son capaces de buscar los nutrientes aunque estos se encuentren en bajas concentraciones. Para sus metabolismos pueden utilizar: O_2 , N_2 , SO_4^- , NO_3^- , etc. que convierten en: SH_2 , CH_4 , NO_2^- , etc, casi todos ellos de incidencia negativa sobre la corrosión. Algunas bacterias incluso oxidan al hierro directamente, o por medio de sus enzimas.

Los mecanismos implicados en la corrosión en la que intervienen bacterias pueden resumirse en la producción de metabolitos agresivos, la formación de celdas de concentración, la biodegradación de recubrimientos protectores y la consumición de inhibidores de corrosión.

13.4.2. Corrosión biológica indirecta.

Para esta corrosión no existe diferencia entre sustancia viva o muerta, ya que actúan como sedimentos, que dificultan la transferencia de calor, producen una pérdida de carga, etc. Esta corrosión puede ocasionar procesos por diferencia de concentración de oxígeno y por erosión o abrasión, producida generalmente por organismos no microscópicos y algunas bacterias que generan grandes cantidades de materia orgánica.

Tipos de bacterias aeróbicas, como la *Aerobacter aerogenes*, la *Flavobacterium* y la *Pseudomonas aeruginosa*, están frecuentemente asociadas al problema de formación de grandes cantidades de polímeros extracelulares orgánicos. Así, las paredes de estas células están compuestas por aminoácidos, polisacáridos y lípidos, en el interior se encuentra una nucleoproteína dispersa en el citoplasma. La capa exterior de estos microorganismos está formada por polisacáridos y polipéptidos.

Otro tipo de microorganismos, las bacterias productoras de esporas, producen menor cantidad de materia orgánica, y son de control más difícil, debido a la mayor resistencia de las esporas.

13.4.3. Corrosión biológica directa.

La corrosión biológica directa la causa un elevado porcentaje las bacterias. Entre ellas las más conocidas por sus efectos sobre la corrosión son:

13.4.3.1. Bacterias generadoras de ácidos

Hay muchas bacterias que producen ácidos y que causan una disminución localizada del pH. Estos ácidos pueden ser inorgánicos u orgánicos dependiendo del tipo de bacteria. Vamos a estudiar las especies que más se relacionan con la corrosión acelerada del acero.

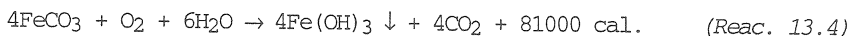
La bacteria aerobia *Thiobacillus thiooxidans* oxida compuestos de azufre para formar H_2SO_4 . Se encuentran mucha veces en la parte superior de las pústulas de corrosión, aunque no está claro si influye directamente en el proceso de corrosión de la pústula o si incrementa la corrosión acelerando la actividad de las bacterias sulfato reductoras en el interior de las pústulas. Se conoce desde hace mucho tiempo la relación simbiótica entre el *Thiobacillus* y las bacterias sulfato reductoras, que convierten los sulfuros en sulfatos y los sulfatos en sulfuros, respectivamnte

La *Clostridia* es una bacteria anaerobia que produce ácidos orgánicos de cadena corta, muy agresivos para el acero, que se localizán preferentemente debajo de los depósitos, en el interior de las pústulas, etc.

13.4.3.2. Bacterias generadoras de depósitos metalicos

Dentro de este tipo de bacterias la más estudiada ha sido la *Gallionella*, aunque otras como la *Crenothrix* y *Leptothrix* además de ser también filamentosas oxidan al hierro de una forma similar.

El mecanismo consiste en la oxidación del hierro ferroso a férrico, produciendo hidróxido férrico. Cuando el hierro se encuentra combinado con carbonato, el proceso sigue la **Reacción 13.4**, con desprendimiento de calor, que se utiliza para cubrir las necesidades energéticas de las bacterias, justificando las cantidades de hidróxido férrico obtenido.



El depósito producido se entrelaza con el organismo produciendo un sedimento voluminoso que origina atascos, dificulta la transferencia de calor y favorece la aparición de picaduras. La presencia de la *Gallionella* se asocia a la acumulación de óxido en las pústulas, a la formación de depósitos de hierro y manganeso, que se producen en agua con cloruros, etc. Si bien, el porcentaje de su participación no parece ser demasiado importante.

13.4.3.3. Bacterias productoras de masas de materia orgánica

Ya hablamos antes de este tipo de bacterias como causantes de corrosión biológica indirecta. Además al tratarse de bacterias aerobias despolarizan catódicamente al reaccionar con el oxígeno para sus procesos metabólicos. Pese a todo es más importante la corrosión biológica indirecta debido a las grandes capas formadas.

13.4.3.4. Bacterias nitrificantes

Este tipo de bacterias generalmente aerobias, oxidan el amoníaco a nitratos, el nitrógeno orgánico a amoníaco, los nitratos a nitritos, etc.

La actividad biológica reduce el pH y disminuye la concentración de oxígeno. Solo suelen dar problemas en sistemas oxigenados, ya que bacterias como la *Nitrobacter* o las *Nitrosomonas* precisan de grandes cantidades de oxígeno para oxidar los nitritos a nitratos o el amoníaco a nitratos en el caso de la segunda. Los nitratos producen ácido nítrico, que es el causante de la reducción del pH o también en otras condiciones acaban convirtiéndose en amoníaco que puede atacar al cobre y a sus aleaciones.

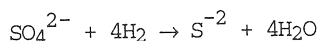
13.4.3.5. Bacterias sulfato reductoras

Este tipo de bacterias, las *Desulfovibrio desulfuricans* son las causantes del mayor número de casos de corrosión biológica en los circuitos de refrigeración industriales. Los requisitos para su aparición y desarrollo son:

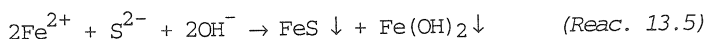
- Ausencia de oxígeno, ya que se trata de bacterias anaerobias.
- Presencia de sulfatos en disolución.
- Materia orgánica suficiente para su metabolismo.

Estas condiciones se dan en la mayor parte de los sistemas de refrigeración por agua, de ahí la importancia de este tipo de corrosión.

Este tipo de bacterias fueron estudiadas por primera vez por Von Wolzogen Kühr, que explicó la corrosión que producen en base a que las bacterias en su respiración transforman los sulfatos en sulfuros según la **Reacción 1.8.**



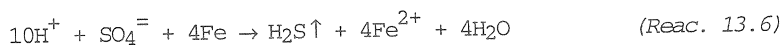
El hierro reacciona con los sulfuros, según la **Reacción 13.5**



El proceso de corrosión se explica por la despolarización del hidrógeno. En la corrosión el metal se disuelve en el ánodo, formándose hidrógeno en el cátodo. Este hidrógeno permanece sobre el metal como una película que protege y detiene el proceso de corrosión. Este fenómeno llamado polarización se ve alterado si el hidrógeno se consume en reacciones como la anterior.

Esta teoría tiene hoy sus seguidores y sus detractores, ya que algunos autores atribuyen la corrosión causada por las bacterias sulfato reductoras al efecto de los sulfuros creados en el proceso. El descubrimiento de la enzima hidrogenasa en estas bacterias, que catalizaría el proceso de corrosión, proporciona argumentos para sustentar la teoría original.

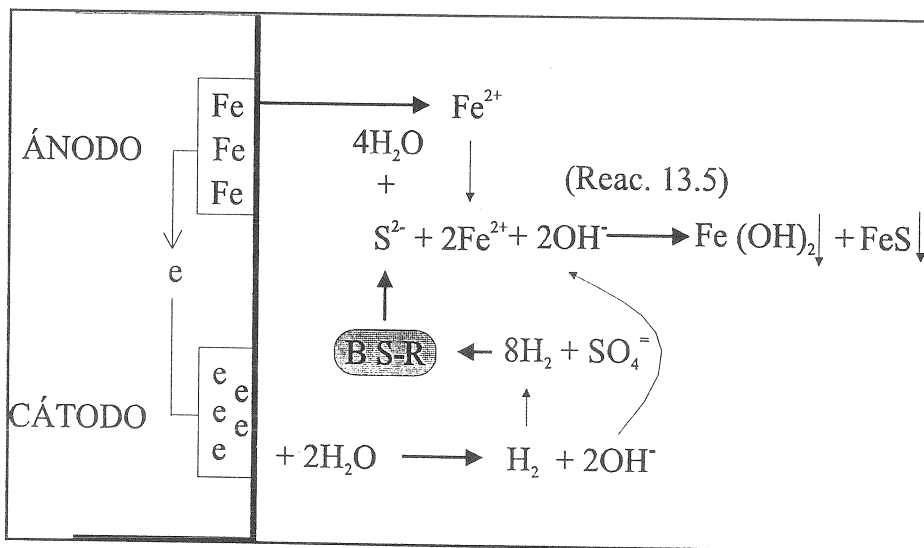
De cualquier manera este tipo de bacterias producen grandes daños en los metales de las instalaciones. Estas bacterias aunque, no pueden crecer activamente, sobreviven en presencia de oxígeno. Soportan temperaturas de hasta 80°C y viven en un rango de pH de 5 a 9. Se encuentran asociadas generalmente con la bacteria *Thiobacillus thiooxidans*, que al producir H_2SO_4 , genera la **Reacción 13.6** y la **Reacción 13.7.**



Se detecta su aparición por la formación de pústulas o su presencia en ellas, ya que éstas en la superficie metálica presentan un color negro intenso debido a la presencia de FeS. El método analítico de campo más empleado consiste en añadir HCl sobre la superficie negra de forma que si ésta es FeS se desprende H₂S de olor característico a "huevos podridos". La **Reacción 13.8** describe el proceso de detección



En la **Gráfica 13.6** se representa el mecanismo simplificado de la corrosión por bacterias sulfato reductoras.



Gráfica 13.6.-Mecanismo de la corrosión producida por las bacterias sulfato reductoras.

Evidentemente todos estos tipos de bacterias deberían determinarse en el laboratorio mediante recuentos para comprobar cuales intervienen realmente en el proceso de corrosión, puesto que la presencia de este tipo de bacterias puede llegar a aumentar la velocidad de corrosión de tres a cinco veces, de ahí la importancia de su detección y control.

13.4.4. Control de la corrosión.

Existen multitud de productos químicos específicos para evitar la proliferación de material biológico, aunque el mayor problema es que los que dan buen resultado con algunos organismos, pueden no afectar a los demás. Los biocidas de mayor espectro y efectividad son los llamados oxidantes, que como su propio nombre indica deben usarse con precaución en sistemas con tendencia a la corrosión. El mejor funcionamiento de estos biocidas se da en rangos ligeramente ácidos, lo que también obliga a controlar las dosificaciones y la corrosión que pudiera producirse.

13.4.5. Materiales afectados por la corrosión biológica.

El hierro y el acero al carbono son los materiales a los que más les afecta este tipo de corrosión, sin embargo, los aceros con alto contenido

en níquel y titanio tan apenas se ven alterados por la misma.. Pueden citarse tres casos de metales y aleaciones que aunque en un principio parecen resistentes a la corrosión biológica, cuando ésta aparece les produce serios problemas.

13.4.5.1. Aceros inoxidables

Dentro de las múltiples composiciones de los aceros inoxidables los que están más afectados por la corrosión biológica son los austeníticos de la serie 300, sobre todo si ya hay picaduras iniciadas, corrosión en hendiduras, etc.

En zonas de baja velocidad, se pueden formar capas de micro-organismos de forma que si éstas se rompen en algún punto, se forman picaduras con mucha rapidez. Además dentro de la picadura se desarrollan en muchos casos bacterias sulfato reductoras lo que aumenta todavía más la velocidad de corrosión. Hoy en día, la influencia de diferentes factores y composiciones de las aleaciones se estudia en los laboratorios antes de elegir la composición del material de la instalación, con el fin de evitar en lo posible que se vea afectado por la corrosión biológica.

13.4.5.2. Cobre y sus aleaciones

Las sales de cobre resultan nocivas para la mayor parte de los organismos lo que debería de evitar la aparición de corrosión biológica en este metal y en sus aleaciones. A pesar de ello hay numerosos estudios que demuestran su existencia. La corrosión en estos casos, se debe al ataque que originan ciertos productos resultantes del metabolismo de las bacterias, como: CO_2 , NH_3 , H_2S , etc. La aleación de cobre más inmune al ataque biológico es el cuproníquel 90/10, que no sufre ningún tipo de ataque.

13.4.5.3. Aluminio y sus aleaciones

La corrosión en este caso se produce bien por la aparición de bacterias sulfato reductoras, por diferentes concentraciones de oxígeno o por los productos del metabolismo de las bacterias.

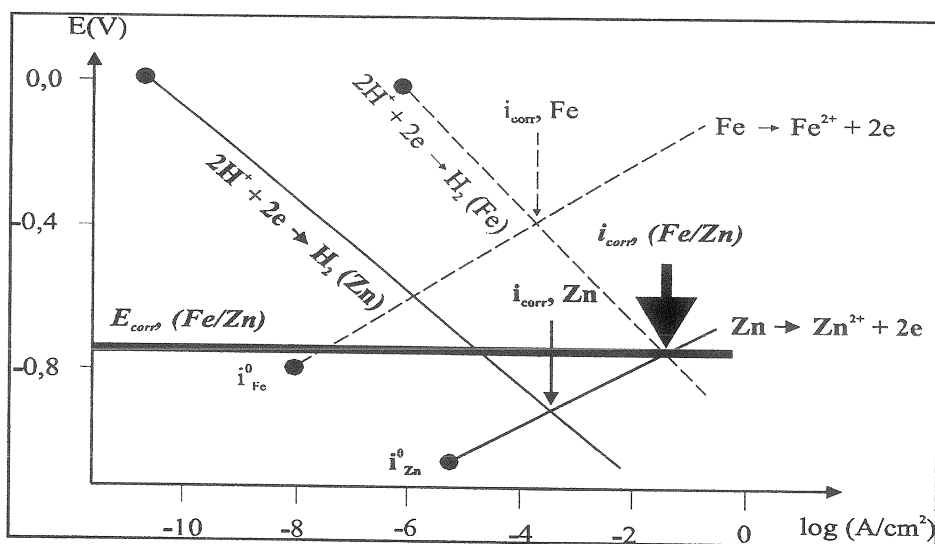
13.5. Corrosión en zonas extremas de pH.

13.5.1. Efecto del pH

13.5.1.1. La corrosión ácida. Sobretensión de hidrógeno

En sistemas de refrigeración la corrosión ácida se debe a causas puntuales, como fugas de ácidos o del proceso, contaminaciones, adicción excesiva accidental del ácido utilizado para el control del pH, etc. Los ataques puntuales, siempre que la acidez no sea extrema, no perjudican excesivamente al circuito, pero a pH bajos la pérdida de metal puede ser grande, produciéndose fallos en los sistemas con rapidez. En la corrosión ácida influyen múltiples factores, como el tipo de metal, la temperatura, el régimen de flujo, la forma de la superficie metálica, la concentración de oxígeno disuelto, la concentración de iones, el ensuciamiento del circuito, el tipo de ácido, etc.

El efecto del pH sobre distintos metales ilustra la importancia del estudio de la cinética de corrosión. Así en medio ácido la reacción catódica predominante es la reducción del ion H^+ para desprender H_2 gas y la reacción anódica es la de disolución del metal. Si analizamos el comportamiento del hierro y del cinc en un mismo medio ácido y para una concentración metálica $[M^{2+}] = 10^{-6}$, observamos que aunque el cambio de energía libre para la disolución del hierro es menor que la del cinc $-0.8V$ y $-1.12V$ respectivamente, experimentalmente la corrosión del hierro es similar a la del cinc. Esto se debe a que la corriente de intercambio, definida por la **Ecuación 2.3** para el desprendimiento del H_2 , es menor sobre superficies de cinc puro que sobre las de hierro, tal y como se ve en la **Gráfica 13.7**.



Gráfica 13.7.-Comportamiento cinético del hierro y el cinc en soluciones ácidas.

Al fenómeno anterior nos referimos diciendo que el cinc posee una *sobretensión de hidrógeno* mucho más elevada que la del hierro. La sobretensión de hidrógeno está calculada para diferentes metales, tal y como se representa en la **Tabla 13.1**.

13.5.1.2. La corrosión alcalina

No es tan común ni tan severa como la corrosión ácida. En este medio para las condiciones de los circuitos de enfriamiento aunque no se detecta prácticamente corrosión en el acero, en el acero inoxidable, en el hierro fundido, en el níquel, etc si se ven afectados, como veremos más adelante, el cobre y sus aleaciones, el cinc y el aluminio.

Seguidamente vamos a ver el efecto de la corrosión en medio ácido y alcalino de los metales más corrientes.

Tabla 13.1.-Sobretensión de hidrógeno para los siguientes metales, según datos cedidos por Ashland Co., división de Ashland Inc.

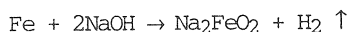
<i>Metal</i>	<i>Sobretensión (Voltios)</i>	<i>Metal</i>	<i>Sobretensión (Voltios)</i>
<i>Platino</i>	0,12 V	<i>Oro</i>	0,36 V
<i>Aluminio</i>	0,19 V	<i>Plomo</i>	0,42 V
<i>Níquel</i>	0,24 V	<i>Estaño</i>	0,49 V
<i>Hierro</i>	0,27 V	<i>Cadmio</i>	0,50 V
<i>Plata</i>	0,29 V	<i>Magnesio</i>	0,59 V
<i>Cobre</i>	0,33 V	<i>Cinc</i>	0,75 V
<i>Grafito artificial</i>	0,35 V		

13.5.2.Hierro, Acero al carbono y Acero inoxidable.

En la **Gráfica 10.2** del apartado **10.1**, se veía la variación con el pH de la corrosión del hierro, tema en el que vamos a profundizar diferenciando la corrosión alcalina de la corrosión ácida.

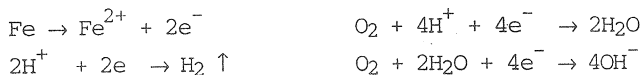
13.5.2.1.Corrosión alcalina

Tal y como se comentó en la introducción de este apartado, para las condiciones usuales de los sistemas de refrigeración, no se produce corrosión en medio alcalino. Sin embargo, a temperaturas elevadas o en medios muy alcalinos, incluso a temperatura ambiente, el hierro reacciona con el hidróxido sódico para dar NaFeO_2 y Na_2FeO_2 , según la **Reacción 10.1** en la que se produce desprendimiento de hidrógeno.



13.5.2.2.Corrosión ácida

Como veíamos, en un agua oxigenada, se dan las reacciones:



Las reacciones catódicas, al ser más lentas, son las que controlan el proceso de corrosión. Si el pH es bajo predomina el desprendimiento de hidrógeno pero a un pH algo superior son las dos últimas reacciones las que se producen. Estas dependen de que haya suficiente oxígeno en el agua y de la difusión de éste a la superficie de corrosión. De producirse la tercera reacción desaparecerían iones hidrógeno de la zona del cátodo, disminuyendo su concentración.

En ácidos fuertes concentrados el desprendimiento de hidrógeno impide la entrada de oxígeno, lo que resta importancia a la despola-

rización catódica. Los ácidos débiles y diluidos aumentan su capacidad de corrosión en presencia de oxígeno. Así, por ejemplo, el ácido carbónico ataca al hierro en ausencia de oxígeno, pero en presencia de éste el ataque se acelera en gran medida.

El tipo de ácido influye ya que para ácidos fuertes los óxidos de hierro se disuelven a pH menor de 4 y para ácidos más débiles como el carbónico la capa de óxido se disuelve entre 5 y 6. Esta aparente contradicción se debe a que los ácidos fuertes se encuentran totalmente disociados por lo que una vez consumidos los H^+ no hay más disponibles. En el caso de ácidos débiles una vez consumidos los H^+ se desplaza el equilibrio para producir más, según la ley de Le Chatelier.

Si los ácidos son no oxidantes, en soluciones desaireadas, la velocidad del agua no modifica la velocidad de corrosión aunque en aguas aireadas aumenta ésta linealmente debido al incremento de difusión del oxígeno.

Frente a los ácidos, los aceros inoxidable se diferencian de los aceros al carbono en que los ácidos oxidantes les atacan en menor proporción, mientras que en soluciones desaireadas los ácidos no oxidantes los corroen más. Como ilustración de lo anterior se observa que el ácido nítrico a temperatura ambiente apenas causa daños a los aceros inoxidables, pero el ácido clorhídrico les ataca severamente, apareciendo picaduras que forman áreas locales anódicas asociadas con la destrucción de la capa de óxido pasivante. La corrosión además se ve incrementada por el bajo pH producido por el ácido y por la disminución del oxígeno en las zonas cubiertas de depósitos.

13.5.3. Cobre y sus aleaciones.

El cobre y sus aleaciones se puede corroer tanto en altos como en bajos rangos de pH. Profundizaremos seguidamente en ambos casos por separado.

13.5.3.1. Corrosión alcalina

El cobre y sus aleaciones se ven afectadas por soluciones alcalinas concentradas, y más aún si hay en disolución amoníaco o compuestos amoniacales. El comportamiento de las aleaciones de cobre depende del resto de su composición. En la **Reacción 10.8** del apartado **10.3**, vimos el mecanismo del ataque del cobre por sales amónicas.

Su aleación con cinc le aumenta la corrosión en soluciones alcalinas, alcanzando corrosiones de más de 20 MPY en soluciones de sosa caústica a temperatura ambiente y superiores a 60 MPY, si se trata de soluciones concentradas y calientes. En presencia de amoníaco las corrosiones de estas aleaciones con cinc pueden llegar hasta valores por encima de 200 MPY

Los bronce de silicio y de manganeso con alto contenido en cobre pueden alcanzar corrosiones menores de 2 MPY. El metal que más reduce la corrosión en las aleaciones de cobre es el níquel, consiguiendo valores de corrosión inferiores a 1 MPY en soluciones calientes de sosa caústica o de hidróxido amónico. En la **Gráfica 11.1** del apartado **11.1**, se veía la influencia de la proporción de níquel en el cuproníquel, sobre la corrosión que sufre éste en medio alcalino.

13.5.3.2. Corrosión ácida

La corrosión ácida solo se da en presencia de ácidos oxidantes o de oxígeno, así mientras el ácido nítrico corroe rápidamente al cobre y sus aleaciones, el ácido carbónico en aguas desaireadas apenas le ataca pero en presencia de oxígeno le produce una corrosión muy elevada.

Para concentraciones de oxígeno bajas, los ácidos no oxidantes apenas causan corrosión en el cobre y sus aleaciones incluso para temperaturas cercanas a la de ebullición.

En presencia de sales cúpricas o metales que se puedan reducir el cobre podría verse atacado aún sin la presencia del oxígeno.

13.5.4. Aluminio.

El aluminio y sus aleaciones como en el caso anterior, se puede corroer tanto en altos como en bajos niveles de pH, vamos a tratar seguidamente ambos casos.

13.5.4.1. Corrosión alcalina

El hecho de que el aluminio, que es termodinámicamente muy activo, permanezca estable en la mayor parte de los sistemas naturales entre un pH de 5 y 9 se debe a la formación de la capa pasivante de bayerita producida por la oxidación de su superficie, como vimos en la **Reacción 11.1** del apartado **11.1**. Es por eso que entre un pH de 5 y 9 el aluminio no muestra corrosión alguna hasta temperaturas de 180°C. A un pH superior a 9 en presencia de NaOH se disuelve la capa de óxido y se desarrolla la **Reacción 11.2** también del apartado **11.1**, que corroe al aluminio de una forma acelerada.

Es un caso frecuente que en los sistemas de refrigeración se produzca una alcalinización del agua a causa de la concentración de sales en las torres de enfriamiento lo que hace que aguas naturales no problemáticas, se vuelvan corrosivas para el aluminio, por lo que no suele utilizarse como material de diseño de circuitos de enfriamiento..

13.5.4.2. Corrosión ácida

Para atacar al aluminio a un pH inferior a 5 se requiere generalmente la presencia de ácidos concentrados. Los ácidos orgánicos no lo atacan a temperatura ambiente, a excepción del fórmico, oxálico y algunos otros que contengan cloro. La resistencia a la corrosión ácida está relacionada con la formación de la capa pasivante que hemos comentado anteriormente.

El H_2SO_4 por debajo del 10% produce un ataque lento, sin embargo en concentraciones entre un 50 y un 95%, el ataque es muy rápido. El HCl es corrosivo en cualquier concentración no diluida. Para temperaturas de 80 °C la velocidad de corrosión del HCl al 10% se incrementa 100 veces sobre la que presenta a 10°C. El HNO_3 concentrado no ataca al aluminio, sin embargo concentraciones del orden del 50% producen a temperatura ambiente corrosiones de hasta 80 MPY. El ácido fosfórico decapa al aluminio en concentraciones diluidas, pero lo ataca rápidamente en soluciones concentradas.

13.5.5.Cinc y sus aleaciones.

En la **Gráfica 10.3** del apartado **10.1**, se veía la influencia del pH sobre la corrosión del cinc en aguas aireadas. Vamos a comentar diferentes situaciones diferenciando la corrosión alcalina de la corrosión ácida.

13.5.5.1.Corrosión alcalina

El cinc y el acero galvanizado se corroen a pH elevado, aunque a temperatura ambiente soluciones alcalinas a un pH de hasta 12 producen una corrosión menor que 1 MPY. Ya se comentó la influencia de la temperatura sobre la corrosión del cinc, representada por la **Gráfica 11.4**, del apartado **11.4**. El mecanismo del ataque alcalino es similar al que presentaba el aluminio, primero la alcalinidad disuelve la capa protectora, y después el ataque se produce con gran rapidez.

13.5.5.2.Corrosión ácida

La corrosión ácida es similar a la del hierro, plomo y otros metales produciendo desprendimiento de hidrógeno, como se indicaba en la **Gráfica 10.1** del apartado **10.1**.

13.6.Corrosión selectiva o desaleación.

Esta corrosión se produce cuando uno o más componentes de la aleación pasa a la disolución con preferencia a los demás. Se estudian por separado según sea el metal que se disuelve preferentemente. También se la conoce como lixiviación selectiva ya que se remueve solo un tipo de metal aleado.

13.6.1.Decincificación o decincado.

Si bien las aleaciones con un contenido en cinc menor de un 15% no presentan fenómenos de decincado, las aleaciones con un contenido en cinc superior al 20% y no inhibidas con metales como arsénico, antimonio y fósforo si que los experimentan a menudo.

La pérdida del cinc deja al metal con una débil estructura porosa rojiza, que contrasta con el color amarillo y aspecto compacto de los latones. El decincado se explica por medio de dos teorías, aceptándose actualmente que se puede describir por una, por otra o por las dos, dependiendo del ambiente específico. La primera teoría propone que la aleación se disuelve en su totalidad pero que se produce inmediatamente una redeposición del cobre. La segunda teoría propugna que únicamente se disuelve el cinc.

La probabilidad de decincado aumenta con la aparición de diferencias en la concentración de oxígeno, con las velocidades bajas, con las altas temperaturas, con aguas de baja alcalinidad y con las situaciones de alto y bajo pH. El decincado produce fallas del material bajo los depósitos que aparecen en los tubos o en hendiduras, empaquetamientos, etc. La composición y tipo de depósito determina la extensión del ataque.

Las formas de decincado más frecuentes son la de tipo tapón y la de tipo capa. El decincado tipo tapón se da en aguas con alto contenido en sales y afecta a pequeñas áreas, pero produce grandes pérdidas de metal y

profundas penetraciones. El segundo tipo de ataque es más general y uniforme, apareciendo sobre toda la superficie del metal.

Los inhibidores a base de silicatos evitan en general el que se produzca el decincado siempre que se den las condiciones de uso de estos productos como veremos más adelante.

13.6.2.Desaluminización

Este proceso se da en ciertos bronce de aluminio en ambientes marinos. Se detecta como en el caso anterior por un cambio del color del bronce.

13.6.3.Desniquelado

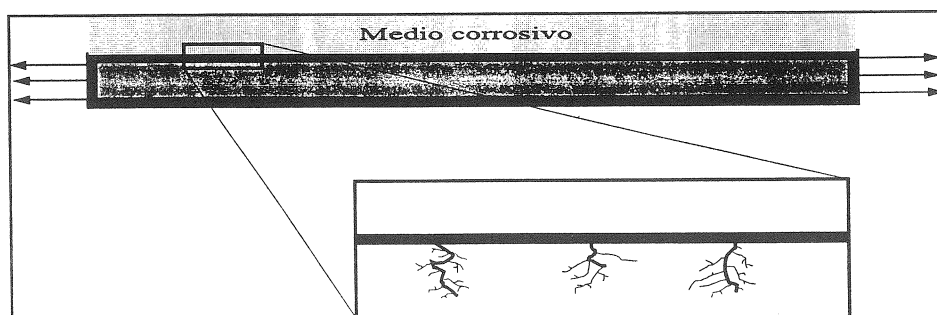
Se refiere a la lixiviación selectiva del níquel aleado con cobre, aunque no suele producir problemas de roturas. Ocasionalmente el níquel puede depositarse más adelante en el circuito.

13.7.Cracking o agrietamiento.

En este apartado se incluyen tipos de corrosión asociados con factores mecánicos más que electroquímicos. Algunos de ellos se producen por temas mecánicos y otros por fallos en la formación de los metales o en las uniones con soldaduras.

13.7.1.Agrietamiento por corrosión y esfuerzo

Se define como un fallo del material debido a la acción combinada de la corrosión y de la tensión. Las grietas, que se extienden perpendicularmente a la tensión, se inician en la superficie expuesta al medio corrosivo y se propagan a través del material debido a la presencia de algún esfuerzo o tensión mecánica. En la **Gráfica 13.8**, se representa la aparición de estas grietas.



Gráfica 13.8.-Aparición de grietas por corrosión y esfuerzo.

Su mecanismo aunque muy estudiado, no dispone todavía de una teoría aceptada por todos y que explique satisfactoriamente los factores que intervienen en el proceso. Se trata de una corrosión difícil de detectar sin un análisis microestructural, ya que puede ir o no acompañada de productos asociados o manchas.

A veces este tipo de corrosión se produce durante las paradas, arranques, u otras circunstancias distintas de las que concurren durante la operación normal. También hay que tener en cuenta que el medio resulta corrosivo según del material del que se trate, así para el acero inoxidable pueden ser los cloruros mientras que para el acero al carbono lo es la sosa concentrada.

13.7.2. Agrietamiento por fatiga con corrosión

Este tipo de corrosión se conoce desde 1917 y consiste en la generación de grietas como resultado de esfuerzos cíclicos en los materiales, tras la formación de las cuales se produce la corrosión. Es de destacar que el daño producido por el fenómeno de la fatiga, cuando no contempla la posterior corrosión, es mucho menor que cuando se considera el efecto sinérgico de ambos procesos. Las grietas formadas son de muy diferentes formas y tamaños y suelen estar llenas de los productos de corrosión. Los metales puros resisten mejor este tipo de ataque.

Una de las teorías más aceptadas para explicar este fenómeno es que el esfuerzo físico rompe la capa protectora dejando al metal dispuesto para la posterior corrosión.

13.7.3. Rotura por defectos en materiales y soldaduras

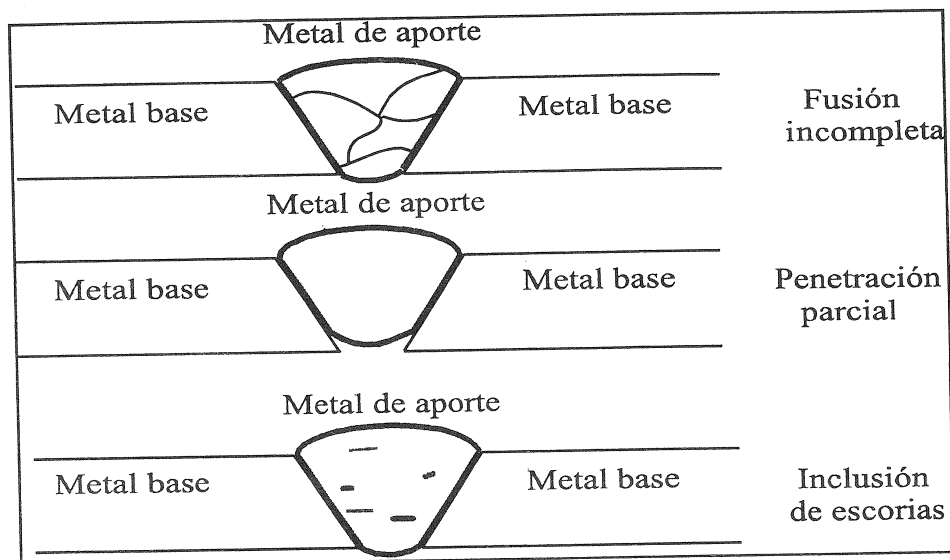
Aunque la influencia de los defectos de los materiales en su agrietamiento es bajo, generalmente menor del 1%, estos defectos pueden sumarse a otros tipos de corrosión que unidos a factores medioambientales originan un gran número de problemas. Así, los defectos en la superficie pueden llegar a convertirse en hendiduras en las que se desarrolle este tipo de corrosión, los surcos pueden en presencia de tensiones producir grietas que den lugar a un agrietamiento por corrosión y esfuerzo, las abolladuras en tubos pueden favorecer la corrosión por erosión, etc.

La soldadura realizada por soldadores profesionales es el mejor método de unión metálica disponible hoy en día, si bien, se producen defectos específicos que suelen acabar en corrosión en muchos casos. Entre ellos, los más corrientes son:

Quemado. Se funde el metal de los tubos en las proximidades de la soldadura.

Corrosión galvánica. Se produce cuando el metal para la unión es menos noble que los metales que une o cuando se une un metal más noble con otro que lo es menos. Más adelante se incidirá por separado en este tipo de corrosión.

Fusión incompleta, penetración parcial e inclusión de escorias. La fusión incompleta tiene lugar al no producirse completamente la fusión entre el metal base y el metal de aporte. La penetración incompleta se origina cuando la soldadura no alcanza el fondo de la junta a soldar. Y finalmente la inclusión de escorias consiste en la introducción en la soldadura de sustancias no metálicas durante el proceso de soldadura. Estos tres tipos de defectos producen grietas que favorecen el agrietamiento por tensión y corrosión, la fatiga con corrosión y la creación de hendiduras. Dichos defectos se representan en la **Gráfica 13.9.**



Gráfica 13.9.-Fusión incompleta, penetración parcial e inclusión de escorias.

Existen otros muchos defectos específicos en las soldaduras cuya descripción no entra en el objeto de este estudio, y además sus consecuencias son similares a las mencionadas en los defectos anteriores. Uno de ellos y muy común en las soldaduras del acero inoxidable se debe a la formación en las mismas de carburos de cromo dadas las altas temperaturas que se generan al soldar, reduciéndose entonces este metal que es el que protege de la corrosión al acero inoxidable. Este descenso del porcentaje de cromo en los límites de la soldadura deja al acero inoxidable desprotegido presentando el área corroída un aspecto como de granos de azúcar.

13.8.Erosión.

El deterioro por erosión es similar al que se produce por fatiga con corrosión, ya que es consecuencia de interacciones mecánicas entre el sistema y el metal. En estos casos el ataque se debe al movimiento rápido relativo entre la superficie metálica y el líquido o burbujas del mismo.

13.8.1.Erosión-Corrosión

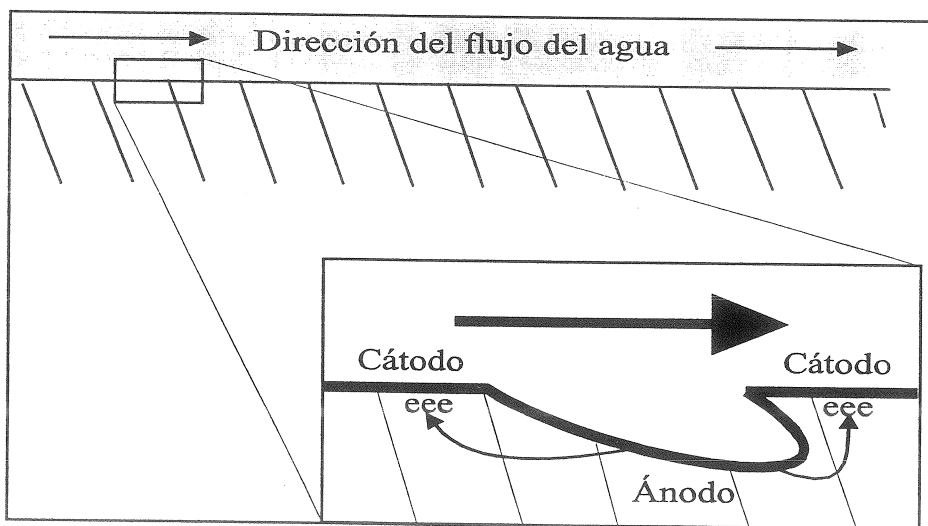
La erosión-corrosión es la degradación acelerada del metal como consecuencia de la acción conjunta de la erosión y la corrosión cuando éste se expone a un líquido con movimiento rápido. Este tipo de corrosión se favorece en aguas con alto contenido en sólidos y gases disueltos.

El proceso más general consiste en que el agua arrastra la película de óxidos pasivantes que se forman sobre las superficies metálicas, obligando al metal a formar otra nueva, que a su vez se vuelve a eliminar, por lo que la corrosión suele ser generalizada.

El metal más afectado por este fenómeno es el cobre y sus aleaciones, de forma que en el diseño de intercambiadores de estos materiales debe limitarse la velocidad en función de la composición del agua. Las aleaciones de cobre mas resistentes respecto a la erosión-corrosión son el cuproníquel, el latón admiralty y los bronce de aluminio.

La influencia de los gases transportados en este tipo de corrosión depende del tamaño de las burbujas. Las grandes suelen ser capaces de arrastrar la capa pasivante produciendo discontinuidades en ella que muchas veces acaban en picaduras, mientras que las burbujas pequeñas rebotan en dicha capa.

La presencia de sólidos en suspensión más que erosión, lo que produce es una abrasión que arranca partes de la superficie metálica, originando unos hoyos en forma de huellas de herradura característicos. Se potencian por la aparición en ellos de zonas anódicas y catódicas que aceleran la corrosión, mediante un proceso al tratado al hablar de la corrosión en hendiduras. En la **Gráfica 13.10** se representa esquemáticamente este tipo de abrasión-corrosión.



Gráfica 13.10.-Sección esquemática de un metal afectado por una abrasión-corrosión.

13.8.2. Cavitación

Para que tenga lugar la cavitación se precisan además de altas velocidades, situaciones de presión variable en aguas con suficiente concentración de gases disueltos o transportados, especialmente nitrógeno. Consiste en la formación de bolsas de gas en las zonas de baja presión, que se rompen al fluir el agua desde las zonas de mayor presión. Dada la pequeña superficie de las burbujas se generan presiones de varios miles de Kg/m^2 y estos pequeños choques destruyen la película protectora de óxidos e incluso arrancan físicamente partículas del metal. Este tipo de ataque se puede retardar e incluso evitar utilizando inhibidores de corrosión adecuados. Estos daños son frecuentes en los impulsores de las bombas, válvulas reguladoras, camisas de los cilindros de motores diesel,

etc. Se detectan, si la cavitación es reciente, por la aparición de cavidades sin pústula exterior. Un aspecto esponjoso y una pérdida de metal profunda, también caracterizaría a este tipo de corrosión.

13.9. Corrosión Galvánica.

Para que aparezca una corrosión galvánica, deben de cumplirse los siguientes requisitos:

- Interacción entre dos materiales con la suficiente diferencia de potencial galvánico. El material noble que actúa como cátodo puede ser un no metal conductivo como el grafito, la magnetita o el sulfuro de hierro frente al acero.

- Un electrolito común a los dos, a través del que pueda fluir una corriente iónica.

- Una unión eléctrica que enlace físicamente a los metales.

Al formarse un par galvánico la velocidad de corrosión del metal más noble se reduce o cesa y la del menos noble aumenta. Debido a la corrosión se pueden formar productos de reacción sobre la superficie metálica, que impiden los intercambios eléctricos, lo que reduce la velocidad de corrosión. Como este fenómeno varía según los metales y otros factores, la corrosión galvánica no es a veces la que cabría esperar dada la diferencia de potencial entre los metales del par.

Además de aumentar la velocidad de corrosión del metal menos noble, la existencia de un par galvánico le puede causar a éste una corrosión galvánica localizada. Este tipo de corrosión se produce, por ejemplo, en sistemas en los que aparece el cobre junto con otros metales, sobre todo si se trata del acero inoxidable y del aluminio. En estos casos tanto si se arrancan partículas de cobre por la erosión-corrosión, como si se depositan los iones de éste sobre las superficies metálicas de la conducción que se encuentran más adelante, aparecen picaduras localizadas. También se produce una corrosión galvánica localizada entre el metal y los alrededores de la soldadura menos nobles a causa de defectos tales como la disminución de la concentración de cromo en la aleación, cuyas causas ya se trataron anteriormente.

Por otra parte cuando aparecen costras de magnetita en la laminación o cuando se forman sulfuros de hierro sobre el acero, tiene lugar una corrosión galvánica homogénea, que solo se vuelve significativa cuando se producen roturas en las capas de la costra o del sulfuro de hierro.

Otro tipo de corrosión galvánica podría darse por diferencias de temperatura entre el mismo metal, lo que lo volvería anódico en la zona de mayor temperatura.

Vamos a estudiar por separado la influencia de varios factores en la corrosión galvánica así como un tipo especial de corrosión galvánica, la corrosión gráfita.

13.9.1. Potencial galvánico.

En la **Tabla 13.2** aparecen ordenados los metales y aleaciones más frecuentes con respecto a la corrosión.

Tabla 13.2. -Serie galvánica de metales y aleaciones

METAL O ALEACIÓN	FRENTE A LA CORROSIÓN	(mV) *
MAGNESIO Y ALEACIONES	EXTREMO CORROÍDO O ANÓDICO	2,37
CINC		
ALUMINIO Y ALEACIONES Y ALCLAD		
CADMIO		
ACERO DULCE Y FUNDIDO		
Ni-RESISTENTE		
INOXIDABLE CON 13% CROMO (ACTIVO)		
SOLDADURA DE 50-50 PLOMO-ESTAÑO		
INOXIDABLE 18-8 304 Y 18-8-3 316 (ACTIVO)		
PLOMO		
ESTAÑO		
METAL MUNTZ		
LATÓN NAVAL		
NÍQUEL (ACTIVO)		
INCONEL 600 (ACTIVO)		
LATÓN AMARILLO Y ADMIRALTY	EXTREMO PROTEGIDO O CATÓDICO	-1,42
BRONCE DE ALUMINIO		
LATÓN ROJO Y COBRE		
BRONCE DE SILICIO		
CUPRONÍQUEL 70-30		
NÍQUEL (PASIVADO)		
INCONEL (PASIVADO)		
MONEL 400		
INOXIDABLE 18-8 304 Y 18-8-3 316 (PASIVADO)		
PLATA		
GRAFITO		
ORO Y PLATINO		

* Potenciales de reducción referidos al electrodo de hidrógeno.

Aunque la tabla anterior variará en función de las características del agua en la que están sumergidos los metales, se suele respetar su orden en la mayoría de los sistemas de enfriamiento. La serie galvánica nos indica que metal de cada par se corroerá y con que intensidad según su distancia en la tabla.

13.9.2. Conductividad iónica y velocidad del líquido.

Los líquidos de alta conductividad ocasionan una mayor corrosión al metal que los de baja, puesto que aunque los electrones fluyen a través del mismo, los iones se mueven por el líquido por lo que es normal que la conductividad iónica influya considerablemente en el proceso de corrosión.

Según las condiciones ambientales, un metal bajo la influencia de un flujo relativamente rápido puede ocupar una posición en la serie galvánica diferente de la que tendría en condiciones de baja velocidad, por lo que la velocidad del fluido además de facilitar la difusión de elementos necesarios para la corrosión afecta en ocasiones al potencial aparente de los metales.

13.9.3. Efecto del área y del estado de las superficies.

Es importante que la relación de las áreas como vimos en el apartado **11.3**, sea contraria a la corrosión, de darse esta circunstancia pueden acoplarse metales muy separados en la serie galvánica sin que ocasionen problemas importantes. Recordemos que la relación favorable consiste en un ánodo grande frente a un cátodo pequeño.

La serie galvánica se obtiene en condiciones de laboratorio, trabajando con superficies metálicas limpias. Si en condiciones reales se producen capas pasivantes sobre dichas superficies originadas por la corrosión galvánica, éstas retardan la posterior corrosión, ya que al ser equivalente el flujo de electrones entre los metales al flujo iónico a través del fluido, si éste se reduce el otro también.

13.9.4. Corrosión gráfita.

Este tipo de corrosión galvánica microestructural se presenta en el hierro colado, cuando éste contiene abundantes vetas de grafito. Si bien la corrosión gráfita muchas veces se confunde con la lixiviación selectiva o con la grafitización, se distingue de ellas en que la grafitización es la degradación del carburo de hierro (cementita) presente en la estructura del hierro colado a hierro-a y a grafito y no se trata de una lixiviación selectiva en cuanto que el hierro no abandona el metal.

Es pues una corrosión galvánica en la que el grafito actúa de cátodo inalterable, mientras que el hierro se oxida a su alrededor permitiendo que el metal conserve su forma, su tamaño e incluso su aspecto. Es una corrosión lenta de manera que incluso en ambientes que la favorezcan, las penetraciones completas podrían tardar años en producirse. Aunque reduce la resistencia mecánica, si la presión interna es baja y no se aplican cargas de choque, el hierro colado atacado por la corrosión gráfita podría permanecer en servicio muchos años antes de manifestar fallas importantes.

14. CONTROL QUÍMICO DE LA CORROSIÓN.

14.1. Elección del inhibidor de corrosión adecuado.

La eficiencia de un inhibidor se mide relacionando el efecto conseguido frente a los resultados obtenidos sin el empleo de inhibidor. El cálculo de la eficiencia de un inhibidor de corrosión se realiza utilizando la **Ecuación 14.1a y b**, según que los resultados se obtengan a través de ensayos gravimétricos o de medidas electroquímicas directas.

$$E = \frac{P_o - P_i}{P_o} \times 100 \quad (\text{Ec. 14.1a}) \quad E = \frac{(MPY)_o - (MPY)_i}{(MPY)_o} \times 100 \quad (\text{Ec. 14.1b})$$

donde: P_o es la pérdida de peso del testigo sin inhibidor, P_i la pérdida de peso del testigo con el uso de inhibidor, $(MPY)_o$ la corrosión en MPY, por medidas electroquímicas sin inhibidor y $(MPY)_i$ la corrosión en MPY, por medidas electroquímicas con el uso de inhibidor

Como indicamos en el apartado **12.3**, para los casos en los que estén implicados inhibidores que bloqueen las superficies metálicas o para aguas duras que formen capas pasivantes naturales, se ha cuestionado la exactitud de los datos de corrosión obtenidos a través de la medida de la resistencia de polarización. En estos casos, para mayor exactitud, se debería determinar la corrosión a partir de la resistencia de transferencia, como vimos anteriormente. En cualquier caso, la correlación entre las medidas gravimétricas y las obtenidas a partir de la resistencia de polarización es como vimos en el apartado **12.4** bastante razonable.

A veces más importante que evitar la corrosión es conseguir alcanzar los valores permisibles para el tipo de instalación estudiada. En general, para circuitos de refrigeración, se consideran buenos valores los inferiores a 3 MPY para el acero, 0,5 MPY para el latón admiralty y 0,2 para el cobre, por poner algunos ejemplos.

Para una correcta elección del inhibidor de corrosión deben de considerarse en primer lugar, las condiciones que se van a producir en el sistema a tratar tales como la temperatura máxima que se puede alcanzar, la velocidad del agua, sus características químicas, la metalurgia del sistema, etc.

También habrá de comprobarse la compatibilidad del tratamiento con otros productos o aditivos que lleve el circuito. Un caso típico es la incompatibilidad del empleo de cromatos en circuitos cerrados que lleven etilenglicol como anticongelante. Otro caso frecuente es la degradación que ciertos biocidas oxidantes ejercen sobre algunos fosfonatos, impidiendo su función de control de la corrosión e incluso originando otros problemas añadidos.

Otro factor a tener en cuenta es la tendencia de las diferentes administraciones a limitar en los vertidos cierto tipo de componentes como los metales pesados, compuestos clorados, etc.

Finalmente y no por eso menos importante es el cálculo de la relación coste-efectividad. Existen numerosas opciones de mezclas sinérgicas de productos químicos que podrían controlar eficazmente la corrosión para un caso determinado, presentando algunas de ellas un coste hasta tres veces

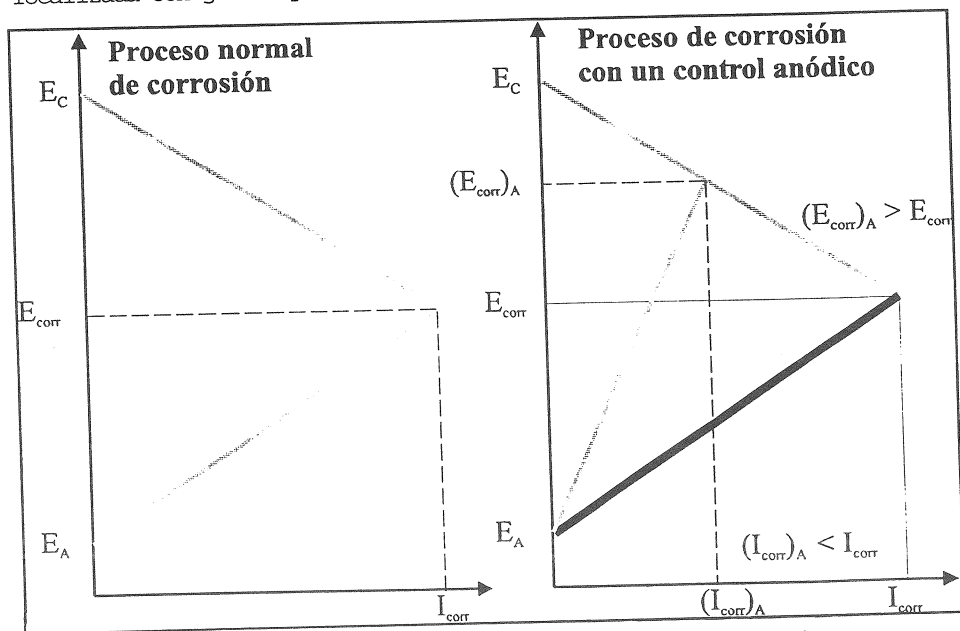
superior al de las otras, si bien en ocasiones, el producto de menor coste suele presentar problemas medioambientales con sus vertidos o dificultades en su manejo y manipulación. Mediante un estudio detallado de las corrosiones y de diferentes opciones posibles se pueden solucionar, en la mayor parte de los casos, los problemas de corrosión en circuitos de refrigeración a un coste razonable.

14.2. Inhibidores de corrosión de un solo componente.

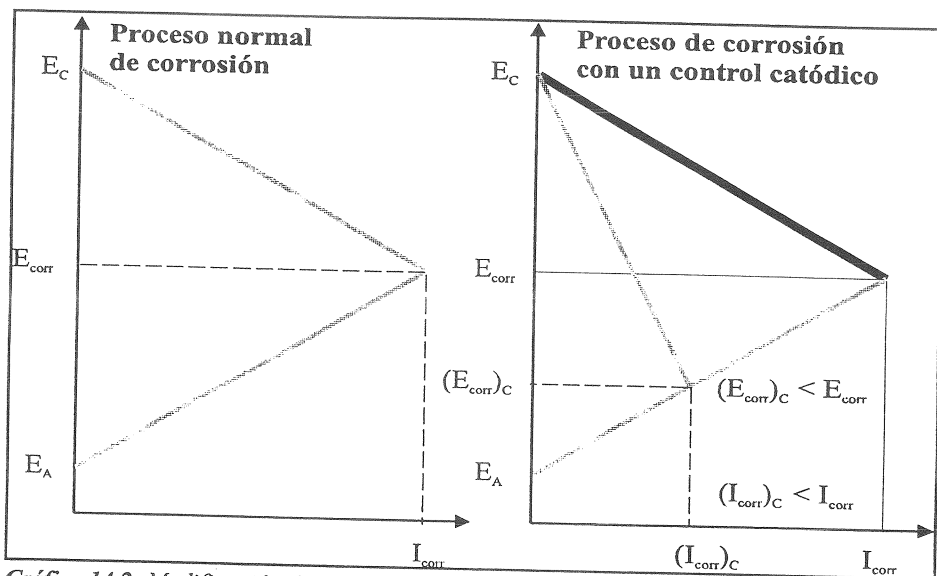
Para prevenir la aparición de los problemas asociados a la corrosión, se emplean tratamientos químicos basados en el empleo de inhibidores de corrosión. Estos pueden ser anódicos, catódicos o una mezcla de ambos y su función consiste en evitar que se produzcan las reacciones anódicas, catódicas o ambas. En las **Gráficas 14.1, 14.2 y 14.3** se representa mediante diagramas de Evans el efecto de los inhibidores sobre el proceso normal de corrosión.

La inhibición de la corrosión se desarrolla generalmente mediante tres mecanismos que consisten en: 1. La adsorción química de la molécula inhibidora sobre la superficie del metal formando un film protector por sí mismo, o en unión con otros iones metálicos. 2. Inducir al propio metal a formar su propio film protector. 3. La reacción del inhibidor con una sustancia potencialmente corrosiva presente en el sistema con el fin de evitar su capacidad de producir o promover la corrosión.

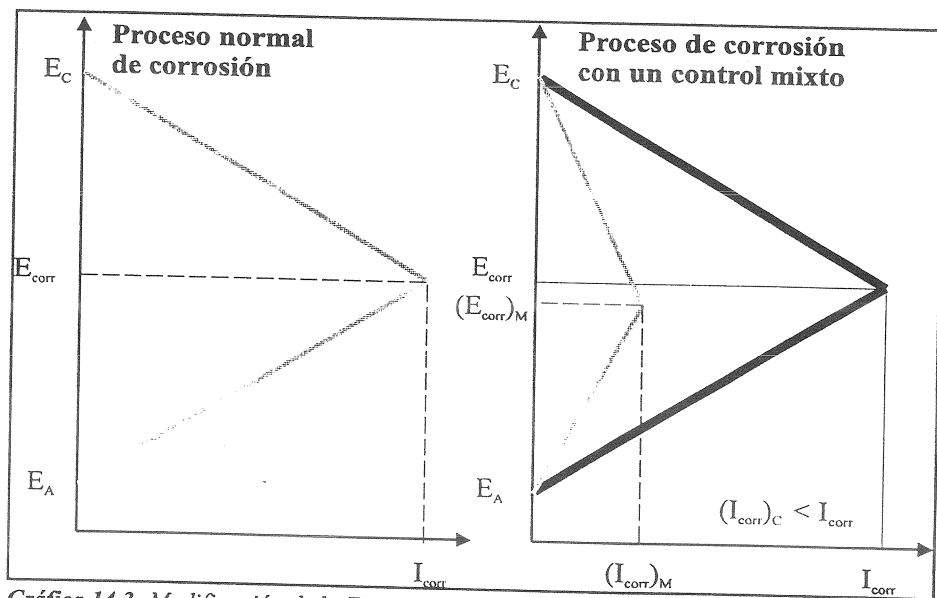
Los inhibidores anódicos crean un grueso film a lo largo del ánodo, disminuyendo la reacción de corrosión, aunque el film se inicia en él, pudiendo llegar a cubrir la superficie entera del metal. Esta capa no se observa a simple vista, de ahí que la apariencia del metal no se modifica. Estos inhibidores, en bajas concentraciones, pueden aumentar el problema de corrosión, ya que forman capas que no llegan a cubrir completamente el metal, originando nuevos ánodos en los que se produce una corrosión localizada con gran rapidez.



Gráfica 14.1.- Modificación de la E_{corr} y de la i_{corr} al añadir un inhibidor anódico.



Gráfica 14.2.-Modificación de la E_{corr} y de la i_{corr} al añadir un inhibidor catódico.



Gráfica 14.3.-Modificación de la E_{corr} y de la i_{corr} al añadir un inhibidor mixto.

Los inhibidores catódicos forman una capa que además de evitar el acceso al cátodo del oxígeno disuelto bloquea el desprendimiento del hidrógeno. La capa que forman los inhibidores catódicos generalmente es visible y a pesar de ser menos efectivos que los inhibidores anódicos, si están a bajas concentraciones, no presentan el problema de aumentar la corrosión. Algunos inhibidores catódicos, como por ejemplo el sulfato de cinc, si se usa en grandes dosis, puede aumentar la corrosión en las tuberías.

Aunque la adecuada elección de un inhibidor viene determinada por el diseño del circuito de refrigeración y por la composición del agua, existen otros factores que afectan a los niveles de tratamiento requeridos; como el pH, la cantidad de oxígeno disuelto, la composición de la materia en suspensión y las sales disueltas, por citar los más importantes.

Así suelen utilizarse bajas concentraciones de inhibidor cuando los regímenes laminares de flujo de agua permiten una mejor difusión del mismo, y por lo tanto una mejor protección del metal.

La influencia de la temperatura en la cantidad de inhibidor requerida se manifiesta en que los circuitos en los que el agua está más caliente suelen necesitar, en general, mayor cantidad de inhibidor que circuitos similares en los que el agua está fría.

Por otra parte cuando el agua presenta suficiente dureza y alcalinidad, se pueden producir capas resistentes frente a la corrosión, precisándose solo pequeñas cantidades de inhibidor para la protección del circuito, si bien en los metales férreos la existencia de una concentración elevada de iones cloruros y sulfatos ataca dicha capa dificultando su pasivación.

Vamos a pasar a comentar los inhibidores de corrosión más corrientes que se emplean en los sistemas de refrigeración industriales:

14.2.1. Polifosfatos

Son unos inhibidores catódicos que forma una capa bastante estable sobre las superficies catódicas de los metales más corrientes por un mecanismo de electrodeposición. Este mecanismo consiste, de una manera simple, en que la molécula absorbe o se une a los iones calcio formando una partícula coloidal que, al estar cargada positivamente, migra al cátodo donde forma una película. El uso de polifosfatos tiene las ventajas de su efectividad a bajas concentraciones y de estar considerado un producto aceptado como aditivo para las aguas potables.

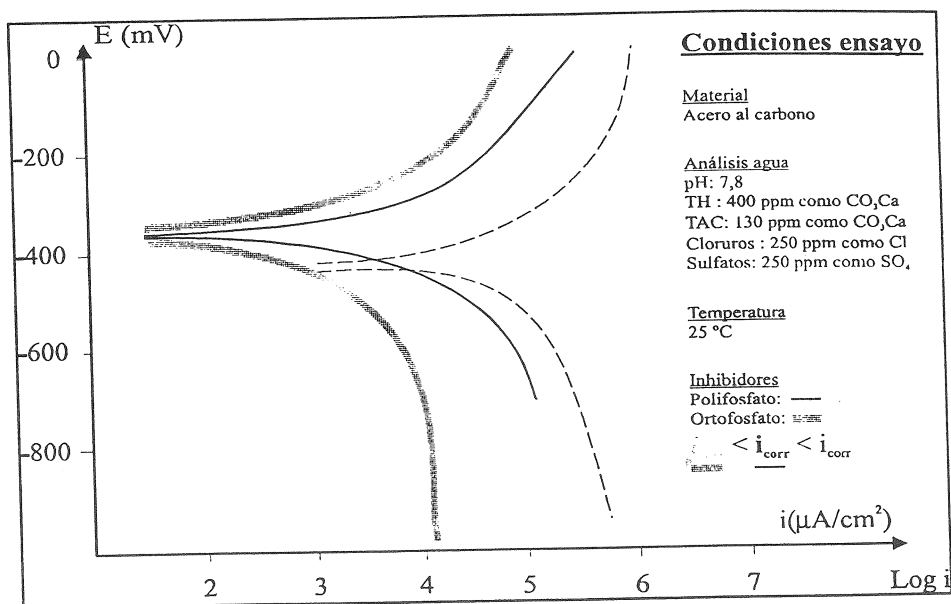
En la **Gráfica 14.4** se representa el mecanismo de inhibición de la corrosión por los polifosfatos para sus condiciones recomendadas de empleo.

El principal problema que presenta el uso de polifosfato es su tendencia a hidrolizarse bajo determinadas condiciones convirtiéndose en ortofosfato. Las altas temperaturas y las condiciones de alto y bajo pH son las causas más frecuentes de que se produzca la ruptura del enlace fósforo-oxígeno. Otro inconveniente del empleo de los polifosfatos como inhibidores de corrosión es que contribuyen como nutrientes para el crecimiento de las algas cuando se hidrolizan a fosfatos.

Inórganico) entre 5 y 20 ppm. como PO_4^{3-} y requieren para su estabilización de 5 a 15 ppm. de polímero estabilizante.

Este tipo de formulaciones aunque resultan atractivas por su bajo coste presentan varios inconvenientes. El primero es que si hay presencia de hierro y/o aluminio al aportar agua al circuito se forman precipitados insolubles que causan graves problemas. El segundo es que en condiciones desfavorables de pH, temperatura, velocidad del agua, etc., se requiere una mayor proporción de polímero, necesitándose además un mínimo de 50 ppm. de calcio, como CaCO_3 , para que pueda producirse la capa pasivante.

En la **Gráfica 14.5** se representan las curvas de polarización para el acero al carbono en presencia de Hexametafosfato y Fosfato trisódico, que actúan como inhibidores anódicos para un ensayo realizado con agua de dureza media-alta. Se compara con la curva de polarización obtenida en las mismas condiciones en agua exenta de inhibidores.



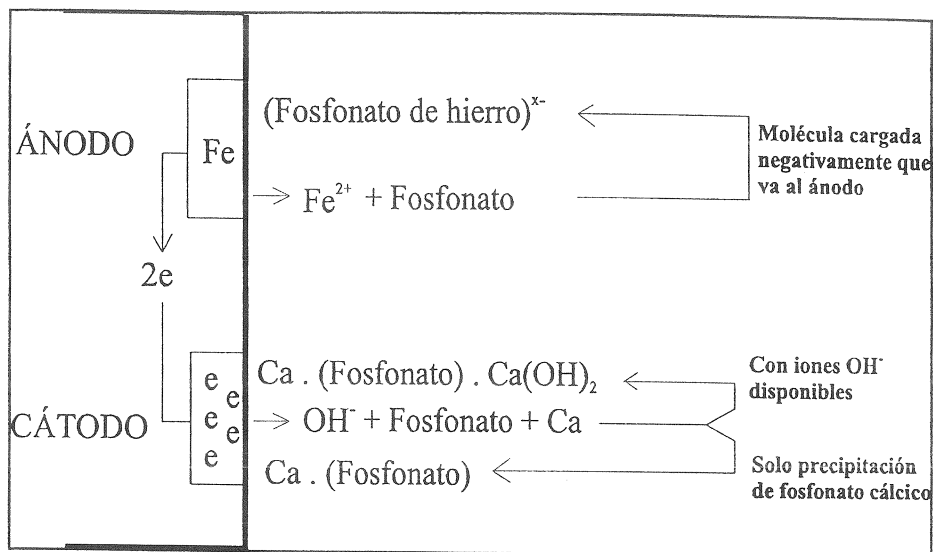
Gráfica 14.5.-Curvas de polarización para el acero al carbono en presencia de polifosfatos y ortofosfatos, en un agua dura, según datos cedidos por Ashland Co. División de Asland Inc..

14.2.3. Fosfonatos y fosfonatos carboxilados.

Se trata de inhibidores catódicos de los materiales féreos, con un funcionamiento similar al de los polifosfatos, si bien los fosfonatos no se hidrolizan tan fácilmente como los polifosfatos, debido a que la unión carbono-fósforo es mucho más estable que la unión fósforo-oxígeno. Las mezclas de fosfonatos se utilizan como tratamiento único por su capacidad de secuestrar iones calcio y, lo que es mejor, por actuar de forma *no-estequiométrica* a la hora de evitar la formación de depósitos. En aguas alcalinas, donde la corrosión es fácil de controlar, el uso de fosfonatos da excelentes resultados. Para evitar el problema del ataque de los fosfonatos al cobre y sus aleaciones, se utilizan generalmente asociados a inhibidores de corrosión específicos del cobre.

Los fosfonatos pueden emplearse junto con biocidas oxidantes siempre que la presencia de halógeno libre no supere 0,5 ppm. Hay un grupo de fosfonatos, los carboxilados, que presentan mayor resistencia a la hidrólisis en presencia de halógeno libre. Ahora bien, si el residual de halógeno o el tiempo de retención son elevados, resulta conveniente añadir a la formulación un polímero que controle la deposición del fosfato cálcico.

El mecanismo de inhibición de la corrosión en presencia de fosfonatos se representa esquemáticamente en la **Gráfica 14.6**.



Gráfica 14.6.-Mecanismo de la inhibición de la corrosión mediante el empleo de fosfonatos.

En la **Figura 14.2** se muestran las fórmulas desarrolladas de los fosfonatos más utilizados.

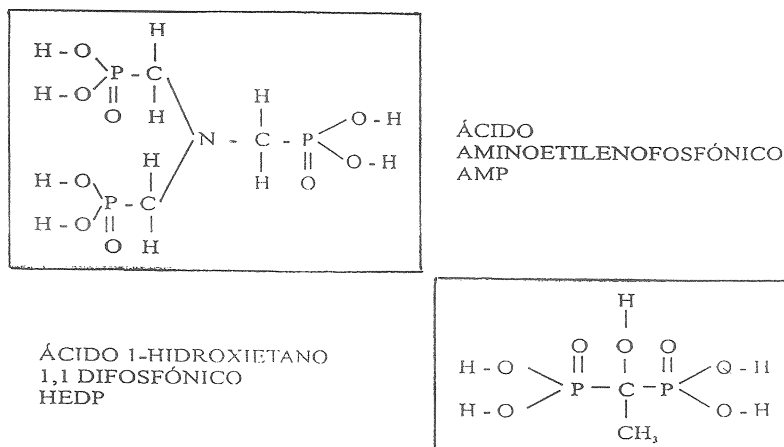
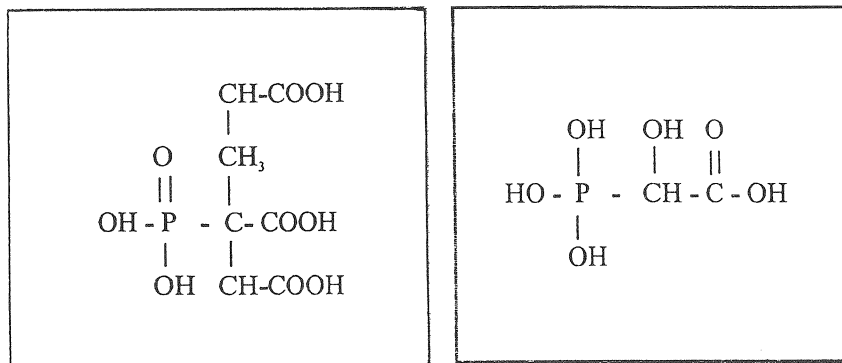


Figura 14.2.-Estructuras del ácido aminotrimetilenofosfónico (AMP) y del ácido 1-hidroxietano 1, 1-difosfónico (HEDP)

En la **Figura 14.3** aparecen desarrollados los fosfonatos carboxilados más utilizados como parte de la formulación de inhibidores de corrosión.



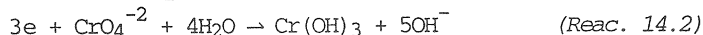
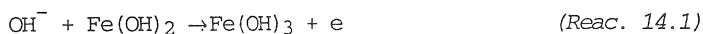
**ÁCIDO 2-FOSFONOBUTANO
1, 2, 4 TRICARBOXÍLICO
PBTC**

**ÁCIDO HIDROXIFOSFÓNICO
HPA**

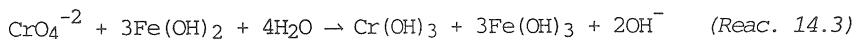
Figura 14.3.-Estructuras del ácido 2-fosfonobutano-1,2,4 Tricarboxílico (PBTC) y del ácido hidroxifosfónico (HPA).

14.2.4. Cromatos

Se trata de unos inhibidores anódicos de gran efectividad. Forman una capa pasivante de óxidos crómicos y férricos similar a la que se crea sobre algunos aceros al cromo y que si bien inicialmente se sitúa sobre el ánodo, puede llegar a proteger toda la superficie del metal. También aunque en menor proporción pueden actuar como inhibidores catódicos por adsorción del cromato sobre la superficie catódica. En sistemas de refrigeración que operan en un rango de pH entre 6,5 y 8, el funcionamiento protector de los cromatos se basa en el desarrollo de las **Reacciones 14.1 y 14.2**.



La suma de estas reacciones dan lugar a la **Reacción 14.3**.



Son los hidróxidos de cromo y de hierro los que se deshidratan formando una mezcla que se puede representar como $(\text{Cr}_2\text{O}_3)_x (\text{Fe}_2\text{O}_3)_y$, que se fija sobre las zonas anódicas proporcionando la protección antes mencionada. Estas películas protectoras pueden ser penetradas por iones cloruro y en menor medida por iones sulfato, lo que podría producir áreas de ataque acelerado si la cantidad de cromato presente no fuera suficiente.

Las altas velocidades y temperaturas mejoran la efectividad de estos inhibidores, de forma que para aguas no alcalinas, la mejor capa protectora que se puede formar es a partir de cromatos.

El mayor problema que presenta el uso de cromatos está relacionado con el tema de vertidos. El cromo, al igual que otros metales pesados, es tóxico para muchas especies acuáticas, por lo que su vertido está o estará próximamente muy controlado.

Aunque se han desarrollado nuevas formulaciones que consiguen un efecto similar con niveles de cromo mucho más bajos, la EPA en USA ha impuesto recientemente la prohibición del uso del cromo hexavalente en las torres de refrigeración públicas (40 CFR Part. 749.3 de Enero de 1990), por lo que su empleo es cada vez más restringido.

14.2.5.Cinc.

Las sales de cinc son los inhibidores catódicos más utilizados en los circuitos de refrigeración, puesto que forman una película catódica con gran rapidez aunque no muy resistente, lo que obliga a utilizarlos mezclados con otros inhibidores. Entre sus desventajas está el que por encima de un pH = 8,0 presentan tendencia a la precipitación. Recientemente se han desarrollado formulaciones en las que se acompañan de estabilizadores específicos como son los fosfonatos carboxilados, de los que el más empleado es el PBTC, extendiendo su uso hasta un pH de 9,0.

Se trata de un metal pesado, por lo que se limitan sus vertidos, aunque en menor medida que en el caso del cromo. En las dosis usadas, es un inhibidor de corrosión mediambiental permisible, de ahí que en la prohibición de la EPA del uso del cromo hexavalente antes mencionada, se ofrece específicamente el cinc como alternativa a los cromatos.

En el apartado 11.1, al hablar del cinc y del acero galvanizado, ya se estudió el mecanismo de protección de la corrosión de los aceros recubiertos con este metal. El proceso de protección mediante sales de cinc se basa, al igual que en el caso del cinc metálico, en la precipitación del hidroxocincato sobre la superficie del metal.

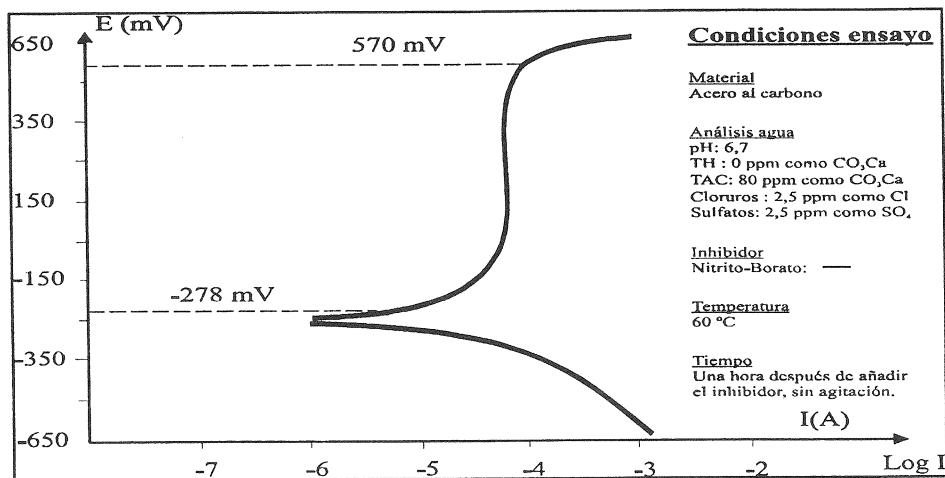
14.2.6.Nitritos.

Son inhibidores anódicos que inducen al metal a formar una película pasivante impermeable, pudiendo además pasivar superficies ya oxidadas. Su mayor desventaja es que su mantenimiento requiere unos niveles altos de dosificación, ya que de no estar la película pasivante completa, la corrosión aumentaría con rapidez. Asimismo, iones agresivos como los cloruros y sulfatos penetran la capa, lo que se traduce en la necesidad de un mayor nivel de dosificación. Otro factor a considerar es que los nitritos actúan como nutrientes para algunos microorganismos.

Para que los nitritos inhiban la corrosión en sistemas multimetálicos (aluminio, estaño, materiales ferrosos,...) el pH debe estar en rangos alcalinos y esto explica que se utilicen en circuitos cerrados, en los que sea asumible un nivel alto de dosificación, mezclados con boratos que mantienen el pH. En lo que se refiere al cobre y sus aleaciones, los nitritos no lo protegen adecuadamente por lo que deben mezclarse con inhibidores de corrosión específicos del mismo.

Es importante destacar que en circuitos cerrados con anticongelante no deben de añadirse cromatos, ya que estos oxidan al etilenglicol y lo convierten en una mezcla de ácidos que, como el fórmico, atacan al hierro y al aluminio. Alternativas útiles consisten en emplear nitrito sódico con benzoato sódico y nitrito-boratos con azoles aromáticos. El estudio de la

pasivación producida por los nitrito-boratos, mediante curvas de polarización, que aparece en la **Gráfica 14.7**, indica que en concentraciones adecuadas proporcionan una pasivación muy efectiva.



Gráfica 14.7.-Curva de polarización para el acero al carbono , en una disolución conteniendo altas concentraciones de nitrito-borato, según datos facilitados por Ashland Co. División de Ashland Inc.

14.2.7.Nitratos.

Inhiben eficazmente la corrosión del aluminio y unidos a otros como los nitritos, molibdatos y silicatos, mejoran la inhibición de corrosión en el acero. Resultan muy apropiados para la protección de circuitos de refrigeración cerrados en los que especialmente evitan la corrosión en las soldaduras y en las partes de aluminio.

14.2.8.Silicatos.

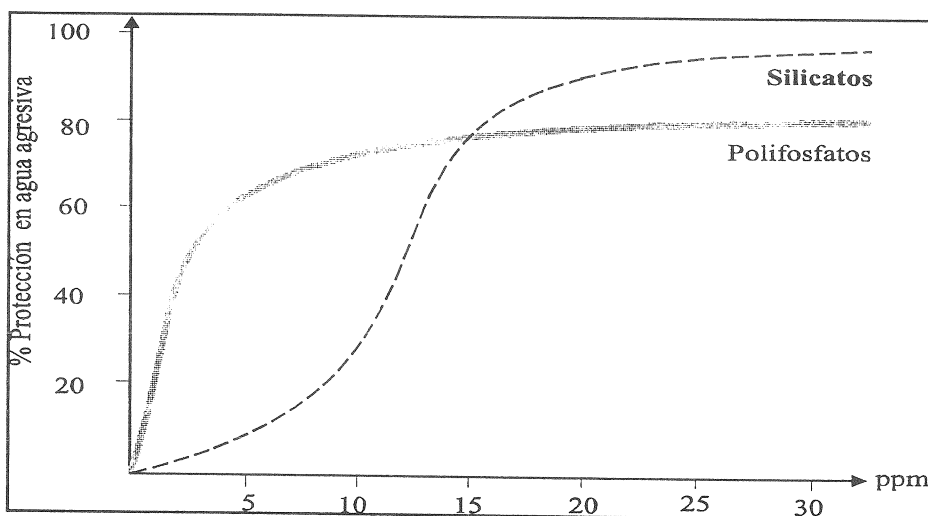
Los silicatos se emplean como inhibidores de corrosión por la película anódica de protección que forman sobre las superficies metálicas. La formación de esta película se explica por la hidrólisis de los silicatos y su posterior conversión en partículas coloidales cargadas negativamente, que acuden al área anódica. Así mismo dicha película anódica requiere para su aparición la existencia de productos sólidos de corrosión, que con las partículas coloidales forman una especie de gel de tal forma que cuando los productos de corrosión no están disponibles, el proceso de formación de la película se detiene. La ventaja de esta película es que no retarda la difusión del oxígeno debido a su porosidad.

Los silicatos se usan desde 1920 para inhibir la corrosión en circuitos de agua potable. Dado que la sílice monomérica SiO_2 , que se encuentra en el agua no actúa como inhibidor, son los silicatos poliméricos amorfos, formados por una mezcla de SiO_2 con Na_2O , los que se utilizan como tales. Para aguas de pH en torno a 6 son las composiciones de $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$ las más utilizadas. Si el pH es mayor que 6 se suele emplear la mezcla $\text{Na}_2\text{O} \cdot 3\text{SiO}_2$. En un rango de pH entre 8 y 9,5, los silicatos protegen una gran variedad de metales tales como el cobre y sus aleaciones y el aluminio, previniendo eficazmente la descincificación. Llegar a un pH

óptimo de trabajo se ve favorecido por que los silicatos aumentan la alcalinidad del agua a tratar.

En circuitos de refrigeración abiertos los silicatos utilizados como producto único, no suelen dar buenos resultados, por lo que se utilizan como complemento en formulaciones de productos basados en fosfatos, fosfonatos y molibdatos, que mejoran las propiedades de la mezcla.

En la **Gráfica 14.8** aparece el tanto por ciento de protección de los silicatos en comparación con los polifosfatos, para un circuito de un solo paso con agua natural agresiva. Destaquemos que si para dosis bajas es más efectivo el empleo de polifosfatos, el incremento de la dosis de silicatos proporciona mayor protección, pues al aumentar la alcalinidad del agua los silicatos modifican su tendencia a la corrosión.



Gráfica 14.8.-Comparación de la protección conseguida sobre un agua agresiva con el empleo de polifosfatos y silicatos, según datos obtenidos de Ashland Co. división de Ashland Inc. .

14.2.9. Benzoatos.

Se trata de inhibidores anódicos que forman películas débilmente adheridas a los materiales ferrosos. Su principal ventaja frente a otros inhibidores anódicos es que, si la concentración es baja, no producen ataque localizado, sino una corrosión uniforme.

Como inconvenientes, además de su alto coste, señalemos la débil adherencia de la película formada, por lo que no son efectivos sobre materiales no férreos. Suelen utilizarse preferentemente como parte de la formulación de productos diseñados para su empleo en circuitos cerrados.

14.2.10. Cal.

La adición de cal a un sistema tiene por objeto elevar la alcalinidad de manera que, de una forma más barata, se evite la corrosión. Este ajuste se suele hacer teniendo en cuenta los valores del índice de Langelier u otros métodos teóricos ya mencionados.

Aunque este método ha sido utilizado algunas veces en el acondicionamiento de las aguas municipales por su bajo coste, su uso para circuitos de refrigeración no está aconsejado por la dificultad de obtener el mismo índice de estabilidad del circuito en las zonas frías y calientes, pues en caso contrario podrían producirse incrustaciones calcáreas en las zonas calientes o seguir persistiendo la corrosión en las frías.

14.2.11. Taninos y ligninas.

Por tratarse de inhibidores orgánicos no inducen el ataque localizado y se pueden utilizar a mayores temperaturas que otros inhibidores. Los taninos evitan la despolarización catódica debida al oxígeno disuelto y las ligninas forman una película impermeable sobre la superficie del metal. Para conseguir un control efectivo de la corrosión en los materiales ferrosos y en el aluminio, se suelen utilizar lignosulfonatos en muchas formulaciones, particularmente mezclados con cinc.

14.2.12. Quelantes de superficie.

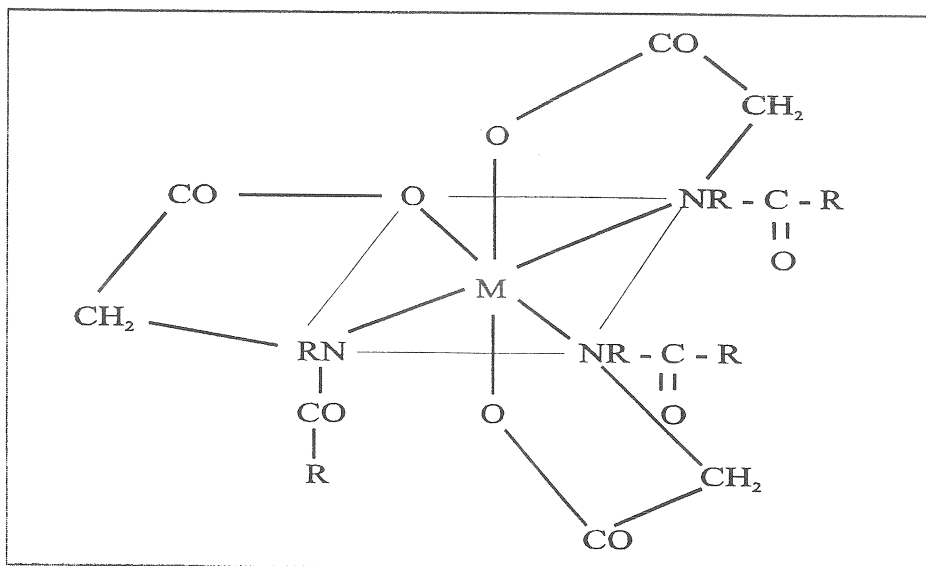
Estas moléculas crean en el ánodo, al principio de la corrosión una película monomolecular a lo largo de la superficie del metal, evitando una vez formada la capa, una mayor corrosión en la superficie del mismo. La actividad superficial de estos quelantes consigue dispersar los depósitos presentes a la vez que se distribuyen para pasivar las superficies metálicas. Los grupos soluble e hidrófobo actúan de tal forma que, mientras el grupo soluble acompleja los iones metálicos formando la capa pasivante, el grupo hidrófobo forma una barrera que lo separa de la solución. Dadas las altas concentraciones que se precisan para formar una capa eficaz, los quelantes de superficie se utilizan preferentemente como inhibidores de corrosión en circuitos cerrados.

Por su menor impacto medioambiental suelen ser productos que sustituyen a otros, como los cromatos, nitritos, etc. Los sarcosinatos son los quelantes de superficie que más se emplean para inhibir la corrosión en circuitos cerrados con problemas medioambientales de descarga. En pruebas de toxicidad en ratas se obtienen datos de un LD₅₀ de más de 30 gr. por Kg. de peso corporal, que es aproximadamente la cuarta parte de la que presenta la sal común. En la **Figura 14.4** aparece representado un quelante de superficie, el sarcosinato, acomplejando a un metal M.

Sobre la superficie del metal aparece, generalmente, una película negra altamente efectiva a la hora de retrasar la corrosión incluso en circuitos ya corroídos. Esta capa al estar limitado su crecimiento por la presencia de iones metálicos una vez formada no aumenta por lo que la transferencia de calor no se ve prácticamente afectada. Con estos productos se consiguen valores de corrosión en el acero al carbono de 0,2 MPY, en el aluminio de 0,1 MPY y casi inapreciables en el caso del cobre.

14.2.13. Molibdatos.

Se trata de inhibidores de corrosión anódicos del hierro que, para que la pasivación sea rápida y completa, necesitan suficiente oxígeno disuelto en el agua. Esto se debe probablemente a que los molibdatos no son oxidantes enérgicos y precisan del oxígeno para que la capa pasivante que forme pueda adsorberse en las superficies metálicas. También funcionan como inhibidores de corrosión en el aluminio, cobre y latón, reduciendo la presencia de productos menos económicos que son utilizados como inhibidores de corrosión específicos de estos metales.



COMPLEJO METAL-SARCOSINATO

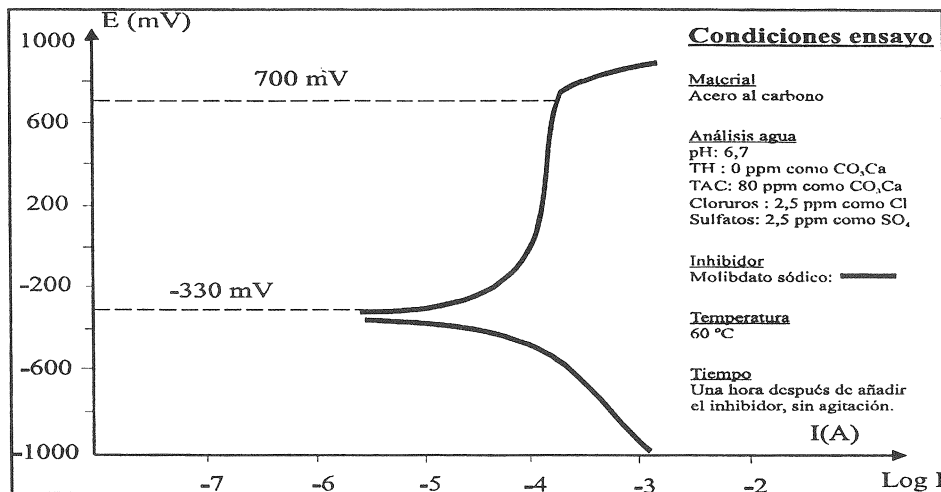
Figura 14.4.-Estructura del complejo sarcosinato-metal responsable de la capa protectora.

Un mecanismo de formación de la capa protectora comúnmente aceptado, es que en el proceso de corrosión, el hierro pasa a la disolución en forma de iones ferrosos, que en presencia del oxígeno se oxidan a iones férricos formando un complejo con los molibdatos. Probablemente la capa final estará formada por la combinación entre un complejo de molibdeno y el óxido férrico. Según estudios recientes debidos a *Sakashita y Sato (1977)*, la protección de la capa pasivante constituida por molibdatos y óxidos de hierro se debe a su selectividad respecto a los cationes, favoreciendo la migración de los cationes monovalentes, mientras que los cationes ferrosos y férricos no son permeables a través de la capa. Las capas de óxidos de hierro sin molibdato son selectivas a los aniones, permitiendo el paso de los cloruros y sulfatos que favorecen la corrosión.

Los molibdatos, utilizados en concentraciones adecuadas, proporcionan un control de la corrosión comparable a los cromatos en circuitos abiertos y a los nitritos en circuitos cerrados. Su ventaja sin embargo es de tipo ambiental, ya que el límite de vertidos es muy superior al de otros metales pesados, presentando en general una toxicidad baja. De hecho concentraciones de hasta 50 mg/l de molibdato no afectan a los tratamientos anaeróbicos a base de fangos activados. De hecho al estudiar la toxicidad del $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ sobre diferentes organismos, se encuentran LC_{50} de hasta 10000 ppm. sobre Siluros (*Ictalurus punctatus*), siendo la dosis más restrictiva la que se da para la Pulga de agua (*Daphnia magna*), que es de 3220 ppm. (Las dosis que no afectarían en los casos anteriores serían de 7500 y 1800, respectivamente). Comparados con los cromatos, que para la Trucha arco iris, presentan una LD_{50} de 285 ppm., los molibdatos tienen para el mismo pez una LD_{50} de 7340 y una dosis de no efecto de 3200 ppm.

Por otro lado los molibdatos intervienen en el desarrollo de ciertas funciones vitales, como la fijación del nitrógeno en los vegetales o el

transporte de electrones en la oxidación de algunas enzimas, como la Moflavoproteína formando parte también de la formulación de muchos fertilizantes utilizados para mejorar el crecimiento de los cultivos. A pesar de sus múltiples usos, formando parte de pigmentos, aceros, lubricantes, cerámicas, inhibidores de corrosión, etc., no aparecen como productos tóxicos o cancerígenos en ninguna lista de USA, existiendo incluso estudios que asocian el riesgo cancerígeno a una deficiencia de molibdeno.



Gráfica 14.9.—Curva de polarización para el acero al carbono en una disolución conteniendo altas concentraciones de $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, según datos facilitados por Ashland Co. división de Ashland Inc.

Cuando se estudia la pasivación producida por los molibdatos sobre el acero mediante curvas de polarización, como la que aparece en la **Gráfica 14.9**, se comprueba que para concentraciones adecuadas estos proporcionan una pasivación muy efectiva.

Dado que los molibdatos en comparación con otros inhibidores son caros, suelen mezclarse con otros inhibidores de corrosión que refuerzan la protección al circuito a la vez que reducen los costes del tratamiento.

14.2.14. Azoles aromáticos.

Los primeros azoles aromáticos utilizados para inhibir específicamente la corrosión del cobre y sus aleaciones, tenían una serie de inconvenientes tales como su demanda de cloro, su falta de estabilidad frente a los agentes oxidantes y su alto coste. Pese a todo su excelente protección contra la corrosión para este metal, hicieron que estos azoles, sobre todo el mercaptobenzotiazol (MBT), formara parte de las formulaciones de gran parte de los inhibidores de corrosión.

El mecanismo de protección anódica del cobre consiste en la formación de un complejo entre el azol y dicho metal, que se une a la superficie del mismo por quimiadsorción, y que junto con los óxidos de cobre forma una capa impermeable muy resistente. El complejo se forma por enlaces covalentes, coordinados alternativamente entre el azol y el cobre. Hoy en día, los azoles más comúnmente utilizados son el benzotriazol (BZT) y

el toliltriazol (TTA). En la **Figura 14.5**, se representan dichos azoles, así como la formación del complejo entre el metal y el inhibidor.

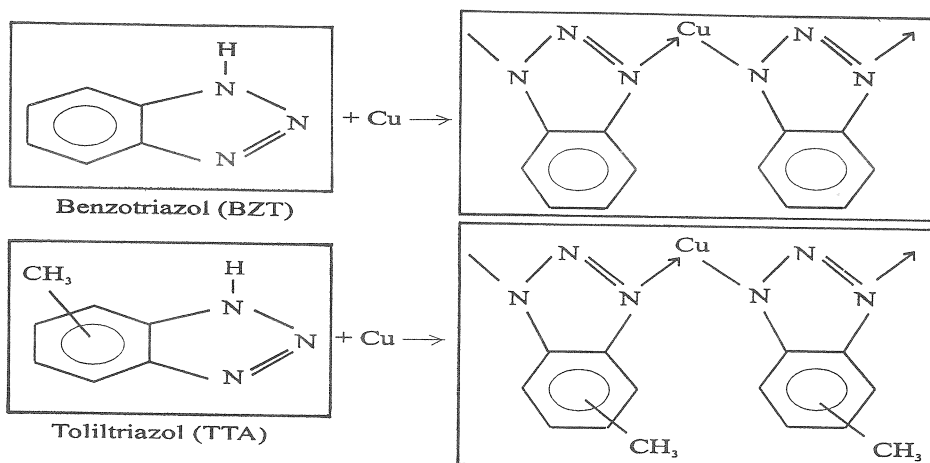
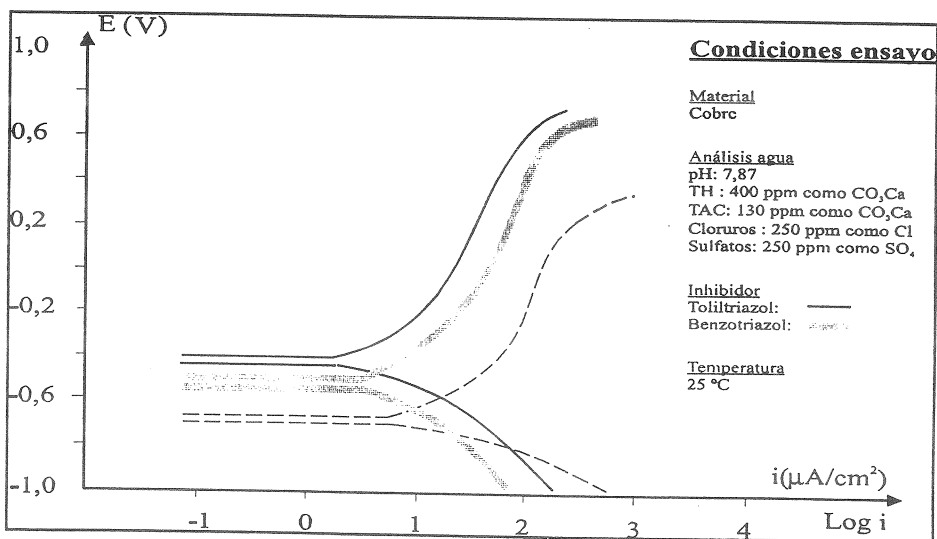


Figura 14.5.-Mecanismo del acomplejamiento del cobre con el Benzotriazol (BZT) y con el Toliltriazol (TTA).

Al estudiar la pasivación producida por los azoles aromáticos sobre el cobre mediante curvas de polarización, según la **Gráfica 14.10**, se comprueba que en concentraciones adecuadas, proporcionan una pasivación muy efectiva.



Gráfica 14.10.-Curva de polarización del cobre, en una disolución con altas concentraciones de BZT y TTA, según datos facilitados por Ahlsland Co. división de Ashland Inc.

El BZT y el TTA son más resistentes a la oxidación que el MBT, siempre que los niveles de cloro libre no sean muy altos. Además, estos azoles son compatibles con anticongelantes usados en circuitos cerrados. Los azoles aromáticos también contribuyen, aunque en pequeña proporción, a la protección anódica del acero.

14.2.15. Aceites solubles.

Son inhibidores anódicos que en el agua originan partículas cargadas negativamente que precipitan con los iones metálicos, formando una película de aceite que controla la reacción de corrosión. Los aceites solubles, ofrecen una buena protección al acero y al aluminio si bien la capa de aceite puede disminuir la transferencia de calor. Así mismo se utilizan con buenos resultados en las camisas de los motores diesel para evitar la cavitación y en sistemas a los que se les añada anticongelante.

14.2.16. Fosfato de trietanolamina.

Se utiliza en circuitos cerrados con o sin anticongelante aunque para conseguir una buena protección del acero y del cobre necesitan unas dosis muy elevadas, para conseguir buenos resultados. Los sistemas que llevan anticongelante lo suelen emplear mezclado con azoles aromáticos.

14.2.17. Glucosatos de cromo.

Apropiados para circuitos de refrigeración con altas temperaturas y bajos niveles de oxígeno, aunque todavía no está muy claro su mecanismo de protección. La necesidad de altas concentraciones, su potencial descomposición y su idoneidad como nutriente para bacterias, son algunos de los mayores inconvenientes que presenta su utilización.

14.3 Inhibidores de corrosión multicomponentes.

En la práctica, para conseguir mejores resultados suelen emplearse, mezclas de diferentes inhibidores. Un ejemplo claro lo constituyen los compuestos de cromo y cinc que, utilizados a 50 ppm., proporcionan mejor protección a los sistemas que con 200 ppm. de cromo como único producto.

La elaboración de un producto para el tratamiento de aguas es una operación compleja, puesto que además de los componentes básicos son necesarios unos métodos de fabricación precisos. Entre los factores a tener en cuenta podrían citarse:

1. La necesidad de calor al mezclar algunos componentes. 2. La importancia de ajustar el pH para que la mezcla sea estable. 3. La posible disipación del calor producido al mezclarse algunos componentes. 4. El orden de mezcla de los componentes con el fin de evitar reacciones indeseables. 5. La adición de productos secundarios que mejoran la estabilidad, textura, trazabilidad, etc. 6. Otros factores específicos de la formulación a preparar.

Entre los productos básicos más usados para el control de la corrosión en circuitos de refrigeración, figuran las mezclas siguientes:

14.3.1. Formulaciones bajas en Cromatos.

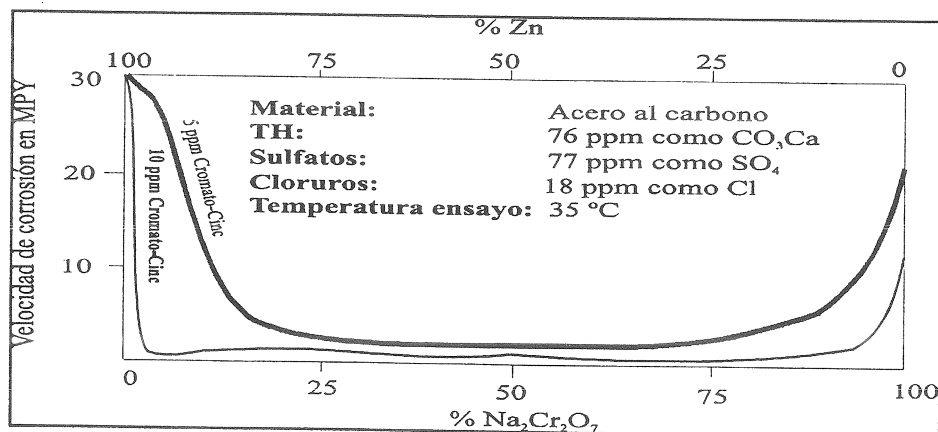
Estas formulaciones recomendadas para circuitos de refrigeración abiertos conocidas como bajo cromato se prepararon para poder aprovechar

la excelente capacidad de inhibición de la corrosión del cromo y disminuir en parte su problema con los vertidos. Incluyen dispersantes específicos y consiguen buenos resultados con una concentración menor que 5 ppm. en cromatos. Su inconveniente radica en la necesidad de ajustar el rango del pH para controlar la corrosión del circuito.

14.3.2. Cromatos / Cinc.

La mezcla del cinc, que es un inhibidor catódico, con los cromatos que son anódicos, consigue óptimos resultados en el control de la corrosión. Aunque su uso requiere un control del pH, la mezcla ofrece una buena inhibición de la corrosión, incluso en presencia de pequeños depósitos existentes, consiguiendo disminuir la cantidad necesaria de cromatos que se precisaría usando éstos por separado.

Mezclas con 2 ppm. de cromatos y 8 ppm. de cinc, consiguen buenos resultados en la protección del acero, aunque presentan problemas con el vertido de metales pesados. En aguas con grandes cantidades de sulfatos y cloruros los resultados, sin embargo, no son completamente satisfactorios. En la **Gráfica 14.11** se ve la influencia de la relación entre los cromatos y el cinc sobre la corrosión en el acero, para unas condiciones de bajo contenido en sulfatos y cloruros.



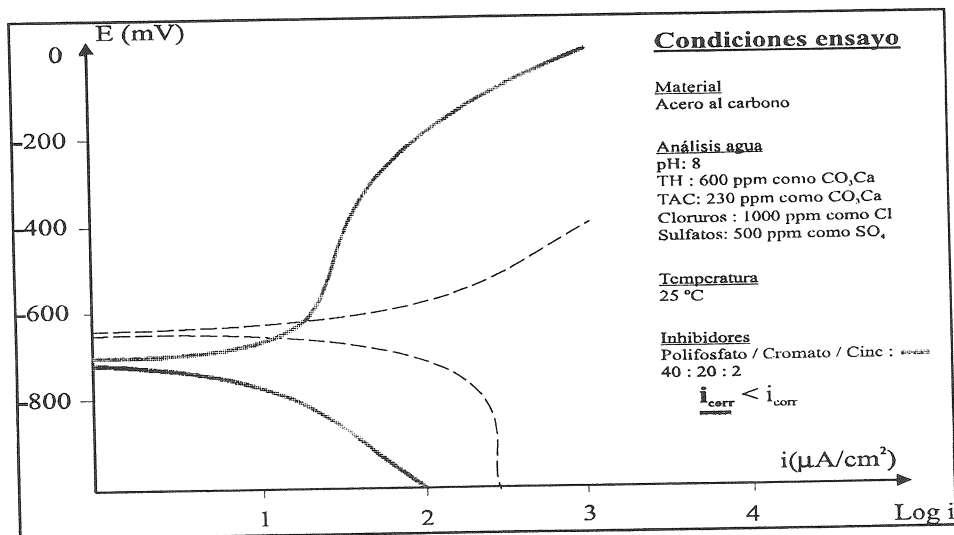
Gráfica 14.11.-Corrosión sobre el acero de un agua a 35 °C para diferentes relaciones entre los cromatos y el cinc empleados para su protección. Construida según datos obtenidos del libro "Teoría y práctica de la lucha contra la corrosión", capítulo XIX.

Las composiciones cromatos-cinc a temperaturas de hasta 80°C y con velocidades del agua superiores a 0,7 m/s son las que mejores resultados consiguen si el pH se encuentra entre 7 y 7,5. Estas mezclas se pueden utilizar hasta un pH de 8,5 si la temperatura no supera los 50°C y la velocidad del agua es mayor de 1 m/s.

14.3.3. Cromatos / Polifosfatos / Cinc.

Aunque la mezcla de cromatos con polifosfatos, conseguía mejores resultados que el uso de cada uno de ellos por separado, y precisaba de la

mitad de ambos productos, en la actualidad se formula añadiendo cinc La combinación de estos tres inhibidores proporciona un amplio rango de control y aunque con limitaciones ofrece, en general, buenos resultados. En la **Gráfica 14.12** se representan la curvas de polarización del acero en ausencia de inhibidor y en agua con una mezcla compensada de cromatos-polifosfatos-cinc.



Gráfica 14.12.-Curva de polarización del acero en presencia de cromatos- polifosfatos-cinc. los cromatos y el cinc empleados para su protección. Construida según datos obtenidos del libro "Teoría y práctica de la lucha contra la corrosión", capítulo XLIX.

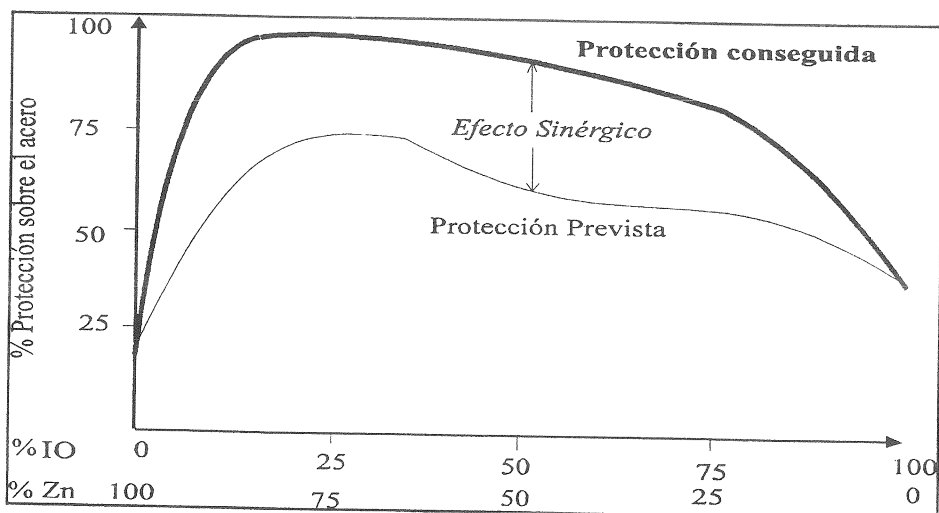
14.3.4.Cinc / Inhibidores Orgánicos.

Puesto que las formulaciones basadas únicamente en cinc no suelen comercializarse, algunas de las más usadas actualmente, lo mezclan con diferentes productos orgánicos, añadiendo a las ventajas de los inhibidores orgánicos la rápida formación de la película y la protección catódica que proporciona el cinc. En la **Gráfica 14.13**, se representa el sinergismo que se obtiene al mezclar el cinc con inhibidores orgánicos en diferentes proporciones. Es de destacar que la protección por separado tanto del cinc como la de los productos orgánicos, es menor de un 40% y con una mezcla adecuada de los dos la protección es de casi un 100 %.

Para conseguir una protección multimetálica en los circuitos estas mezclas se suelen complementar con inhibidores de corrosión específicos del cobre.

14.3.5.Cinc / Polifosfato.

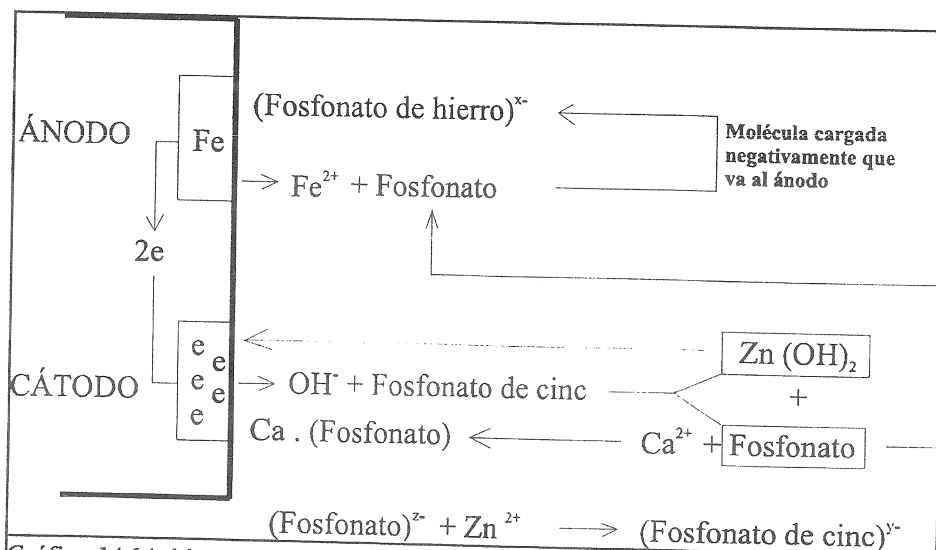
La mezcla de estos dos inhibidores catódicos consigue crear película tan duradera como la formada por los polifosfatos y de aparición tan rápida como la del cinc. La presencia del cinc impide la inclusión de hierro en la película y la hace más delgada lo que evita los problemas de pérdida de transferencia de calor que podrían presentar los polifosfatos por si solos, aun con todo debe controlarse el pH para conseguir un óptimo funcionamiento.



Gráfica 14.13.-Protección frente a la corrosión del acero y comparación con los resultados esperados para distintas proporciones de cinc e inhibidores orgánicos, según datos facilitados por Ashland Co. división de Ashland Inc.

14.3.6.Cinc / Fosfonato.

El objetivo de esta mezcla es conseguir formulaciones más eficaces usando dosis de cinc por debajo de 5 ppm . El mecanismo de protección del Fosfonato/Cinc aparece representado en la **Gráfica 14.14**. El cinc reacciona con el fosfonato para formar fosfonato de cinc, el cual reacciona rápidamente con el hidroxidocincato formando una película protectora sobre las zonas catódicas.



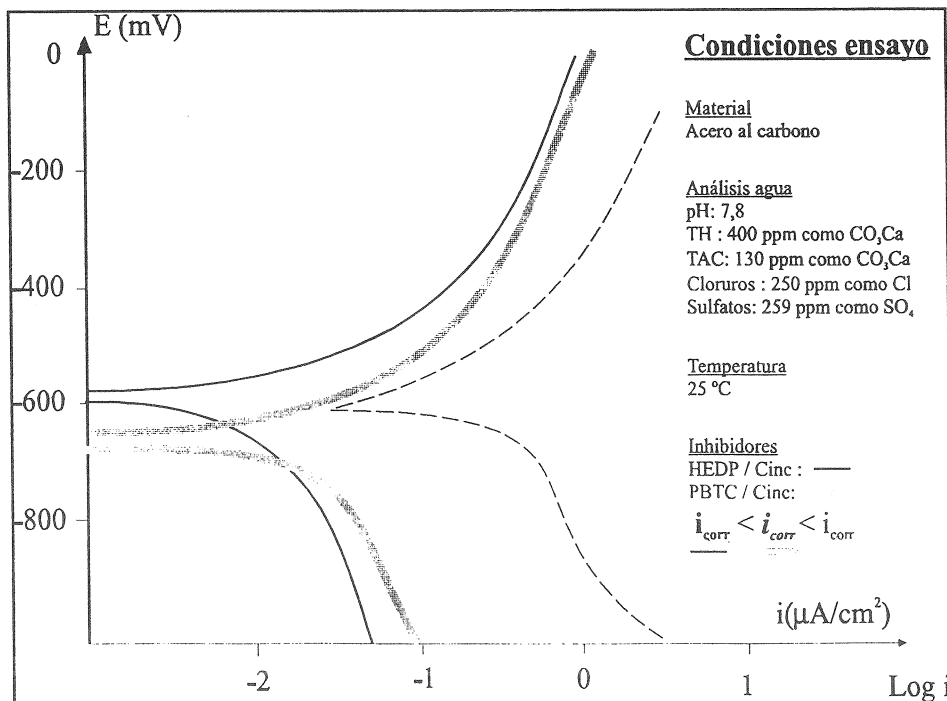
Gráfica 14.14.-Mecanismo de la protección contra la corrosión del acero con la mezcla de Fosfonato/Cinc.

Además si después de proteger el cátodo queda todavía fosfonato sin reaccionar, éste según se veía en la **Gráfica 14.6** reacciona con el hierro protegiendo el ánodo y con el calcio presente en la disolución mejorando la protección catódica del cinc.

Cuando los fosfonatos se mezclan con el cinc se forma un fosfonato complejo que disminuye la tendencia de los fosfonatos a reaccionar con el cobre. De cualquier manera si lo que se necesita es una buena protección multimetálica se debe de completar la formulación con pequeñas cantidades de inhibidores de corrosión específicos del cobre que, como hemos visto, contribuyen a la protección anódica del acero.

La elección del fosfonato que acompaña al cinc, es importante no solo por su contribución al control de la corrosión, sino por la estabilidad que le proporciona. Así por ejemplo las mezclas de cinc con HEDP dan mejores resultados para el control de la corrosión en el acero que cuando se mezcla con el PBTC. Sin embargo el PBTC con cinc es más estable que el HEDP, en presencia de biocidas oxidantes o de pH alcalino. El control de la corrosión mediante el empleo de ambos fosfonatos es comparable, pero la degradación del fosfonato es mucho mayor en el caso del HEDP. De modo general se recomienda el empleo del PBTC con el cinc.

En la **Gráfica 14.15** se comprueba que en agua no alcalinas sin presencia de cloro libre es la combinación de HEDP con cinc la que proporciona mejor protección frente a la corrosión. Es de destacar que la protección frente a la corrosión es similar para ambos fosfonatos.



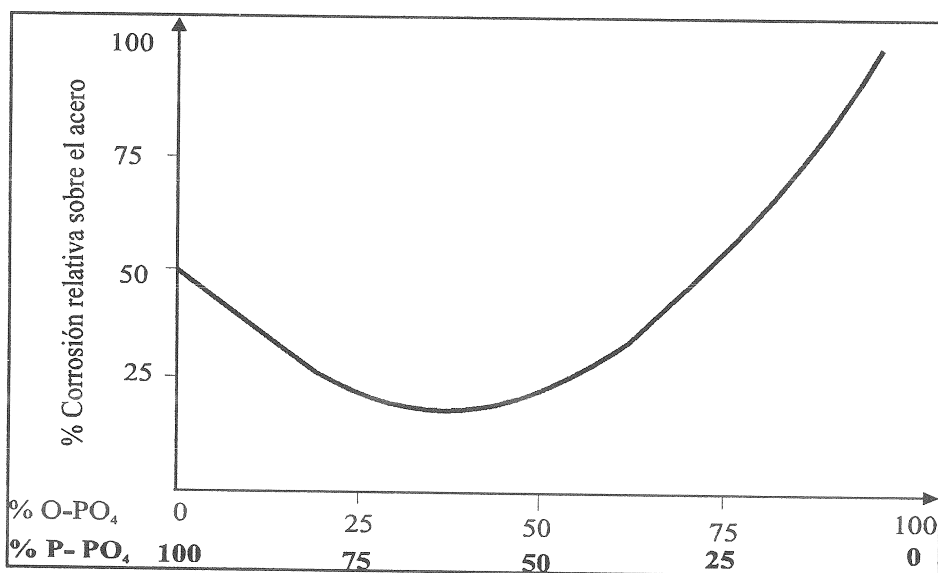
Gráfica 14.15.—Curvas de polarización para el acero en presencia de cinc mezclado con dos fosfonatos: HEDP o PBTC, según datos facilitados por Ashland Co. división de Ashland Inc.

14.3.7. Polifosfatos / Ortofosfatos / Polímero.

Como ya vimos en el mecanismo de los polifosfatos como inhibidores de corrosión, representado en la **Gráfica 14.4**, la hidrólisis de estos da lugar a ortofosfatos, por lo que al ser estos últimos inhibidores anódicos, se incluyen en la formulación de la mezcla para que la presencia conjunta de inhibidores catódicos y anódicos impida totalmente el proceso de corrosión.

Sin embargo la combinación polifosfato/ortofosfato en la práctica no se puede utilizar por la precipitación de fosfato de hierro y calcio, lo que llevó a iniciar una línea de investigación basada en la búsqueda de un agente polimérico de control de depósitos que impidiera que precipitasen productos indeseables en el circuito. Hoy en día son varios los polímeros patentados para la estabilización de los fosfatos, un ejemplo los cuales ya que aparecía desarrollado en la **Figura 14.1**.

En la **Gráfica 14.16** se representa el tanto por ciento de corrosión relativa según la relación polifosfato-ortofosfato en la mezcla.



Gráfica 14.16.-Corrosión relativa según la proporción de poli y ortofosfato.según datos facilitados por Ashland Co. división de Ashland Inc.

14.3.8. Polifosfatos / Silicatos.

Esta mezcla ofrece excelentes resultados en el control de la corrosión en los circuitos de agua de los municipios, puesto que mientras el silicato controla la corrosión, el polifosfato secuestra las sales de dureza. Aunque se han utilizado formulaciones de este tipo en circuitos de un solo paso, su uso en sistemas abiertos sigue siendo muy limitado.

14.3.9. Polifosfatos / Ferrocianuro.

Se trata de una mezcla que unida con el cinc proporciona protección a materiales féreos y no féreos y que resulta apropiada para funcionar a altas temperaturas si bien se utiliza poco por ser contaminante.

14.3.10. Fosfonatos / Polifosfatos / Polímeros.

El uso combinado de polifosfatos, fosfonatos y polímeros origina mezclas que trabajan bien en un amplio margen de pH. La mezcla de polifosfatos con fosfonatos, que son inhibidores catódicos, proporciona mayores ventajas que el uso de los dos por separado, mientras que los polímeros acondicionan el lodo formado por la hidrólisis de los polifosfatos. Así suelen añadirse agentes poliméricos de control de depósitos con el fin de evitar la precipitación del carbonato y del fosfato de calcio, difíciles de solucionar en rangos alcalinos de pH.

14.3.11. Fosfonatos / Ortofosfatos / Polímeros.

El funcionamiento de este tipo de mezclas es similar al considerado en las de ortofosfatos con polifosfatos. En ellas el ortofosfato, en dosis próximas a 15 ppm, es el que proporciona el control de la corrosión mientras que los fosfonatos actúan únicamente como ayuda a la pasivación. El uso de polímeros tiene por objeto controlar los depósitos producidos al actuar el ortofosfato como pasivante de las superficies y se realiza mediante sucesivas adiciones, según evolucionen los parámetros de control. Esta técnica, junto con que el rango de pH, para un adecuado funcionamiento, oscila entre 6,8 y 7,2, obliga en la mayor parte de los casos a su ajuste con ácido, por lo cual estos tratamientos no se utilizan, excepto en casos muy determinados.

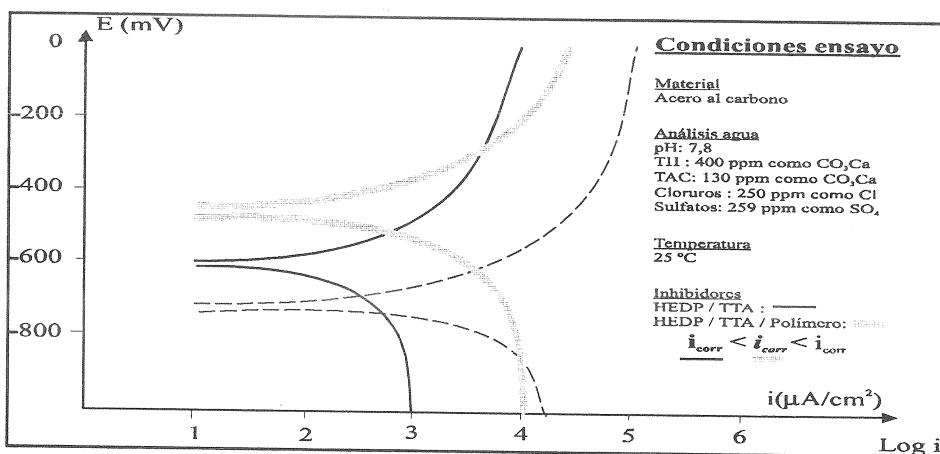
14.3.12. Fosfonatos / Polímeros / Azol aromático.

Estas mezclas, además de protección frente a la corrosión, evitan la formación de depósitos, ofreciendo las ventajas de un tratamiento completo en un solo producto, que funciona en rangos de pH alcalinos. Al estar exentos de metales, este tipo de tratamientos se denominan todo orgánicos.

Uno de sus inconvenientes radica en la lenta formación de las capas protectoras, lo que obliga a un tratamiento previo de los sistemas sobre los que trabajan. Tal es el caso, ya comentado, de la adicción de azoles aromáticos para proteger adecuadamente al cobre y sus aleaciones. Además, la presencia de estos azoles mejora el control de la corrosión en el acero. En la **Grafica 14.17** se representan las curvas de polarización del acero para mezclas HEDP/TTA y HEDP/TTA/Polímero.

Por otra parte tanto los fosfonatos como los azoles aromáticos se descomponen además de por la existencia continuada de altos niveles de cloro residual, por alto pH y elevada temperatura, por lo que dichos factores han de tenerse en cuenta en este tipo de tratamientos que, por otra parte, están muy extendidos.

Dado que no todos los fosfonatos resisten por igual las condiciones antes descritas, vamos a realizar un estudio comparativo de la estabilidad de los más utilizados (HEDP, AMP y PBTC), para aguas cuya analítica se encuentra con frecuencia en el interior de los circuitos de refrigeración, una vez que las sales se hayan concentrado por la evaporación del agua.



Gráfica 14.17.—Curvas de polarización para el acero en presencia de mezclas de HEDP/TTA y HEDP/TTA/Polímero, según datos facilitados por Ashland Co. división de Ashland Inc..

TH (Dureza total como ppm. CO_3Ca) 600 ppm., Na^+ 290 ppm.,
TAC (Alcalinidad total como ppm. CO_3Ca) 320 ppm., $\text{SO}_4^{=}$ 392 ppm.,
 Cl^- 354 ppm.

En la **Tabla 14.1**, se recoge a pH neutro el % de degradación del fosfonato en presencia de 20 ppm. de Cl_2 a 40 y 80 °C de temperatura. Los fosfonatos además degradarse provocan una disminución de la concentración de cloro, que puede ser de hasta un 85%, lo que lógicamente dificulta su labor como biocida.

Tabla 14.1.—Degradación de los fosfonatos más utilizados en presencia de un exceso de cloro, según datos cedidos por Ashland Co. div. de Ashland Inc.

TIEMPO MEZCLA	TEMPERATURA EN °C	% DEGRADACIÓN DEL FOSFONATO (*)		
		PBTC	HEDP	AMP
1 HORA	40 °C	0	8	75
1 HORA	80 °C	11	62	93
24 HORAS	40 °C	9	52	92
24 HORAS	80 °C	17	86	100

*La concentración de fosfonato en todos los casos fue de 10 ppm

(*) La concentración de fosfonato en todos los casos fue de 10 ppm.

Frente al cloro y sobre todo a temperaturas elevadas, aunque fácilmente alcanzadas en las zonas calientes de los circuitos de refrigeración, la estabilidad del PBTC >> HEDP > AMP,.

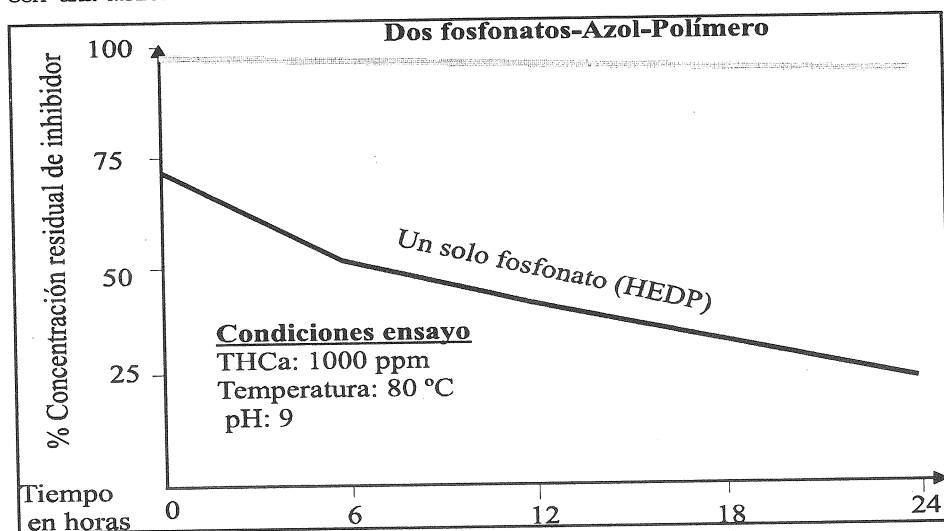
Cuando se utilizan biocidas oxidantes que desprenden Br_2 , al igual que el cloro producen la descomposición de los fosfonatos, y un estudio

como el reflejado en la tabla anterior, mostraría resultados algo diferentes en los que se destacar que el % de degradación es mayor en general, a la vez que el orden de estabilidad entre el HEDP y el AMP se invierte, de forma que la estabilidad a temperaturas ambiente, frente al bromo es PBTC >> AMP > HEDP, aunque a partir de 40°C solo es estable el PBTC.

El principal mecanismo del control de la corrosión realizado por los fosfonatos consiste en la formación de una capa sobre las zonas catódicas. Como consecuencia de que sus moléculas absorben o se unen a los iones calcio formando partículas coloidales que, al estar cargadas positivamente van al cátodo, formando allí una película.

Ya que en aguas alcalinas se forma una película mezcla de fosfonato y de carbonato de calcio, que aunque protege de la corrosión puede causar problemas de incrustaciones alcalinas, generalmente y para evitar esto se utilizan mezclas de 2 fosfonatos, con el fin de aprovechar el sinergismo de las mismas y de formar una capa que mediante la adición de un polímero adecuado no acabe incrustándose.

En la **Gráfica 14.18** se compara la estabilidad en condiciones de alto pH y temperatura de uno de los fosfonatos más utilizados, el HEDP, con una mezcla adecuada de dos fosfonatos, azol y polímero.



Gráfica 14.18.-Variación de la concentración de inhibidor de corrosión en función del tiempo para un agua a 80 °C, un pH = 9 y 1000 ppm de calcio como CaCO_3 , según datos facilitados por Ashland Co. división de Ashland Inc.

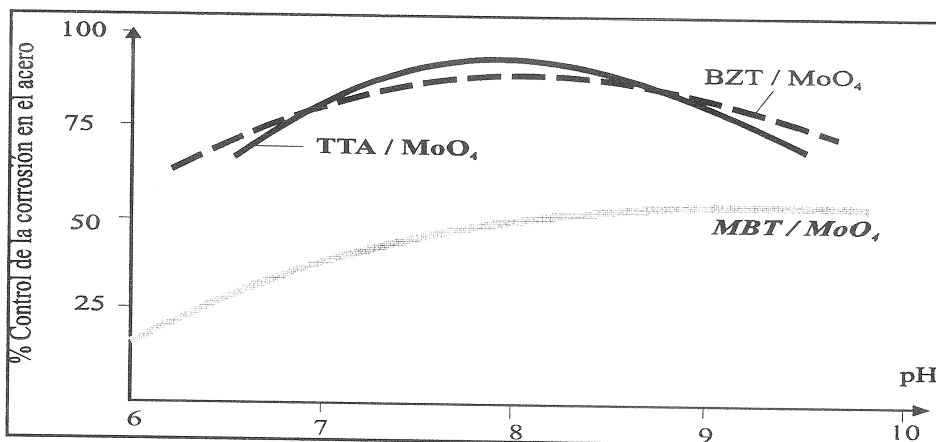
Como puede observarse la estabilidad del HEDP no lo hace adecuado para su uso en este tipo de sistemas resultando la mezcla de dos fosfonatos-azol-polímero especialmente recomendada para ellos. Otra de las ventajas de esta mezcla es que está exenta de metales, lo que es importante de cara al vertido de las purgas de los circuitos.

14.3.13. Molibdatos / Ortofosfatos /Azol aromático.

La mezcla de molibdatos y ortofosfatos permite, al ser ambos inhibidores anódicos, rebajar la cantidad de los primeros hasta rangos de 10 a 15 ppm sin perder efectividad. Su unión con los azoles tiene por

objeto proteger al cobre y a sus aleaciones, si bien la proporción de azol es menor que en otras mezclas por actuar los propios molibdatos como inhibidores de corrosión del cobre.

En la **Gráfica 14.19** puede observarse como el efecto de protección del acero al carbono con proporciones de molibdatos de 10 a 15 ppm se ve fortalecido por la presencia de los azoles, particularmente el TTA y el BZT.



Gráfica 14.19.-Inhibición de la corrosión sobre el acero para diferentes azoles con molibdatos, según datos facilitados por Ashland Co. división de Ashland Inc.

Estas formulaciones funcionan para un rango de pH entre 7 y 8,5, a temperaturas no muy elevadas y con velocidades del agua superiores a 1 m/s. Recomendándose su uso para un pH entre 7 y 8, cuando la temperatura sea de 80°C y la velocidad del agua inferior a 1 m/s.

14.3.14. Molibdatos / Fosfonatos / Polímeros.

Recientemente se han desarrollado nuevas formulaciones basadas en el uso de los molibdatos como inhibidores de corrosión en las que se les ha mezclado con fosfonatos, fosfonatos-cinc, fosfatos, etc, presentando, particularmente la primera, muy buenos resultados. Cuando en el circuito está presente el cobre o sus aleaciones, se debe complementar su formulación con inhibidores específicos de la corrosión de este metal. Así mismo con la adición de agentes poliméricos se consigue, al igual que veíamos antes, evitar la precipitación de las sales cálcicas.

Las composiciones de molibdatos-fosfonatos-polímero-azol para un rango de pH entre 8 y 9,5 y con velocidades del agua superiores a 0,7 m/s funcionan aceptablemente a temperaturas de hasta 80°C. Además la adición de cinc a la anterior composición mejora mucho los resultados obtenidos entre un pH de 8 y 8,5 para temperaturas inferiores a 50°C y velocidades del agua superiores a 1m/s.

BIBLIOGRAFÍA.

- 1) **ATKINS**, P.W. , **LANGFORD**, C.H. y **SHRIVER**, D.F., *Inorganic Chemistry*, 1ª edición. Ed. OXFORD UNIVERSITY PRESS. Oxford Melbourne Tokyo 1990. Capítulo 8 y Apéndice 4.
- 2) **BELIO**, F. J. y **CASANOVA**, O., *Los molibdatos, inhibidores de corrosión alternativos en los circuitos de corrosión industriales*. ENTORNO XXI. Nº 4-1991.
- 3) **CAPELINE**, G.A., *Controlling Corrosion Cooling Water Systems*. Plant Engineering Magazine 9 y 23 Noviembre 1978.
- 4) **COCA REBOLLERO**, P. y **ROSIQUE JIMENEZ**, J., *Conocimiento de Materiales*. 4ª edición. Ed. Cosmos. Valencia 1968. Capítulos 19, 24, 25, 26, 27, 29 y 30.
- 5) **C.S.I.C.** (CENIM) coordinador: **GONZÁLEZ FERNÁNDEZ**, J.A. *Teoría y práctica de la lucha contra la Corrosión*, 1ª edición. Ed. CSIC, Madrid 1984. Capítulos I, IV, V, IX, X, XIII, XVI, XVIII, XIX, XX y XXI.
- 6) **C.S.I.C.** (CENIM) coordinador: **GONZÁLEZ FERNÁNDEZ**, J.A. *Control de la Corrosión: Estudio y medida por técnicas electroquímicas*, 1ª edición. Ed. CSIC, Madrid 1989. Capítulos I, II, III, IV, V, VI y XIV.
- 7) **DEGRÉMONT**, *Manual técnico del agua*, 4ª edición. Ed. Degremont. Bilbao 1979. Capítulos 2, 14, 22 y 23.
- 8) **DÍAZ PEÑA**, M. y **ROIG MUNTANER**, A. , *QUÍMICA FÍSICA (Vol. II)*. 2ª edición. Ed. ALHAMBRA, Madrid 1984. PARTE IX- Capítulos 32, 33, 34 y 35.
- 9) **DISHINGER**, T.D., **PACHECO**, A. M. y **TOMLIN**, J.L. (DREW Industrial), *Experiencias en el control de la corrosión derivada del efecto microbiológico*, presentado en CORROSIÓN 87 del 9-13 marzo 1987 en Centro Moscone, San Francisco-California.
- 10) **DREW Industrial Division**, coordinación **RUSSELL CANTAFIO**, A., *DREW Principles of industrial Water Treatment*. 11ª edición. Boonton (EEUU) 1994. Capítulos 3, 5, 9 y 10.
- 11) **ERAUZKIN**, E. (INASMET), *CORROSIÓN Y PROTECCIÓN: Corrosión biológica.*, seminario organizado por la Asociación Vasca de Corrosión y Protección. Bilbao, a 9 de diciembre de 1896.