

**UNIVERSIDAD DE LAS PALMAS DE GRAN CANARIA**

**DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA DE PROCESOS**



**TESIS DOCTORAL**

**ESTUDIO DE LA CORROSIÓN ATMOSFÉRICA DEL ACERO AL  
CARBONO EN LA PROVINCIA DE LAS PALMAS MEDIANTE  
TÉCNICAS CLÁSICAS Y ELECTROQUÍMICAS. ELABORACIÓN DEL  
MAPA DE CORROSIVIDAD**

**JUAN JOSÉ SANTANA RODRÍGUEZ**

Las Palmas de Gran Canaria, Marzo de 1999

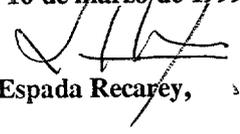
+

32/1998-99  
UNIVERSIDAD DE LAS PALMAS DE GRAN CANARIA  
UNIDAD DE TERCER CICLO Y POSTGRADO

Reunido el día de la fecha, el Tribunal nombrado por el Excmo. Sr. Rector Magfco. de esta Universidad, el/a aspirante expuso esta TESIS DOCTORAL.

Terminada la lectura y contestadas por el/a Doctorando/a las objeciones formuladas por los señores miembros del Tribunal, éste calificó dicho trabajo con la nota de SOBRESALIENTE CUM LAUDE

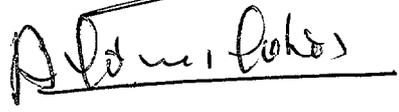
Las Palmas de Gran Canaria, a 16 de marzo de 1999.



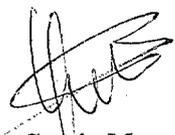
El/a Presidente/a:, Dr.D. Luis Espada Recarey,



El/a Secretario/a:, Dr. D. José Miguel Veza Iglesias,



El/a Vocal: Dr. D. Antonio Gómez Gotor,



El/a Vocal: Dr. D. Ignacio Gracia Manarillo,



El/a Vocal: Dr.D. Jesús Pérez Peña,



El Doctorando: Dr. D. Juan José Santana Rodríguez,



**UNIVERSIDAD DE LAS PALMAS DE GRAN CANARIA**

---

**DPTO. DE INGENIERÍA DE PROCESOS**

---

**ESTUDIO DE LA CORROSIÓN ATMOSFÉRICA DEL ACERO AL CARBONO  
EN LA PROVINCIA DE LAS PALMAS MEDIANTE TÉCNICAS CLÁSICAS Y  
ELECTROQUÍMICAS. ELABORACIÓN DEL MAPA DE CORROSIVIDAD.**

<b>BIBLIOTECA UNIVERSITARIA</b>
LAS PALMAS DE G. CANARIA
N.º Documento <u>536.968</u>
N.º Copia <u>536.980</u>

**JUAN JOSÉ SANTANA RODRÍGUEZ**

**MARZO, 1999**





**UNIVERSIDAD DE LAS PALMAS DE GRAN CANARIA**

---

**DPTO. DE INGENIERÍA DE PROCESOS**

---

**ESTUDIO DE LA CORROSIÓN ATMOSFÉRICA DEL ACERO AL CARBONO  
EN LA PROVINCIA DE LAS PALMAS MEDIANTE TÉCNICAS CLÁSICAS Y  
ELECTROQUÍMICAS. ELABORACIÓN DEL MAPA DE CORROSIVIDAD.**

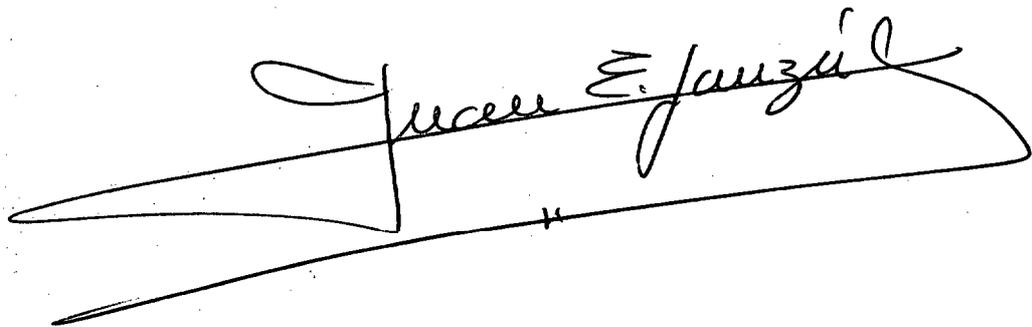
**Memoria presentada para optar al grado de  
Doctor en Ingeniería por el  
Lcdo. Juan José Santana Rodríguez**

**JUAN EMILIO GONZÁLEZ GONZÁLEZ, CATEDRÁTICO DE E.U. EN EL  
ÁREA DE INGENIERÍA QUÍMICA DEL DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA  
DE PROCESOS DE LA UNIVERSIDAD DE LAS PALMAS DE GRAN  
CANARIA,**

INFORMA:

Que la presente memoria titulada "ESTUDIO DE LA CORROSIÓN ATMOSFÉRICA DEL ACERO AL CARBONO EN LA PROVINCIA DE LAS PALMAS MEDIANTE TÉCNICAS CLÁSICAS Y ELECTROQUÍMICAS. ELBORACIÓN DEL MAPA DE CORROSIVIDAD", presentada por el licenciado D. *Juan José Santana Rodríguez*, para optar al grado de doctor en Ingeniería por esta universidad, ha sido realizada en el Departamento de Ingeniería de Procesos bajo la dirección del Dr. D. Juan Emilio González González, y autorizo con esta fecha su presentación.

Y para que conste expido el presente informe en Las Palmas de Gran Canaria, a 27 de Enero de mil novecientos noventa y nueve.

A large, stylized handwritten signature in black ink, which appears to read "Juan Emilio González". The signature is written over a horizontal line that extends across the width of the signature.

*Deseo expresar mi más sincero agradecimiento y gratitud a la persona que ha hecho posible esta tesis, mi director y tutor, el Dr. D. Juan Emilio González González. Sin su apoyo y experiencia no hubiera sido posible.*

*También quiero mostrar mi gratitud al grupo CAFMA del Departamento de Ingeniería de Procesos, y muy en especial a Jaime, Jenny, Marisol, Isabel, Mila y Alejandro, por su apoyo incondicional hacia mi persona y hacia este proyecto. Gracias de todo corazón.*

*Asimismo deseo expresar mi agradecimiento al Dr. D. Xosé Ramón Nóvoa por la ayuda prestada y al grupo de corrosión de la Escuela de Ingenieros de Vigo por su amable acogida.*

*También deseo mostrar mi agradecimiento al Dr. D. José Morales Marina por sus sugerencias a lo largo del desarrollo de la tesis.*

*Finalmente debo destacar el soporte financiero que la Fundación Universitaria de Las Palmas de Gran Canaria y la empresa UNELCO S.A. han dispensado a los proyectos de investigación sobre corrosión.*

Las Palmas de Gran Canaria a 8 de febrero de 1999.

*A mis padres,  
a mis hermanos.*

**ÍNDICE GENERAL**

<b>1.- INTRODUCCIÓN GENERAL.-</b> .....	<b>1</b>
1.1.- Introducción.- .....	1
1.1.1.- Tipos de corrosión.- .....	3
1.2.- Antecedentes.- .....	5
1.2.1.- Principios generales de la corrosión atmosférica.- .....	5
1.2.1.1.- Mecanismos de la corrosión atmosférica.-.....	6
1.2.2.- Datos climáticos, viento y tiempo de humectación.- .....	9
1.2.2.1.- Humedad relativa del aire.- .....	9
1.2.2.2.- Influencia del viento.- .....	13
1.2.3.- Acción de los cloruros.- .....	13
1.2.4.- Acción del SO <sub>2</sub> .- .....	15
1.2.5.- Partículas atmosféricas.- .....	19
1.2.6.- Efecto de la orientación del metal.- .....	20
1.2.7.- Corrosión del acero al carbono.-.....	21
1.2.8.- Ecuaciones de velocidad de corrosión.-.....	24
1.3.- Objetivos.- .....	27
<b>2.- FUNDAMENTOS DE LA CORROSIÓN METÁLICA.-</b> .....	<b>29</b>
2.1. - Corrosión metálica.- .....	29
2.2.- Aspectos termodinámicos de la corrosión.-.....	30
2.2.1.- Termodinámica electroquímica. Medidas de potencial de electrodo.-.....	33
2.2.2.- Diagramas de Pourbaix.- .....	34
2.3.- Aspectos cinéticos de la corrosión.- .....	38
2.3.1.- Descripción matemática.- .....	38
2.3.2.- Determinación de la velocidad de corrosión.- .....	40
2.4.- Métodos electroquímicos para el estudio de la corrosión.- .....	44
2.4.1.- Métodos de corriente continua para determinar la velocidad de corrosión. Polarización lineal.- .....	44

2.4.2.- Métodos de corriente alterna para determinar la velocidad de corrosión. Espectroscopía de Impedancia Electroquímica.- .....	45
<b>3.- METODOLOGÍA EMPLEADA.- .....</b>	<b>51</b>
3.1.- Elección de los puntos de colocación de las probetas.-.....	51
3.2.- Construcción de la estructura metálica y preparación de las probetas.-.....	56
3.2.1.- Estructuras metálicas.- .....	56
3.2.2.- Probetas.- .....	56
3.2.2.1.- Marcaje.- .....	56
3.2.2.2.- Limpieza.- .....	61
3.2.2.3.- Pesada, cálculos de superficie y empaquetado.- .....	61
3.3.- Accesorios de la estación de corrosión.- .....	63
3.3.1.- Captadores de SO <sub>2</sub> .-.....	63
3.3.2.- Captadores de cloruros.- .....	63
3.3.3.- Estaciones meteorológicas.-.....	63
3.4.- Análisis de los contaminantes atmosféricos.-.....	63
3.4.1.- Método analítico empleado en la determinación de SO <sub>2</sub> .-.....	63
3.4.2.- Método analítico empleado en la determinación de cloruros.-.....	65
3.5.- Estudio de las probetas de acero.- .....	66
3.5.1.- Determinación de la pérdida de peso.-.....	66
3.5.2.- SEM.-.....	67
3.5.2.1.- Introducción.- .....	67
3.5.2.2.- Instrumentación.- .....	72
3.5.2.3.- Preparación y requerimientos de la muestra.- .....	74
3.5.3.- Difracción de Rayos X.- .....	75
3.5.3.1.- Introducción.- .....	75
3.5.3.2.- Métodos de análisis.- .....	77
3.5.3.2.1.- Método del polvo.- .....	77
3.5.3.2.2.- Difractometría de Rayos X.- .....	78
3.5.3.3.- Preparación de las muestras.- .....	79
3.5.3.4.- Equipo utilizado.-.....	79

<b>4.- RESULTADOS OBTENIDOS.-</b> .....	<b>81</b>
4.1.- Pérdida de peso, TDH y nivel de contaminantes.-	81
4.2.- Difracción de Rayos X.-	81
4.3.- Polarización.-	86
4.3.1.- Medidas en cloruros.-	98
4.3.2.- Medidas en sulfatos.-	99
4.3.3.- Medidas en Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0.05 M + distintas concentraciones de cloruros.-	99
4.4.- Impedancia electroquímica.-	106
4.4.1.- Medidas de impedancia efectuadas sobre probetas de acero al carbono desnudas.-	106
<b>5.- DETERMINACIÓN DE LAS CATEGORÍAS DE CORROSIVIDAD.-</b> .....	<b>111</b>
5.1.- Introducción.-	111
5.2.- Alcance de la norma.-	112
5.3.- Símbolos y abreviaturas.-	113
5.4.- Clasificación del tiempo de humectación.-	113
5.5.- Clasificación de las categorías de contaminación.-	115
5.5.1.- Categorías de SO <sub>2</sub> .-	115
5.5.2.- Categorías de cloruros.-	116
5.6.- Categorías de corrosividad de la atmósfera.-	117
5.7.- Clasificación de la corrosividad basada en medidas de velocidad de corrosión de especímenes estándares.-	118
5.8.- Clasificación de la corrosividad en base a los datos medioambientales.-	119
5.9.- Índices de corrosividad obtenidos.-	121
<b>6.- MODELACIÓN MATEMÁTICA DEL ACERO AL CARBONO.-</b> .....	<b>123</b>
6.1.- Ley potencial.-	123
6.2.- Modelo ensayado.-	126
6.2.1.- Categoría C5.-	130
6.2.2.- Categoría C4.-	131
6.2.3.- Categoría C3.-	132
6.2.4.- Categoría C2.-	132

<b>7.- ANÁLISIS DE LOS PRODUCTOS DE CORROSIÓN.-</b> .....	<b>134</b>
7.1.- Introducción.- .....	134
7.2.- Análisis matemático.- .....	138
7.3.- Interpretación.- .....	146
7.4.- Caracterización electroquímica de los productos de corrosión.- .....	148
7.5.- Resultados obtenidos en SEM.- .....	158
7.6.- Resultados obtenidos a través de DRX.- .....	163
<b>8.- MAPAS DE CORROSIVIDAD ATMOSFÉRICA PARA EL ACERO AL CARBONO.-</b> .....	<b>165</b>
8.1.- Mapas de corrosividad obtenidos a partir de los índices de corrosividad basados en medidas de velocidad de corrosión.- .....	166
8.1.1.- Isla de Fuerteventura.- .....	166
8.1.2.- Isla de Lanzarote.- .....	167
8.1.3.- Isla de Gran Canaria.- .....	168
8.2.- Mapas con las isolíneas de corrosividad.- .....	169
8.2.1.- Isla de Fuerteventura.- .....	169
8.2.2.- Isla de Lanzarote.- .....	170
8.2.3.- Isla de Gran Canaria.- .....	171
<b>9.- DISCUSIÓN GENERAL DE LOS RESULTADOS.-</b> .....	<b>172</b>
9.1.- Discusión de los resultados electroquímicos.- .....	172
9.2.- Discusión de los resultados de corrosión atmosférica.- .....	180
<b>10.- CONCLUSIONES.-</b> .....	<b>184</b>
<b>11.- BIBLIOGRAFÍA.-</b> .....	<b>186</b>
<b>ANEXO I.-</b> .....	<b>206</b>
<b>ANEXO II.-</b> .....	<b>245</b>

<b>ANEXO III.-</b> .....	<b>256</b>
<b>ANEXO IV.-</b> .....	<b>295</b>
<b>ÍNDICE DE TABLAS.-</b> .....	<b>300</b>
<b>ÍNDICE DE FIGURAS.-</b> .....	<b>302</b>

# CAPÍTULO 1:

## Introducción General

### **1.- INTRODUCCIÓN GENERAL.-**

#### **1.1.- Introducción.-**

*1.1.1.- Tipos de corrosión.*

#### **1.2.- Antecedentes.-**

*1.2.1.- Principios generales de la corrosión atmosférica.*

*1.2.2.- Datos climáticos, viento y tiempo de humectación.*

*1.2.3.- Acción de los cloruros.*

*1.2.4.- Acción del SO<sub>2</sub>.*

*1.2.5.- Partículas atmosféricas.*

*1.2.6.- Efecto de la orientación del metal.*

*1.2.7.- Corrosión del acero al carbono.*

*1.2.8.- Ecuaciones de velocidad de corrosión.*

#### **1.3.- Objetivos.-**

## 1.- INTRODUCCIÓN GENERAL.-

### 1.1.- Introducción.-

En la naturaleza los metales se encuentran combinados con otros elementos, formando compuestos tales como óxidos, sulfuros, sulfatos, carbonatos, etc.. Sólo aquellos metales más nobles se presentan en estado puro, sin estar combinados químicamente con otros elementos.

El hombre toma los metales de la naturaleza en su forma combinada, y los transforma en metales puros. Sin embargo, este proceso, que es un proceso químico de reducción, no es un proceso favorecido termodinámicamente, ya que el metal tiende a retornar a su estado primitivo, oxidándose. Este 2º proceso es lo que se denomina **corrosión**.

Las primeras hipótesis sobre la naturaleza electroquímica de la corrosión datan del siglo XVIII [1], concretamente de 1792, año en que Fabbroni relacionó la corrosión con las pilas galvánicas, idea reforzada por los estudios de Thénard (1819) y De la Rive (1830), entre otros [2-3]. Tuvieron que pasar unos cien años hasta que Evans y Hoas lograsen demostrar, en 1932 [4], la corrosión cuantitativa existente entre la corriente de las pilas de corrosión y la magnitud de ésta, dentro del marco de las leyes de Faraday. Existen estudios de corrosión atmosférica sobre metales féreos que datan del siglo XIX, como el estudio efectuado por Parker. Este estudio consistió en exponer discos de acero de 1/4 de pulgada de grosor en un tejado en Londres [5]. La evaluación de la corrosión fue por pérdida de peso.

Por lo tanto podemos definir la **CORROSIÓN** como:

**“proceso mediante el cuál un metal vuelve a su estado natural y que corresponde a una oxidación, y representa la conversión paulatina del metal en sus formas combinadas”.**

Sin lugar a dudas, esta definición de la corrosión no es más que una de las muchas que nos podemos encontrar en la bibliografía específica que hay sobre el tema. En nuestro caso estamos acotando la definición sólo a los metales, ya que serán éstos nuestro objeto de estudio. Otros autores, como J. A. González Fernández y col. [6], citan entre otras la siguiente definición de corrosión:

“destrucción o deterioración de un MATERIAL a causa de su reacción con el medio ambiente”.

Como ya hemos mencionado anteriormente, el hombre extrae el metal de la naturaleza y lo reduce. Es decir, estamos llevando un metal de su forma oxidada (forma estable) a un estado reducido (inestable). Es obvio que el metal tenderá a su forma oxidada, que es la forma favorecida termodinámicamente. Este proceso siempre tendrá lugar, por lo que nuestros esfuerzos han de centrarse en hacer este proceso lo más lento posible, para conseguir que la vida útil de los metales se alargue.

Este esfuerzo tiende a dos motivos claramente identificables, según mi entender, y que son:

- 1.- la inquietud del científico por desvelar los mecanismos que rigen los procesos de corrosión, así como los factores que influyen en ella,
- 2.- la importancia económica que conllevan los procesos de corrosión.

Tal vez sea este 2º punto el más importante, dado que los datos económicos que tenemos a ese respecto así lo demuestran [7-8]. Como datos podemos citar que en Estados Unidos las pérdidas por corrosión se estiman en 300000 millones de dólares [9], es decir, el 4,9% del PNB, de los que un 30% serían evitables. En Gran Bretaña, las pérdidas se aproximan al 3,5% del P.I.B. [10]. En el II Congreso Nacional de Corrosión y Protección, celebrado en Zaragoza en 1976, se estimó que en España las pérdidas anuales se acercaban a los 70.000 millones de pesetas. Ante estas cifras es obvio que se

hace necesario investigar sobre este fenómeno, con el objeto de poder aportar medidas que tiendan a minimizarlo.

Se hace indispensable tener un conocimiento de las fases estructurales de los productos de corrosión y de la cinética [11-12] para poder caracterizar el proceso corrosivo. El querer establecer una relación entre la velocidad de corrosión y la agresividad de la atmósfera es una tarea muy complicada.

La interacción electroquímica existente entre el medio ambiente y los elementos constituyentes del metal es un factor fundamental para entender la corrosión atmosférica, debido a que ésta está afectada por la composición, tratamiento térmico y otros factores que ocasionan cambios en la estructura del metal [13].

#### ***1.1.1.- Tipos de corrosión.-***

Actualmente no existe una clasificación única o estándar de los tipos de corrosión. De las múltiples clasificaciones con las que nos podemos tropezar, se ha escogido la siguiente por considerarla la más clara.

Los criterios en los cuáles se basa la siguiente clasificación son en función del:

- MECANISMO:
  - QUÍMICA ó SECA: tiene lugar cuando el metal está en contacto a altas temperaturas con varios tipos de gases (agentes agresivos): O<sub>2</sub>, Cl<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub>, HCl, etc., sin la presencia de agua. El ataque afecta por igual a toda la superficie y suelen presentar velocidades de corrosión lentas, excepto a altas temperaturas.
  - ELECTROQUÍMICA: se denomina también corrosión acuosa o húmeda. El proceso corrosivo que tiene lugar consiste en la formación

de pilas eléctricas microscópicas en zonas deslocalizadas en un mismo material o entre metales distintos. Puede ser de dos tipos:

- 1.- Con un electrolito: metal + electrolito
- 2.- Galvánica: se produce cuando ponemos en contacto dos metales.

La corrosión atmosférica será de esta naturaleza en función del porcentaje de humedad que haya en el ambiente.

- BIOLÓGICA: tiene lugar debido a la acción de diversos microorganismos sobre la superficie metálica.
- FORMA DE ATAQUE:
    - CORROSIÓN UNIFORME: el ataque es homogéneo y de igual intensidad sobre toda la superficie metálica. Es, dentro de los diversos tipos de ataques, la forma más benigna.
    - CORROSIÓN LOCALIZADA: el ataque corrosivo está localizado en unos puntos determinados del metal, mientras que el resto permanece pasivo. Este tipo de corrosión se subdivide a su vez en los siguientes tipos:
      - 1.- Ataque por picaduras: el ataque se localiza en puntos aislados de la superficie metálica y avanzan en profundidad, formando túneles internos.
      - 2.- Corrosión en rendijas: el ataque se localiza en uniones e intersticios, propagándose de forma similar a la corrosión por picaduras.

3.- Corrosión intergranular: el ataque queda patente por la formación de unas franjas estrechas a lo largo de los límites de grano.

4.- Corrosión bajo tensión o corrosión fisurante: el ataque tiene lugar por la acción conjunta de los agentes corrosivos y tensiones mecánicas de tracción.

- **CORROSIÓN EN PLACAS:** el ataque, aún siendo general, se intensifica más en determinadas zonas.

## **1.2.- Antecedentes.-**

### ***1.2.1.- Principios generales de la corrosión atmosférica.-***

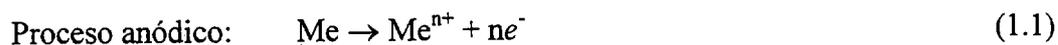
Dentro de los diversos tipos de corrosión, la corrosión atmosférica es la más importante en cuanto a las pérdidas económicas que ésta genera [14-18], y es uno de los procesos más estudiados ya que alrededor del 80% de las instalaciones industriales se explotan bajo la acción directa de la atmósfera [19]. Se calcula que en España estas pérdidas pueden ser del orden del 2% del PNB, lo que supondría cerca de medio billón de pesetas anuales aunque esta estimación se hace en base a datos de otros países debido a que en la actualidad no existen datos sobre las pérdidas por corrosión en España.

De forma más general, Tomashov (1966) afirma que más del 50% de las pérdidas por corrosión se deben a la acción de la atmósfera [20-21].

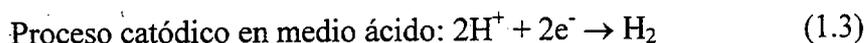
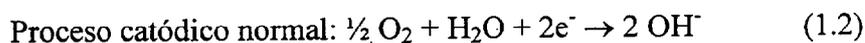
A la vista de estos datos es evidente la necesidad de estudiar el fenómeno de la corrosión atmosférica, conocer los factores que influyen en ella para poder ejercer algún tipo de control sobre la misma [22-24]. Es obvio que el ahorro que supondría, por mínimo que fuera, sería de miles de millones de pesetas al año, la cuál no es una cifra nada despreciable.

1.2.1.1.- Mecanismos de la corrosión atmosférica.

Sobre una superficie metálica limpia y seca los fenómenos de corrosión atmosférica pueden ser considerados despreciables, dada la lentitud con la que se producen. Sin embargo, si esta misma superficie estuviera humedecida la velocidad de corrosión aumenta considerablemente [25]. Como ya hemos indicado anteriormente, el tipo de corrosión con la que nos vamos a encontrar en corrosión atmosférica es la corrosión electroquímica [26-29]. Para que se pueda dar este tipo de corrosión es necesario que se formen micropilas sobre la superficie metálica, y un electrólito que sea el soporte de la reacción. Bajo esta capa de electrólito, los procesos corrosivos que tienen lugar son los de oxidación del metal (proceso anódico) y la reducción del oxígeno (proceso catódico) [30-31]. Estos dos procesos se pueden esquematizar de la siguiente forma:



Procesos catódicos:



Por lo tanto, el hecho de que la superficie metálica esté seca o mojada va a influir enormemente en la velocidad de corrosión. Una de las principales preocupaciones de los investigadores de este campo es la determinación del periodo en el cuál la superficie metálica permanece mojada.

Obviamente, para determinar este periodo de tiempo hemos de tener en cuenta los días de lluvia, niebla y los periodos en los que se produjo rocío, entre otros. Aunque pudiéramos determinar el nº de horas durante las cuáles la superficie metálica estuvo mojada, no ejerce el mismo efecto una lluvia torrencial que una llovizna o que el rocío

[32]. Sin lugar a dudas, en los tres casos la superficie está mojada, pero de distinta forma. En los dos primeros casos, la lluvia ha mojado la superficie metálica, pero también la ha limpiado de contaminantes, por lo que los procesos corrosivos no serán los mismos que si sólo tuviéramos rocío, donde la superficie está humedecida pero con una capa de contaminantes sobre la misma.

Un parámetro más importante que los días de lluvia, niebla o rocío es la humedad relativa (HR), aunque junto con la HR repercute la frecuencia y duración de los periodos de lluvia, rocío y niebla, durante los cuáles las superficies metálicas aparecen visiblemente mojadas y las micropilas de corrosión desarrollan plenamente su actividad [33].

Se ha encontrado que un buen indicador de la agresividad atmosférica es el periodo de tiempo en el cuál la HR es superior a un cierto nivel. Como todos sabemos, la HR es función de la  $T^a$ . En ambientes secos hace falta un gran descenso de la  $T^a$  para alcanzar valores elevados de HR.

Un parámetro muy importante en el estudio de la corrosión atmosférica es el tiempo de humectación, TDH. Aunque existen muchas definiciones del TDH (no existe una única definición), hemos adoptado definir el TDH como el nº de horas al año durante las cuáles la HR es superior al 80% y la  $T^a > 0^{\circ}\text{C}$ , debido, como se justificará más adelante, que este valor de HR es muy significativo en cuanto a la corrosión del acero al carbono.

Este parámetro es de vital importancia, dado que si cada periodo durante el cuál la superficie metálica está mojada se considera como un periodo individual de humectación, y la suma de todos estos periodos individuales nos determinan el TDH, sí podemos determinar el TDH como una función de la HR, que es un parámetro accesible y de fácil medida, no tendremos que recurrir a los periodos de lluvia, niebla o rocío. No obstante, hay autores que han determinado ecuaciones empíricas que relacionan el TDH con el nº de días de lluvia.

Otros autores, como Feliu y Morcillo [34], han conseguido correlacionar los valores de HR medios y las horas anuales de  $HR > 80\%$ , lo cual nos permite conocer el TDH a partir de la HR media. Esto se desarrollará más ampliamente en el siguiente apartado.

Aparte del TDH existen otra serie de parámetros muy importantes, tales como los niveles de contaminantes atmosféricos presentes en la zona de estudio. Para que la corrosión atmosférica sea importante, a parte de que la HR exceda un cierto valor, la atmósfera ha de estar contaminada [35-36].

De entre todos los contaminantes que pueden coexistir en la atmósfera, nos centraremos en tres: [Cl], [SO<sub>2</sub>] y partículas. Asimismo, dentro de ese grupo presentaremos más atención a los cloruros y SO<sub>2</sub>, dado que se ha demostrado ampliamente que son los contaminantes que más influyen en los procesos de corrosión atmosféricos [37-41].

Dentro de las condiciones atmosféricas a controlar en el lugar de exposición de las estaciones de corrosión, se recomienda controlar los siguientes factores: T<sup>a</sup>, HR, n° de horas en las que hubo precipitación y volumen total de las mismas, velocidad y dirección del viento, horas de insolación y otras de menor importancia [42-43]. Obviamente, si intentamos controlar todas estas variables nos podemos encontrar con muchos problemas, no sólo desde el punto de vista material (equipar 39 estaciones) y humano (recolectar y tratar todo ese volumen de información), sino desde el punto de vista científico, dado que es muy difícil analizar el efecto de estas variables en la corrosión del metal a estudiar [44].

Respecto a este hecho, se recomienda la siguiente simplificación en cuanto a la instrumentación que ha de existir en las estaciones de corrosión [45]:

- Temperatura,
- Humedad Relativa (HR),

- Nivel de SO<sub>2</sub>,
- Nivel de Cl<sup>-</sup>.

La T<sup>a</sup> no suele dar buenos ajustes respecto a los resultados de corrosión atmosférica, por lo que no se ha tenido en cuenta. Tampoco se ha analizado sistemáticamente la concentración de NO<sub>x</sub>. Se han realizado análisis puntuales de los niveles de este contaminante en estaciones donde presumiblemente la concentración sería alta (aeropuerto y zona urbana con tráfico muy denso), pero los valores obtenidos son despreciables. Este análisis se efectuó según la legislación vigente con los captadores de pequeño volumen, y se muestreó durante una semana completa.

A continuación se discutirá el efecto de estas variables sobre la corrosión del acero al carbono.

### ***1.2.2.- Datos climáticos, viento y tiempo de humectación.-***

Como se ha mencionado, la corrosividad de una atmósfera es función de la humedad relativa del aire (HR), del número de días en que ocurre precipitación acuosa (lluvia, rocío, niebla, etc.) y su duración, de la contaminación atmosférica, temperatura, viento, etc. Puede decirse que en la corrosión de los metales participan tanto los factores meteorológicos, que determinan la presencia y duración de las capas de humedad sobre la superficie metálicas, como los factores de contaminación, que aceleran considerablemente el proceso corrosivo.

#### ***1.2.2.1.- Humedad relativa del aire.-***

Como ya se ha mencionado en los apartados anteriores, la corrosión atmosférica es un proceso de tipo electroquímico. Para que pueda tener lugar, por tanto, es necesario que las chapas metálicas estén recubiertas por un electrólito. De este hecho se

desprende la importancia que tiene el conocer cuánto tiempo permanece esa capa de electrólito sobre la chapa metálica.

Existen innumerables estudios que intentan determinar el nivel mínimo de humedad relativa de la atmósfera para que la corrosión del acero al carbono sea apreciable. Algunos autores cifran este valor en un intervalo del 60-70% de HR, especialmente si la atmósfera está contaminada (Vernon, 1927, 1931, 1933, 1935) [46]. No obstante, no sólo influye la humedad relativa en el proceso corrosivo. Se ha demostrado que en atmósferas muy húmedas pero limpias (exentas de contaminantes), la velocidad de corrosión del acero es muy baja, pero si añadimos una pequeña cantidad de SO<sub>2</sub>, por ej., la velocidad aumenta considerablemente. La presencia de este contaminante rebaja el nivel de HR necesario para que tenga lugar el proceso corrosivo, al mismo tiempo que acelera la velocidad [47]. En el caso del hierro nos encontramos con que estos valores son, según distintos autores: del 81,5-85,5% con 1 ppm de SO<sub>2</sub> a 30 °C (Barton y Bartonova); del 60-70% con 100 ppm de SO<sub>2</sub> (Vernon) y 60-80% con 0,3% de SO<sub>2</sub> (Sonyal y Bhadwar).

Existe un trabajo de Rozenfeld [48] donde se pone de manifiesto la existencia de dos puntos singulares (humedades críticas primaria y secundaria), correspondientes a súbitas aceleraciones de la velocidad de corrosión del hierro.

Los procesos de humectación del metal están en función de muchos factores. La presencia de constituyentes solubles (sulfatos, cloruros, etc.) sobre la superficie metálica reduce el nivel de HR necesario para la agravación del proceso corrosivo. Los propios productos de corrosión, como la herrumbre con un alto contenido de azufre suelen rebajar también la humedad crítica, siendo los higroscópicos los de mayor efecto en este sentido (Rozenfeld, 1972).

Tal y como se adelantó en el apartado 1.2.1.1, la humectación del metal está íntimamente relacionada con la humedad relativa del aire, y ésta, a su vez, está relacionada con los periodos de lluvia, rocío, niebla, etc. En los periodos de

precipitación (lluvia, rocío, niebla, etc.) la superficie metálica se recubre de un depósito visible de agua. Esta película acuosa puede ser continua o discontinua, como cuando el aire se enfría a una temperatura ligeramente por debajo del punto de rocío y el vapor empieza a condensar en forma de pequeñas gotas sobre el metal.

En la bibliografía nos podemos encontrar con diversos métodos para determinar el TDH. A ese respecto, Feliu y Morcillo [49] apuntan diversas posibilidades, entre las que se encuentran la determinación directa por medio de equipos especiales que detectan la presencia de la capa de humedad, la de suma de los periodos en los que ha habido precipitación de lluvia, rocío y niebla, incrementando el resultado con los periodos de secado de las superficies mojadas, y la de establecer el TDH a partir de la HR, según la definición adoptada anteriormente.

Dadas las distintas procedencias del electrólito que recubre al metal, se hace muy difícil poder calcular el periodo durante el cuál ha permanecido mojada la superficie de forma exacta. Existen “detectores de humectación”, que nos permiten determinar ese periodo, pero no siempre resultan efectivos cuando se necesitan en gran cantidad (por su costo) y su mantenimiento.

Por ello se ha recurrido a intentar determinar expresiones empíricas que relacionen el periodo de humectación del metal con otras variables conocidas, como son los días en los que ha habido lluvia, rocío o niebla, etc.. Existen en la bibliografía diversas expresiones de este tipo, como la propuesta por Benarie y Lipfert como resultado de un análisis estadístico a escala mundial [50]:

$$\text{TDH} = 1,686 \cdot 10^{-3} + 3,66 \cdot 10^{-3} \cdot D \cong 3,65 \cdot 10^{-3} \cdot D \quad (1.4)$$

donde D es el nº de días en los que ha habido precipitación lluviosa.

En nuestro caso en particular, para la determinación del TDH recurrimos a dos procedimientos:

1.- En el 1<sup>er</sup> procedimiento determinamos directamente el TDH a partir de los datos de HR que obtenemos de los higrómetros situados en las estaciones. Dado que hemos definido el TDH como el n° de horas al año durante las cuales la HR es superior al 80%, simplemente hemos de contar el n° de horas en las cuales se rebasa este valor.

2.- En aquellas estaciones en las que no hemos podido registrar la HR directamente, hemos recurrido a los datos suministrados por el Instituto Nacional de Meteorología (I.N.M.). Esta entidad nos suministra datos de HR, periodos de lluvia, dirección del viento, etc... En aquellas estaciones donde es posible tomar los datos de HR directamente (cercanía), aplicamos el mismo procedimiento que en el punto anterior. En aquellos casos donde no es posible, recurrimos a los días de lluvia y aplicamos la ecuación suministrada por Benarie y Lipfert con un pequeño ajuste. Valiéndonos de datos conocidos en esas estaciones a partir de los higrómetros, hemos realizado un ajuste de la ecuación, obteniendo resultados muy buenos.

El tiempo de secado de la superficie metálica juega un papel importante en la corrosión. La difusión del oxígeno a través de la capa acuosa suele ser el factor controlante de la velocidad de corrosión [51]. El periodo de secado influye en este proceso, dado que al irse adelgazando la capa de humedad aumenta la velocidad de difusión del oxígeno.

Una excesiva disminución del espesor de la capa de humedad frena el proceso de corrosión debido a la alta resistencia óhmica de las películas sumamente delgadas y a estar obstaculizadas en su seno las reacciones de ionización y disolución del metal (Rozenfeld, 1972 y Feliu, 1971). En la práctica no es raro encontrarse con una acentuación del deterioro por corrosión si la capa de líquido se seca y repone repetidas veces sobre el metal. Durante los periodos de secado las corrientes convectivas producidas por la propia evaporación del electrólito motivan una disminución del espesor efectivo (no del real) de la capa de difusión, con el consiguiente aumento de la velocidad de transporte de despolarizante catódico y, por tanto, de la velocidad de

corrosión en un proceso bajo control catódico. El electrólito se autoagita durante la evaporación.

#### 1.2.2.2.- Influencia del viento.-

Aparte de la humectación del metal, existen otras variables meteorológicas de gran importancia, como son la velocidad y dirección del viento [52]. La importancia del viento radica en una serie de aspectos, como pueden ser el hecho de que sea un vehículo transportador de contaminantes o que ejerza un papel de pulido al arrojar pequeñas partículas sobre el metal, a modo de granalla.

#### 1.2.3.- Acción de los cloruros.-

Los iones cloruro constituyen la 2ª fuente de contaminantes [53]. El depósito de partículas salinas sobre una superficie metálica acelera su corrosión, sobre todo si, como en el caso de los cloruros, pueden dar lugar a productos de corrosión solubles en lugar de los escasamente solubles que se forman en agua pura (por ejemplo, cloruro de hierro en lugar de hidróxido).

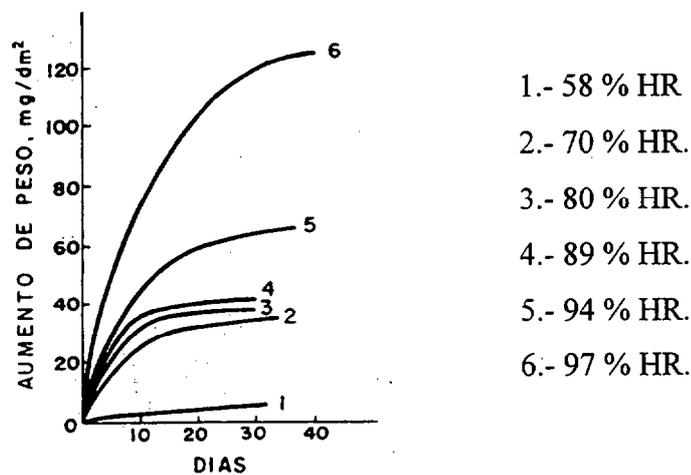
Este contaminante estará presente en las zonas costeras, en las cuales el aerosol marino arrastra partículas saladas que se depositan sobre la superficie metálica [54].

El efecto del ion cloruro es muy variado, y depende del tipo de metal que estemos estudiando. De forma general, tanto el ion cloruro como el SO<sub>2</sub> aumentan la actividad de la capa acuosa, acelerando los procesos de corrosión [55]. En el caso específico del acero, en algunos estudios [56] se pone de manifiesto una relación lineal entre la velocidad de corrosión y la concentración de Cl<sup>-</sup> en el medio. Es obvio que este contaminante es de vital importancia aquí en Canarias, dado que estamos rodeados por mar. En islas como Lanzarote o Fuerteventura su influencia es mayor debido a que

presentan un perfil orográfico bastante plano, por lo que los aerosoles se adentran tierra adentro mucho más que en cualquier otra isla, con una orografía más accidentada.

Estudios realizados en la zona costera del Caribe han revelado que la deposición de cloruros es el factor predominante en la determinación de la velocidad de corrosión del acero al carbono [57] y en Cuba lo consideran uno de los principales factores del deterioro de las estructuras metálicas [58].

Dado el carácter higroscópico de estas sales se necesitará un menor nivel de humedad relativa para que pueda tener lugar el proceso corrosivo. A este respecto existen estudios como el efectuado por Preston y Sanyal [59] donde demuestran que bajo un depósito de partículas de NaCl sobre la superficie del hierro la corrosión empieza a notarse cuando la HR alcanza el 70 %, acelerándose notablemente a mayores humedades relativas (Figura 1.1).



**Figura 1.1:** Corrosión del acero en presencia de partículas de NaCl en función de la humedad relativa (Preston y Sanyal, 1956).

En estudios de campo [60] se ha demostrado que la salinidad se deja sentir muy notablemente en la corrosión al ser la humedad atmosférica del 80 % de HR, hecho que corrobora el que hayamos escogido como nivel mínimo para determinar el tiempo de humectación el 80% de HR.

Es lógico suponer que la cantidad de cloruros en el aire, provenientes de las gotitas de agua de mar que el viento arrastra mecánicamente, dependa de la distancia al mar. A medida que nos adentramos tierra adentro la concentración de cloruros decrece rápidamente. Esto no siempre ocurre así, sino que se han determinado concentraciones apreciables de cloruro tierra adentro, aunque éstos no lleguen a depositarse [61]. Por lo tanto no sólo hemos de tener en cuenta la distancia de la estación de corrosión hacia la costa, sino la topografía del terreno, que a este respecto juega un importante papel, siendo más acusado el efecto de los cloruros en aquellas zonas con un perfil llano que en otras con un perfil más accidentado.

A pesar de la distancia a la que se encuentre la estación de la costa se pueden registrar valores de corrosividad distintos para dos estaciones colocadas a la misma distancia. Influyen factores como el hecho de que la estación se encuentre cerca de un rompiente de mar o en una zona de aguas más sosegadas.

Junto con los efectos de la salinidad, pueden hacerse sentir los de una contaminación por compuestos de azufre, provenientes de áreas industriales o urbanas vecinas. Como es previsible, la acción simultánea de los dos contaminantes exalta todavía más el proceso corrosivo.

#### **1.2.4.- Acción del SO<sub>2</sub>.**

Así como el ion cloruro es un contaminante muy importante por lo expuesto anteriormente, el SO<sub>2</sub> no influye tanto en el ámbito regional canario. Aunque generalmente este contaminante influye considerablemente en los procesos de

corrosión, su presencia es escasa en las islas. La zona más afectada será la costera, al igual que ocurría con los cloruros. Dado la ausencia de industrias productoras de SO<sub>2</sub>, a excepción de unas pocas muy localizadas, la presencia de SO<sub>2</sub> en el resto de las zonas será despreciable.

La presencia de SO<sub>2</sub> en la atmósfera ejerce una gran influencia en la velocidad de corrosión atmosférica [62-67].

Por otro lado, los efectos producidos por el SO<sub>2</sub> son muy variados, y dependen de diversos factores, como las condiciones climáticas, la presencia de otros contaminantes, altura a la cuál es emitido el SO<sub>2</sub> y el tiempo de residencia en la atmósfera. Se ha encontrado que la corrosión del hierro en ciertas zonas de Inglaterra, donde la HR era constante, era directamente proporcional a la concentración de SO<sub>2</sub> [68].

Es muy frecuente la presencia de SO<sub>2</sub> en la atmósfera en concentraciones que varían dentro de amplios límites, de acuerdo con el carácter de las industrias, fuentes de energía de la región, época del año, etc. En el ámbito regional canario este contaminante es poco frecuente debido a que no existen industrias potencialmente contaminadoras que emitan SO<sub>2</sub>, a excepción de unas pocas muy localizadas (Centrales Térmicas).

El origen puede ser variado. Puede ser de origen natural (volcanes), procedente del mar o de actividades microbianas (aunque no esté en forma de SO<sub>2</sub> sino de sulfuros y sulfatos) y de origen artificial, generalmente de la combustión de combustibles fósiles.

El ataque del acero se acelera considerablemente cuando la concentración de SO<sub>2</sub> supera los 0,1 mg/m<sup>3</sup> [69], de igual modo que se intensifica el deterioro de los recubrimientos protectores, sistemas de pinturas, acero galvanizado, etc.

Existen estudios donde se intenta determinar la influencia del SO<sub>2</sub> en la velocidad de corrosión del acero al carbono (Vernon y cols., Preston y Sanyal, Sanyal y

cols., Patterson y Wilkinson, Sereda, Guttman, Schikorr, Rozendfeld, Hudson y Stanners, Barton y col., Feliu y col.) [70]. Se ha determinado que la velocidad de corrosión aumenta de forma notoria con la concentración de  $\text{SO}_2$  cuando la HR se mantiene constante, y que existe una notoria correlación entre la concentración de dicho contaminante y la velocidad de corrosión del acero (Hudson y Stanners) [71].

Otras veces no ha sido posible detectar ningún efecto especial de la contaminación por  $\text{SO}_2$ , probablemente por el bajo nivel de contaminantes y las amplias fluctuaciones de humedad que enmascaran sus defectos.

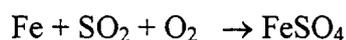
Debido a que el  $\text{SO}_2$  está presente en forma gaseosa, se ha de fijar el mismo sobre la superficie metálica. En este aspecto juega un importante papel la lluvia. Por un lado, el agua de lluvia puede absorber  $\text{SO}_2$  durante su trayectoria (lluvia ácida) y fijarlo después sobre la probeta metálica. En contrapartida nos encontramos con que la lluvia también ejerce una acción de lavado, por lo que su efecto es ambiguo. Existen estudios (Haagenrud y Ottar (1975)) [72] donde se ha determinado el pH del agua de lluvia, pero ese tipo de control no es necesario en las islas debido a la escasez de focos contaminantes productores de  $\text{SO}_2$  de importancia, como ya se ha mencionado.

Es importante caracterizar el tipo de ataque que ejerce el  $\text{SO}_2$  en las probetas de acero al carbono. Por un lado, hay que tener en cuenta el efecto que tiene este gas combinado con la humedad. Numerosos son los investigadores que han realizado estudios de laboratorio para desvelar los mecanismos de la acción del  $\text{SO}_2$  sobre la corrosión de los metales, en particular, del efecto combinado de este gas y la humedad [73]. Vernon [74] fue el primero en mostrar el importante efecto acelerador del  $\text{SO}_2$ , así como que no hay corrosión apreciable sin la intervención simultánea de contaminantes y humedad; aún las más altas concentraciones de  $\text{SO}_2$  en atmósferas desprovistas de vapor de agua no ejercen, a temperatura ambiental, efecto alguno sobre el acero. La concentración de  $\text{SO}_2$  disminuye la HR necesaria para que se inicie la corrosión del acero en la atmósfera, a la vez que incrementa la velocidad del proceso.

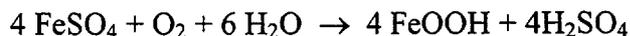
Por otro lado, y tal como se adelantó en el apartado 1.2.1.1, para que exista corrosión ha de existir un electrólito. Ya se discutió el efecto de la humedad y su necesaria presencia. Es lógico pensar que si sobre el metal existen sustancias higroscópicas (tal y como ocurría con los compuestos salinos arrastrados por la brisa marina) se verá favorecida la adsorción de agua, y por lo tanto se verá acelerado el proceso corrosivo [75]. Existen estudios [76] que determinan el efecto que ejerce el SO<sub>2</sub> a este respecto. Los productos de corrosión sobre la superficie metálica (herrumbre en el caso del acero), favorecen la captación de agua y de contaminantes, acelerando el proceso de corrosión. Sydberger y Vannerrberg (1972) [77] han mostrado la enorme influencia que sobre la velocidad de adsorción de SO<sub>2</sub> por la superficie metálica tiene el hecho de que esté o no, preoxidada.

En la corrosión atmosférica, reacciones catódicas normales son la reducción del oxígeno y la descarga de hidrogenoides en los electrólitos ácidos (por ejemplo, como resultado de una contaminación por compuestos de azufre). Pero, además de estas reacciones, Rozenfeld (1972) ha mostrado que el SO<sub>2</sub> es también, de por sí, un activo despolarizante catódico por su susceptibilidad no sólo a oxidarse sino a reducirse sobre los metales. A este respecto, dado que la solubilidad del SO<sub>2</sub> en el agua es unas 2600 veces mayor que la del O<sub>2</sub>, aun siendo muy pequeño el contenido de gas SO<sub>2</sub> en la atmósfera, su concentración en el electrólito y sus efectos pueden ser del mismo orden que los del oxígeno, que es el despolarizante catódico por excelencia.

A continuación se explica de forma simple la corrosión atmosférica del hierro, suponiendo que ya ha tenido lugar la adsorción del SO<sub>2</sub> sobre la herrumbre (FeOOH) [78-80]. El siguiente paso a la adsorción es la formación de sulfato ferroso por la acción directa del SO<sub>2</sub> y aire sobre el hierro:



Posteriormente se forma más herrumbre a partir del sulfato ferroso en presencia de humedad con liberación de ácido sulfúrico [81]:



que reacciona con el Fe para dar más sulfato ferroso,



Ya que el ácido sulfúrico se regenera con consumo de agua, la corrosión del metal depende del período de humectación superficial. Algunos autores proponen que el ciclo del  $\text{H}_2\text{SO}_4$  induce la propagación del proceso corrosivo [82].

Los experimentos realizados con probetas previamente expuestas en una atmósfera contaminada y húmeda muestran que la corrosión continúa incluso en ausencia de  $\text{SO}_2$  con tal de que la humedad del aire sea suficiente; realmente, esta humedad es necesaria para el desarrollo del mecanismo hidrolítico antes indicado.

#### 1.2.5.- Partículas atmosféricas.-

En la atmósfera pueden existir pequeñas partículas, tanto sólidas como líquidas, como resultado de un proceso natural o artificial. Por su tamaño, estas partículas se pueden clasificar en dos grupos o fracciones:

- a) PARTÍCULAS GRUESAS:  $\phi_{\text{aerodinámico}} > 2 \mu\text{m}$
- b) PARTÍCULAS FINAS:  $\phi_{\text{aerodinámico}} < 2 \mu\text{m}$  y se subdividen en:
  - b.1) Núcleos de Aitken ( $< 5 \mu\text{m}$ )
  - b.2) Partículas formadas por acumulación:  $0,05 > \phi > 2 \mu\text{m}$ .

El efecto de estas partículas puede ser muy variado. Por un lado, transportan en su seno diversos compuestos, entre los que podemos citar metales (Cd, Pb), compuestos

orgánicos, así como ácido sulfúrico o sulfatos, pudiendo estar estos últimos en un porcentaje de hasta el 20%.

Por otro lado, estas partículas se depositan sobre la superficie metálica creando una capa sobre la misma, ensuciándola. Esta capa puede ocasionar dos efectos contrapuestos. Por un lado evita que los contaminantes lleguen a entrar en contacto con la superficie metálica, por lo que la velocidad de corrosión se vería afectada debido a que la difusión de los contaminantes se ve impedida. También puede actuar como un fijador de contaminantes y agua.

Meethan [83], Ambler y Bain [84], Sanyal y otros [85] han mostrado que la oxidación del hierro se acelera grandemente en presencia de partículas sólidas en una atmósfera húmeda con SO<sub>2</sub>, por lo que si somos capaces de proteger las probetas de esas partículas la corrosión se reducirá notablemente.

En la práctica se hace muy difícil el determinar la cantidad de polvo que se deposita sobre las probetas metálicas, debido a que en la atmósfera nos encontramos con polvo en suspensión, que envuelve a las probetas, y polvo sedimentable. Es muy difícil establecer la proporción de polvo que se deposita sobre las probetas a partir de estos datos.

#### ***1.2.6.- Efecto de la orientación del metal.-***

Tanto la orientación de la superficie metálica como su inclinación afectan el proceso corrosivo, puesto que modifican el tiempo de insolación, el régimen de aporte de contaminante, el tiempo de humectación, la acumulación de polvo, la acción de lavado por la lluvia, etc. [86].

Estudios efectuados sobre probetas de aluminio (Mapa de Corrosividad de Canarias), nos revelan que las caras inferiores presentan un nivel de deterioro mayor que las superiores en la inmensa mayoría de los casos estudiados. En el resto de los

casos el nivel de deterioro es igual, pero nunca inferior. Esto demuestra la importancia de la inclinación de las probetas. Existen estudios donde queda patente la importancia que tiene la inclinación de las probetas (Kampur (India), Sanyal y Singhanía (1956)) [87], aunque no se llega a una unificación de criterios en cuanto a la importancia de este factor en la corrosión atmosférica. Así, por ejemplo, de acuerdo con Copson (1959), el ángulo de exposición puede modificar la velocidad de ataque en un 25 - 40 %, dato que tal vez sirva de orientación general acerca de la magnitud de los efectos previsibles.

### ***1.2.7.- Corrosión del acero al carbono.-***

Sin lugar a dudas, el acero es el material de mayor uso industrial de todos los existentes [88-90]. La gran variedad de aceros existentes hace inviable un estudio sobre su corrosividad, debido al gran esfuerzo material, económico y humano necesario para realizar dicho estudio. Por este motivo se ha decidido realizar un estudio de corrosividad sobre el acero al carbono dado que es el componente base de los aceros de uso industrial, y es un exponente del comportamiento a la corrosión de la mayoría de los aceros de construcción [91].

Los aceros al carbono son, esencialmente, aleaciones de hierro y carbono, con una pequeña cantidad de otros elementos aleantes presentes, estando el carbono presente en una proporción superior al 1% aproximadamente. Los otros elementos presentes suelen ser el manganeso, el silicio, el fósforo y el azufre, y otros en menor cantidad. Según The American Iron and Steel Institute (AISI), el acero al carbono ha de contener una proporción de manganeso superior al 1,65%, 0,6% de silicio y 0,6% de cobre [92].

Como es bien sabido, el acero es el material metálico, hoy por hoy, más empleado en las estructuras que operan al aire libre. Se utiliza en la fabricación de gran variedad de equipos y grandes estructuras metálicas, tanto por ser un material económico como por su notable resistencia mecánica. Una gran parte del acero queda expuesto a la intemperie y, a menudo en atmósferas fuertemente contaminadas, en las que la corrosión se acelera de modo considerable respecto a la corrosión en un medio

rural y limpio. Por ello se hace necesario estudiar el comportamiento de dichos aceros frente a la corrosión atmosférica para poder hacernos una idea del efecto que tendrán los diversos factores medioambientales y los contaminantes sobre la estructura, sobre todo si está desnuda, y poder determinar la magnitud del deterioro sufrido. Esto, a parte de suministrarnos una idea, nos va a permitir diseñar un sistema de protección, de la naturaleza que sea (protección catódica, por recubrimientos orgánicos, etc.), a fin de alargarle la vida a la estructura de acero expuesta [93]. Esto no hace más que confirmar la necesidad de realizar un estudio sobre la corrosividad atmosférica del acero al carbono en el ámbito insular de la provincia de Las Palmas.

Hasta ahora he realizado una exposición de los factores a tener en cuenta en el estudio de la corrosión atmosférica: factores medioambientales, humedad relativa, tiempo de exposición y los niveles de los contaminantes. Existen estudios [94-95] donde se pone de manifiesto que la corrosión del acero al carbono es prácticamente independiente del clima, siendo función casi exclusivamente del tiempo de humectación en zonas rurales y en las otras zonas aumenta a medida que aumenta la concentración de  $\text{SO}_2$  y  $\text{Cl}^-$ .

Hay autores [96-99] que tienen en cuenta también la influencia de la temperatura en la corrosión atmosférica. Así como la mayoría de los estudios encontrados son específicos para conducciones de acero a altas temperaturas o instrumentación de acero sometida a alta temperatura, no existen muchos datos sobre la utilización de esta variable en corrosión atmosférica. Esto puede ser debido, entre otras causas, al efecto ambiguo que ejerce dicha variable.

De todos es sabido que al aumentar la  $T^a$  aumenta la velocidad de las reacciones electroquímicas [100], pero al mismo tiempo se produce una evaporación de la capa de electrólito que recubre la superficie, por lo que no pueden tener lugar procesos corrosivos. El resultado final de los procesos corrosivos no sólo va a depender de la cinética de las reacciones electroquímicas, sino que el tiempo que permanezca el metal mojado va a jugar un papel fundamental. Esta aparente contradicción hace que esta variable sea muy ambigua.

En el caso específico de las islas, contamos con la ventaja de que no tenemos valores de  $T^a$  inferiores a 0 °C, y la  $T^a$  permanece casi invariable durante todo el año. No nos encontramos con las bruscas variaciones de esta variable en un clima continental, donde podemos pasar de  $T^{as}$  bajo cero en invierno y cercanas a los 40 °C en verano.

No obstante, son pocas las ecuaciones empíricas encontradas en la bibliografía que incorporan esta variable, reduciéndose a un nº muy pequeño. Si recurrimos a la ecuación expuesta para Ottawa, donde sí aparece esta variable, vemos que su influencia es muy poca, puesto que la corrosión no se modifica aún realizando variaciones de diez o más grados [101].

Un factor importante a tener en cuenta en la corrosión del acero es el estado en que se encuentra la superficie del metal, es decir, si la superficie está limpia u oxidada. Como ya se mencionó en el apartado destinado a la humedad, este factor puede ver aumentado su acción por el hecho de que existan sustancias higroscópicas sobre la superficie. La herrumbre tiene una acción protectora sobre las chapas de acero desnudas, por lo que cuando éstas aparezcan la velocidad de corrosión se va a ver afectada. Por lo tanto, debido a la aparición de estas capas de herrumbre, el tiempo de exposición va a influir sobre la corrosión del acero.

Otro factor a tener en cuenta son las condiciones iniciales de exposición. Diversos estudios [102] muestran de manera concluyente que las condiciones iniciales de exposición determinan, en cierta medida y durante algún tiempo, la velocidad media de corrosión del acero al carbono, sobre todo las condiciones ambientales, aunque no consiguieron establecer unas pautas que determinen cuando es el momento ideal de comenzar el estudio. Este hecho está relacionado con la formación de los productos de corrosión sobre las probetas de acero al carbono. Es normal que los productos de corrosión ejerzan una acción desacelerante, por lo menos en los primeros años. Debido a este efecto, la ley que mejor describe la evolución de la corrosión del acero es la ley representada por la función  $C=K \cdot t^n$ , donde K y n son constantes y t es la duración del ensayo [103-106].

Generalmente, cuando hablamos de mapas de corrosividad nos estamos refiriendo a un mapa donde se recoge la magnitud del deterioro que sufre un metal debido a la acción de los agentes atmosféricos durante un año de exposición. La norma ISO 9225 [107] se fundamenta en este hecho, de tal forma que su ámbito de aplicación sólo es válido para datos de un año de exposición. Para conocer o poder estimar la corrosión en un intervalo de tiempo mayor hemos de recurrir a expresiones matemáticas que correlacionen los datos. Este es uno de los objetivos de la presente tesis, el determinar los modelos matemáticos que describan la corrosión atmosférica del acero al carbono.

### *1.2.8.- Ecuaciones de velocidad de corrosión.-*

Hasta ahora se ha comentado el efecto que tienen sobre el acero al carbono los distintos factores meteorológicos así como los distintos contaminantes. El objetivo principal de estudiar la influencia de dichos parámetros sobre el acero al carbono es que podamos determinar una ecuación matemática (relación empírica) donde se pueda relacionar la velocidad de corrosión del acero al carbono determinada mediante métodos gravimétricos con los factores meteorológicos, el nivel de contaminantes y el tiempo de exposición. Aunque existen gran cantidad de estudios relacionados con la contaminación atmosférica, son pocos los autores que intentan establecer un método cuantitativo para pronosticar el comportamiento de la velocidad de corrosión atmosférica del acero al carbono a partir de datos climáticos de una región [108].

En la bibliografía nos podemos encontrar un gran abanico de expresiones que se han ensayado en distintos lugares, específicas para esos lugares. Así, por ejemplo, nos encontramos con las siguientes expresiones [109]:

$$1.- k = a \cdot \log(t_{\text{exp}}) + b \quad (1.5)$$

$$2.- k = a \cdot t_b + b \quad (1.6)$$

$$3.- k = a \cdot t_b + b \cdot \text{SO}_2 + c \quad (1.7)$$

$$4.- k = (a \cdot \text{SO}_2 + b) \cdot t_{\text{exp}} \quad (1.8)$$

$$5.- k = \log(t_b) + a \cdot \text{CO}_2 + b \cdot T_{\text{pr}} \quad (1.9)$$

$$6.- k = 9 \cdot T'_{\text{sr}} + b \cdot W'_{\text{sr}} + c \cdot \text{LDD} + d \cdot F_{\text{opad}} + e \cdot (\text{SO}_2 + \text{Cl}) \quad (1.10)$$

$$7.- k = \pi \cdot (\text{SO}_2 + \text{Cl}) \quad (1.11)$$

$$8.- k = a \cdot S_w + b \cdot T_w + c \cdot T_w^2 + d \cdot t_{\text{exp}} \cdot t_b + e \cdot t_{\text{exp}}^2 \cdot t_b^2 + f \quad (1.12)$$

$$9.- k = \sum_1^n t_b \cdot V_k \quad (1.13)$$

$$10.- \log(k) = \log K_{\text{kr}} + \beta \cdot \left| \frac{(W - W_{\text{kr}})}{(100 - W_{\text{kr}})} \right| \quad (1.14)$$

$$11.- k = C \cdot t_{\text{exp}}^n \quad (1.15)$$

donde:

$k$  = pérdida de peso,

$t_{\text{exp}}$  = tiempo de exposición,

$t_b$  = tiempo de humectación,

$\text{SO}_2$  = concentración de  $\text{SO}_2$ ,

$T_{\text{pr}}$  = temperatura de la muestra,

$T'_{\text{sr}}$  = temperatura media del entorno,

$W'_{\text{sr}}$  = humedad relativa media,

$\text{LDD}$  = nº de días en los que se registraron precipitaciones,

$F_{\text{opad}}$  = lluvia relacionada con el tiempo de humectación,

$\text{Cl}$  = concentración de cloruros,

$S_w, T_w$  = Concentración media y  $T^a$  media,

$V_k$  = corrosión para tiempos de humectación dados,

$K_{\text{kr}}$  = Velocidad de corrosión a la humedad crítica,

$\beta$  = coeficiente normalizado de corrosión,

$C, a, n$  = constantes.

Estas expresiones son un reducido nº de las que se puede encontrar en la bibliografía. A continuación se muestran algunas obtenidas para regiones concretas, como las dadas por Stanners (1972) [110]:

Tokio (1 mes de exposición)

$$C = (-1,63 + 0,028 \cdot H + 0,066 \cdot R + 0,083 \cdot S_1) \cdot t \quad (1.16)$$

Sheffield (1 año de exposición)

$$C = (0,035 + 0,70 \cdot S) \cdot t \quad (1.17)$$

EE.UU. (1 y 2 años)

$$C = 325 \cdot \sqrt{\frac{t}{365}} \cdot e^{2,75 \cdot S - \left(\frac{163,2}{H}\right)} \quad (1.18)$$

donde:

C = Corrosión,  $\mu\text{m}$ .

H = Humedad media relativa, %.

R = Lluvia,  $\text{mm} \cdot \text{día}^{-1}$ .

$S_1$  =  $\text{SO}_3$  recogido ( $\text{PbO}_2$ )  $\cdot \text{mg} \cdot \text{dm}^{-2} \cdot \text{día}^{-1}$ .

S =  $\text{SO}_2$  en el aire,  $\text{mg} \cdot \text{m}^{-3}$ .

t = tiempo de exposición.

O las obtenidas por el prof. Dr.D. Luis Espada [111] para la costa gallega:

$$k = 24,55 \cdot t^{0,7492} \cdot e^{(-5,75 \cdot 10^{-4} \cdot \text{SO}_2 + 7,22 \cdot 10^{-3} \cdot \text{Cl})} \quad (1.19)$$

donde:

k = pérdida de peso,

t = tiempo de exposición,

SO<sub>2</sub> = concentración de SO<sub>2</sub>,

Cl = concentración de cloruros.

Como se puede observar, las formas que adquieren las ecuaciones es muy variada. Nos encontramos con ecuaciones que abarcan zonas geográficas pequeñas, como la ecuación obtenida para Tokio y otras más ambiciosas como la ecuación dada para los EE.UU.

En nuestro caso, vamos a realizar una modelación inicial para todas las estaciones objeto de estudio, seguida de otra para toda la isla y por último se intentará dar una ecuación para toda la provincia. Para ello vamos a modelizar utilizando diversas ecuaciones de las obtenidas en la bibliografía realizando ciertos cambios que se comentarán más adelante.

### 1.3.- Objetivos.-

A continuación, y después de la exposición inicial, detallo los objetivos a conseguir en la presente tesis doctoral:

- Al no existir un estudio sobre la corrosividad de la atmósfera respecto al acero al carbono en la provincia de Las Palmas, se estudiará en profundidad la agresividad de la atmósfera respecto al acero al carbono y se determinarán las ecuaciones que determinen la velocidad de corrosión respecto a los factores medioambientales, tiempo de humectación, tiempo de exposición y nivel de contaminantes.

- Se caracterizará el acero al carbono electroquímicamente utilizando técnicas en corriente continua ( $E_{\text{corr}}$  vs  $t$  y resistencia de polarización) y medidas en corriente alterna (Espectroscopía de Impedancia Electroquímica (EIS)), y se verá la influencia de los contaminantes por separado. Se intentará relacionar los resultados obtenidos mediante estas técnicas con los resultados obtenidos a través de corrosión atmosférica.
- Relacionar las ecuaciones de velocidad de corrosión obtenidas a partir de los datos de corrosión atmosférica y las obtenidas a partir de los estudios electroquímicos efectuados en el laboratorio.
- Ver, mediante técnicas electroquímicas, que tipo de corrosión se obtiene en función del contaminante (general o en picaduras). Se intentará determinar la creación de zonas catódicas y anódicas sobre las probetas de acero al carbono.
- Caracterizar la capa de productos de corrosión mediante EIS.

# CAPÍTULO 2:

## Fundamentos de la Corrosión Metálica

### **2.- FUNDAMENTOS DE LA CORROSIÓN METÁLICA.-**

#### **2.1. - Corrosión metálica.**

#### **2.2.- Aspectos termodinámicos de la corrosión.**

*2.2.1.- Termodinámica electroquímica. Medidas de potencial de electrodo.*

*2.2.2.- Diagramas de Pourbaix.*

#### **2.3.- Aspectos cinéticos de la corrosión.**

*2.3.1.- Descripción matemática.*

*2.3.2.- Determinación de la velocidad de corrosión.*

#### **2.4.- Métodos electroquímicos para el estudio de la corrosión.**

*2.4.1.- Métodos de corriente continua para determinar la velocidad de corrosión. Polarización lineal.*

*2.4.2.- Métodos de corriente alterna para determinar la velocidad de corrosión. Espectroscopía de Impedancia Electroquímica.*

## 2.- FUNDAMENTOS DE LA CORROSIÓN METÁLICA.-

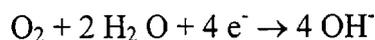
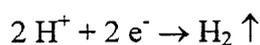
### 2.1. - Corrosión metálica.-

Para que pueda tener lugar un proceso de corrosión electroquímica como los que se observan en corrosión atmosférica es necesario que el metal expuesto a la intemperie esté recubierto por una capa de electrolito con conductividad iónica. Una vez que se de esta condición vamos a tener sobre el metal una zona catódica, una zona anódica y un medio conductor. El origen de que unas regiones de la superficie metálica actúen anódicamente y otras lo hagan catódicamente se debe a las diferencias entre sus potenciales electroquímicos, y ambas reacciones constituyen el proceso global de corrosión.

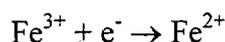
Estas reacciones de oxidación y reducción suponen un movimiento de electrones, por lo que se las denomina reacciones electroquímicas debido al tipo de mecanismo que implica este movimiento desde la región anódica, donde tiene lugar la oxidación, hasta la región catódica, donde se produce la reducción. De este modo puede formularse la reacción anódica, que siempre es de oxidación y conlleva la disolución del metal, de la siguiente forma:



mientras que la reacción catódica puede ser cualquier proceso de reducción, siendo los más frecuentes la descarga de protones y la reducción del oxígeno disuelto:



En el caso de la oxidación del hierro también nos podemos como reacción catódica la reducción del  $\text{Fe}^{3+}$  a  $\text{Fe}^{2+}$  según la siguiente reacción:



Entre las diversas reacciones catódicas posibles, las dos primeras son las más frecuentes, donde la descarga de hidrogeniones es la reacción catódica que se produce preferentemente en medio ácidos o en medios desaireados, mientras que la reacción fundamental en medios aireados neutros y básicos es la reducción del oxígeno disuelto en el agua para producir iones  $\text{OH}^{-}$ .

## 2.2.- Aspectos termodinámicos de la corrosión.-

En un proceso de corrosión se experimenta, a presión y temperatura constante, una disminución de la energía libre,  $G$ , del sistema [112], siendo ésta la fuerza conductora de dicho proceso.

En todos los procesos de corrosión de materiales metálicos se verifica esta disminución de la energía libre, de forma que son procesos espontáneos, con la excepción de los metales nobles.

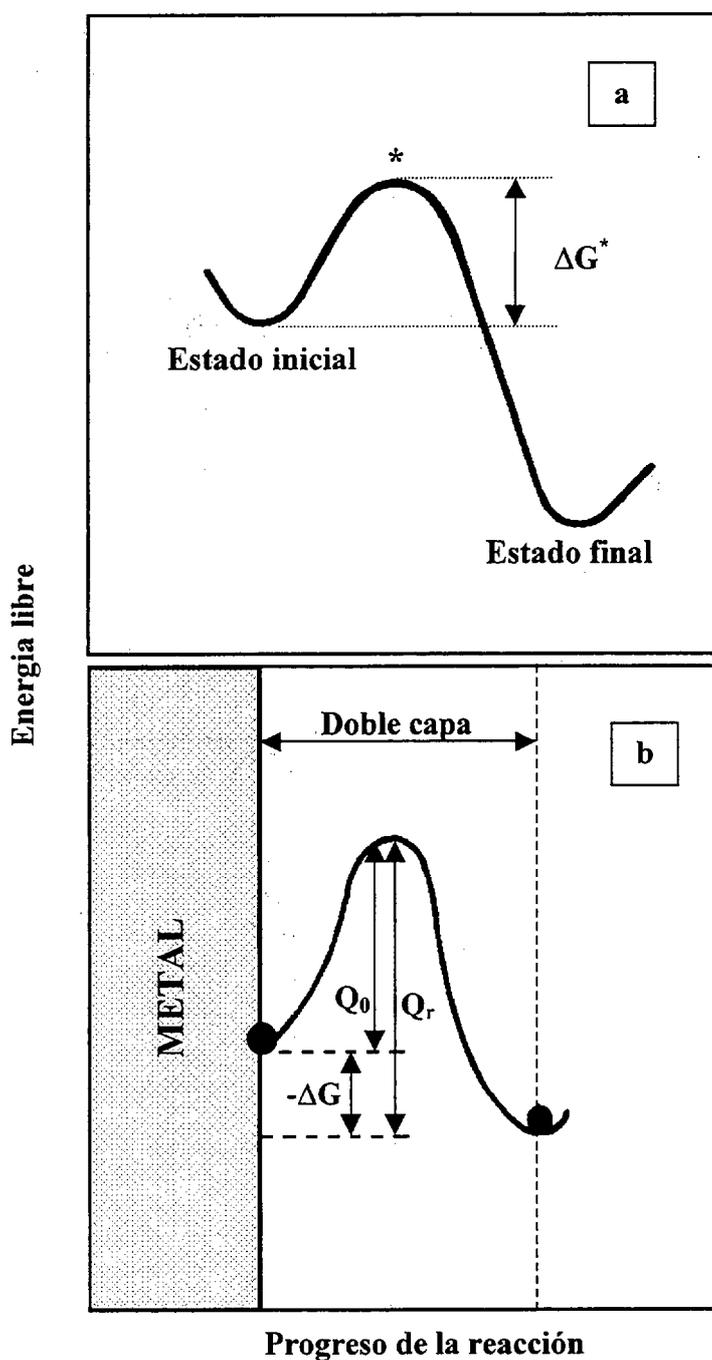
Al ser la energía libre una función de estado, lo que implica que su variación es independiente del camino seguido, siendo sólo función del estado inicial y final, esta variación no sirve para cuantificar la velocidad de corrosión. Aunque el proceso experimente una disminución de la energía libre, para que pueda tener lugar se ha de superar una energía de activación,  $Q$ , tal y como se muestra en la figura 2.1.

Es este parámetro el que regula la velocidad de las reacciones químicas y no la energía libre. Se desprende del diagrama que un metal que presente una elevada energía de activación pueda ser útil en la práctica. La ecuación de Arrhenius nos relaciona la energía de activación con la velocidad a través de la ecuación:

$$k = A e^{-Q/RT} \quad (2.2)$$

donde  $k$  es la velocidad,  $A$ , una constante cinética de la reacción,  $R$ , la constante de los gases perfectos,  $Q$ , la energía de activación y  $T$  la temperatura absoluta.

El cambio de energía libre tipo para la formación de casi todos los óxidos metálicos es negativo, esto es, los óxidos son termodinámicamente estables en atmósferas de oxígenos, mientras que los metales no lo son.



**Figura 2.1:** Diagrama de energía libre para un proceso en general (diagrama a) y el de un metal con tendencia a corroerse (diagrama b).

### 2.2.1.- Termodinámica electroquímica. Medidas de potencial de electrodo

Se puede expresar la variación de energía libre de un proceso corrosivo con la diferencia de potencial existente entre el estado inicial en la red metálica y el estado final en el seno de la disolución mediante la siguiente ecuación:

$$\Delta G = -n F E \quad (2.3)$$

donde  $n$  es el número de electrones intercambiados,  $E$  es el potencial electroquímico de equilibrio y representa la fuerza electromotriz generada durante el proceso, que debe ser  $E < 0$  para que se produzca espontáneamente, y  $F$  es la constante de Faraday ( $96.486 \text{ C mol}^{-1}$ ).

A su vez, si recurrimos a la expresión que expresa la variación de energía libre en función de la ley de acción de masas

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln K \quad (2.4)$$

que aplicada a una ecuación redox genérica



resulta en una constante  $K$  para la ley de acción de masas de la forma:

$$K = \frac{(P)^p (Q)^q}{(A)^a (B)^b} \quad (2.6)$$

Reordenando se tiene

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln \frac{(P)^p (Q)^q}{(A)^a (B)^b} \quad (2.7)$$

La ecuación (2.3) también se puede particularizar para condiciones normales, con lo que tendremos

$$\Delta G^0 = - n F E^0 \quad (2.8)$$

y considerando la equivalencia entre (2.7) y (2.8) obtenemos la siguiente expresión:

$$E = E^0 - \frac{RT}{nF} \ln \frac{(P)^p (Q)^q}{(A)^a (B)^b} \quad (2.9)$$

Esta ecuación se conoce como ecuación de Nernst, y nos permite conocer, cuando la actividad de los iones metálicos es diferente de la unidad, el potencial electroquímico al que tiene lugar el proceso una vez conocido.

Dada la proporcionalidad existente entre las concentraciones y las actividades, recordando que:  $Me \leftrightarrow Me^+ + ne^-$  y que la actividad de las sustancias puras es la unidad, para un proceso redox, la ecuación (2.9) puede quedar transformada en:

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln (Me^{n+}) \quad (2.10)$$

Esta ecuación es la que habitualmente se utiliza para los cálculos de potenciales.

### **2.2.2.- Diagramas de Pourbaix.-**

En los procesos corrosivos interviene gran multitud de factores que afectan a la velocidad de corrosión. Según lo visto hasta ahora, la termodinámica es capaz de determinar el potencial al cuál tiene lugar la disolución del metal ( $E^0$ ), que es el potencial de equilibrio para el cuál  $E=0$ . Si despejamos  $E^0$  de la ecuación anterior obtenemos que:

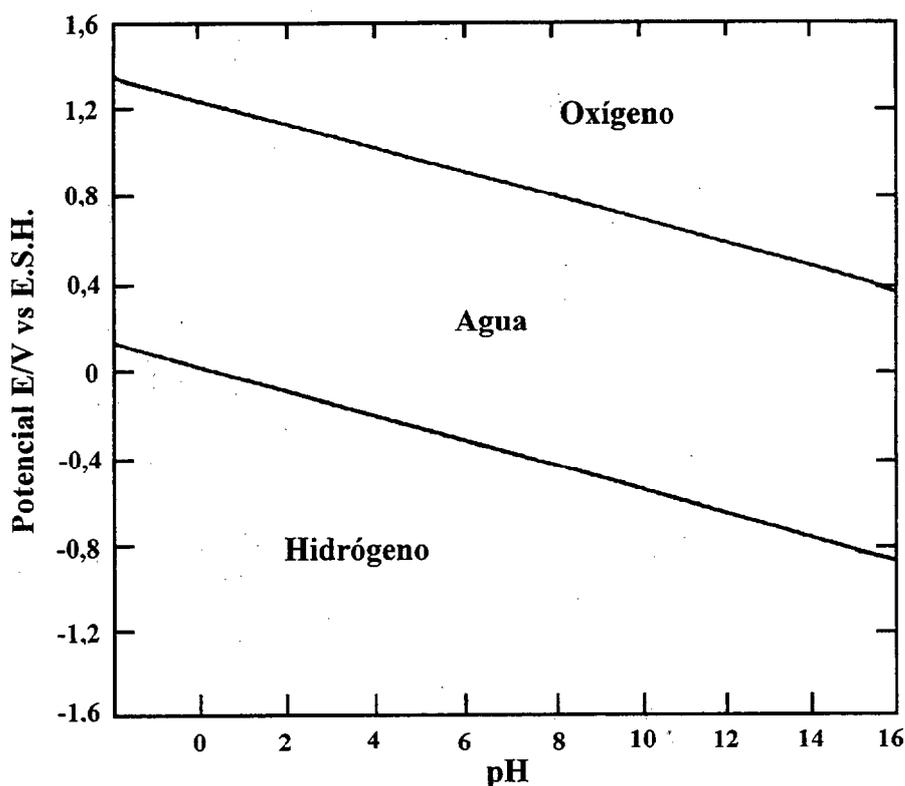
$$E^0 = -\frac{RT}{nF} \ln[\text{Me}^{n+}] \quad (2.11)$$

Esta ecuación es independiente del pH, lo que en principio puede parecer que el proceso corrosivo no está descrito con total exactitud, debido a que el pH si juega un papel importante en el proceso corrosivo. A parte de esto, los productos de corrosión también van a jugar un papel importante, debido a que según su naturaleza pueden ejercer un efecto protector.

Estos dos aspectos quedan resumidos en unos diagramas denominados diagramas de Pourbaix en los cuales se representa la dependencia del potencial con el pH, diagramas en los cuales se diferencian distintas zonas de estabilidad de las especies que intervienen en el proceso corrosivo.

Pourbaix [113] demostró que la representación de los potenciales de electrodo de las reacciones electroquímicas frente al pH de la disolución es muy útil con vistas a delimitar las regiones de estabilidad de las diferentes especies químicas dentro o en contacto con disoluciones acuosas, y a estas representaciones se las conoce como Diagramas de Pourbaix. Su utilidad quedará claramente de manifiesto a continuación. Las dos reacciones catódicas más importantes son las descarga de protones y la reacción de reducción del oxígeno disuelto. Si representamos para cada una de estas semirreacciones el potencial de electrodo frente al pH obtendremos un diagrama igual al mostrado en la figura 2.2 donde nos encontramos con tres zonas perfectamente definidas:

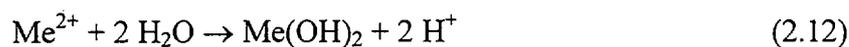
- Zona 1 donde la especie estable es el oxígeno molecular.
- Zona 2 donde es estable el agua.
- Zona 3 donde es estable el hidrógeno.



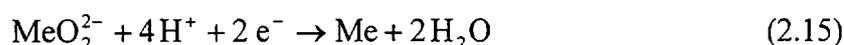
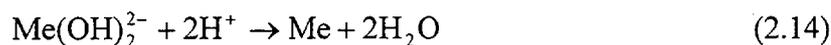
**Figura 2.2:** Diagrama de Pourbaix para el agua.

El diagrama de Pourbaix es especialmente útil cuando se trata de determinar las especies estables en sistemas metálicos en contacto con disoluciones acuosas. Están constituidos por tres tipos fundamentales de líneas, según sean horizontales, verticales u oblicuas, y su carácter es:

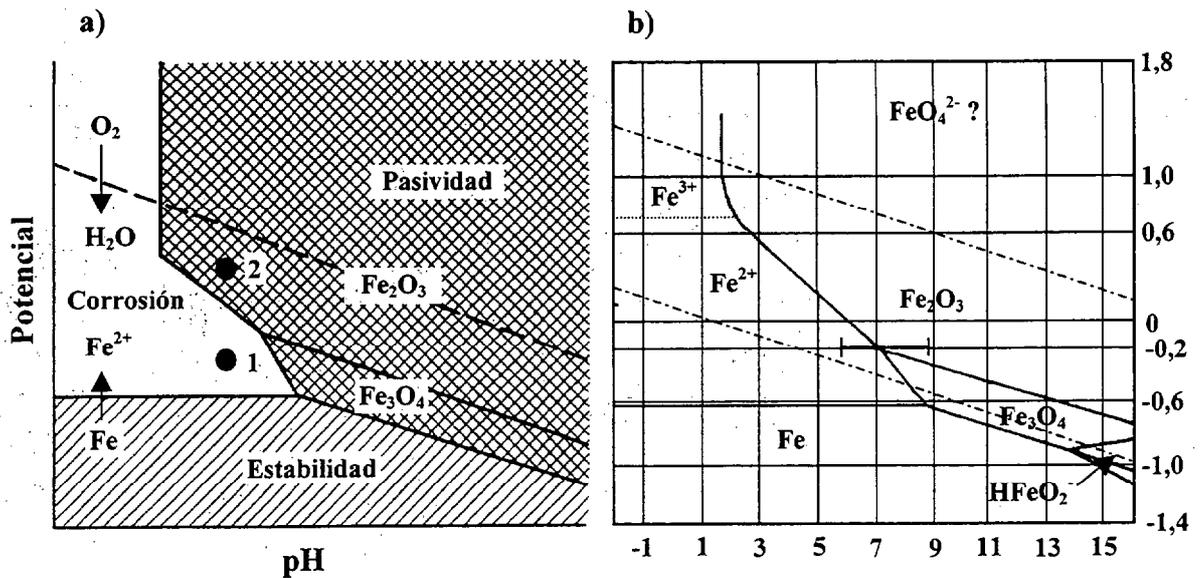
1. Las líneas horizontales representan las reacciones con intercambio electrónico pero independientes del pH, de forma que las variaciones en la concentración de cationes  $Me^{n+}$  provocan desplazamientos paralelos.
2. Las líneas verticales representan las reacciones dependientes del pH y no del potencial ya que no se trata de un proceso redox, por lo que no hay variación del nº de oxidación. En este caso se pueden citar los procesos:



3. Por último, las líneas oblicuas con diversas pendientes corresponden a las reacciones que dependen a la vez del pH y del potencial. Así se tiene:



Dependiendo de la zona de potencial en la que nos encontremos tendremos una especie u otra. Si nos fijamos en los diagramas de Pourbaix para el hierro, mostrados en la figura 2.3, vemos que para potenciales más positivos la forma estable es la iónica, mientras que a potenciales más negativos se estabiliza la forma metálica. En el punto 1 del diagrama (a) vemos que la forma estable es el  $\text{Fe}^{2+}$ , mientras que si seguimos subiendo en el mismo diagrama hasta el punto 2 entraremos en una zona de pasividad. En la figura 2.4 se muestra el diagrama de Pourbaix para el hierro con más detalle. Hay que tener en cuenta que los diagramas de Pourbaix nos suministran información sobre la termodinámica del proceso, y nunca sobre su cinética.



**Figura 2.3:** Diagrama de Pourbaix para el hierro en agua a 25 °C. En a) podemos apreciar las distintas zonas de pasividad, estabilidad y corrosión, así como las especies existentes en cada zona (b)).

## 2.3.- Aspectos cinéticos de la corrosión.-

### 2.3.1.- Descripción matemática.-

En los procesos de corrosión toman parte especies cargadas, y para que dichos procesos puedan tener lugar han de vencer una barrera de energía debido a la transferencia de carga afectada por el campo eléctrico [114]. La velocidad de este proceso corrosivo en especial y de cualquier proceso electroquímico en general viene dada por la cantidad de corriente  $i$  que atraviesa, en la unidad de tiempo, la unidad de superficie del electrodo. Debido a que tenemos dos semirreacciones sobre el electrodo, puede demostrarse que las intensidades de corriente debidas a cada proceso por separado son:

$$i_a = i_{\text{corr}} \exp\left(\frac{\alpha n F}{RT} \eta\right) \quad (2.16)$$

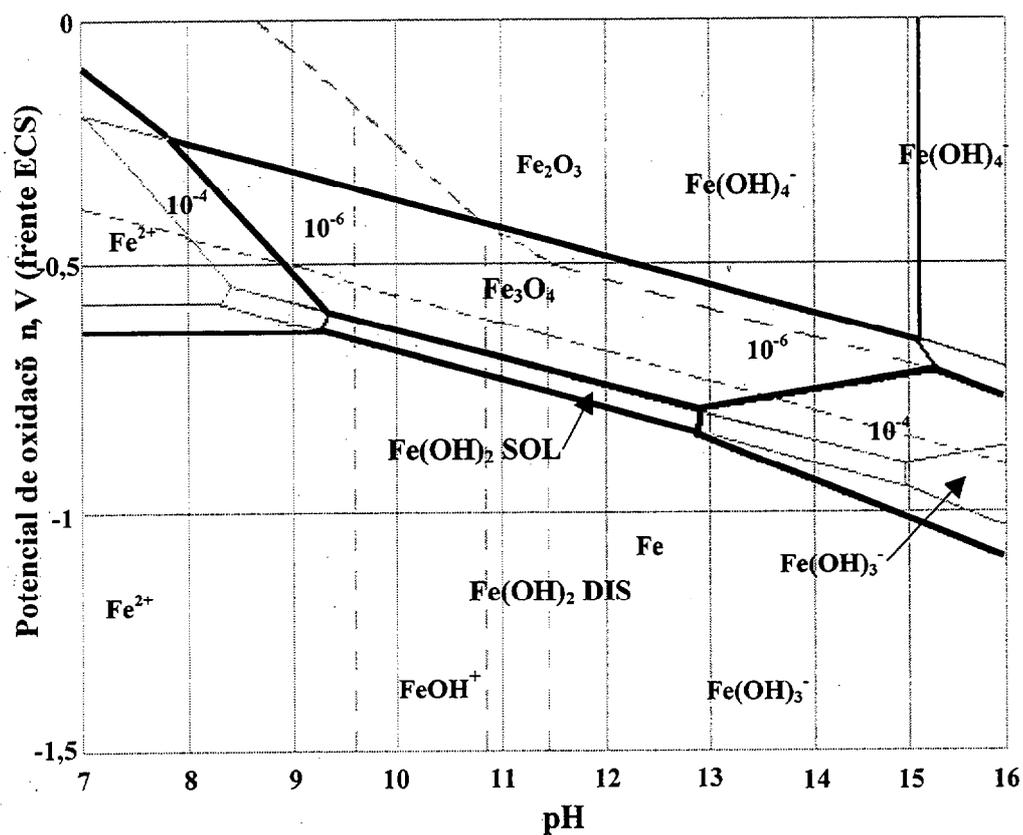


Figura 2.4: Diagrama potencial vs pH para el hierro en agua a 25 °C.

$$i_c = -i_{\text{corr}} \exp\left(-\frac{\beta n F}{RT} \eta\right) \quad (2.17)$$

donde T es la temperatura absoluta, R la constante de los gases perfectos, F el faraday (96.486 C mol<sup>-1</sup>), n el cambio de valencia en el proceso redox,  $\alpha$  y  $\beta$  son los coeficientes relacionados con la caída de potencial a través de la doble capa que rodea al electrodo,  $i_{\text{corr}}$  la corriente que atraviesa la interfase en el equilibrio y  $\eta$  es la polarización aplicada. Debido a que  $i_{\text{corr}}$  es la intensidad de corriente en el estado de equilibrio no se puede determinar directamente. En el equilibrio tenemos que las velocidades del proceso anódico y catódico son iguales, y las corrientes de cada proceso serán de igual magnitud pero de signo contrario.

Si polarizamos el electrodo se produce una corriente externa que será la suma de las intensidades de corrientes debidas al proceso catódico y anódico. La expresión resultante es la ecuación de Butler-Volmer y presenta la siguiente forma:

$$i = i_a + i_c = i_{\text{corr}} \left[ \exp\left(\frac{\alpha n F}{RT} \eta\right) - \exp\left(-\frac{\beta n F}{RT} \eta\right) \right] \quad (2.18)$$

Con esta ecuación podemos determinar la corriente neta de un proceso electroquímico condicionado por la resistencia propia de la reacción, la resistencia de transferencia de carga.

### 2.3.2.- Determinación de la velocidad de corrosión.-

Para la determinación de la velocidad de corrosión de un sistema dado generalmente se emplea el método de la resistencia de polarización. En este caso, se arte de plantear los dos casos límite, que se corresponden con las rectas de Tafel y el

denominado método de resistencia de polarización. Así, en el caso de polarizaciones elevadas tales como:

$$\eta \gg \frac{RT}{\alpha nF} \quad (2.19)$$

y

$$-\eta \gg \frac{RT}{(1-\alpha)nF} \quad (2.20)$$

las ecuaciones (2.16) y (2.17) se linealizan al expresarse en forma logarítmica, a partir de los cuales podemos obtener la intensidad de corriente de corrosión buscada,  $i_{corr}$ . A su vez este parámetro puede convertirse en peso consumido o espesor de material penetrados por la aplicación de las leyes de Faraday,

$$j_{corr} t = \frac{nFw}{M} \quad (2.21)$$

con lo que, despejando, se tiene:

$$w = \frac{j_{corr} t M}{nF} \quad (2.22)$$

donde  $w$  es el peso del metal corroído expresado en gramos,  $M$  es el peso molecular del metal,  $t$  es el tiempo durante el cual ha circulado la corriente, expresado en segundos, y  $j_{corr}$  es la densidad de corriente de corrosión.

Si tomamos logaritmos de la expresión de Butler-Volmer obtenemos

$$\log i_a = \log i_{corr} + \frac{\alpha nF}{2,3RT} \eta \quad (2.23)$$

de donde

$$\eta = \frac{-2,3RT}{\alpha nF} \log i_{corr} + \frac{2,3RT}{\alpha nF} \log i_a = a + b_a \log i_a \quad (2.24)$$

Esta ecuación tiene la forma de una ley de Tafel, después de englobar  $i_{\text{corr}}$  en la constante  $a$ , lo que se puede hacer pues  $i_{\text{corr}}$  adquiere un valor fijo para una combinación metal - medio electrolítico dada. Por lo tanto, para la semirreacción anódica se tiene:

$$b_a = \frac{2,3RT}{\alpha nF} \quad (2.25)$$

Análogamente, para el límite catódico se obtiene

$$b_c = \frac{-2,3RT}{(1-\alpha)nF} \quad (2.26)$$

Por otra parte, el segundo caso límite de la ecuación (2.21) se establece para el caso de polarizaciones pequeñas, esto es, en las proximidades de  $E_{\text{corr}}$ . A este valor del potencial los dos procesos, anódico y catódico, se afectan mutuamente, por lo que las curvas de polarización experimentales se apartan del curso semilogarítmico previsto por la ley de Tafel. Como las corrientes anódica y catódica son iguales al potencial  $E_{\text{corr}}$ , el valor de  $i_{\text{corr}}$  puede obtenerse de las rectas de Tafel obtenidas a polarizaciones elevadas, a partir de su extrapolación hasta la línea definida por  $E = E_{\text{corr}}$ . Asimismo, las curvas de polarización son prácticamente rectas en el entorno de  $E_{\text{corr}}$ , y sus pendientes están relacionadas con la velocidad de corrosión del proceso. Por ello, considerando que en el límite para  $x \rightarrow 0$ , se puede tomar:

$$e^x = 1 + x \quad (2.27)$$

$$e^{-x} = 1 - x \quad (2.28)$$

la ecuación (2.18) se puede simplificar de la forma:

$$i_t = i_{\text{corr}} \left[ \frac{\alpha nF}{RT} \eta + \frac{(1-\alpha)nF}{RT} \eta \right] \quad (2.29)$$

y tras sustituir las ecuaciones (2.25) y (2.26), se obtiene:

$$i_t = \eta i_{\text{corr}} \left( \frac{1}{b_a} + \frac{1}{b_c} \right) \quad (2.30)$$

Al aplicar el límite de sobrepotenciales teniendo a cero

$$i_{\text{corr}} = \frac{b_a b_c}{2,3(b_a + b_c)} \frac{di}{d\eta} \quad (2.31)$$

por lo que  $i_{\text{corr}}$  se puede determinar a través de la medida del cociente

$$\frac{di_t}{d\eta} = \frac{i}{E} \quad (2.32)$$

Finalmente, si consideramos constantes las pendientes de Tafel para un sistema dado, llegamos a la fórmula simple de Stern y Geary

$$i_{\text{corr}} = B \frac{i}{E} = \frac{B}{R_p} \quad (2.33)$$

donde

$$B = \frac{b_a b_c}{2,3(b_a + b_c)} \quad (2.34)$$

y en el caso de que la reacción parcial catódica alcance una intensidad límite de difusión, o que la anódica se vea controlada por un fenómeno de pasivación, entonces  $b_c$  o  $b_a$  se hacen infinitamente grandes, y a partir de la ecuación (2.31) se deducen, respectivamente, las ecuaciones (2.35) y (2.36):

$$i_{\text{corr}} = \frac{b_a}{2,3 R_p} \quad (2.35)$$

$$i_{\text{corr}} = \frac{b_c}{2,3 R_p} \quad (2.36)$$

## 2.4.- Métodos electroquímicos para el estudio de la corrosión.-

Se pueden hacer dos tipos de distinciones dentro de los métodos electroquímicos aplicados al estudio de los procesos de corrosión:

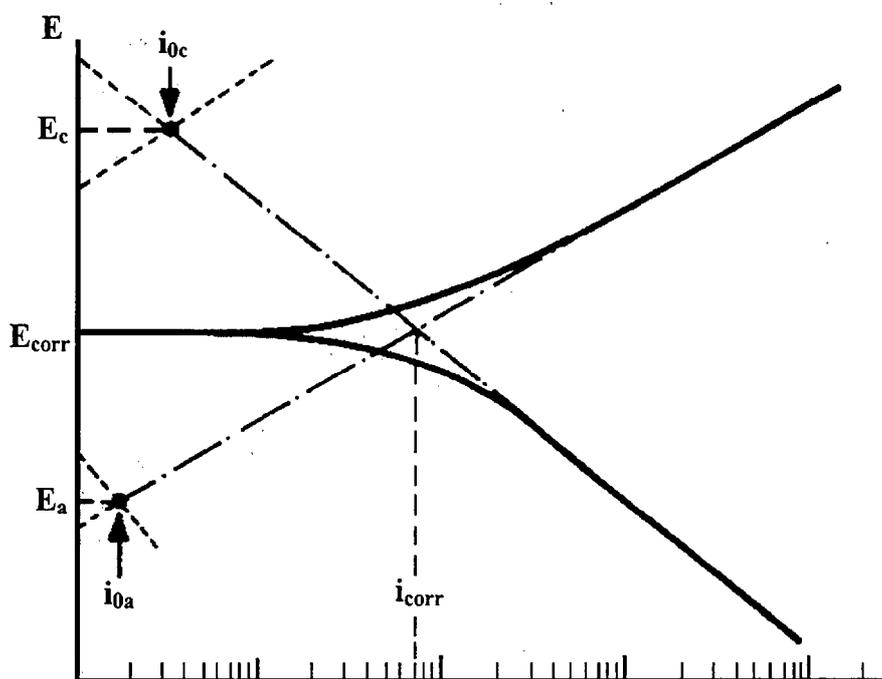
- los métodos que se basan en el estudio de la señal de corriente continua,
- y los basados en señales de corriente alterna.

### 2.4.1. Métodos de corriente continua para determinar la velocidad de corrosión.

#### *Polarización lineal.*

Tal y como se comentó en el apartado 2.3.2, por el simple hecho de interferir en una reacción, se la fuerza a desplazarse de su estado estacionario en una dirección determinada, es decir, se polariza en esa dirección. Tal y como se demostró en dicho apartado, a partir de los casos límite, que se corresponden con las rectas de Tafel y el método de la resistencia de polarización podemos determinar la intensidad de corriente de corrosión (ecuaciones 2.35 y 2.36).

Si representamos gráficamente el potencial frente a la intensidad o al logaritmo de la intensidad, obtenemos un diagrama denominado diagrama de Evans (figura 2.5), y la determinación de la intensidad de corrosión puede obtenerse sin más que extrapolar las rectas de Tafel, anódica y catódica hasta el valor del potencia:



**Figura 2.5:** Diagrama de polarización, en coordenadas semilogarítmicas, para un electrodo mixto, con gran diferencia entre los potenciales de equilibrio de las reacciones parciales.

#### 2.4.2. Métodos de corriente alterna para determinar la velocidad de corrosión. Espectroscopía de Impedancia Electroquímica.-

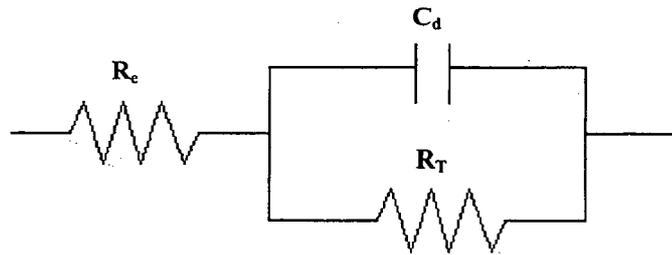
La Espectroscopía de Impedancia Electroquímica (EIS) [115], aunque es una técnica conocida desde hace tiempo [116-118], ha recobrado renovado interés actualmente [119-123].

Las ventajas de esta técnica sobre las de corriente continua estriban en que nos suministran información sobre los posibles mecanismos de corrosión que están teniendo lugar y nos permiten cuantificar parámetros como la resistencia del electrolito o la resistencia de polarización, entre otros, sin perturbar al sistema. Para la determinación de dichos parámetros es necesario establecer un barrido de frecuencias que suelen oscilar entre 60 KHz y 1mHz, ya que como se verá más adelante, según el rango de frecuencias en el que nos movamos obtendremos un parámetro u otro.

La Espectroscopía de Impedancia, a diferencia de la técnica de polarización, se caracteriza por minimizar la perturbación que se provoca en el sistema en estudio. Si se trabaja con amplitudes de señal grandes no tendrán lugar fenómenos de transporte que modifiquen las concentraciones de reactantes o productos en la vecindad del electrodo [124].

La corrosión es un proceso de superficie y tiene lugar en la interfase metal-electrolito debido a que el dicho proceso se debe a la interacción del electrolito sobre el metal como consecuencia de la formación y movimiento de partículas con carga eléctrica. Por lo tanto, en el proceso corrosivo vamos a tener movimiento de cargas, por lo que la corrosión se puede caracterizar, medir y controlar a través de parámetros eléctricos. Las propiedades eléctricas de un material se pueden definir en términos de su capacitancia eléctrica,  $C$ , y su conductancia,  $G$ ; es decir, los sistemas electroquímicos se pueden simular a través de circuitos equivalentes compuestos por resistencias, condensadores e inductancias.

Entre los distintos circuitos equivalentes con los que nos podemos encontrar, el de Randles es el más utilizado [125-126], y se corresponde con el mostrado en la figura 2.6.



**Figura 2.6:** Circuito equivalente de Randles, cuyos elementos son:  $R_e$  = resistencia del medio,  $C_d$  = capacidad de la doble capa y  $R_T$  = resistencia faradaica o de transferencia, que se opone a la reacción de corrosión y sirve para estimar su velocidad.

Este circuito no es más que una aproximación, debido a que los diferentes sistemas que nos podemos encontrar en la naturaleza tendrán su propio circuito que variará tanto en el nº de elementos como en su disposición, dando lugar a circuitos de formas muy variadas.

Las resistencias ofrecidas por los elementos que componen el circuito son:

Condensador:  $Z_C = \frac{1}{j\omega C}$  (2.37)

Inductancia:  $Z_L = j\omega L$  (2.38)

Resistencia pura:  $Z_R = R$  (2.39)

donde:

$j = \sqrt{-1}$ , unidad imaginaria con argumento de  $90^\circ$ .

$C$  = Capacidad de los condensadores.

$L$  = Autoinducción.

$R$  = Resistencia.

$\omega$  = frecuencia angular  $2\pi f$ .

Al aplicar un potencial sinusoidal a un sistema determinado, o a un circuito equivalente, se obtiene como respuesta una intensidad sinusoidal con un cierto ángulo de

desfase  $\phi$ . La relación  $\Delta E/\Delta I$  es otra función sinusoidal, la impedancia  $Z$ , equivalente a la resistencia en corriente continua. Para el caso específico del circuito de Randles obtenemos las siguientes expresiones para la impedancia:

$$\frac{1}{Z} = \frac{1}{R_T} + \frac{1}{1/j\omega C} = \frac{1}{R_T} + j\omega C \quad (2.40)$$

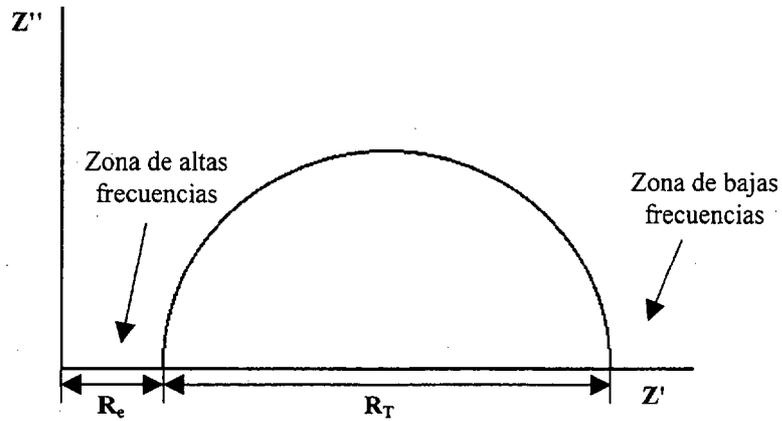
que operando e incluyendo la resistencia del electrolito obtenemos la siguiente expresión para la impedancia equivalente del circuito:

$$Z = R_e + \frac{R_T}{1 + \omega^2 C^2 R_T^2} - \frac{j\omega C R_T^2}{1 + \omega^2 C^2 R_T^2} \quad (2.41)$$

la caracterización de un material se puede realizar en función de su capacidad para almacenar y para transferir una carga eléctrica. El cambio de estas propiedades con la frecuencia, así como con el tiempo y la temperatura, se puede relacionar con el comportamiento del material, por lo que esta relación es útil para obtener sencilla y rápidamente información acerca de su composición química, propiedades reológicas y movilidad molecular. Asimismo, esta técnica también se puede emplear para el análisis de materiales no homogéneos o iónicos, tales como las interfases electrodo-electrolito, obteniéndose en este caso información acerca de las fases constituyentes y la estructura física del sistema.

La impedancia del sistema puede quedar definida especificando su magnitud y ángulo de fase o bien especificando sus componentes real e imaginaria,  $Z'$  y  $Z''$ . Si incluimos la frecuencia como variable, el vector impedancia describirá un semicírculo en el plano complejo en una representación  $Z'$ ,  $Z''$ , conocida como diagrama de Nyquist, a partir del cuál podemos determinar los valores de  $R_e$ ,  $R_T$  y  $C$  del circuito. Esto es posible gracias a que a frecuencias altas el condensador conduce fácilmente la electricidad, por lo que se cortocircuita  $R_T$ , prevaleciendo sólo el valor de  $R_e$ . Por lo tanto, el corte del

semicírculo que obtenemos en el diagrama de Nyquist en su parte izquierda nos suministra el valor de  $R_e$ , tal y como se muestra en la figura 2.7.



**Figura 2.7:** Respuesta en el plano complejo del circuito equivalente de Randles.

A medida que vamos disminuyendo la frecuencia el condensador deja de conducir, por lo que la impedancia será igual a la suma de  $R_e + R_T$ , y se corresponde con el corte del semicírculo con la parte derecha del diagrama (zona de bajas frecuencias). Se puede observar que el diámetro del semicírculo se corresponde con el valor de  $R_T$ , lo cual se puede demostrar matemáticamente, ya que si sustituimos los valores del circuito equivalente en la ecuación 2.41 obtenemos la siguiente expresión:

$$\left[ Z' - \left( R_e + \frac{1}{2} R_T \right) \right]^2 + Z''^2 = \left( \frac{R_T}{2} \right)^2 \quad (2.42)$$

que es la ecuación de un círculo de radio  $R_T/2$ . A partir del valor de  $R_T$  podemos determinar  $i_{\text{corr}}$  a partir de la fórmula de Stern (ecuación 2.33).

El caso descrito hasta ahora es un caso ideal. Los casos reales no se ajustan a lo descrito anteriormente, en la mayoría de los casos, debido a que interviene otros tipos de procesos más complejos como procesos de adsorción, difusión u otros procesos redox que

ocurren paralelamente al proceso corrosivo. Los procesos difusivos se representan en el circuito equivalente a través de un nuevo elemento, el elemento de difusión de Warburg, representado como  $W$ . Esta impedancia de Warburg se coloca en serie con  $R_T$ , y adopta la siguiente expresión:

$$W = \frac{\sigma}{\sqrt{\omega}} - j \frac{\sigma}{\sqrt{\omega}} \quad (2.43)$$

siendo  $\sigma$  el denominado coeficiente de Warburg.

Si representamos la ecuación anterior en un diagrama de Nyquist obtendremos una recta con pendiente unidad a bajas frecuencias. A altas frecuencias este término se hace despreciable debido a que se anulan los términos.

La inclusión de este nuevo elemento distorsiona los semicírculos, por lo que se dificulta la obtención de  $R_T$ . Esto conlleva a que en situaciones donde la distorsión sea muy apreciable se recurra a otro tipo de representaciones, como la de representar  $Z'$  vs  $Z''\omega$ .

En el caso de que además de transferencia de carga tuviéramos procesos de adsorción, obtendríamos en el diagrama de Nyquist dos semicírculos, correspondiendo el 2º a los procesos de adsorción y que se presenta en la zona de frecuencias bajas, o bien un semicírculo deformado.

# CAPÍTULO 3:

## Metodología Empleada

### **3.- METODOLOGÍA EMPLEADA.-**

**3.1.- Elección de los puntos de colocación de las probetas.**

**3.2.- Construcción de la estructura metálica y preparación de las probetas.**

**3.3.- Accesorios de la estación de corrosión.**

**3.4.- Análisis de los contaminantes atmosféricos.**

*3.4.1.- Método analítico empleado en la determinación de  $SO_2$ .*

*3.4.2.- Método analítico empleado en la determinación de cloruros.*

**3.5.- Estudio de las probetas de acero.**

*3.5.1.- Determinación de la pérdida de peso.*

*3.5.2.- SEM.*

*3.5.3.- Difracción de Rayos X.*

### **3.- METODOLOGÍA EMPLEADA.-**

Para la caracterización del nivel de corrosividad de un lugar determinado se exponen una serie de probetas de metal desnudo, que en este caso es acero al carbono (aunque en la elaboración de un mapa de corrosividad también se contempla la exposición de cinc, cobre, acero galvanizado y aluminio) en unas estaciones durante un periodo determinado. Se entiende por estación de corrosión el emplazamiento donde se encuentran ubicadas las estructuras que soportan las placas del metal que son objeto de estudio y una serie de dispositivos de captación.

#### **3.1.- Elección de los puntos de colocación de las probetas.-**

Los criterios para la ubicación de las estaciones de estudio, en cualquier plan de trabajo cuyo objetivo sea la determinación de la corrosividad atmosférica de una amplia zona geográfica, están recogidos en la norma ASTM G50-76 [127], y son:

- Intentar abarcar una zona lo más amplia posible.
- Introducir la mayor variedad posible de tipos de atmósfera (costera, rural, urbana e industrial), dentro de la diversidad que ofrezca la zona de estudio.
- Contemplar casos concretos, como zonas especialmente contaminadas, zonas de fuertes vientos, etc.
- Las estaciones deben ubicarse en un lugar en el que no puedan ser dañadas por personas o animales.
- Su localización debe ser tal que la acción de los agentes atmosféricos no esté impedida (no debe estar cubiertas por árboles, protegidas por muros, etc.):

- En caso de ser factible, se situarán lo más cerca posible de una estación meteorológica, que permita el seguimiento de los principales parámetros climatológicos.

Tras una visita a los posibles emplazamientos y en base los criterios anteriormente reseñados, se han seleccionado los siguientes puntos en las tres islas de la provincia de Las Palmas:

a.- Isla de Fuerteventura: se colocaron 6 estaciones, distribuidas tal y como se muestra en la figura 3.1.

b.- Isla de Lanzarote: se colocaron 6 estaciones, distribuidas tal y como se muestra en la figura 3.2.

c.- Isla de Gran Canaria: se colocaron 27 estaciones, distribuidas tal y como se muestra la figura 3.3.

En el anexo I se detalla la localización exacta de cada estación, así como la altura a la que se encuentra sobre el nivel del mar.



Figura 3.1: Distribución de las estaciones de corrosión en la Isla de Fuerteventura.

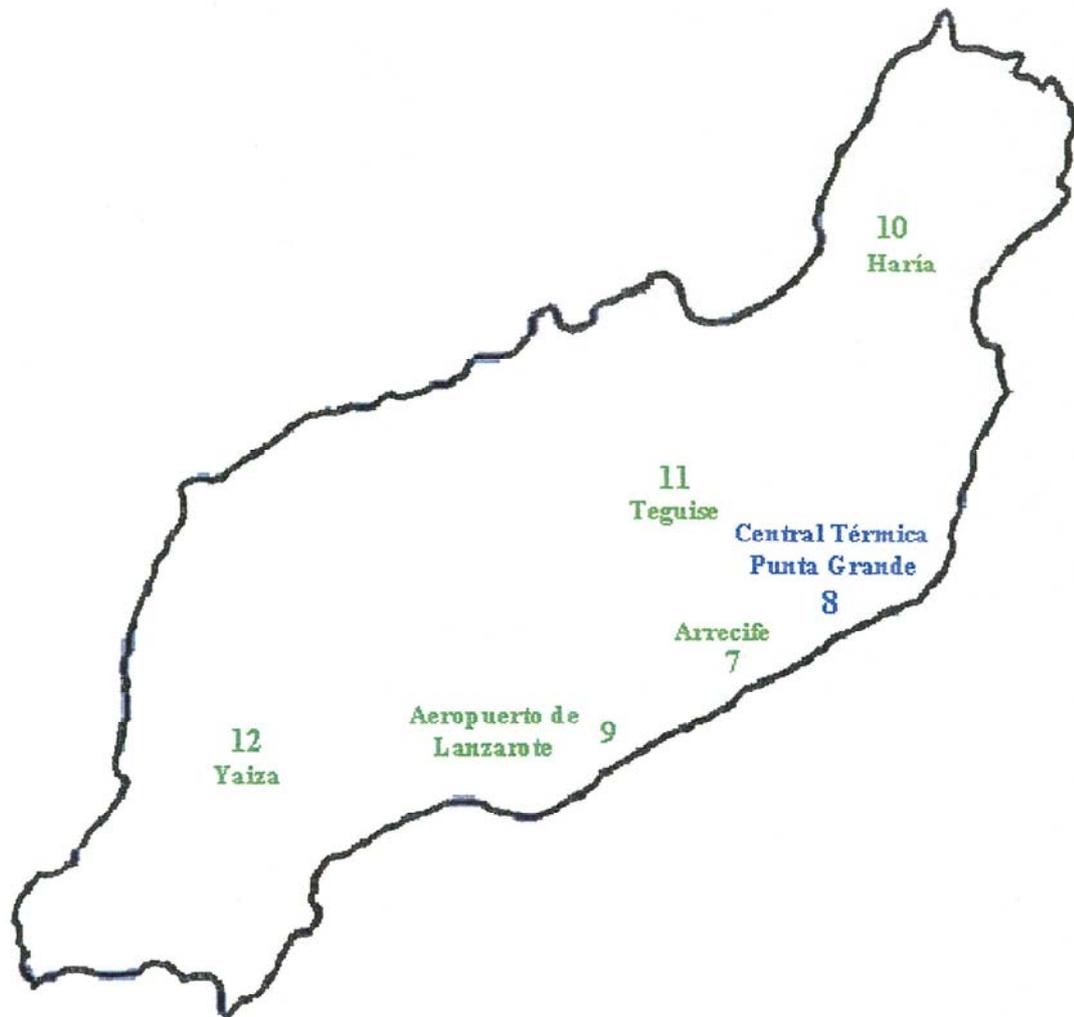


Figura 3.2: Distribución de las estaciones de corrosión en la Isla de Lanzarote.



Figura 3.3: Distribución de las estaciones de corrosión en la Isla de Gran Canaria.

### 3.2.- Construcción de la estructura metálica y preparación de las probetas.-

#### 3.2.1.- Estructuras metálicas.-

Tanto las probetas de acero al carbono como los captadores de SO<sub>2</sub> y cloruros están montados sobre una estructura metálica de 1,5 x 1,5 x 1,5 m. En las figuras 3.4 y 3.5 se puede apreciar una estructura ya montada con todos los elementos que componen la estación de corrosión.

Las estaciones fueron instaladas por el Grupo CAFMA durante el período que va desde 15 de Diciembre de 1995 hasta el 25 de Enero de 1996, en los lugares autorizados por los organismos colaboradores.

#### 3.2.2.- Probetas.-

Las probetas estudiadas son placas rectangulares de acero al carbono y con unas dimensiones de 40 x 100 x 2 mm (las que componen las primeras recogidas) y de 40 x 100 x 3 mm. Las probetas poseen la siguiente composición:

**Tabla 3.1:** Composición porcentual de las probetas de acero al carbono.

	<b>C</b>	<b>Mn</b>	<b>Si</b>	<b>P</b>	<b>S</b>	<b>Fe</b>
<b>Composición %</b>	0,060	0,370	0,080	0,009	0,014	Resto

A continuación se detallan todos los pasos seguidos durante la construcción e instalación de las estructuras metálicas.

##### 3.2.2.1.- Marcaje.-

El método empleado para la identificación de las probetas es una variación de diversos sistemas que hemos observado en otros proyectos. En la figura 3.6 se muestra

un esquema de la codificación de las probetas. Para el anclaje de las probetas en la estructura metálica se utilizaron tornillos, arandelas y tuercas de nylon para evitar la formación de pilas galvánicas. Para conseguir una óptima separación de las probetas respecto a la estructura metálica, se utilizaron separadores de plástico de 2 cm de altura.



**Figura 3.4:** Vista frontal de la estructura metálica y de las probetas objeto de estudio.



**Figura 3.5:** Vista trasera de la estructura metálica donde podemos apreciar el captador de cloruros (a la izquierda de la imagen) y la caseta de madera donde está ubicado el captador de SO<sub>2</sub> (a la derecha de la imagen).

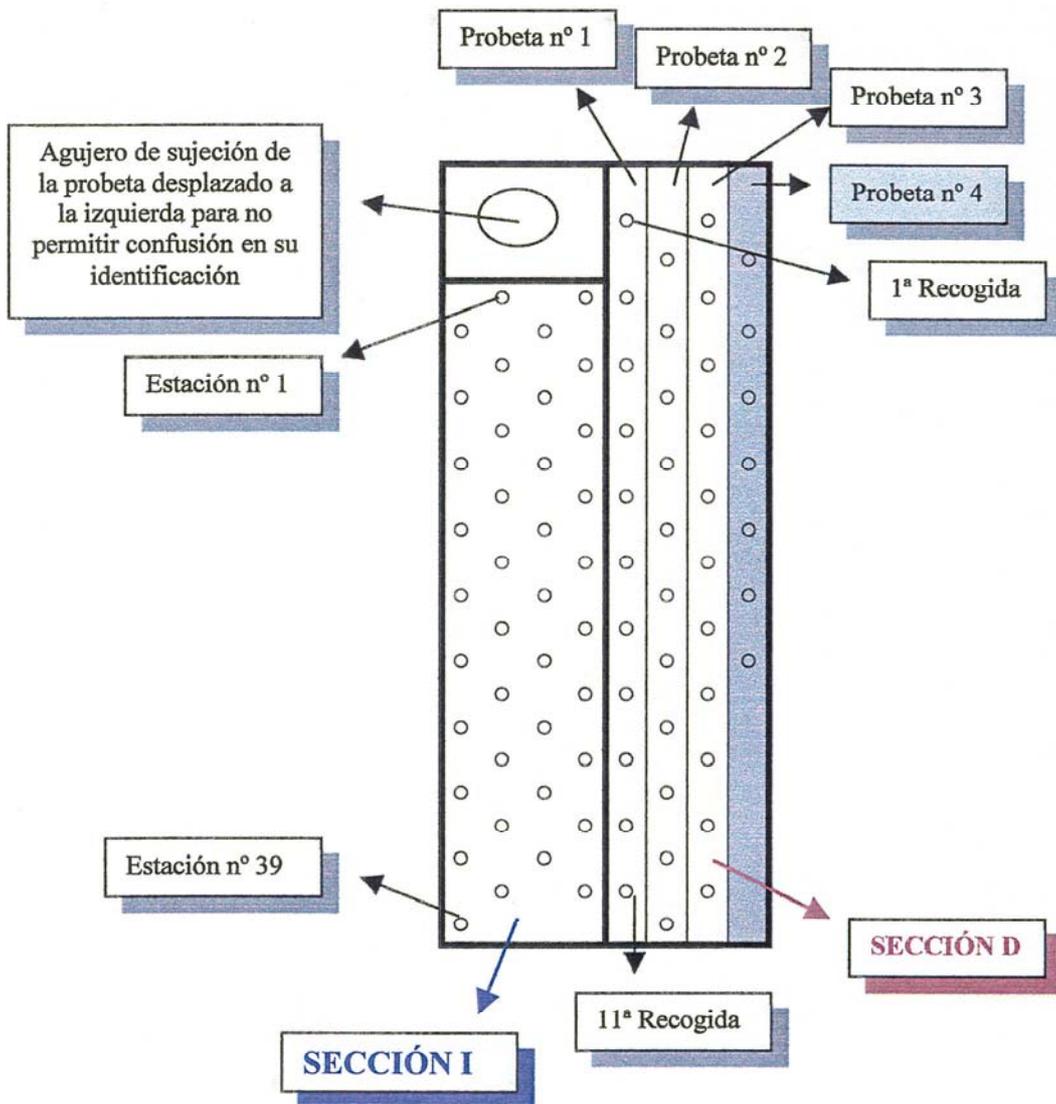


Figura 3.6: Codificación de las probetas de acero al carbono para su correcta identificación.

La probeta matriz se ha dividido en dos partes principales, la parte izquierda (sección I) contiene el nº de la estación a la que pertenece, así como el agujero de anclaje a la estación; en la parte derecha (sección D) se han distribuido las 11 recogidas de las tres probetas de acero al carbono y las 7 recogidas de la cuarta probeta distribuidas para un total de 10 años de exposición. Una vez establecida la codificación anterior se procedió al troquelado y agujereado de las probetas.

#### 3.2.2.2.- Limpieza.-

Una vez identificadas las probetas se procedió a la limpieza y desengrasado de las mismas. Debido a que las probetas presentaban puntos de corrosión se efectuó una limpieza química, tal y como se describe en la norma ASTM G1-90: "*Standard Practice For Preparing, cleaning, and evaluating corrosion test specimens*" [128], en el apartado de preparación de las muestras metálicas para la exposición atmosférica.

Al finalizar la limpieza química se lavan con agua destilada templada y se enjuagan con acetona. Posteriormente se depositan en la estufa un mínimo de dos horas, transcurridas las cuales se depositan en un desecador hasta el momento del empaquetado y transporte y colocación en las estaciones de corrosión.

#### 3.2.2.3.- Pesada, cálculos de superficie y empaquetado.-

El último paso, antes de la instalación de las probetas en las estaciones, consistió en el pesado de las probetas, cálculos de superficie individuales, empaquetado y numeración todo ello para facilitar su posterior colocación en las 39 estaciones a estudio. Para tal efecto se diseñó un plan de colocación y recogida tal y como se muestra en la figura 3.7. Las zonas sombreadas corresponden a huecos destinados a otros metales o, en su caso, a probetas de acero al carbono que no han sido utilizadas en este estudio. En ella se puede apreciar la colocación real de las probetas en la estructura

metálica. En el cálculo de la superficie total se tuvo en cuenta los orificios efectuados para la identificación de la probeta, así como el agujero de anclaje.

1 A 3 m	2 A 3 m	3 A 3 m	4	5	6	7 A 6 m	8 A 6 m	9 A 6 m	10	11	12	13	14	15	16
17	18	19	20	21	22 A 9 m	23 A 9 m	24 A 9 m	25	26	27	28 A 12 m	29 A 12 m	30 A 12 m	31 A 12 m	32
33	34	35	36	37	38	39	40	41	42	43	44	45	46	47	48 A 18 m
49 A 18 m	50 A 18 m	51	52	53	54	55	56	57	58	59	60	61	62	63 A 24 m	64 A 24 m
65 A 24 m	66 A 24 m	67	68	69	70	71	72	73	74	75	76	77	78	79	80
81	82	83 A 36 m	84 A 36 m	85 A 36 m	86 A 36 m	87	88	89	90	91	92	93	94	95	96
97	98	99	100	101	102	103 A 48 m	104 A 48 m	105 A 48 m	106 A 48 m	107	108	109	110	111	112
113	114	115	116	117	118	119	120	121	122	123 A 72 m	124 A 72 m	125 A 72 m	126 A 72 m	127	128
129	130	131	132	133	134	135	136	137	138	139	140	141	142	143 A 96 m	144 A 96 m
145 A 96 m	146 A 96 m	147	148	149	150	151	152	153	154	155	156	157	158	159	160
			161	162											



Figura 3.7: Plan de colocación y recogida de las probetas de acero al carbono.

### **3.3.- Accesorios de la estación de corrosión.-**

#### **3.3.1.- Captadores de SO<sub>2</sub>-**

Para la colocación de los captadores de SO<sub>2</sub> se construyeron 39 casetas de madera. En su base se situó un trozo de madera gruesa al que se le practicó un orificio de diámetro igual que el del tubo de plástico al cuál va enrollada la tela con la pasta captadora de dicho contaminante. El anclaje era tal que hace falta hacer un poco de presión para que dicho tubo quede bien encajado y no se caiga por efecto del viento.

#### **3.3.2.- Captadores de cloruros.-**

Los captadores de cloruros van situados dentro de la caseta de madera. Para el anclaje de los mismos se colocaron tres piezas metálicas en forma de codo, con una altura de unos 5 cm, de tal forma que la botella que contiene la disolución captadora de cloruros entrara en dicho orificio ejerciendo sólo una mínima presión. En la figura 3.8 se aprecia un detalle de este anclaje y del captador de SO<sub>2</sub>.

#### **3.3.3.- Estaciones meteorológicas.-**

Para la determinación de la humedad relativa se instalaron termohigrómetros. Estos termohigrómetros se alimentaban por pilas, y estaban situados dentro de la caseta de madera con los captadores de contaminantes.

### **3.4.- Análisis de los contaminantes atmosféricos.-**

#### **3.4.1.- Método analítico empleado en la determinación de SO<sub>2</sub>-**

La determinación de SO<sub>2</sub> en la atmósfera se hace en base a la norma internacional ASTM D 2010 - 85 "Standard Method for Evaluation of Total Sulfation Activity in the Atmosphere by the Lead Dioxide Candle" [129].

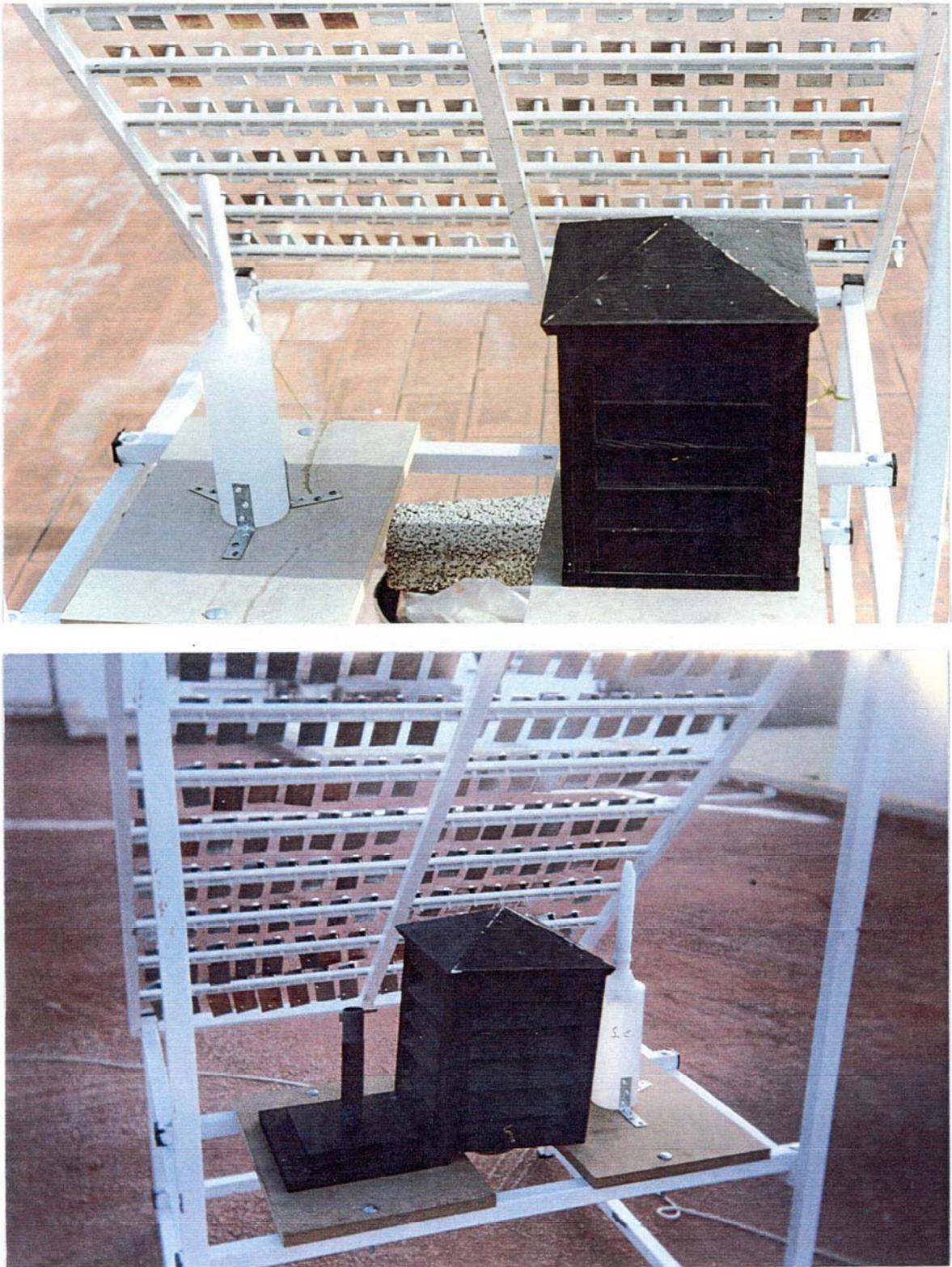
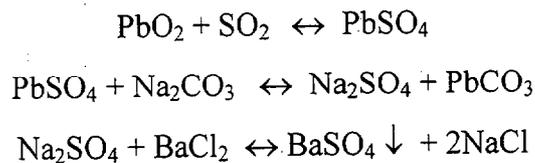


Figura 3.8: Detalle de los captadores de cloruros y de la caseta y captador de  $\text{SO}_2$ .

El SO<sub>2</sub> reacciona con una pasta impregnada con dióxido de plomo para formar el sulfato de plomo. Esta pasta está depositada sobre una tela enrollada alrededor de un tubo de plástico de tal forma que la superficie total de tela expuesta es de 100 cm<sup>2</sup>. Analizando el sulfato recogido en los paños podemos conocer por extensión la cantidad de dióxido de azufre capturado. El resultado se expresará en mg SO<sub>2</sub>/(m<sup>2</sup>·día). Las reacciones que tiene lugar son:



El reactivo usado (PbO<sub>2</sub>) puede también convertir en sulfato otros compuestos que contengan azufre, como el sulfhídrico o los mercaptanos. Para minimizar la captación de azufre procedente de las lluvias ácidas, la probeta de captación se ha colocado dentro de una caseta de madera, cubriéndola en toda su totalidad, con aberturas en forma de persiana en los cuatro costados para permitir el paso del aire.

Los captadores se recogen con una frecuencia mensual. Una vez recogidos se procede a tratar los mismos según indica la norma ASTM D 2010 - 85 [130], norma que está detallada en el anexo II. La determinación de la concentración de sulfatos se efectúa con la ayuda de un espectrofotómetro de ultravioleta - visible. Aunque la norma indica que la determinación de sulfato debe hacerse mediante análisis gravimétrico, en nuestro caso empleamos un espectrofotómetro por ser más sensible y presentar un límite de detección más bajo. Previamente se realizó la puesta a punto de la técnica mediante la utilización de patrones.

#### **3.4.2.- Método analítico empleado en la determinación de cloruros.-**

La determinación de la cantidad de cloruro depositado por el método de la candela húmeda la realizaremos según indicaciones de la norma ISO 9225:1992(E)

*"Corrosion of Metals and Alloys - Corrosivity of Atmospheres - Measurement of Pollution"* [131].

El método consiste en exponer una superficie textil de área conocida, humedecida con una disolución captadora de cloruros, durante un tiempo determinado. Esta tela impregnada es enrollada alrededor de un tubo de vidrio (tubo de ensayo) y colocada en la boca de una botella plástica que contiene la disolución captadora. Los extremos de la superficie textil que quedan en la parte inferior del tubo de ensayo se introducen dentro de la botella de forma que entren en contacto con la disolución. De esta forma aseguramos que la tela esté humedecida en todo momento.

Al cabo de un mes de exposición se retiran los captadores y se analizan en el laboratorio según se expone en el anexo II de la presente tesis.

La determinación de la concentración de cloruro en la disolución se efectúa por volumetría con nitrato mercuríco. Una misma muestra se valoraba tres veces para asegurar que el resultado es repetitivo y válido. En cada tanda de muestras a analizar se valoraba un patrón de cloruro de concentración conocida.

### **3.5.- Estudio de las probetas de acero.-**

#### **3.5.1.- Determinación de la pérdida de peso.-**

Una vez recogidas las probetas se procedía a limpiarlas para eliminar los productos de corrosión y determinar luego el peso final. La diferencia entre el peso inicial de la probeta y el peso después de la limpieza nos determina la velocidad de corrosión.

La limpieza de las probetas se llevó a cabo de acuerdo con la norma internacional ASTM G1-90: *"Standard Practice For Preparing, cleaning, and evaluating corrosion test specimens"* [132], en el apartado de limpieza de muestras metálicas expuestas a la atmósfera. Básicamente la limpieza consiste en lavarlas con

agua y jabón, raspándolas con un cepillo para eliminar los restos de polvo, grasa, etc. Se dejan secar y a continuación se efectúa la limpieza química utilizando la disolución de Clarke. Luego se vuelven a lavar con agua raspando con un cepillo apropiado, se sumergen en un baño de agua destilada templada, se enjuaga con acetona y se depositan en la estufa un mínimo de dos horas. Transcurrido este tiempo se depositan en un desecador hasta que se enfríen, momento en el que se pesan en una balanza analítica de precisión. Se repite este proceso hasta que la pesada sea constante. En el anexo II se detallan todos los pasos seguidos en la limpieza química.

### **3.5.2.- SEM.-**

#### 3.5.2.1.- Introducción.-

El desarrollo del microscopio de barrido hace aproximadamente 30 años revolucionó la microscopía electrónica, ampliando considerablemente sus posibilidades de utilización. La versatilidad y gran aplicabilidad de la microscopía electrónica en su conjunto se han producido como resultado de una serie de factores, entre los que cabe destacar:

- A diferencia de la microscopía de rayos X, permite el estudio local de defectos o porciones aisladas de material, debido a que los electrones son fuertemente dispersados por los sólidos.
- Otro de los factores importantes es el gran desarrollo de detectores eficientes de electrones así como de fuentes de electrones más brillantes que las que utilizan en otros campos de la física de partículas.
- La gran variedad de transiciones electrónicas que pueden ser estimuladas por una sonda electrónica, ha abierto nuevas posibilidades al análisis químico.

No obstante, hay que tomar en consideración, dos grandes limitaciones: como resultado de la fuerte interacción con la materia y consecuentemente, la interacción múltiple producida, la interpretación de los patrones de difracción de electrones requieren el uso de una sofisticada teoría matemática que normalmente no permite una relación simple entre la imagen registrada y la estructura de la muestra. Otra limitación surge de la naturaleza bidimensional de la difracción de electrones de alta energía, lo que supone que las imágenes electrónicas y los patrones de difracción sean insensibles al movimiento de los átomos de la muestra en la dirección del cañón de electrones.

En la figura 3.9 se esquematiza las partes a considerar en un microscopio electrónico [133], que se detallan a continuación:

- En parte superior: la cámara del cañón de electrones (1) conteniendo el ánodo, el wehnelt, el cable de alta tensión y la canalización del sistema de vacío.
- A continuación las diferentes lentes condensadoras: el doble condensador (2) y la lente objetivo (4); las bobinas de alineamiento, el portadiafragmas, un sistema de medida de la corriente de sonda, una válvula de aislamiento de las partes baja y alta de la columna y las bobinas de barrido (3).
- La muestra, se introduce en la cámara de muestra (5), que consta de un portamuestra, situado sobre la platina portaobjeto que posee las traslaciones X, Y, Z y las rotaciones  $\beta$  y  $\theta$ . La cámara de muestra tiene una conexión a vacío (9).
- Finalmente los diversos detectores (6): el de secundarios y el de retrodifundidos, amplificador de señal (7) y tubos de rayos catódicos (8).

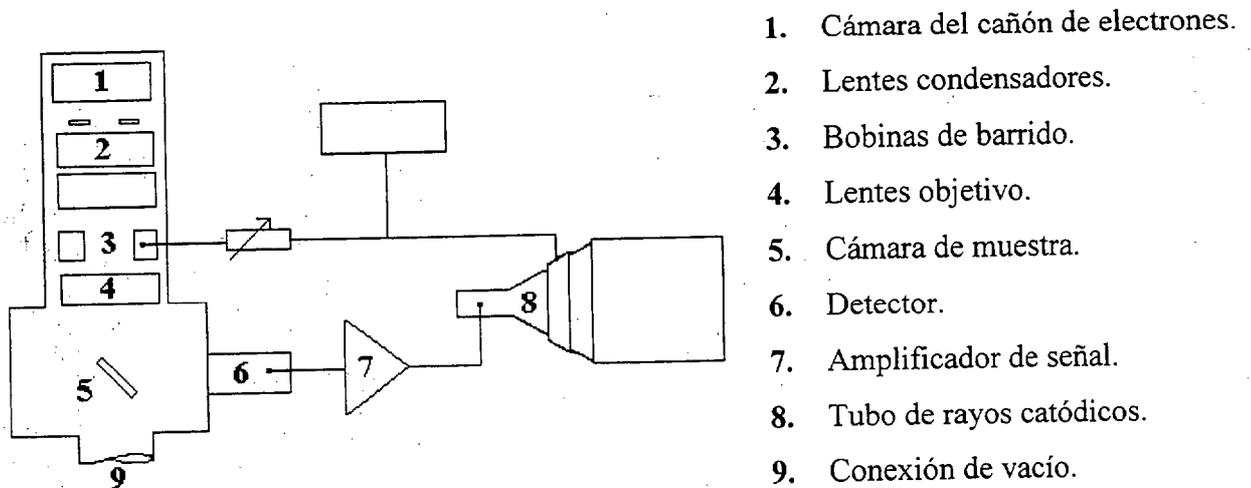


Figura 3.9: Esquema del microscopio electrónico de barrido.

Los condensadores tienen como misión principal la de reducir el tamaño de la sonda, mientras que el objetivo, además de su efecto reductor permite la focalización de la imagen final del cross-over sobre la superficie del objeto. La sonda electrónica producida, en su impacto con el objeto, provoca un considerable número de acontecimientos. En el microscopio electrónico de barrido nos interesa, sobre todo: la emisión de electrones retrodifundidos, emisión de electrones secundarios, emisión de rayos X, emisión de catodoluminiscencia y la creación de una corriente inducida en la muestra por el haz electrónico.

Una parte de los electrones que inciden sobre la muestra pueden no sufrir ninguna interacción, lo que ocurre cuando los electrones tienen suficiente energía como para atravesar la muestra sin sufrir ningún cambio en el proceso. Esta situación se produce con muestras extremadamente delgadas ( $< 1\mu\text{m}$ ).

Cuando se irradia una muestra con electrones procedentes de una fuente pueden producirse un gran número de procesos de interacción entre dichos electrones y la materia. Los electrones que interaccionan elásticamente son los que, normalmente, se usan para formar la imagen SEM.

Cuando un haz de electrones pasa cerca de núcleos atómicos cargados positivamente puede ser atraído por el signo de la carga, y como resultado algunos electrones cambian su dirección sin apenas pérdida de energía ( $< 1\text{eV}$ ). El ángulo de deflexión del haz depende mucho de la energía de éste y de lo cerca que pase por los núcleos. Este ángulo varía entre  $0^\circ$  y  $180^\circ$ , ya que los electrones pueden verse afectados mínimamente o pueden retroceder en la misma dirección en la que venían. En muestras de algún espesor, esta interacción elástica es más probable para muestras de número atómico alto y, como se podría esperar, también es más probable cuando los electrones incidentes son de baja energía.

Los electrones que interaccionan elásticamente son los que normalmente se usan para formar la imagen SEM. La gran mayoría presentan ángulos de deflexión muy grandes ( $> 90^\circ$ ) y vuelven a emerger de la superficie de la muestra con muy alta energía. Cuando se recogen como señal para formar la imagen, se denominan electrones retrodispersados o electrones primarios reflejados. La intensidad de esta señal depende del ángulo que forma el haz incidente con la superficie de la muestra, es decir, si tenemos una muestra rugosa, la señal cambiará con los detalles superficiales (topografía). Asimismo depende del número atómico de la muestra, ya que para muestras bien pulidas en las cuales no se aprecian detalles topográficos, esta señal proporciona un buen contraste de número atómico, siendo discernibles en algunas condiciones de operación hasta elementos de número atómico adyacente. En otras áreas de trabajo donde se presentan superficies idénticas, pero diferente composición química, se obtienen señales de diferente intensidad que aparecen diferenciadas en la pantalla SEM.

Algunos electrones del haz primario incidente pueden interactuar con los electrones orbitales o con los núcleos atómicos, perdiendo una gran proporción de su energía cinética. Estos eventos se conocen como interacciones inelásticas, son muy complejos y pueden dar como resultado un gran número de productos, dependiendo de cuanta energía es transferida al átomo bombardeado. Estas posibilidades se presentan a continuación:

*Producción de fonones:* Los fonones son oscilaciones del retículo de la muestra, como resultado del bombardeo con electrones. No tienen utilización en el SEM, pero producen un considerable calentamiento de la muestra, y por tanto pueden provocar una pérdida del detalle superficial en muestras especialmente sensibles y provocar su daño permanente.

*Emisión de electrones secundarios:* Los electrones primarios a lo largo de su trayectoria en la muestra pueden expulsar electrones inicialmente ligados a los átomos del sólido. Para que estos electrones secundarios sean emitidos por la superficie es necesario que la alcancen después de sufrir colisiones elásticas y/o inelásticas, y si la alcanzan, que franqueen la barrera de potencial correspondiente. Por convenio, se llaman electrones secundarios los electrones emergentes del objeto con una energía inferior a 50 eV.

*Producción de electrones Auger:* Si un electrón de una capa interna es arrancado de su órbita por el haz de electrones incidente, el átomo debe reacondicionar el resto de sus electrones. Si un electrón de otra capa cae en el hueco más interno, el átomo tiene un exceso de energía que puede perder emitiendo un segundo electrón de la corteza al que se ha transferido el exceso de energía. Estos son los electrones Auger, que aunque no se utilizan para formar la imagen SEM, al tener energías características de los elementos que los emiten han sido utilizados recientemente en instrumentación analítica especializada para obtener información composicional.

*Producción de Rayos X:* Al rellenarse en un átomo los huecos de las capas internas producidos por las interacciones inelástica, mediante la caída de un electrón más

externo al hueco interno, otra forma de eliminar el exceso de energía se produce directamente por la emisión de un fotón de radiación electromagnética, que cuando la energía puesta en juego es alta puede ser de la región de rayos X del espectro. Estos rayos X así generados pueden ser emisiones características, en cuyo caso se obtiene información composicional o por el contrario pertenecer a la llamada radiación de fondo o continua de rayos X de la que no se obtiene prácticamente información alguna.

*Cátodo-luminiscencia:* Algunas muestras cuando son expuestas a un haz de electrones, emiten fotones de longitud de onda larga, ya sea en la región visible o en la ultravioleta (UV) del espectro. Esta luz emitida, que podría ser usada para la imagen SEM, se utiliza habitualmente para obtener información suplementaria por lo que es recogida por otros medios. Pocos materiales presentan esta propiedad.

### 3.5.2.2.- Instrumentación.-

El microscopio electrónico de barrido utiliza un barrido de electrones sobre la superficie de la muestras a estudio, a diferencia del microscopio fotónico, que se observa el objeto por reflexión de fotones. Pero no siempre son las partículas de la misma naturaleza las utilizadas para formar la imagen o analizar su composición en el SEM. Se pueden distinguir tres grandes secciones: la columna de óptica electrónica, el sistema de vacío y el sistema electrónico de visualización.

La fuente de iluminación es un cañón de electrones que de forma ideal debería producir un haz coherente de electrones monocromáticos. La ausencia de una fuente de electrones equivalente a un láser, hace que la emisión de electrones se estimule desde una pequeña fuente y la no homogeneidad del haz de electrones se corrija a posteriori. Las fuentes de iluminación más utilizadas son los filamentos de wolframio, en horquilla o en punta, las fuentes de hexaboruro de lantano y las fuentes de emisión de campo. Los filamentos se calientan eléctricamente hasta unos 2700 K, temperatura suficientemente elevada para producir la emisión termoiónica de los electrones del filamento. Una parte importante de esta emisión sería recapturada por el filamento (ya que está cargado positivamente) si no fuera porque se aplica un alto voltaje negativo entre el filamento y

un ánodo próximo en forma de disco, que acelera a los electrones alejándolos del filamento. Esta velocidad depende del voltaje de aceleración. Encerrando al filamento se coloca un cilindro metálico que se llama cilindro de Wehnelt o cátodo, que forma el haz electrostáticamente y del cual emerge con un diámetro de 10 a 50  $\mu\text{m}$ . Todo este sistema va conectado a una bomba de vacío, que se encarga de eliminar las moléculas de gas del recorrido del haz de electrones, para evitar las interacciones entre ellas.

En último extremo, la resolución del SEM está limitada principalmente por el diámetro del haz, los sistemas condensadores reducen el diámetro desde 50  $\mu\text{m}$  hasta 5 nm. Las lentes condensadoras electrónicas son muy diferentes de sus homólogas ópticas. En esencia estas lentes constan de unas bobinas de alambre encerradas parcialmente en una funda cilíndrica de hierro, alineadas con el camino óptico, con una pequeña abertura taladrada en la parte interna de la funda. Cuando una corriente atraviesa las bobinas se induce un campo electromagnético entre las dos partes de la funda de hierro, siendo las líneas de fuerza del campo magnético las que focalizan el haz. Si todos los electrones tuvieran la misma energía serían focalizados en un único punto, por ello resulta tan importante que el voltaje de aceleración sea muy estable ya que sus oscilaciones dan como resultado lo que se denomina aberración cromática o electrones con diferentes longitudes de onda. Análogamente, las lentes objetivo aseguran que el diámetro del haz incidente sobre la muestra sea el menor posible.

Cuando el haz de electrones incide sobre la muestra, se pueden producir todas las interacciones que se han comentado previamente. Los electrones retrodispersados, se recogen por un detector que los convierte en una pequeña señal eléctrica. Esta señal contiene información sobre un solo punto de la muestra. Para formar la imagen se necesita bombardear un gran número de puntos de una superficie dada. El haz de electrones se desplaza sistemáticamente, punto a punto a lo largo de una línea y se registran las señales correspondientes a unos 1000 puntos por línea e inmediatamente el haz se enfoca en la línea inferior, repitiéndose el barrido. Se barren unas mil líneas, cada una de las cuáles contiene unos mil puntos para dar lugar a una imagen simple.

Para conseguir el movimiento del haz sobre la muestra se utilizan dos pares de bobinas de barrido (X e Y), colocadas en lados opuestos de la columna y perpendicularmente al haz, entre las lentes condensadoras y las lentes objetivo. Cada par de bobinas recibe del generador de ondas señales de corriente adecuadas para este propósito.

En el sistema electrónico de visualización se usa un tubo de rayos catódicos para presentar la señal de forma instantánea como una fotografía. Allí se genera un nuevo haz de electrones que tiene un sistema de focalización y control independiente, sincronizado con el sistema principal del SEM para conseguir una imagen análoga a la televisión (ya que se realizan barridos de imagen simple a una velocidad de 25 veces por segundo).

Finalmente, los detectores más utilizados para electrones de alta energía ( $> 10$  keV) pueden ser de tipo fotomultiplicador de centelleo o de tipo detector de estado sólido.

El microscopio electrónico de barrido utilizado es el modelo, Jeol JSM-T220A.

### 3.5.2.3.- Preparación y requerimientos de la muestra.-

Los requerimientos específicos que deben presentar las muestras con respecto a su tamaño y espesor, vienen dadas por la pletina del microscopio, además de su estabilidad y que puedan permanecer a potencial constante durante el tiempo de examen. Por ello las muestras deben de ser metálicas, estar metalizadas o simplemente recubiertas por una capa conductora, sin que la magnitud de la conductividad sea crítica incluso cuando ésta es relativamente baja.

En nuestro caso se diseñaron dos pletinas para poder estudiar las muestras metálicas correspondientes a las cuartas probetas. Estas pletinas eran cilíndricas y

fueron construidas de aluminio. Presentaban dos orificios de 1 cm de diámetro y 0,5 cm de espesor.

Las muestras metálicas se adquirieron de las cuartas probetas. Se cortaron rectángulos de 4 cm x 1 cm x 0,2 cm y luego se acondicionaron al tamaño del orificio de la pletina. Estas muestras se pulieron por un lateral con papel de esmeril de grado 800 y posteriormente con alúmina. Sólo se pulió un lateral, el que iba a ser analizado por SEM. El resto no se pulió.

La muestra metálica se sujetó en el portamuestras con el uso de papel adhesivo. Se cortó un trozo de dicho papel y se situó en el fondo de la pletina. Posteriormente se fijaba la probeta metálica al fondo de la pletina presionándola contra dicho adhesivo. Estas muestras ya preparadas iban fijadas a un brazo que se introduce en el microscopio de tal manera que puedan ser desplazadas según tres direcciones perpendiculares entre sí dentro del microscopio para obtener imágenes con distintas orientaciones.

### ***3.5.3.- Difracción de Rayos X.-***

#### ***3.5.3.1.- Introducción.-***

El estudio de una reacción química precisa de la descripción de los reactivos y de los productos de reacción. En el caso de las reacciones que tienen lugar en los procesos de corrosión atmosférica, se suelen conocer los reactivos: metal, aire, contaminantes, humedad; sin embargo, los productos de corrosión, tanto los finales como los intermedios, son muchas veces difíciles de identificar. La dificultad es aún mayor a la hora de determinar sus concentraciones relativas.

Conviene dejar claro que el análisis de los productos de corrosión atmosférica no se diferencia substancialmente de cualquier otro análisis cuyo objetivo sea la determinación de los compuestos y fases presentes en un material inorgánico. Por tanto,

cualquier método analítico empleado con éxito en otras disciplinas, por ejemplo, mineralogía, podría ser considerado en este contexto. Nos centraremos en la técnica de *Difracción de Rayos X de Polvo Cristalino*.

La difracción de rayos X de polvo cristalino es un método tradicional muy eficaz para identificar fases cristalinas. Para ello la muestra se irradia con rayos X monocromáticos que, al incidir sobre las sustancias cristalinas presentes en ella, dan lugar a fenómenos de interferencias, produciendo una serie de rayos reflejados de intensidad máxima. La condición para una reflexión máxima ( $n^{\circ}$  entero de longitudes de onda) viene dada por la conocida ley de Bragg, que relaciona el ángulo  $\theta$  ( $2\theta =$  ángulo entre el haz incidente y el difractado) con los espaciados interplanares del cristal. Estos espaciados, junto con las intensidades relativas, característicos de cada especie cristalina, facilitan la identificación de los compuestos presentes en la muestra por comparación con los datos publicados para compuestos conocidos.

El equipo instrumental está constituido por una fuente de rayos X (tubo), un detector (normalmente, contador proporcional o de centelleo) y un goniómetro que mide los ángulos de difracción.

El registro del difractograma puede ser digital o analógico; en el primer caso, los datos de los ángulos e intensidades se registran en un ordenador y, dependiendo del software (inclusión de librerías, ajuste de datos, etc.), se puede llegar con pocas manipulaciones al análisis semicuantitativo de la muestra. En el segundo caso, el registro analógico sobre papel permite medir y determinar las posiciones de las bandas de difracción y su intensidad relativa y luego comparalas con las tabuladas para las especies cristalinas que se pretenden asignar a la muestra en estudio.

Las principales ventajas de este método estriban en su sencillez, rapidez, escaso costo y seguridad en la identificación de compuestos. En cuanto a los inconvenientes hemos de tener en cuenta los siguientes:

1. Se necesita demasiada muestra, del orden de mg (es habitual separar del metal los productos de corrosión), no siendo, por lo general, posible estudiar películas delgadas. Cuando el espesor de la película es apreciable (aunque no suficiente para poder separar la película del sustrato) se puede obtener un difractograma *in situ*, en que aparecerán junto a los picos de la película los correspondientes al sustrato.
2. El análisis cuantitativo es complicado y tedioso, siendo imprescindible el uso de patrones que den cuenta de efectos de matriz, tamaño de partícula, orientaciones preferenciales, etc.
3. Los productos amorfos no dan picos definidos, sino bandas anchas difíciles de asignar, y los cuasimorfos o mal cristalizados dan difractogramas “intermedios” entre el material amorfo y el cristalino. La identificación de especies es prácticamente imposible en el primer caso, y difícil en el segundo.

#### 3.5.3.2.- Métodos de análisis.-

##### 3.5.3.2.1.- Método del polvo.-

Con el método del polvo la muestra se pulveriza finamente y se asocia con un material amorfo, tal como el escolodión flexible, en forma de eje acircular de 0,2 a 0,3 mm de diámetro. Esta aguja o muestra de polvo está formada idealmente por partículas cristalinas en cualquier orientación. Para asegurar la orientación totalmente al azar de estas pequeñas partículas con respecto al haz incidente, la muestra generalmente se hace girar en el haz de rayos X durante la exposición.

Cuando el haz monocromático de rayos X incide en la muestra, se producen simultáneamente todas las difracciones posibles. Si la orientación de las partículas cristalinas en la muestra es realmente al azar, para cada familia de planos atómicos con su característico espaciado  $d$ , existen muchas partículas cuya orientación es tal que hacen el ángulo apropiado  $\theta$  con el rayo incidente de tal manera que se satisface la ley

de Bragg,  $n\lambda = 2d \cdot \sin\theta$ . Los máximos de difracción de un conjunto dado de planos forman conos cuyo eje es el haz incidente y con un ángulo interno de  $4\theta$ . Todos los conjuntos de planos atómicos dan una serie de conos que corresponden a reflexiones de primero, segundo, tercero y órdenes más elevados ( $n=1, 2, 3, \dots$ ). Las diferentes familias de planos con distintos espaciados  $d$  satisfarán la ley de Bragg para valores apropiados de  $\theta$  y para valores enteros de  $n$ , dando lugar a conjuntos diferentes de conos de haces reflejados.

Un fino haz de rayos X monocromático se hace pasar por el sistema colimador e incide sobre la muestra, que está cuidadosamente centrada en el eje corto de la cámara de tal manera que la muestra permanece en el haz mientras gira la exposición. Los rayos que no han sido desviados pasan a través y alrededor de la muestra y entran en el obturador recubierto de plomo. En estas condiciones, la película corta los conos de rayos reflejados según curvas. Puesto que los ejes de los conos coinciden con el haz de rayos X, por cada cono habrá dos líneas curvas simétricas en la película dispuestas a cada lado del orificio por el cuál sale de la cámara el haz de rayos X. La distancia angular entre estos arcos es  $4\theta$ .

#### 3.5.3.2.2.- *Difractometría de Rayos X.*-

En los últimos años la utilidad del método del polvo ha crecido considerablemente y su campo se ha extendido con la introducción del difractómetro de polvo de Rayos X. Este poderoso instrumento de investigación utiliza radiación monocromática y una muestra finamente pulverizada, como se hace en el método de polvo fotográfico, pero registra la información de forma digital.

La muestra para el análisis difractométrico se prepara reduciéndola a polvo fino, que se extiende uniformemente sobre la superficie de un portaobjetos de vidrio, usando una pequeña cantidad de aglomerante adhesivo. El instrumento está construido de tal forma que el portaobjetos cuando se sitúa en posición, gira según la trayectoria de un

haz colimado de rayos X, mientras que un detector de estos rayos, montado sobre un brazo, gira a su alrededor para captar las señales difractadas de rayos X.

Si la muestra ha sido preparada de forma adecuada, habrá millares de partículas pequeñísimas en el portaobjetos en todas las direcciones. Como ocurre en el método del polvo, todas las reflexiones posibles ocurren al mismo tiempo. Pero, en vez de registrarlas todas al mismo tiempo en una película, el detector de rayos X mantiene la relación geométrica apropiada para recibir separadamente cada máximo de difracción.

#### 3.5.3.3.- Preparación de las muestras.-

El estudio de Difracción de Rayos X se ha efectuado sobre chapas metálicas y sobre muestras en polvo. Para realizar las medidas las muestras se prepararon tal y como se indica a continuación:

- Estudio de muestras en polvo: Se retiraron los productos de corrosión de la probeta y se pulverizaron en un mortero. Una vez reducidas a polvo se montaron sobre un portamuestras estándar, quedando listas para introducir en el equipo.
- Estudio sobre chapa: Se corta la probeta para obtener una muestra de 50 x 50 mm.

Las probetas se introdujeron convenientemente dentro de una bolsa plástica sellada y luego se almacenaron en un desecador hasta el momento de efectuar el estudio.

#### 3.5.3.4.- Equipo utilizado.-

El equipo empleado es un Difractómetro de rayos X, SIEMENS D-5000 que presenta las siguientes características:

Tipo de tubo	⇒	Tubo de rayos X de estructura fina con aislamiento de aire, tipo FK 60-04, con ánodo de Cu (Cu K $\alpha$ 1 5406Å)
Potencia generador de rayos X	⇒	3000 W
Colimador Soller primario	⇒	2,3°
Rendija de divergencia	⇒	1 mm de apertura (ángulo de apertura 0,5°)
Rendija antidispersión	⇒	1 mm de apertura (ángulo de apertura 0,5°)
Colimador Soller secundario	⇒	2,3°
Monocromador	⇒	Rendija de 0,6 mm
Rendija del detector	⇒	Rendija de 0,1 mm (ángulo de apertura de 0,03°)
Detector de centelleo	⇒	0,027 nm < $\lambda$ < 0,05 nm
Reproducibilidad del ajuste del ángulo ( $\theta$ y $2\theta$ )	⇒	$\leq \pm 0,001^\circ$
Exactitud absoluta ( $\theta$ y $2\theta$ ):	⇒	$\leq \pm 0,01^\circ$

El software utilizado en el tratamiento de los datos es el siguiente:

Paquete de programas DIFFRAC AT.

Programa D5SETUP: Fichero de configuración.

Programa ADJD5: Ajuste de las condiciones de medida.

Programa EDQL: Editor de programas para barrido cualitativo.

Programa D5MEAS: Programa de rutinas de medición.

Programa EVA: Identificación de compuestos.

Las condiciones de medida son:

- Paso: 0,025°
- Tiempo de permanencia en paso: 1 s
- Velocidad de barrido: 1,5°/min
- Ángulos de barrido:  $5^\circ \leq 2\theta \leq 35^\circ$

# CAPÍTULO 4:

## Resultados Obtenidos

### **4.- RESULTADOS OBTENIDOS.-**

**4.1.- Pérdida de peso, TDH y nivel de contaminantes.**

**4.2.- Difracción de Rayos X.**

**4.3.- Polarización.**

*4.3.1.- Medidas en cloruros.*

*4.3.2.- Medidas en sulfatos.*

*4.3.3.- Medidas en  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0,05 M + distintas concentraciones de cloruros.*

**4.4.- Impedancia electroquímica.**

*4.4.1.- Medidas de impedancia efectuadas sobre probetas de acero al carbono desnudas.*

#### **4.- RESULTADOS OBTENIDOS.-**

##### **4.1.- Pérdida de peso, TDH y nivel de contaminantes.-**

En el anexo I de la presente tesis se exponen los datos obtenidos de pérdida de peso de las probetas de acero al carbono, TDH y niveles de SO<sub>2</sub> y cloruros obtenidos durante el periodo de estudio. Dicho periodo abarca un total de 24 meses (2 años), comenzando en febrero de 1996 y acabando en febrero de 1998. Durante ese periodo se realizaron un total de 6 recogidas de probetas de acero al carbono: 4 durante el primer año con una frecuencia trimestral y 2 durante el segundo año con una frecuencia semestral. Se recolectaban 3 probetas por cada recogida, a excepción de las recogidas cuarta y sexta en las que se recolectaban 4. Esta cuarta probeta estaba destinada a los estudios de difracción de rayos X, SEM y estudios electroquímicos.

El análisis de nivel de contaminantes y la determinación del TDH se hacía con una frecuencia mensual.

##### **4.2.- Difracción de Rayos X.-**

El análisis por difracción de rayos se realizó con las cuartas probetas correspondientes a la cuarta y sexta recogida (primer y segundo año respectivamente). El análisis de los difractogramas obtenidos se hizo a través de un software específico, equipado con las bases de datos más recientes. En las figuras 4.1, 4.2 y 4.3 se presentan varios de los difractogramas obtenidos correspondientes a tres de las estaciones estudiadas. En la tabla 4.1 se muestran los productos obtenidos en las estaciones estudiadas:

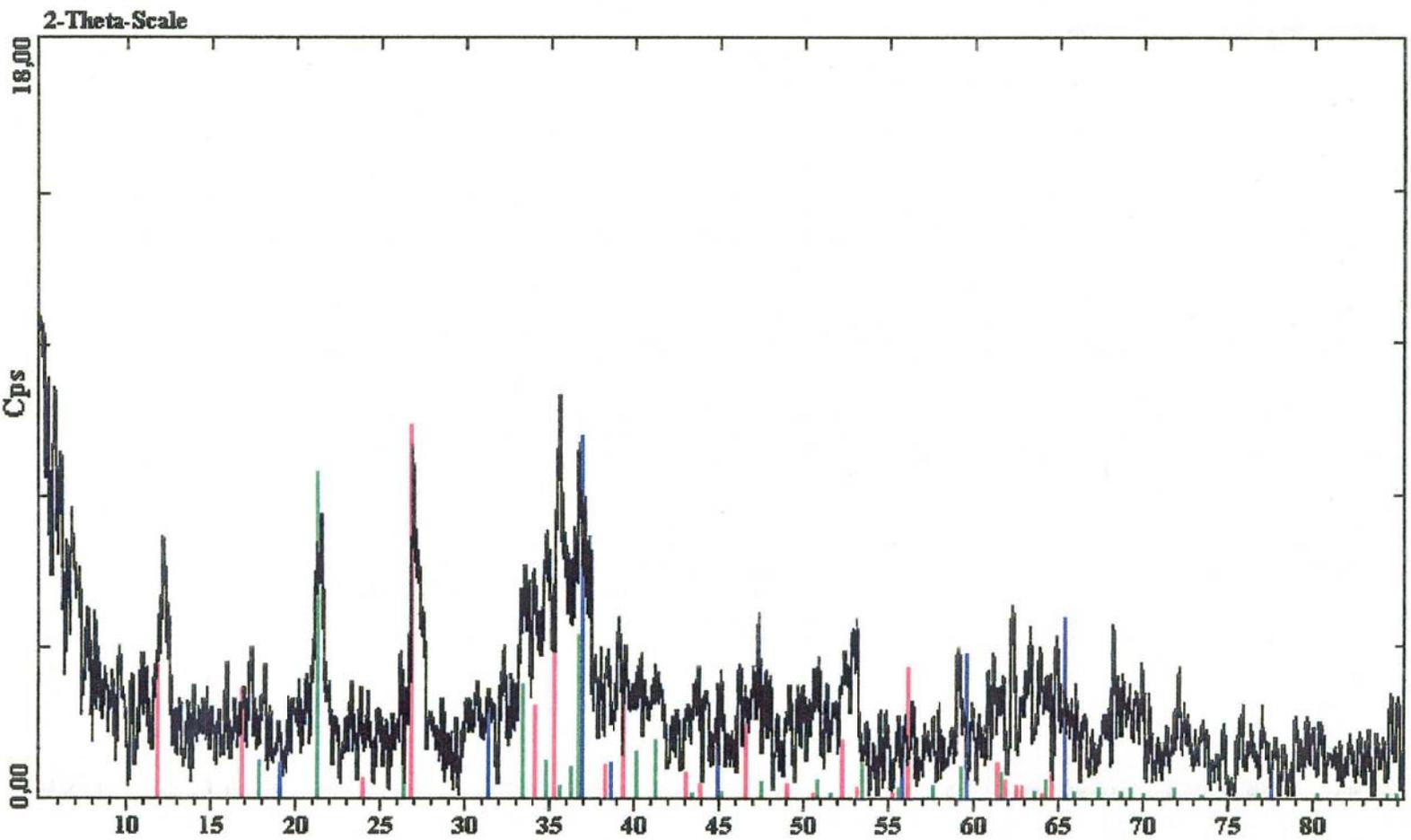


Figura 4.1: Difractograma correspondiente a una probeta de acero al carbono de la estación n° 3 (Central Térmica Las Salinas, Fuerteventura).

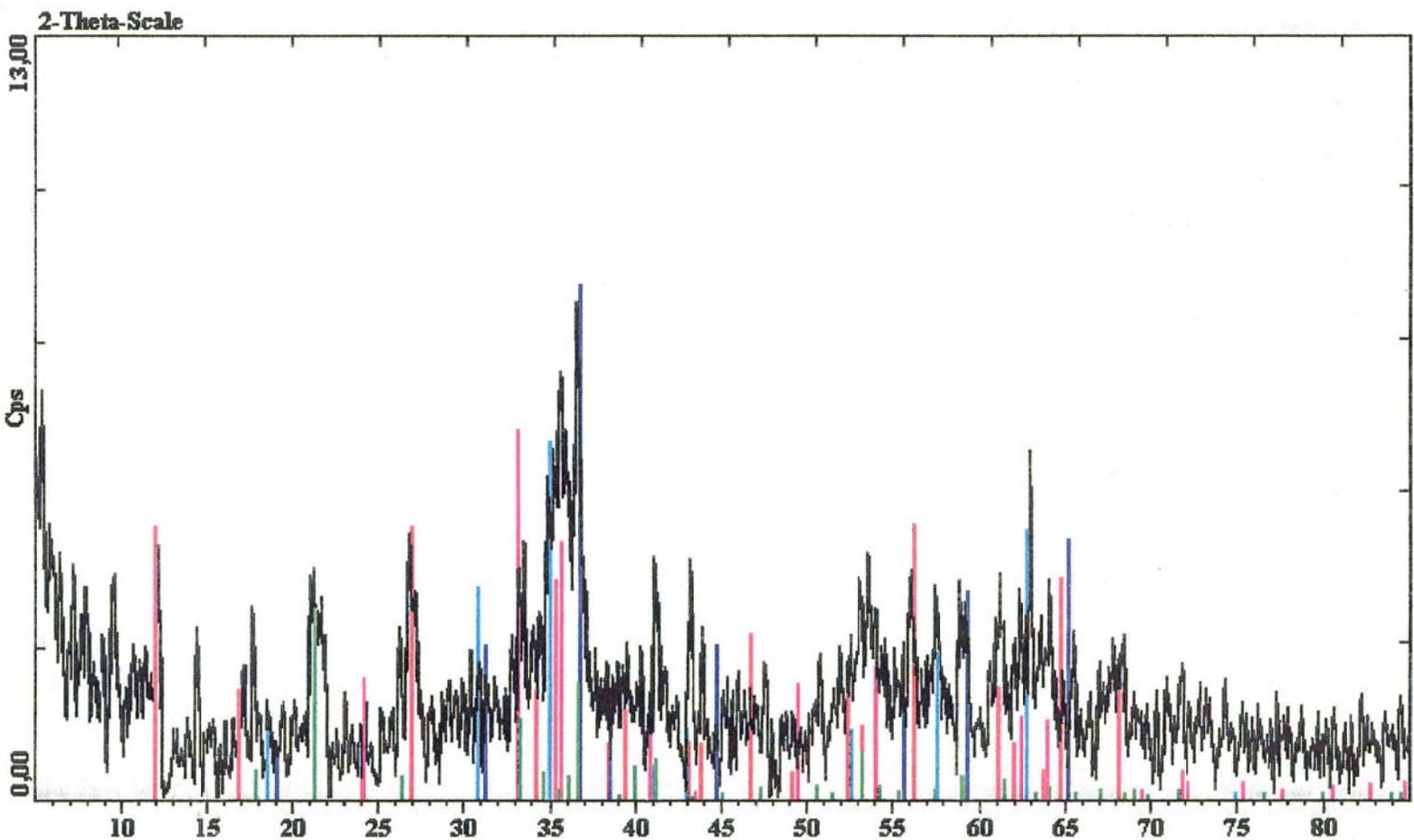


Figura 4.2: Difractograma correspondiente a una probeta de acero al carbono de la estación n° 22 (Taliarte, Gran Canaria).

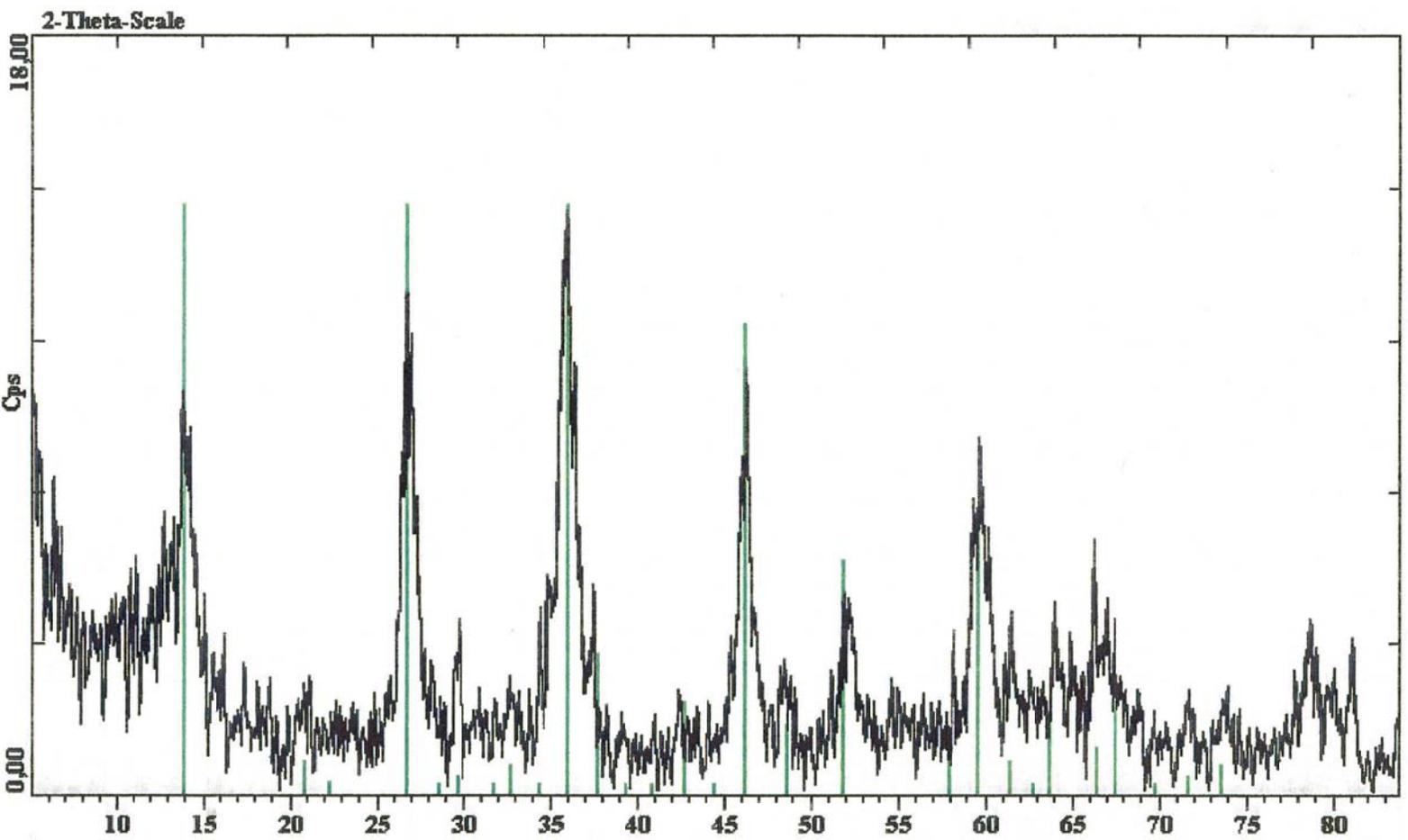


Figura 4.3: Difractograma correspondiente a una probeta de acero al carbono de la estación n° 27 (Tejeda, Gran Canaria).

Tabla 4.1: Productos de corrosión del acero al carbono.

Estación	1 <sup>er</sup> año		2 <sup>o</sup> año	
	Producto	Fórmula	Producto	Fórmula
2	Akagaenite-M, syn	FeO(OH)	Akagaenite-M, syn Akagaenite-M	FeO(OH) FeO(OH)
3	Lepidocrocite Akagaenite-M Magnetite Goethite	FeO(OH) FeO(OH) FeFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> FeO(OH)	Lepidocrocite Akagaenite-M Magnetite Goethite	FeO(OH) FeO(OH) Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> FeO(OH)
9	Akagaenite-M, syn Green Rust Akagaenite-M	FeO(OH) Fe <sub>3,6</sub> Fe <sub>0,9</sub> (O,OH, SO <sub>4</sub> ) <sub>9</sub> FeO(OH)	Akagaenite-M, syn Green Rust  Akagaenite-M	FeO(OH) Fe <sub>3,6</sub> Fe <sub>0,9</sub> (O,OH, SO <sub>4</sub> ) <sub>9</sub> FeO(OH)
11	Lepidocrocite Akagaenite-M Goethite	FeO(OH) FeO(OH) FeO(OH)	Lepidocrocite Akagaenite-M	FeO(OH) FeO(OH)
13	Lepidocrocite Akagaenite-M Goethite	FeO(OH) FeO(OH) FeO(OH)	Lepidocrocite Akagaenite-M Magnetite	FeO(OH) FeO(OH) Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>
15	Akagaenite-M, syn Lepidocrocite, syn Akagaenite-M Iron Oxide Phosphate	FeO(OH) FeO(OH) FeO(OH) β-Fe <sub>2</sub> (PO <sub>4</sub> )O	Akagaenite-M, syn Green Rust Akagaenite-M Iron Oxide Hydroxide	FeO(OH) Fe <sub>3,6</sub> Fe <sub>0,9</sub> (O,OH, SO <sub>4</sub> ) <sub>9</sub> FeO(OH) FeOOH
22	Lepidocrocite Akagaenite-M, syn Magnetite Goethite Hidróxido de Fe (III) Hematite	FeO(OH) FeO(OH) FeFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> FeO(OH) Fe(OH) <sub>3</sub> Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Lepidocrocite Akagaenite-M Magnetite Goethite	FeO(OH) FeO(OH) Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> FeO(OH)
25	Akagaenite-M, syn Akagaenite-M	FeO(OH) FeO(OH)	Akagaenite-M	FeO(OH)
27	Lepidocrocite	FeO(OH)	Lepidocrocite Magnetite	FeO(OH) FeFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>
37	Lepidocrocite Akagaenite-M	FeO(OH) FeO(OH)	Goethite Lepidocrocite Akagaenite-M	FeO(OH) FeO(OH) FeO(OH)

### 4.3.- Polarización.-

En el capítulo 1 ya se expuso que, en la actualidad, es aceptado por todos que la corrosión atmosférica es un proceso de naturaleza electroquímica que tiene lugar de forma apreciable cuando la superficie metálica está recubierta por una capa de electrólito. A pesar del esfuerzo realizado por numerosos autores [134] para poder predecir por vía electroquímica la velocidad de corrosión, no se han alcanzado buenos resultados por esta vía debido a la dificultad que entraña el aplicar estas técnicas a capas finas de electrólito.

La célula electroquímica de corrosión constituida por células metálicas multilaminares es la vía más desarrollada en estos momentos. El procedimiento del ensayo se basa en las ideas originales de Stern [135]. No obstante este dispositivo plantea todavía bastantes problemas, y los resultados obtenidos no son del todo fiables [136]. Los estudios de polarización efectuados en esta tesis tienen por objetivo el determinar el efecto que ejercen los iones cloruros, el SO<sub>2</sub> y la combinación de ambos sobre la corrosión del acero al carbono de forma cuantitativa y cualitativa, y luego establecer una relación entre estos resultados y los obtenidos por el método gravimétrico. No se ha optado por construir el sensor antes descrito, dado que nuestro objetivo no es caracterizar la corrosión atmosférica por vía electroquímica, sino determinar el efecto relativo de los contaminantes sobre las probetas de acero al carbono y relacionar estos resultados cualitativamente con los obtenidos por métodos gravimétricos.

Para realizar dicho estudio se programaron los siguientes ensayos:

- medidas de polarización en disoluciones de NaCl 0,05; 0,1; 0,2; 0,3; 0,4; 0,5; 0,75 y 1M, de las que se determinaron los siguientes parámetros:  $R_p$ ,  $b_a$ ,  $b_c$  e  $i_{corr}$ .

- medidas de polarización en disoluciones de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,05; 0,1; 0,2; 0,3; 0,4; 0,5; 0,75 y 1M, de las que se determinaron los siguientes parámetros: R<sub>p</sub>, b<sub>a</sub>, b<sub>c</sub> e i<sub>corr</sub>.
- medidas de polarización en disoluciones de NaCl [0,05; 0,1; 0,2; 0,3; 0,4; 0,5; 0,75 y 1M] + Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,05 M, de las que se determinaron los siguientes parámetros: R<sub>p</sub>, b<sub>a</sub>, b<sub>c</sub> e i<sub>corr</sub>.

Para llevar a cabo este estudio se elaboraron una serie de probetas de acero al carbono de forma cilíndrica, con una superficie de trabajo (base del cilindro) de 0,5 cm<sup>2</sup>. La preparación del electrodo fue la siguiente: se embutió el electrodo con un adhesivo orgánico líquido de tal forma que la superficie activa fuera la superficie inferior del electrodo. Se pulió con papel de esmeril de grado 800 y se lavó con agua destilada. Este proceso se repetía después de cada medida.

Las composiciones de las probetas de acero al carbono para los estudios electroquímicos es muy similar a la de las probetas de acero al carbono utilizadas en las exposiciones atmosféricas. En las siguiente tablas se detallan las composiciones de dichas probetas:

**Tabla 4.2:** Composición de las probetas de acero al carbono utilizadas en exposiciones atmosféricas.

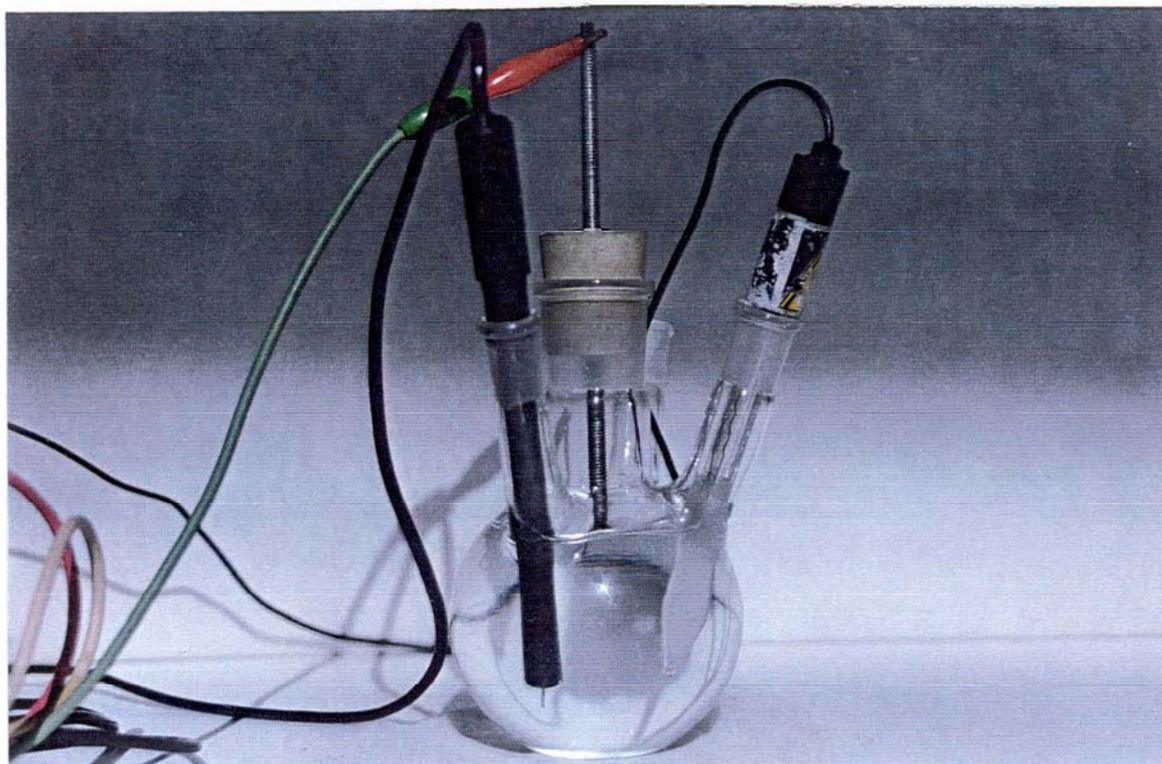
Composición %					
C	Mn	Si	P	S	Fe
0,060	0,370	0,080	0,009	0,0014	Resto

**Tabla 4.3:** Composición de las probetas de acero al carbono utilizadas en estudios electroquímicos.

Composición %					
C	Mn	Si	P	S	Fe
0,050	0,395	0,060	0,006	0,0014	Resto

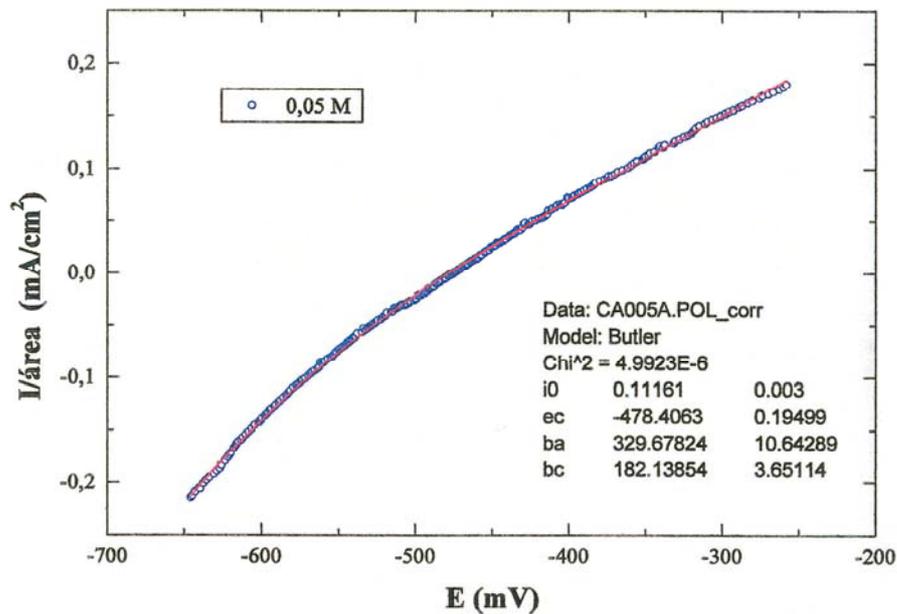
Con ello podremos determinar la influencia sobre la velocidad de corrosión del acero al carbono de cada contaminante por separado y el efecto de la acción conjunta. Se ha fijado un nivel bajo de sulfato de sodio debido a que los niveles de SO<sub>2</sub> presentes en la atmósfera son muy bajos, SO<sub>2</sub> que una vez fijado sobre la superficie metálica se transforma en sulfato.

En la figura 4.4 se muestra el dispositivo utilizado para realizar las medidas. Dicho dispositivo consta de un electrodo de referencia (calomelano saturado), un contraelectrodo (platino y grafito) y el electrodo de trabajo. A las probetas, una vez cortadas en frío, se le aplicó una rosca en la parte trasera para su anclaje. Dicho anclaje consiste en una barra de acero con una rosca en uno de sus extremos, al cuál se le enroscaba el electrodo de trabajo. para la identificación de las probetas se les practicó una muesca en la parte trasera de forma progresiva. Una vez marcadas las probetas se procedió a pulir la superficie de trabajo con papel de esmeril de grados 320, 500 y 800. En sucesivas medidas sólo se pulía con papel de esmeril de grado 800.



**Figura 4.4:** Celda electroquímica utilizada en las medidas electroquímicas realizadas con el acero al carbono donde se puede apreciar el electrodo de referencia, el contraelectrodo y el electrodo de trabajo.

En las figuras 4.5 a 4.20 se muestran diversas curvas de polarización obtenidas en cada caso. En la figura 4.5 se puede apreciar los datos obtenidos (en azul) y el ajuste realizado utilizando la ecuación de Butler-Volmer (en rojo). Para una mayor claridad en la exposición de las curvas, en las figuras sucesivas se ha optado por representarlas en la forma E vs I, en escala logarítmica. Sólo se han representado os datos obtenidos, y no la curva de ajuste.



**Figura 4.5:** Curva de polarización de un electrodo de acero al carbono en una disolución de cloruro sódico 0,05 M. En trazo continuo rojo se representa la curva de ajuste de los datos. Los datos obtenidos se muestran en la leyenda situada en la parte inferior del diagrama.

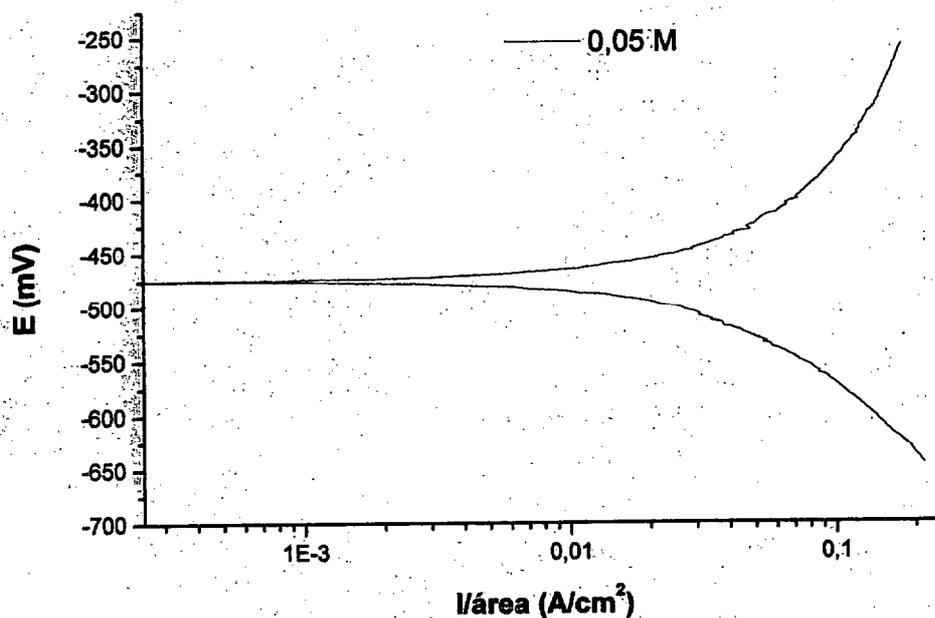


Figura 4.6: Curva de polarización del acero al carbono en NaCl 0,05 M.

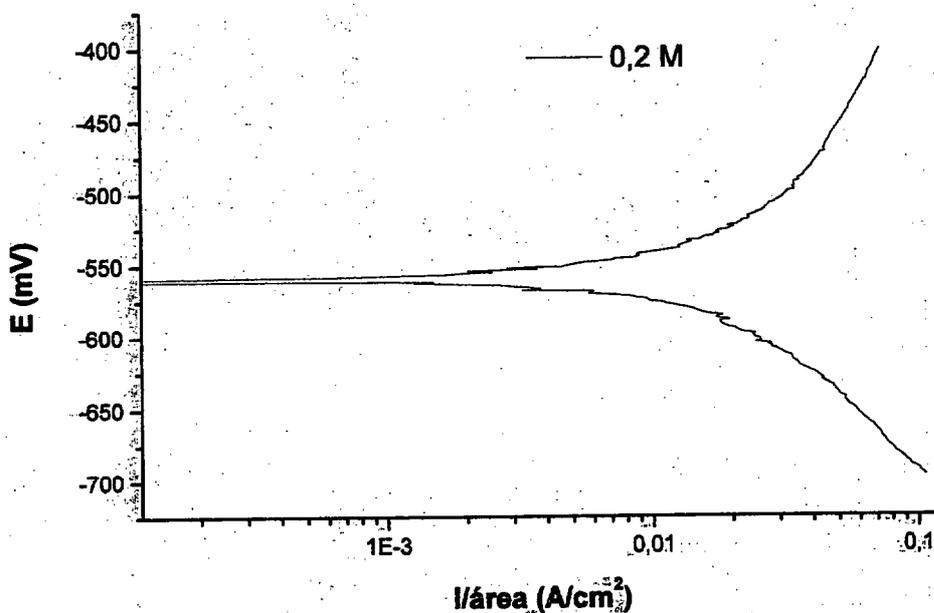


Figura 4.7: Curva de polarización del acero al carbono en NaCl 0,2 M.

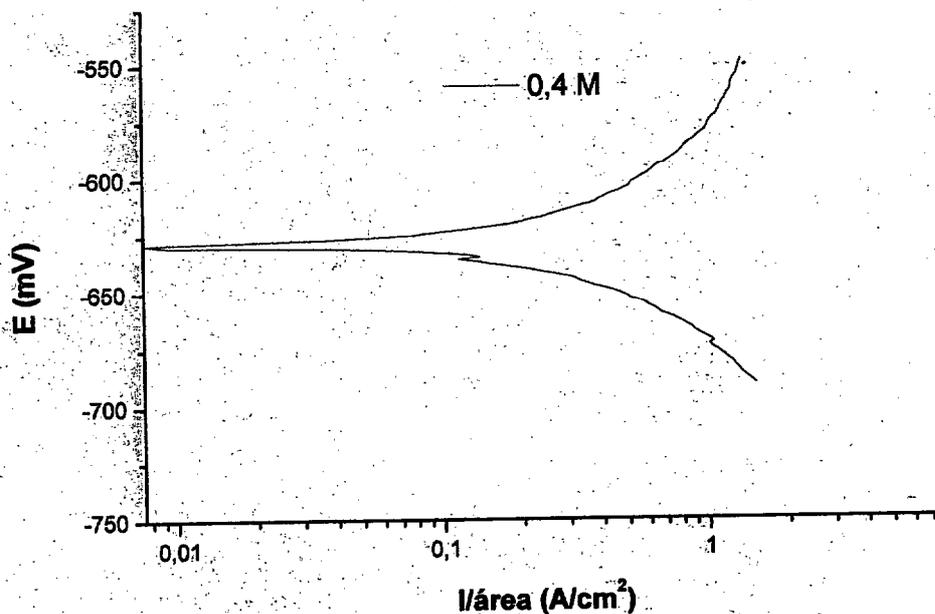


Figura 4.8: Curva de polarización del acero al carbono en NaCl 0,4 M.

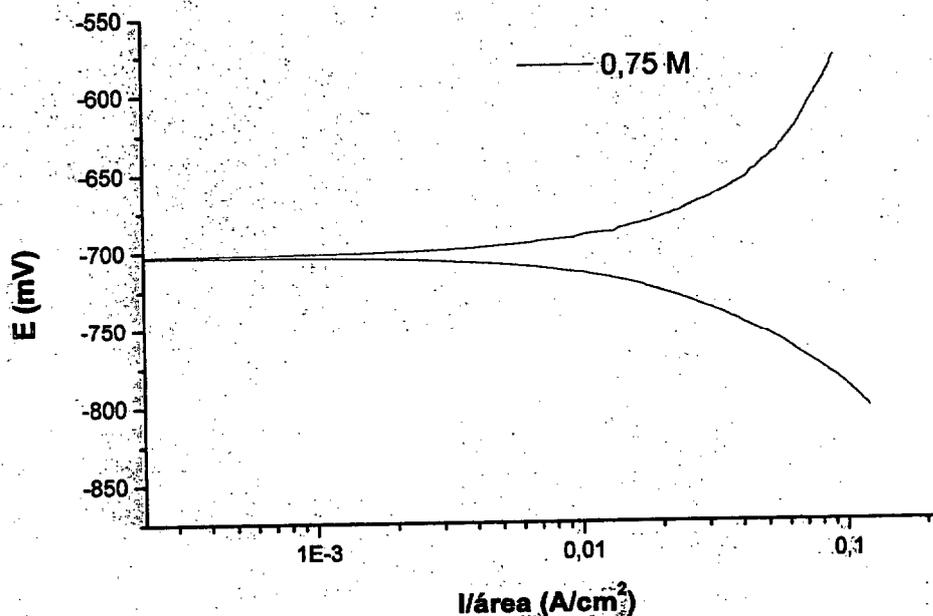


Figura 4.9: Curva de polarización del acero al carbono en NaCl 0,75 M.

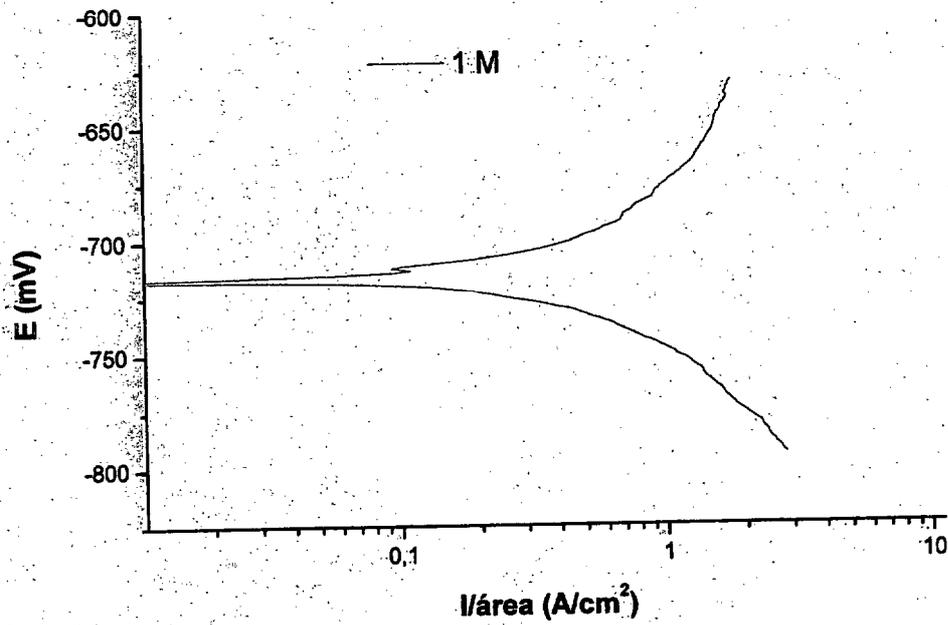


Figura 4.10: Curva de polarización del acero al carbono en NaCl 1 M.

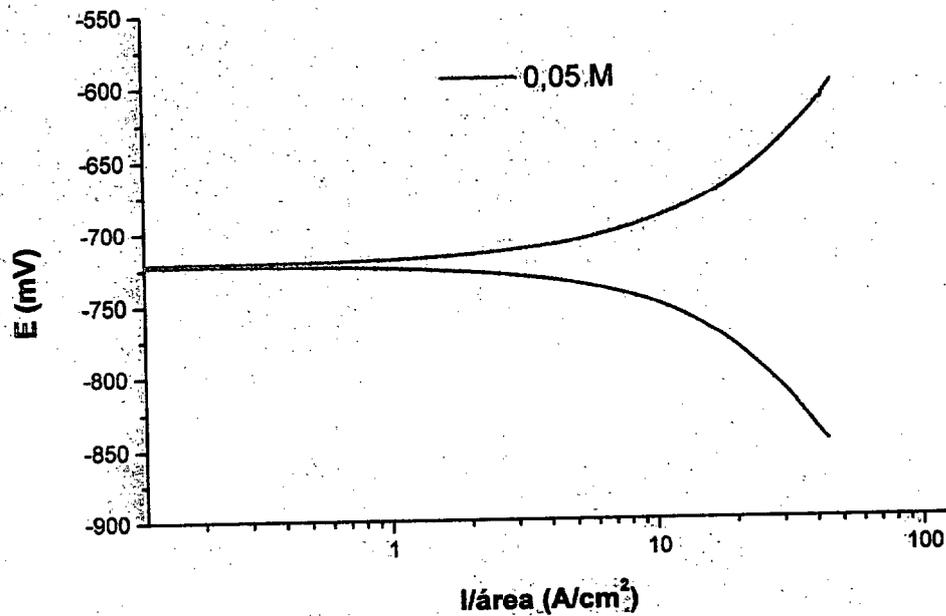


Figura 4.11: Curva de polarización del acero al carbono en  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0,05 M

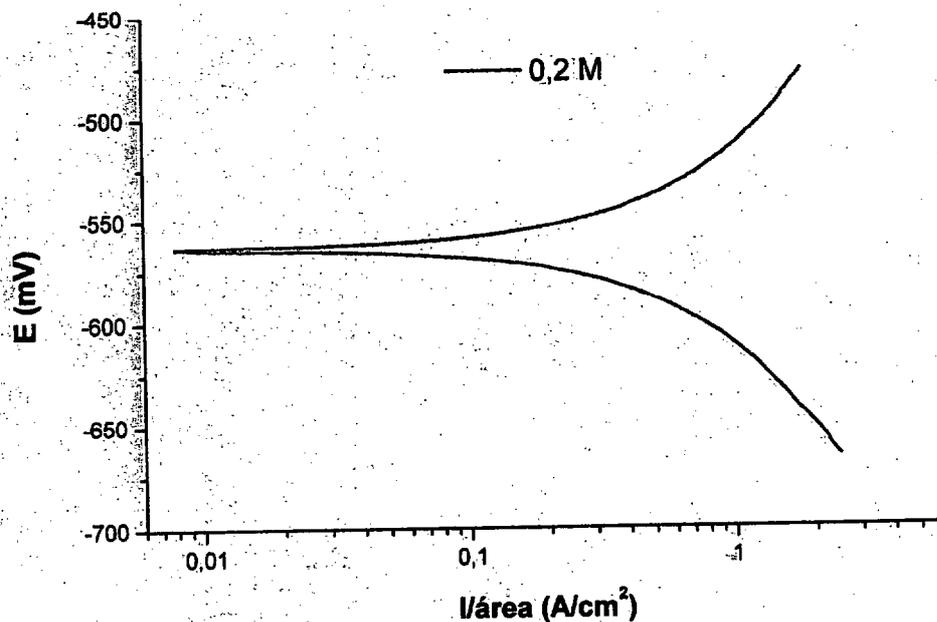


Figura 4.12: Curva de polarización del acero al carbono en Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,2 M

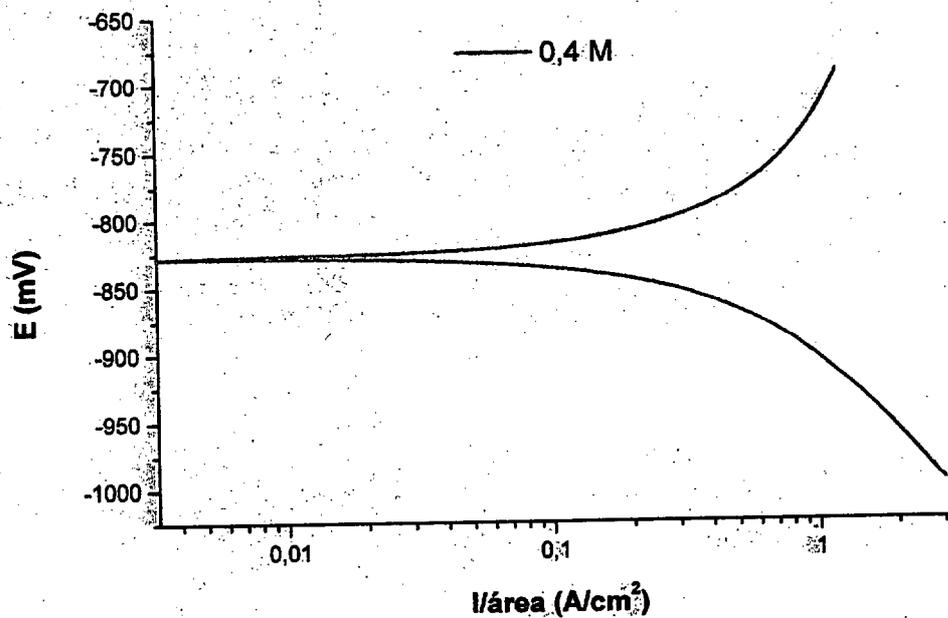


Figura 4.13: Curva de polarización del acero al carbono en Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,4 M

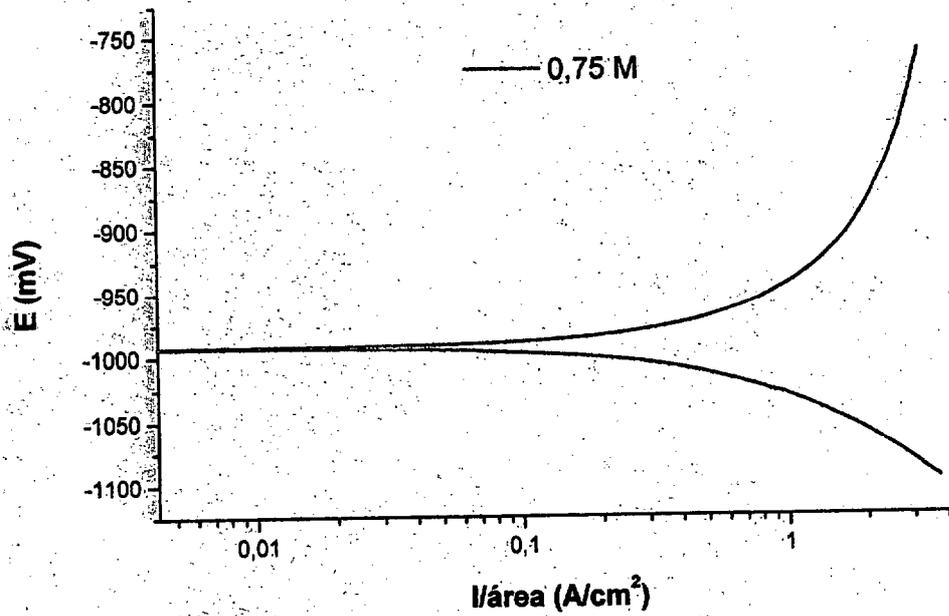


Figura 4.14: Curva de polarización del acero al carbono en Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,75 M

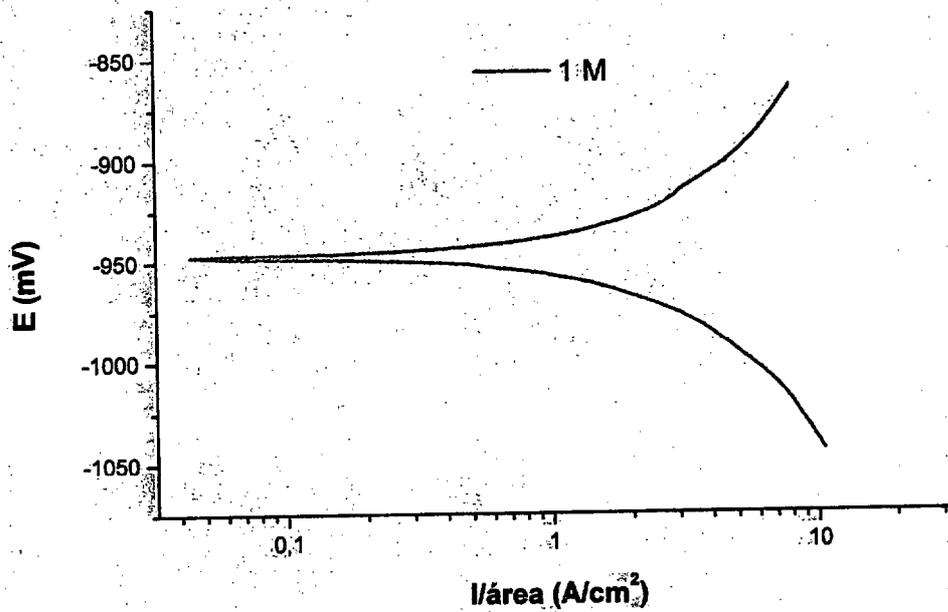


Figura 4.15: Curva de polarización del acero al carbono en Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 1 M

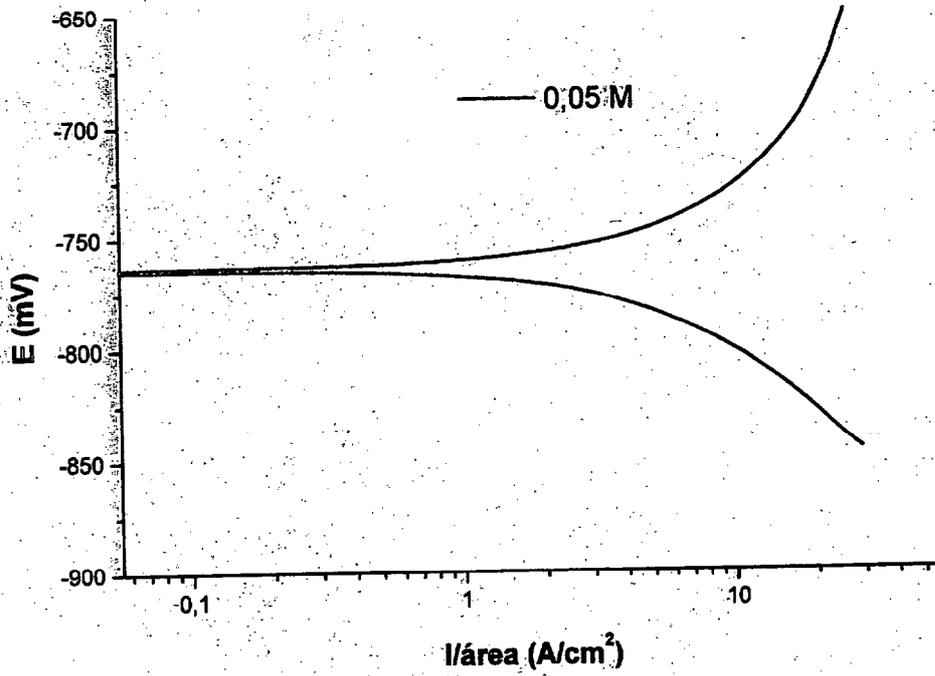


Figura 4.16: Curva de polarización del acero al carbono en  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0,05 M + NaCl 0,05 M

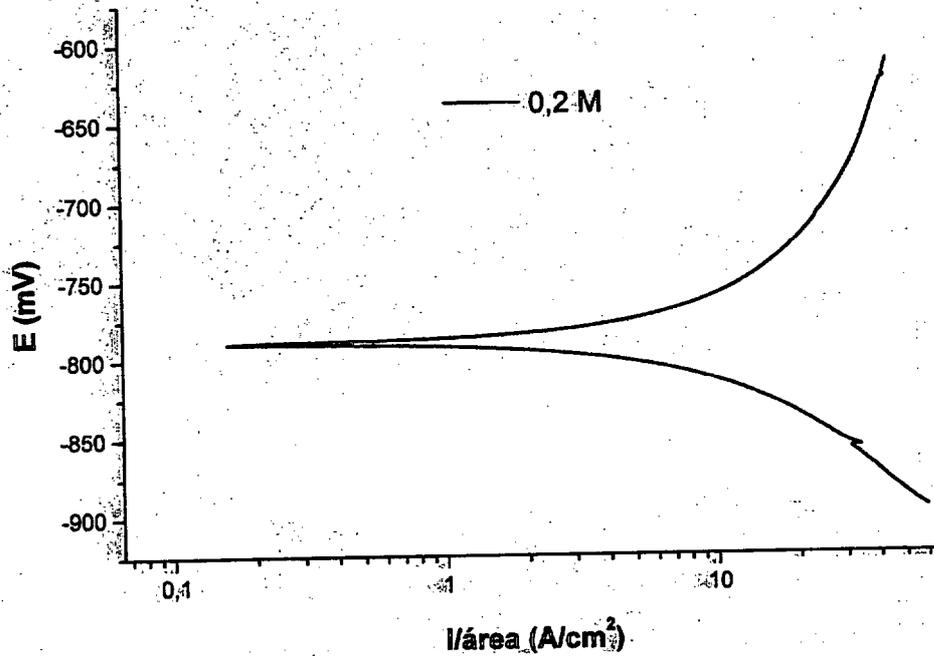


Figura 4.17: Curva de polarización del acero al carbono en  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0,05 M + NaCl 0,2 M.

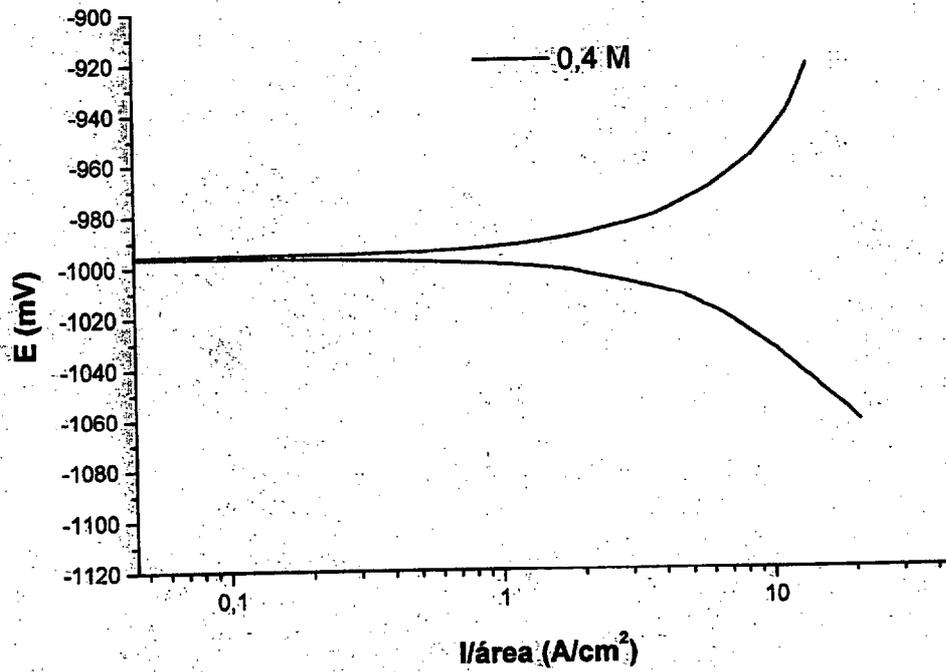


Figura 4.18: Curva de polarización del acero al carbono en  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0,05 M +  $\text{NaCl}$  0,4 M.

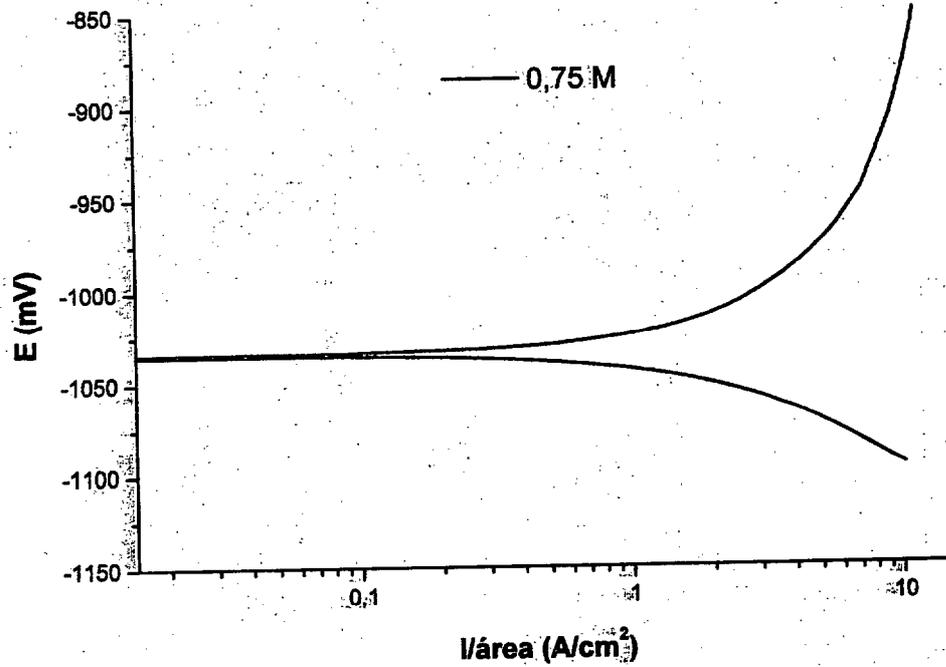


Figura 4.19: Curva de polarización del acero al carbono en  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0,05 M +  $\text{NaCl}$  0,75 M.

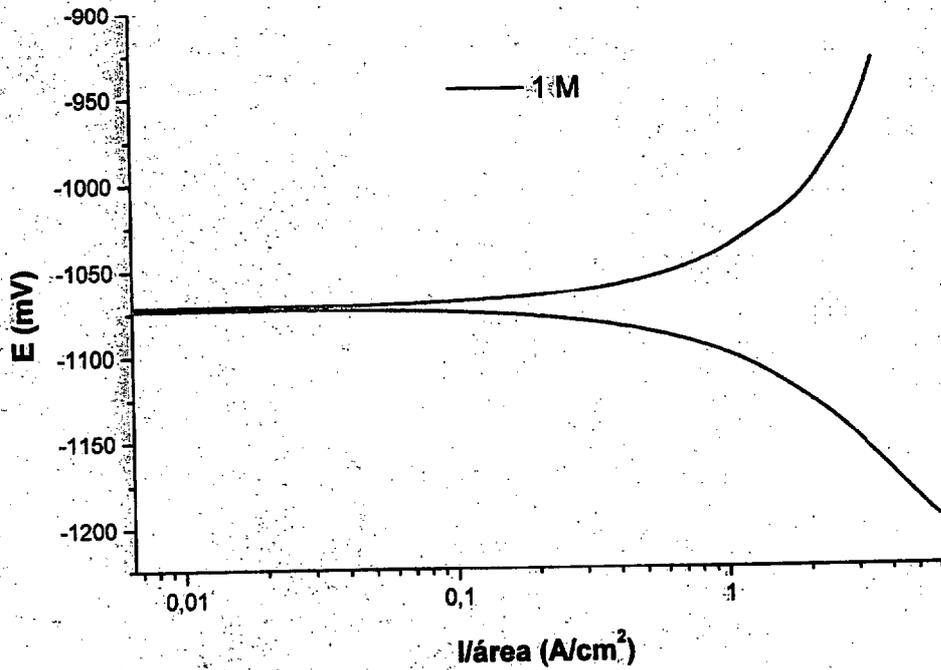


Figura 4.20: Curva de polarización del acero al carbono en  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0,05 M + NaCl 1 M.

#### 4.3.1.- Medidas en cloruros.-

En la tabla 4.4 se presentan los resultados obtenidos con las medidas de polarización realizadas sobre los electrodos de acero al carbono. En la gráfica 4.21 se muestra la evolución de la resistencia de polarización ( $R_p$ ) con cloruros, y en la gráfica 4.22 se muestra la evolución de la intensidad de corrosión ( $I_{\text{corr}}$ :  $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ ). Se trabajó con un electrodo, para disminuir al mínimo la diferencia de la superficie de trabajo entre electrodos. De esta forma se minimiza el posible error que podría acarrear el trabajar con electrodos distintos, dado que la sección de trabajo de los mismos (área inferior del electrodo) podría ser distinta (distintos perfiles de elementos aleantes). Antes de realizar las medidas de polarización se efectuó una medida de  $E_{\text{corr}}$  (mV) vs t, para estudiar la evolución de la misma. Se encontró que el potencial de corrosión evolucionaba de forma rápida desde un valor inicial a una zona de estabilización, en apenas 2 minutos.

Luego permanecía en esta zona durante una media hora. Antes de realizar cada medida de polarización se esperaba a que el potencial se estabilizara para hacer luego el barrido, de  $\pm 250$  mV.

#### **4.3.2.- Medidas en sulfatos.-**

En la tabla 4.5 se muestran los resultados obtenidos. Antes de realizar las medidas de polarización se efectuó una medida de  $E_{\text{corr}}$  vs t, para estudiar la evolución de la misma. Se encontró que el potencial de corrosión evolucionaba de la misma forma que la observada en cloruros. En las gráficas 4.23 y 4.24 se muestran la variación de la  $R_p$  y de la  $I_{\text{corr}}$  con la concentración, respectivamente.

#### **4.3.3.- Medidas en $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 0,05 M + distintas concentraciones de cloruros.-**

En la tabla 4.6 se muestran los resultados obtenidos, y en las gráficas 4.25 y 4.26 se muestra la variación de la  $R_p$  y de la  $I_{\text{corr}}$  en función de la concentración de los contaminantes.

Tabla 4.4: Resultados obtenidos con las disoluciones de cloruro de sodio.

[NaCl]	Parámetro	Electrodo 1	Electrodo 2	Electrodo 3
0,05 M	$i_0$	0,111	0,098	0,232
	$E_{corr}$	-478,4	-499,5	-531,5
	$b_a$	329,7	224,2	864
	$b_c$	182,1	187,4	294,5
	$R_p$	1056,8	1041,6	946,7
0,1 M	$i_0$	0,0487	0,0451	0,0455
	$E_{corr}$	-498	-520	-547
	$b_a$	239,9	189,8	215,3
	$b_c$	125,7	113,1	125,7
	$R_p$	1693,7	1571,4	1744,3
0,2 M	$i_0$	0,058	0,116	0,0996
	$E_{corr}$	-561	-580	-591
	$b_a$	326	734,4	1014,8
	$b_c$	150,8	350,9	271,3
	$R_p$	1777,7	2046,9	2149,3
0,3 M	$i_0$	0,09	0,088	0,075
	$E_{corr}$	-565,9	-615,2	-614,9
	$b_a$	538,6	724,2	519,9
	$b_c$	304,7	239,6	226,2
	$R_p$	2162,3	2045,8	2101,6
0,4 M	$i_0$	1,313	0,688	0,445
	$E_{corr}$	-629	-652,1	-674,9
	$b_a$	172,6	339,7	272,6
	$b_c$	101,3	135,8	130,1
	$R_p$	48,6	141,0	197,9
0,5 M	$i_0$	0,225	0,266	0,069
	$E_{corr}$	-686,4	-695,2	-693,8
	$b_a$	374,3	980,9	193,8
	$b_c$	185,3	286,9	143,5
	$R_p$	550,8	834,5	1194,9
0,75 M	$i_0$	0,071	0,0377	0,028
	$E_{corr}$	-704,8	-696,1	-713,5
	$b_a$	271,1	208,5	179,9
	$b_c$	113,7	163,5	123,8
	$R_p$	1128,2	2430,7	2619,1
1 M	$i_0$	2,56	2,11	1,155
	$E_{corr}$	-715,6	-904	-823,1
	$b_a$	366,2	102	398,7
	$b_c$	124,3	37,2	227,9
	$R_p$	36,2	12,9	125,5

Tabla 4.5: Resultados obtenidos con las disoluciones de sulfato de sodio.

[Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ]	Parámetro	Electrodo 1	Electrodo 2	Electrodo 3
0,05 M	$i_0$	29,81	166,4	86
	$E_{corr}$	-721,7	-723,6	-746,3
	$b_a$	164,3	544,3	811,4
	$b_c$	192,3	1410,9	283,7
	$R_p$	2,972	2,360	2,444
0,1 M	$i_0$	35,63	42,95	42,37
	$E_{corr}$	-611,2	-582,1	-585,3
	$b_a$	133,8	107,1	81,22
	$b_c$	181,3	298,7	481,9
	$R_p$	2,161	1,835	1,640
0,2 M	$i_0$	0,99	1,1	1,185
	$E_{corr}$	-563,9	-573,9	-584,9
	$b_a$	105,1	114,1	128,4
	$b_c$	96,8	112,6	114,8
	$R_p$	50,899	51,520	51,147
0,3 M	$i_0$	2,571	1,005	0,798
	$E_{corr}$	-866,7	-828,5	-852,6
	$b_a$	329,6	294,3	362,5
	$b_c$	86,5	134	144
	$R_p$	26,650	91,618	129,148
0,4 M	$i_0$	0,402	0,382	0,254
	$E_{corr}$	-857,8	-864	-867,2
	$b_a$	1057,8	1299,2	465,5
	$b_c$	176,2	175,6	139,8
	$R_p$	375,723	404,952	423,275
0,5 M	$i_0$	1,37	0,571	0,567
	$E_{corr}$	-809	-777	-812,9
	$b_a$	283	221,12	407,8
	$b_c$	70,2	130,3	145,6
	$R_p$	41,056	143,585	189,228
0,75 M	$i_0$	2,26	1,26	0,89
	$E_{corr}$	-993	-968	-980
	$b_a$	516,2	547,9	432,97
	$b_c$	114,9	1625,5	143,8
	$R_p$	41,584	99,467	121,29
1 M	$i_0$	7,12	7,78	1,975
	$E_{corr}$	-947	-1021	-1028
	$b_a$	153,5	198	274,8
	$b_c$	138,8	97,1	90,1
	$R_p$	10,237	8,374	34,356

Tabla 4.6: Resultados obtenidos con las disoluciones mezcla de ambos contaminantes.

$\text{Na}_2\text{SO}_4$ 0,05M + [NaCl]	Parámetro	Electrodo 1	Electrodo 2	Electrodo 3
0,05 M	$i_0$	22,5	41,56	56,02
	$E_{\text{corr}}$	-766,7	-769,88	-769,6
	$b_a$	252	372,6	400,6
	$b_c$	118,7	145,5	152,3
	$R_p$	3,586	2,518	1,970
0,1 M	$i_0$	11,25	3,63	3,39
	$E_{\text{corr}}$	-896,2	-902	-894,3
	$b_a$	433,6	226,15	270,6
	$b_c$	64,77	121	141,2
	$R_p$	5,009	21,715	27,370
0,2 M	$i_0$	33,5	18,52	5,62
	$E_{\text{corr}}$	-790	-883,5	-919,7
	$b_a$	413,4	245,5	197,3
	$b_c$	116,9	71,3	94,2
	$R_p$	2,720	2,983	11,345
0,3 M	$i_0$	3,34	2,24	1,67
	$E_{\text{corr}}$	-930,4	-908,5	-908,7
	$b_a$	292,1	212,3	230,9
	$b_c$	107,9	120,5	107,2
	$R_p$	23,591	34,317	43,838
0,4 M	$i_0$	10,34	10,91	2,45
	$E_{\text{corr}}$	-855,9	-996,6	-996,8
	$b_a$	94,9	143,3	143,1
	$b_c$	83,8	70	62,6
	$R_p$	4,304	4,310	17,775
0,5 M	$i_0$	0,124	0,136	0,129
	$E_{\text{corr}}$	-815,6	-824,3	-834
	$b_a$	337,8	576,2	490,3
	$b_c$	198,7	189,5	176,1
	$R_p$	1008,9	1048,5	1004,4
0,75 M	$i_0$	-	5,177	3,178
	$E_{\text{corr}}$	-	-1034,8	-1086,4
	$b_a$	-	169,9	218,6
	$b_c$	-	63,25	90,7
	$R_p$	-	9,247	20,171
1 M	$i_0$	2,68	2,794	2,491
	$E_{\text{corr}}$	-1048	-1073,4	-1082,3
	$b_a$	225,2	298,5	371,5
	$b_c$	103,4	123,6	120,4
	$R_p$	26,441	31,284	36,503

A continuación se presentan las gráficas donde se puede apreciar la variación de la  $R_p$  y la  $I_{corr}$  frente a la concentración de los contaminantes.

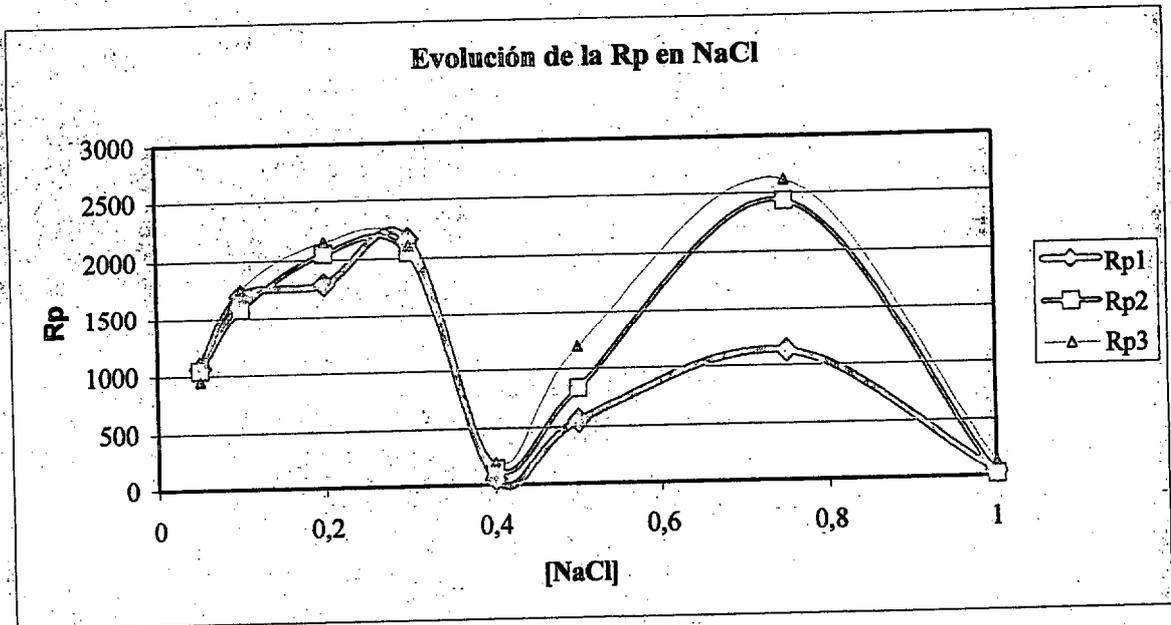


Figura 4.21: Variación de la  $R_p$  vs la concentración de NaCl.

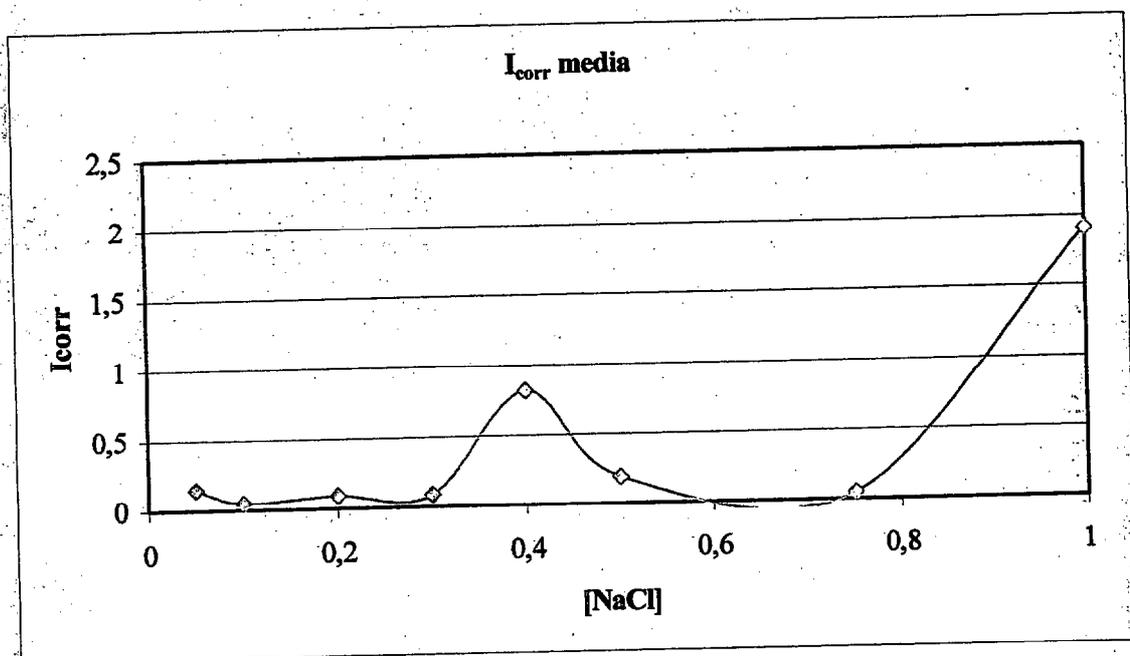


Figura 4.22: Variación de la  $I_{corr}$  vs la concentración de NaCl.

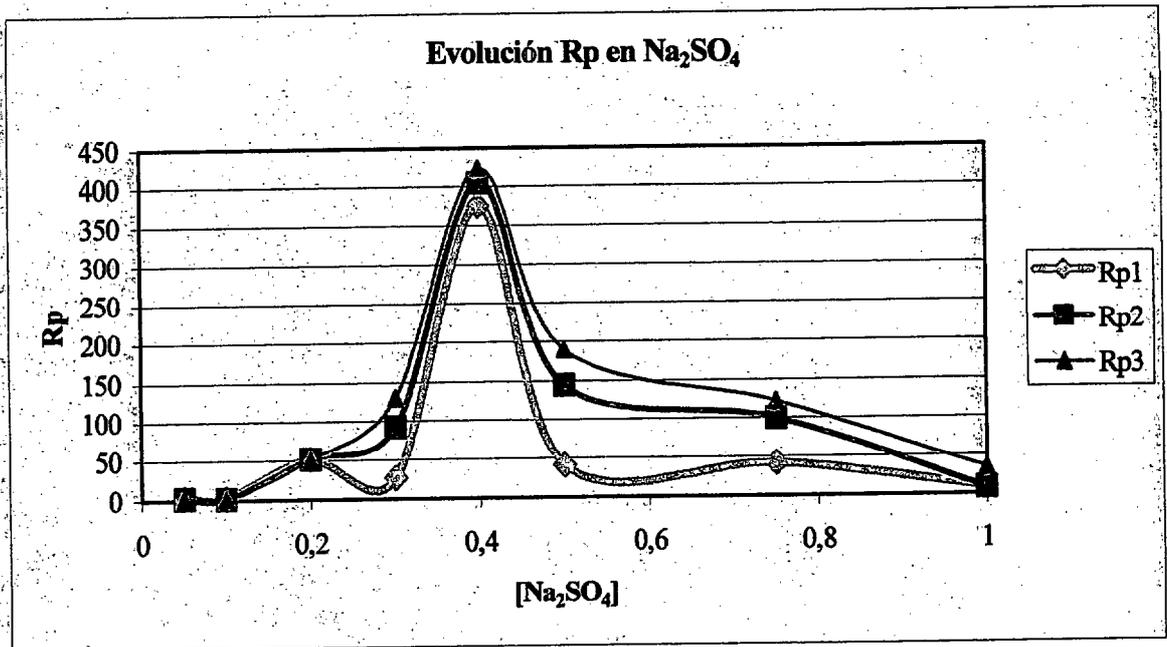


Figura 4.23: Variación de la Rp vs la concentración de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

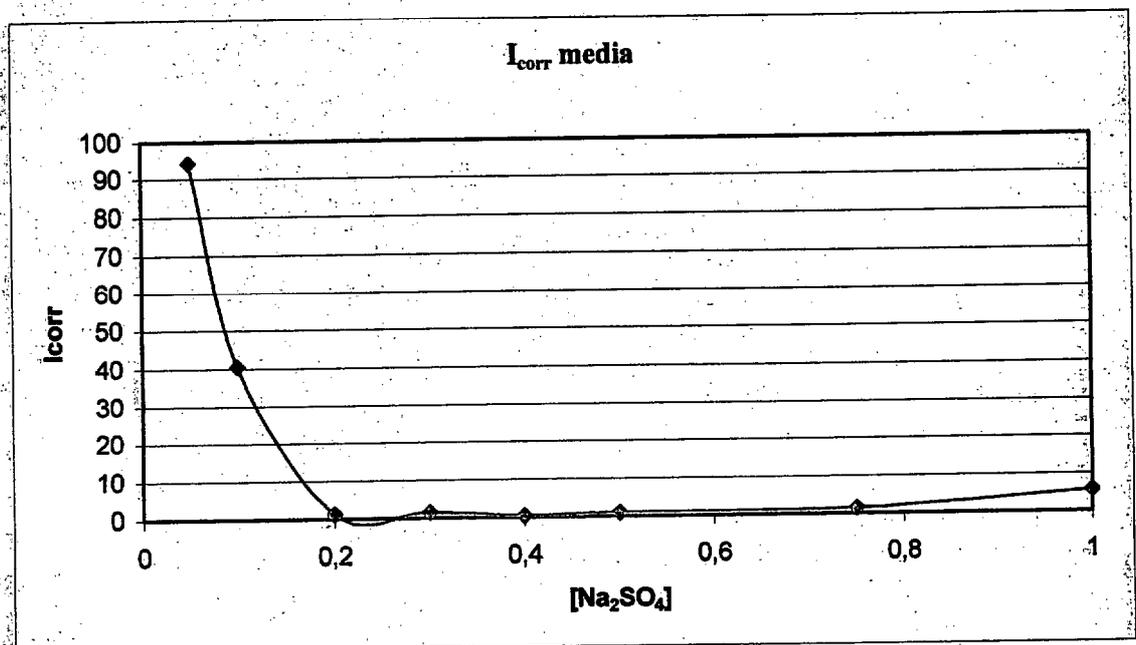


Figura 4.24: Variación de la I<sub>corr</sub> vs la concentración de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

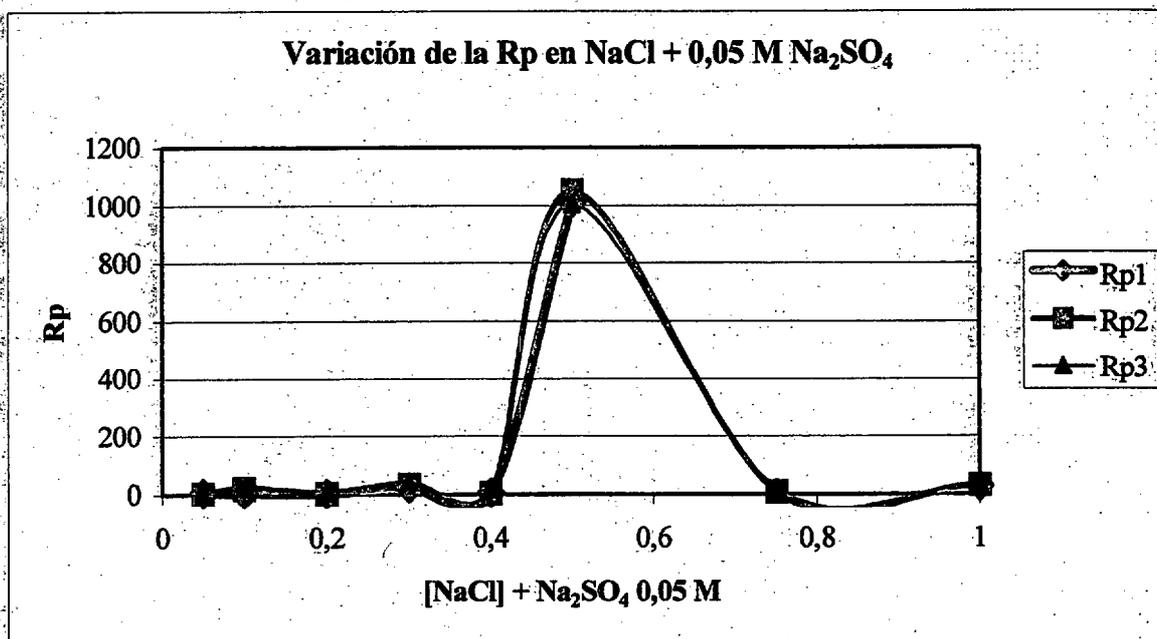


Figura 4.25: Variación de la Rp vs la mezcla de contaminantes (Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,05 M + [NaCl]).

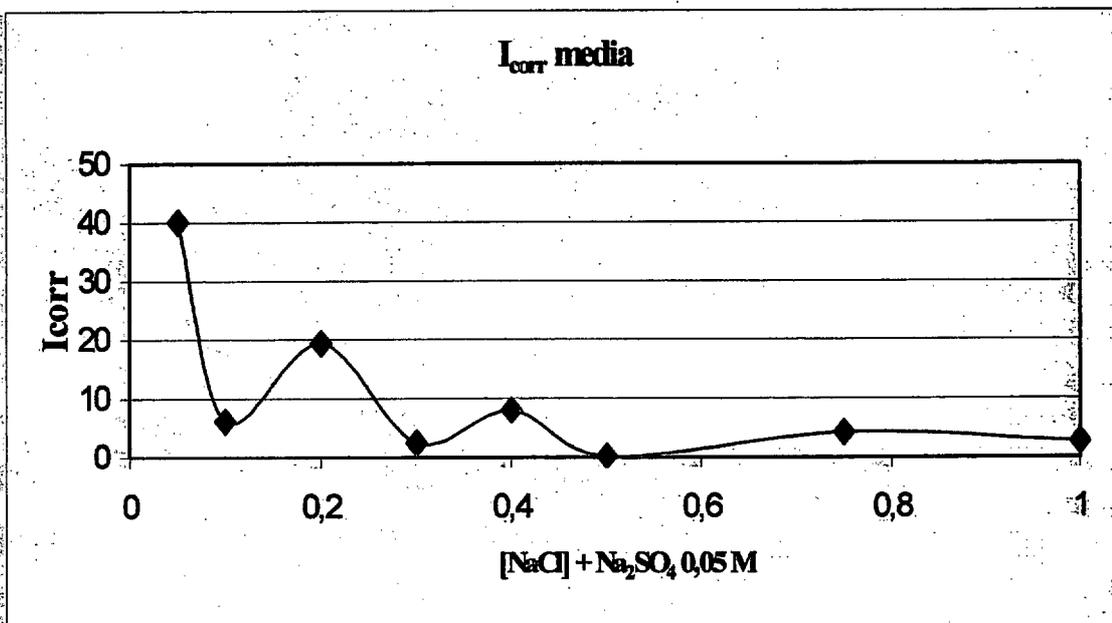


Figura 4.26: Variación de la I<sub>corr</sub> vs la mezcla de contaminantes (Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,05 M + [NaCl]).

#### 4.4.- Impedancia electroquímica.-

##### 4.4.1.- Medidas de impedancia efectuadas sobre probetas de acero al carbono desnudas.-

Si analizamos los resultados obtenidos en polarización, tanto los obtenidos con NaCl como con Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> y la mezcla de ambos presentan una discontinuidad en cuanto a la evolución de  $i_{corr}$  y de  $R_p$ . Se escogieron aquellas concentraciones de contaminantes en las que se observaba un máximo o un mínimo en el perfil de la evolución de dichos parámetros y se realizaron medidas de impedancia.

A continuación se muestran las gráficas obtenidas en cada caso.

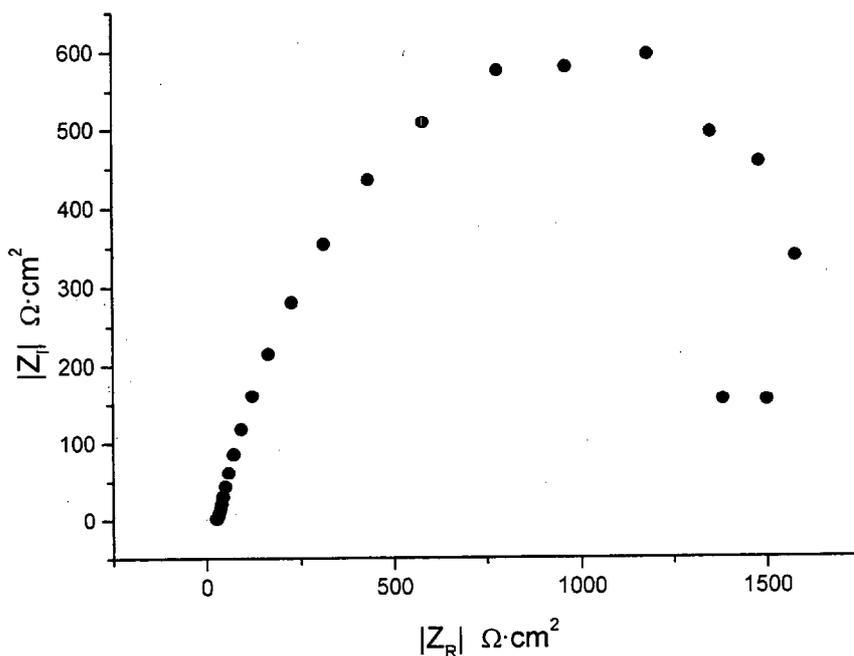


Figura 4.27: Diagrama de impedancia obtenido con una disolución de NaCl 0,2 M



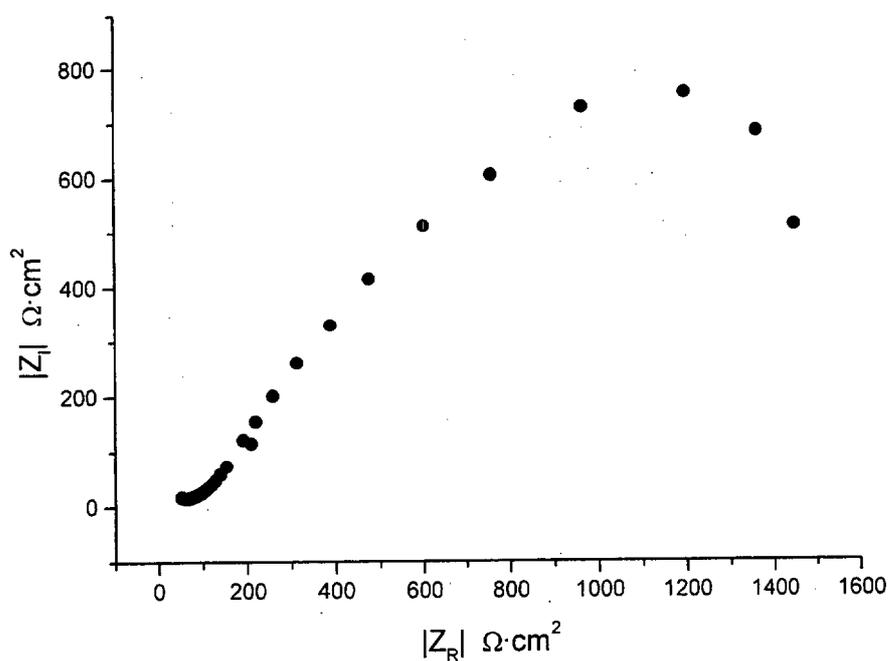


Figura 4.28: Diagrama de impedancia obtenido con una disolución de NaCl 0,4 M.

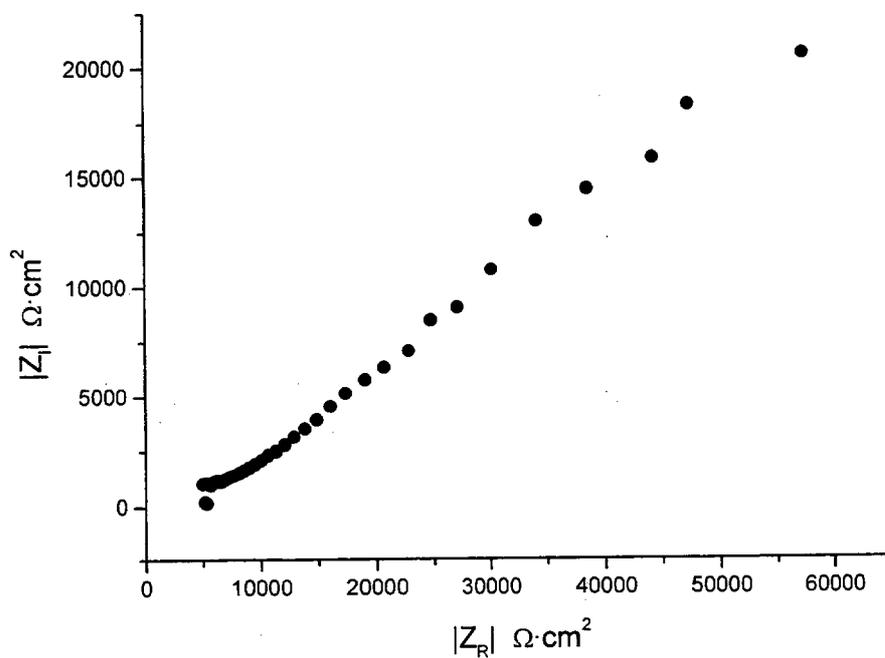


Figura 4.29: Diagrama de impedancia obtenido con una disolución de NaCl 0,75 M

© Universidad de Las Palmas de Gran Canaria. Biblioteca Digital. 2004

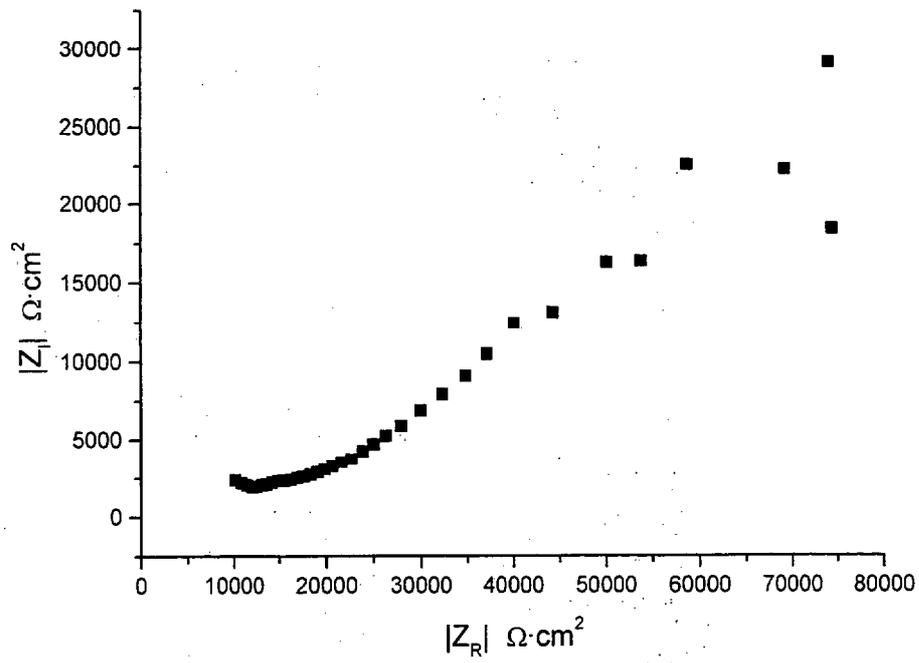


Figura 4.30: Diagrama de impedancia obtenido con una disolución de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0,3 M.

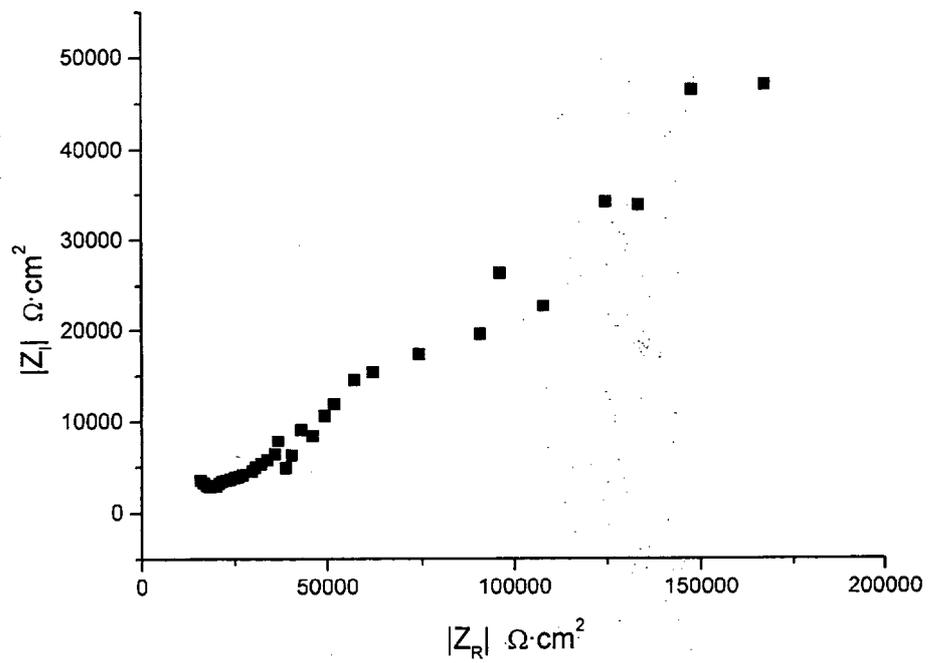
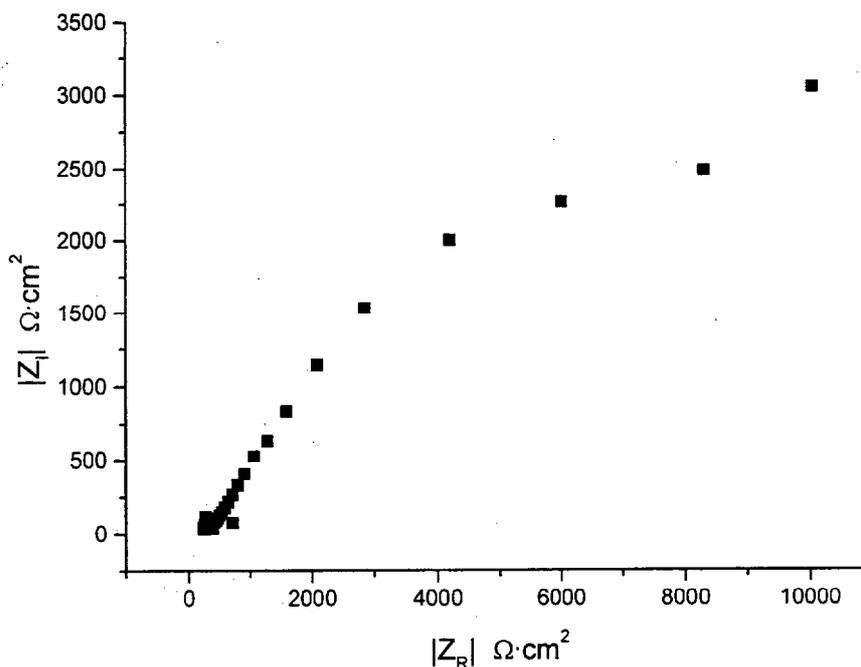
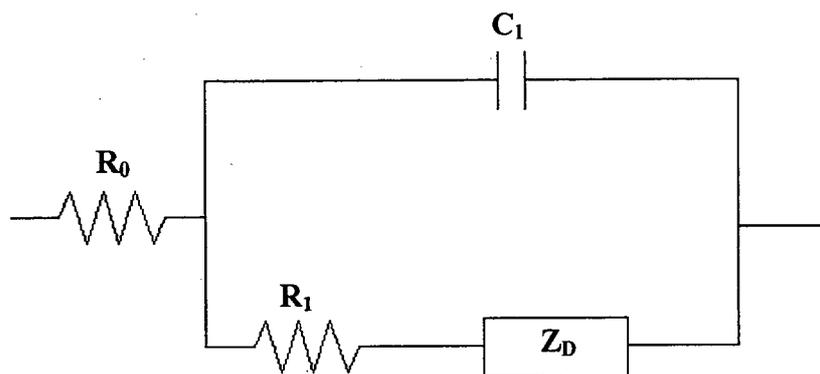


Figura 4.31: Diagrama de impedancia obtenido con una disolución de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0,4 M.



**Figura 4.32:** Diagrama de impedancia obtenido con una disolución de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0,75 M.

A partir de estos diagramas de impedancia se modeló el sistema empleando el siguiente circuito equivalente:



**Figura 4.33:** Circuito equivalente empleado en la modelación de las medidas de impedancia.

Los resultados obtenidos se resumen en las siguientes tablas:

**Tabla 4.7:** Valores de los parámetros del circuito equivalente correspondientes a las medidas realizadas en NaCl.

		0,2 M	0,4 M	0,75 M
$R_0$		13,4 $\Omega$	21,7 $\Omega$	Presentaba picaduras
	$R_1$	1 $\Omega$	23 $\Omega$	
$C_1$		261 $\mu\text{F}$	4,5 $\mu\text{F}$	
$A_1$		0,713	0,66	
$Z_D$	$R_D$	215 $\Omega$	1 k $\Omega$	
	$\tau_D$	52 ms	4,3 s	

**Tabla 4.8:** Valores de los parámetros del circuito equivalente correspondientes a las medidas realizadas en Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

		0,3 M	0,4 M	0,75 M
$R_0$		961 $\Omega$	6 k $\Omega$	146 $\Omega$
$R_1$		23,5 k $\Omega$	17,9 k $\Omega$	132 $\Omega$
$C_1$		18,9 $\mu\text{F}$	0,56 $\mu\text{F}$	136 $\mu\text{F}$
$A_1$		0,15	0,3	0,6
$Z_D$	$R_D$	212 $\Omega$	24,8 k $\Omega$	787 $\Omega$
	$\tau_D$	87,6 s	2 s	2,5 s

# CAPÍTULO 5:

## Determinación de las Categorías de Corrosividad

### **5.- DETERMINACIÓN DE LAS CATEGORÍAS DE CORROSIVIDAD.-**

5.1.- Introducción.

5.2.- Alcance de la norma.

5.3.- Símbolos y abreviaturas.

5.4.- Clasificación del tiempo de humectación.

5.5.- Clasificación de las categorías de contaminación.

5.5.1.- *Categorías de SO<sub>2</sub>.*

5.5.2.- *Categorías de cloruros.*

5.6.- Categorías de corrosividad de la atmósfera.

5.7.- Clasificación de la corrosividad basada en medidas de velocidad de corrosión de especímenes estándares.

5.8.- Clasificación de la corrosividad en base a los datos medioambientales.

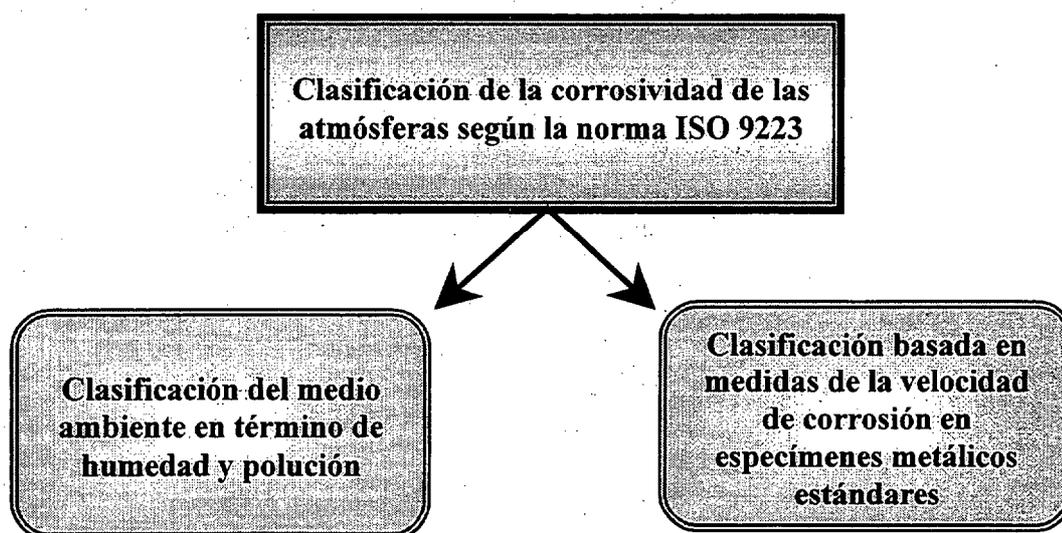
5.9.- Índices de corrosividad obtenidos.

## 5.- DETERMINACIÓN DE LAS CATEGORÍAS DE CORROSIVIDAD.-

### 5.1.- Introducción.-

Los índices de corrosividad se han obtenido a partir de la norma internacional ISO 9223:1992(E) "*Corrosion of metals and alloys - Corrosivity of atmospheres - Classification*" [137].

Hay dos formas de determinar la categoría de corrosividad de una localidad dada acorde con esta norma internacional (figura 5.1):



**Figura 5.1:** Clasificación de la corrosividad atmosférica según la norma internacional ISO 9223.

Las categorías de corrosividad están definidas en función de los efectos de la corrosión sobre especímenes estándar de acuerdo con esta norma internacional. Las categorías de corrosividad pueden ser determinadas en función de la influencia de los más significantes factores atmosféricos sobre la corrosión de los metales y sus aleaciones.

La categoría de corrosividad es una característica técnica que nos provee una base para la selección de los materiales y de las medidas de protección en medios atmosféricos sujetos a la demanda de la aplicación específica, particularmente con consideración al tiempo de vida.

Esta norma no considera el diseño y modelo de operación del producto el cuál puede influir en su resistencia a la corrosión, dado que estos efectos son muy específicos y no pueden ser generalizados.

### 5.2.- Alcance de la norma.-

Esta norma internacional especifica los factores clave en la corrosión atmosférica de los metales y sus aleaciones. Estos factores claves son los siguientes:

- Tiempo de humectación, TDH:  $\tau$
- Polución por dióxido de azufre, SO<sub>2</sub>: P
- Salinidad en el aire: S

Otros tipos de contaminantes pueden ejercer un efecto corrosivo (óxidos de nitrógeno y polvo industrial en zonas industriales ó pobladas) o la polución específica operacional y tecnológica de microclimas (cloruros, sulfuro de hidrógeno, ácidos orgánicos y agentes anticongelantes). Estos tipos de polución no han sido utilizados en los criterios de clasificación.

La clasificación dada en esta norma internacional puede ser utilizada directamente para evaluar la corrosividad de la atmósfera sobre metales y sus aleaciones bajo condiciones conocidas de tiempo de humectación, polución por dióxido de azufre y salinidad en el aire, pero no caracteriza la corrosividad de atmósferas específicas, tales como atmósferas en industrias químicas y metalúrgicas. La polución y el tiempo de humectación de estas atmósferas no pueden ser generalizados.

### 5.3.- Símbolos y abreviaturas.-

A continuación se detallan las abreviaturas usadas en las tablas de determinación de las categorías de corrosividad:

$\tau$   $\Rightarrow$  Tiempo de humectación.

**P**  $\Rightarrow$  Categoría de polución con compuestos de azufre basada en niveles de  $\text{SO}_2$ .

**S**  $\Rightarrow$  Categoría de polución basada en la contaminación salina en el aire.

**C**  $\Rightarrow$  Categoría de corrosividad atmosférica.

$\theta$   $\Rightarrow$  Temperatura del aire.

**h/a**  $\Rightarrow$  Horas por año.

$r_{\text{corr}}$   $\Rightarrow$  Velocidad de corrosión para el primer año de exposición atmosférica.

$r_{\text{av}}$   $\Rightarrow$  Velocidad media de corrosión para los primeros diez años de exposición.

$r_{\text{lin}}$   $\Rightarrow$  Velocidad de corrosión del estado estacionario para largos tiempos de exposición.

La definición adoptada en esta norma sobre el tiempo de humectación (TDH), que lo denotaremos como  $\tau$ , es la misma que la adoptada en esta tesis, es decir, es el nº de horas durante las cuales la humedad relativa es superior al 80%, y viene expresada como horas/año. La norma no especifica ningún procedimiento específico para determinar su valor, y apunta que cualquier método puede ser válido. En cuanto a las unidades de los contaminantes, las tablas que nos suministra la norma viene con dos unidades distintas:  $\text{mg}/(\text{m}^2 \cdot \text{día})$  y en  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ , tanto para los cloruros como para el  $\text{SO}_2$ .

### 5.4.- Clasificación del tiempo de humectación.-

La clasificación del tiempo de humectación para atmósferas se da en la tabla 5.1. Los valores de la clasificación están basados en las características a largo tiempo del macroclima de la zona para condiciones típicas de las categorías de la localización.

Para tiempos de humectación  $\tau_1$  no se espera condensación. Para  $\tau_2$  la probabilidad de formación de líquido sobre la superficie metálica es baja. Tiempos comprendidos entre  $\tau_3$  y  $\tau_5$  incluyen periodos de condensación y precipitación.

**Tabla 5.1:** Clasificación del tiempo de humectación.

Categoría	Tiempo de humectación		Caso de ejemplo
	h/a	%	
$\tau_1$	$\tau \leq 10$	$\tau \leq 0,1$	Microclimas internos con control climático.
$\tau_2$	$10 < \tau \leq 250$	$0,1 < \tau \leq 3$	Microclimas internos sin control climático excepto para espacios internos sin aire acondicionado en climas húmedos.
$\tau_3$	$50 < \tau \leq 2500$	$3 < \tau \leq 30$	Atmósferas externas en climas secos y fríos y parte de los climas templados; cobertizos bien ventilados en climas templados
$\tau_4$	$2500 < \tau \leq 5500$	$30 < \tau \leq 60$	Atmósferas externas en todos los climas (excepto para los climas secos y fríos); cobertizos ventilados en condiciones de humedad; cobertizos no ventilados en climas templados.
$\tau_5$	$5500 < \tau$	$60 < \tau$	Parte de los climas húmedos; cobertizos no ventilados en condiciones de humedad.

La norma internacional nos hace una serie de puntualizaciones, entre las que cabe destacar las siguientes:

- 1.- Los valores del tiempo de humectación son aproximados y sólo nos sirven a nivel informativo.
- 2.- La columna con los casos no cubre todas las posibilidades debidas a los grados de refugio.

3.- Las superficies cubiertas en atmósferas marinas donde se depositan cloruros pueden experimentar un incremento sustancial en los tiempos de humectación, debido a la presencia de sales higroscópicas y deberían ser clasificadas en la categoría  $\tau_5$

4.- Para los tiempos de humectación  $\tau_1$  y  $\tau_2$  la probabilidad de corrosión es mayor para superficies polvorientas.

### 5.5.- Clasificación de las categorías de contaminación.-

La contaminación atmosférica se divide en dos categorías: contaminación por dióxido de azufre y por salinidad en el aire. Estos dos tipos de contaminación son representativos para atmósferas rurales, urbanas, industriales y marinas.

#### 5.5.1.- Categorías de $SO_2$ -

La clasificación de la contaminación por dióxido de azufre para atmósferas estándares externas se dan en la tabla 5.2, donde según la concentración de dicho contaminante se le asigna una categoría P:

**Tabla 5.2:** Clasificación de la contaminación por sustancias que contienen azufre representadas por  $SO_2$ .

Velocidad de deposición de $SO_2$ $mg/(m^2 \cdot día)$	Concentración de $SO_2$ $\mu g/m^3$	Categoría
$P_d \leq 10$	$P_c \leq 12$	$P_0$
$10 < P_d \leq 35$	$12 < P_c \leq 40$	$P_1$
$35 < P_d \leq 80$	$40 < P_c \leq 90$	$P_2$
$80 < P_d \leq 200$	$90 < P_c \leq 250$	$P_3$

Aunque la norma nos indica que esta tabla se ha efectuado acorde con los niveles de SO<sub>2</sub> determinados según la norma internacional ISO 9225 [138], no nos indica nada sobre consideraciones a tener en cuenta en caso de que utilizemos otro procedimiento de determinación de SO<sub>2</sub>. Como ya se verá, en el caso de la determinación de los cloruros sí se especifica que el utilizar otros métodos pueden conducir a valores no representativos de concentración de cloruros. Los valores de dióxido de azufre obtenidos por los métodos de deposición (P<sub>d</sub>) y volumetría (P<sub>c</sub>) son equivalentes para el propósito de la clasificación. La relación entre las medidas efectuadas con ambos métodos se puede expresar aproximadamente mediante la siguiente expresión:  $P_d = 0,8 \cdot P_c$ . Para los propósitos de esta norma, la velocidad de deposición de dióxido de azufre y la concentración son calculadas a partir de medidas continuas durante al menos un año y se expresan como medio anual. El resultado de medidas de cortos periodos de tiempo puede diferir considerablemente de las de largo periodo. Ambos resultados sólo servirán como guía. Cualquier concentración de dióxido de azufre dentro de la categoría P<sub>0</sub> es considerada la concentración de fondo y es insignificante desde el punto de vista del ataque corrosivo. La contaminación por dióxido de azufre dentro de la categoría P<sub>3</sub> es considerada extrema y es típica de microclimas operacionales más allá del alcance de esta norma.

#### 5.5.2.- Categorías de cloruros.-

La clasificación de la contaminación por cloruros está referida a atmósferas externas las cuáles son contaminadas por acción de la salinidad en el aire en ambientes marinos, y en función de la concentración de dicho contaminante se le asigna una categoría S. La clasificación se da en la tabla 5.3.

**Tabla 5.3:** Clasificación de la contaminación por salinidad en el aire representada por los cloruros.

Velocidad de deposición de cloruros mg/(m <sup>2</sup> ·día)	Categoría
$S \leq 3$	S <sub>0</sub>
$3 < S \leq 60$	S <sub>1</sub>
$60 < S \leq 300$	S <sub>2</sub>
$300 < S \leq 1500$	S <sub>3</sub>

La norma nos indica que la determinación de los cloruros ha de hacerse de acuerdo con la norma ISO 9225, ya que los resultados obtenidos por la aplicación de otros métodos para la determinación del contenido en sal en la atmósfera no es siempre directamente comparable y convertible. En nuestro caso hemos seguido esa norma, por lo que no hay problemas de representatividad de los resultados para la asignación de la categoría de corrosividad. Para los propósitos de la norma, la velocidad de deposición de cloruros se expresa como media anual. Los resultados de las medidas a corto espacio de tiempo son muy variables y dependen fuertemente de los efectos del tiempo. Cualquier velocidad de deposición dentro de la categoría S<sub>0</sub> se toma como la concentración base y es insignificante desde el punto de vista del ataque corrosivo.

### 5.6- Categorías de corrosividad de la atmósfera.-

La corrosividad de la atmósfera está dividida en cinco categorías, según se muestra en la tabla 5.4:

**Tabla n° 5.4:** Categorías de corrosividad de la atmósfera.

<b>Categoría</b>	<b>Corrosividad</b>
C 1	Muy baja
C 2	Baja
C 3	Media
C 4	Alta
C 5	Muy alta

Esta escala es válida tanto para los resultados obtenidos por pérdida de peso como los obtenidos a partir de los datos medioambientales, tal y como se describe a continuación.

**5.7.- Clasificación de la corrosividad basada en medidas de velocidad de corrosión de especímenes estándares.-**

Una de las alternativas para obtener la categoría o índice de corrosividad de un lugar determinado es utilizar los datos de pérdidas de peso de especímenes estándares del metal a estudiar expresados como velocidad de corrosión en  $g/(m^2 \cdot \text{año})$  o en  $\mu m/\text{año}$ . En la tabla 5.5 se muestran los valores numéricos correspondientes a la velocidad de corrosión durante el primer año para el acero al carbono para cada una de las categorías de corrosividad, aunque en la norma también nos encontramos con los datos correspondientes al cinc, cobre y aluminio. Los valores no pueden ser extrapolados para la predicción a largo tiempo sobre el comportamiento de la corrosión.

**Tabla 5.5:** Velocidades de corrosión ( $r_{corr}$ ) para el primer año de exposición del acero al carbono para las diferentes categorías de corrosividad.

Categoría de corrosividad	Velocidad de corrosión de los metales ( $r_{corr}$ )	
	Unidades	Acero al carbono
C 1	$g/(m^2 \cdot a)$ $\mu m/a$	$r_{corr} \leq 10$ $r_{corr} \leq 1,3$
C 2	$g/(m^2 \cdot a)$ $\mu m/a$	$10 < r_{corr} \leq 200$ $1,3 < r_{corr} \leq 25$
C 3	$g/(m^2 \cdot a)$ $\mu m/a$	$200 < r_{corr} \leq 400$ $25 < r_{corr} \leq 50$
C 4	$g/(m^2 \cdot a)$ $\mu m/a$	$400 < r_{corr} \leq 650$ $50 < r_{corr} \leq 80$
C 5	$g/(m^2 \cdot a)$ $\mu m/a$	$650 < r_{corr} \leq 1500$ $80 < r_{corr} \leq 200$

Las velocidades de corrosión expresadas en gramos por metro cuadrado y año [ $g/(m^2 \cdot a)$ ] han sido recalculadas en micrómetros por año ( $\mu m/a$ ), teniendo en cuenta que la densidad del metal en nuestro caso es de 7,54 kg/l.

Las velocidades de corrosión que se exceden sobre los valores máximos de la categoría C5 representan medios fuera del alcance de esta norma.

### 5.8.- Clasificación de la corrosividad en base a los datos medioambientales.-

La segunda alternativa propuesta en la norma consiste en tener en cuenta, además de la pérdida de peso, diversos parámetros medioambientales como son el nivel de contaminantes y el TDH.

En la tabla 5.6 se establece la relación entre las categorías de corrosividad y los distintos factores anteriormente descritos. En el caso de la categoría del tiempo de

humectación  $\tau_1$ , la categoría de corrosividad es siempre 1, excepto en atmósferas internas altamente contaminadas.

**Tabla 5.6:** Categorías de corrosividad estimadas de la atmósfera.

Acero al carbono sin alear															
$\tau \rightarrow$	$\tau_1$			$\tau_2$			$\tau_3$			$\tau_4$			$\tau_5$		
$S \rightarrow$	$S_0-S_1$	$S_2$	$S_3$												
$P \downarrow$															
$P_0-P_1$	1	1	1 ó 2	1	2	3 ó 4	2 ó 3	3 ó 4	4	3	4	5	3 ó 4	5	5
$P_2$	1	1	1 ó 2	1 ó 2	2 ó 3	3 ó 4	3 ó 4	3 ó 4	4 ó 5	4	4	5	4 ó 5	5	5
$P_3$	1 ó 2	1 ó 2	2	2	3	4	4	4 ó 5	5	5	5	5	5	5	5

donde  $\tau$ , S y P tiene el significado antes descritos. La corrosividad es expresada como la parte numérica del código de categoría de corrosividad (por ejemplo: 1 en lugar de C1).

Como se puede apreciar, esta clasificación es más ambigua que la anterior, debido a que existen casos en los que no está claramente definida la categoría de corrosividad. Así, por ejemplo, si tenemos una categoría de  $SO_2$   $P_2$ , una categoría de Cl  $S_2$  y una categoría de tiempo de humectación de  $\tau_3$ , la categoría de corrosividad puede ser C3 ó C4, es decir, no se concreta en un solo valor, sino que se da la opción de escoger en función de un análisis detallado del caso en estudio.

Esto es lógico debido a la complicada relación existente entre las variables medioambientales y el proceso corrosivo.

Se ha optado por presentar los mapas correspondientes a las categorías de corrosividad obtenidas a partir de la clasificación basada en medidas de velocidad de corrosión de especímenes estándares. Los datos medioambientales se consideran en los modelos matemáticos, y se hace una discusión detallada de los mismos y su relación

con el proceso corrosivo. A partir de la clasificación obtenida se han agrupado las estaciones con igual índice de corrosividad para efectuar la modelación matemática.

**5.9.- Índices de corrosividad obtenidos.-**

En las tablas 5.7, 5.8 y 5.9 se muestran los índices de corrosividad obtenidos para las distintas estaciones:

**Tabla 5.7:** Índices de corrosividad obtenidos para las distintas estaciones de corrosión de la isla de Fuerteventura.

Estación	Datos de velocidad del 1 <sup>er</sup> año		Categoría de Corrosividad
	mg/(m <sup>2</sup> ·día)	g/(m <sup>2</sup> ·año)	
1	293,1	107	C2
2	653,3	238	C3
3	2006,1	732	C5
4	1631	595	C4
5	359,8	131	C2
6	539,7	197	C2

**Tabla 5.8:** Índices de corrosividad obtenidos para las distintas estaciones de corrosión de la isla de Lanzarote.

Estación	Datos de velocidad del 1 <sup>er</sup> año		Categoría de Corrosividad
	mg/(m <sup>2</sup> ·día)	g/(m <sup>2</sup> ·año)	
7	555,4	203	C3
8	725,4	265	C3
9	359,3	131	C2
10	649,3	237	C3
11	1657,3	605	C4
12	451,5	165	C2

**Tabla 5.9:** Índices de corrosividad obtenidos para las distintas estaciones de corrosión de la isla de Gran Canaria.

Estación	Datos de velocidad del 1 <sup>er</sup> año		Categoría de Corrosividad
	mg/(m <sup>2</sup> ·día)	g/(m <sup>2</sup> ·año)	
13	1336,3	488	C4
14	421,6	154	C2
15	1341,8	490	C4
16	360,9	132	C2
17	394	144	C2
18	536,4	196	C2
19	267,9	98	C2
20	658	240	C3
21	444,2	162	C2
22	4812,2	1756	C5
23	741,8	271	C3
24	708,4	259	C3
25	640,9	234	C3
26	418,7	153	C2
27	226,5	83	C2
28	598,6	218	C3
29	518,8	189	C2
30	350,2	128	C2
31	329,2	120	C2
32	263	96	C2
33	425	155	C2
34	650,6	237	C3
35	303	111	C2
36	969,9	354	C3
37	595,4	217	C3
38	1088,2	397	C3
39	518,9	189	C2

# CAPÍTULO 6:

## Modelación Matemática del Acero al Carbono

### **6.- MODELACIÓN MATEMÁTICA DEL ACERO AL CARBONO.-**

6.1.- Ley potencial.

6.2.- Modelo ensayado.

6.2.1.- Categoría C5.

6.2.2.- Categoría C4.

6.2.3.- Categoría C3.

6.2.4.- Categoría C2.

## 6.- MODELACIÓN MATEMÁTICA DEL ACERO AL CARBONO.-

### 6.1.- Ley potencial.-

Fue Passano (1969) [139] quien usó por primera vez una relación lineal entre el logaritmo de la pérdida de peso y el logaritmo del tiempo de exposición para expresar los datos de corrosión atmosférica del acero. Más tarde fueron muchos los investigadores que corroboraron la validez de esta ley para distintos materiales. Hoy en día está aceptada como la de mayor aplicación desde el punto de vista de predicción de comportamientos a largo plazo. Son, sin embargo, numerosas las ecuaciones que se encuentran en la bibliografía para todo tipo de materiales y en diversos medioambientes, que, además del tiempo, introducen como variables a considerar la  $T^a$ , humedad relativa, tiempo de humectación, etc.

Dada la cantidad de ecuaciones existentes en la bibliografía es materialmente imposible estudiar el comportamiento de cada una de ellas utilizando los datos de corrosión y parámetros medioambientales de los que disponemos. Es por ello que hemos limitado este primer estudio a la ecuación potencial, también conocida como ley bilogarítmica y a partir de ahí ensayamos otra ecuación más específica desarrollada en el siguiente apartado

De la ecuación potencial se deduce que la corrosión puede expresarse en la forma:

$$P = k \cdot t^n \quad (6.1)$$

donde:

$P$  = pérdida de peso expresada en micras,

$k$  y  $n$  = constantes,

$t$  = tiempo de exposición en años.

A continuación se muestran en las tablas 6.1, 6.2 y 6.3 los valores de k y n obtenidos para cada estación, así como las ecuaciones obtenidas y los índices de regresión. En el anexo III se muestran las gráficas de regresión obtenidas.

**Tabla 6.1:** Valores obtenidos para la isla de Fuerteventura.

Estación	k	n	Ecuación	R <sup>2</sup>
1	$1,363 \cdot 10^4$	0,5776	$P = 1,363 \cdot 10^4 \cdot t^{0,5776}$	0,9550
2	$2,804 \cdot 10^4$	0,7575	$P = 2,804 \cdot 10^4 \cdot t^{0,7575}$	0,9822
3	$6,546 \cdot 10^4$	0,8631	$P = 6,546 \cdot 10^4 \cdot t^{0,8631}$	0,8822
4	$8,519 \cdot 10^4$	1,0538	$P = 8,519 \cdot 10^4 \cdot t^{1,0538}$	0,9793
5	$1,600 \cdot 10^4$	0,3359	$P = 1,600 \cdot 10^4 \cdot t^{0,3359}$	0,8081
6	$3,063 \cdot 10^4$	0,6633	$P = 3,063 \cdot 10^4 \cdot t^{0,6633}$	0,9235

**Tabla 6.2:** Valores obtenidos para la isla de Lanzarote.

Estación	k	n	Ecuación	R <sup>2</sup>
7	$1,725 \cdot 10^4$	0,6354	$P = 1,725 \cdot 10^4 \cdot t^{0,6354}$	0,7489
8	$2,835 \cdot 10^4$	0,5532	$P = 2,835 \cdot 10^4 \cdot t^{0,5532}$	0,9442
9	$1,688 \cdot 10^4$	0,4646	$P = 1,688 \cdot 10^4 \cdot t^{0,4646}$	0,9894
10	$2,804 \cdot 10^4$	0,5904	$P = 2,804 \cdot 10^4 \cdot t^{0,5904}$	0,9834
11	$6,717 \cdot 10^4$	0,9413	$P = 6,717 \cdot 10^4 \cdot t^{0,9413}$	0,9017
12	$1,950 \cdot 10^4$	0,5884	$P = 1,950 \cdot 10^4 \cdot t^{0,5884}$	0,9854

Tabla 6.3: Valores obtenidos para la isla de Gran Canaria.

Estación	k	n	Ecuación	R <sup>2</sup>
13	$6,309 \cdot 10^4$	0,6373	$P = 6,309 \cdot 10^4 \cdot t^{0,6373}$	0,9910
14	$6,650 \cdot 10^4$	0,6126	$P = 6,650 \cdot 10^4 \cdot t^{0,6126}$	0,9761
15	$6,250 \cdot 10^4$	0,6374	$P = 6,250 \cdot 10^4 \cdot t^{0,6374}$	0,9980
16	$1,599 \cdot 10^4$	0,7478	$P = 1,599 \cdot 10^4 \cdot t^{0,7478}$	0,9980
17	$1,762 \cdot 10^4$	0,8251	$P = 1,762 \cdot 10^4 \cdot t^{0,8251}$	0,9801
18	$1,926 \cdot 10^4$	0,4881	$P = 1,926 \cdot 10^4 \cdot t^{0,4881}$	0,8277
19	$1,114 \cdot 10^4$	0,7630	$P = 1,114 \cdot 10^4 \cdot t^{0,7630}$	0,9828
20	$3,025 \cdot 10^4$	0,7678	$P = 3,025 \cdot 10^4 \cdot t^{0,7678}$	0,9900
21	$1,995 \cdot 10^4$	0,6478	$P = 1,995 \cdot 10^4 \cdot t^{0,6478}$	0,9900
22	$2,351 \cdot 10^4$	1,3324	$P = 2,351 \cdot 10^4 \cdot t^{1,3324}$	0,9980
23	$3,374 \cdot 10^4$	0,6922	$P = 3,374 \cdot 10^4 \cdot t^{0,6922}$	0,9920
24	$2,894 \cdot 10^4$	0,6990	$P = 2,894 \cdot 10^4 \cdot t^{0,6990}$	0,9982
25	$2,862 \cdot 10^4$	0,6923	$P = 2,862 \cdot 10^4 \cdot t^{0,6923}$	0,9940
26	$1,693 \cdot 10^4$	0,5742	$P = 1,693 \cdot 10^4 \cdot t^{0,5742}$	0,8686
27	$8,445 \cdot 10^4$	0,0005	$P = 8,445 \cdot 10^4 \cdot t^{0,0005}$	0,7796
28	$2,316 \cdot 10^4$	0,5865	$P = 2,316 \cdot 10^4 \cdot t^{0,5865}$	0,9698
29	$2,226 \cdot 10^4$	0,7992	$P = 2,226 \cdot 10^4 \cdot t^{0,7992}$	0,9759
30	$1,733 \cdot 10^4$	0,9171	$P = 1,733 \cdot 10^4 \cdot t^{0,9171}$	0,9880
31	$1,733 \cdot 10^4$	0,9171	$P = 1,733 \cdot 10^4 \cdot t^{0,9171}$	0,9801
32	$9,578 \cdot 10^3$	0,6319	$P = 9,578 \cdot 10^3 \cdot t^{0,6319}$	0,9097
33	$1,712 \cdot 10^4$	0,6332	$P = 1,712 \cdot 10^4 \cdot t^{0,6332}$	0,9840
34	$2,682 \cdot 10^4$	0,6133	$P = 2,682 \cdot 10^4 \cdot t^{0,6133}$	0,9702
35	$1,285 \cdot 10^4$	0,6896	$P = 1,285 \cdot 10^4 \cdot t^{0,6896}$	0,9742
36	$4,214 \cdot 10^4$	0,7046	$P = 4,214 \cdot 10^4 \cdot t^{0,7046}$	0,9980
37	$2,668 \cdot 10^4$	0,5772	$P = 2,668 \cdot 10^4 \cdot t^{0,5772}$	0,9932
38	$4,581 \cdot 10^4$	0,8245	$P = 4,581 \cdot 10^4 \cdot t^{0,8245}$	0,9812
39	$2,274 \cdot 10^4$	0,8870	$P = 2,274 \cdot 10^4 \cdot t^{0,8870}$	0,9960

A la vista de los resultados obtenidos, se obtiene que sólo seis estaciones presentan un índice de regresión inferior a 0,9. En la siguiente tabla se muestra un resumen con los porcentajes de presencia de cada uno de los índices de regresión:

**Tabla 6.4:** Frecuencia de los intervalos de los índices de regresión.

Intervalos de índices de regresión	Porcentaje
0,7 – 0,8	5,13 %
0,8 – 0,90	10,26 %
0,90 – 0,91	5,13 %
0,91 – 0,92	0 %
0,92 – 0,93	2,56 %
0,93 – 0,94	0 %
0,94 – 0,95	2,56 %
0,95 – 0,96	2,56 %
0,96 – 0,97	0 %
0,97 – 0,98	12,82 %
0,98 – 0,99	25,64 %
0,99 – 1,00	33,33 %

Cabe destacar que el 71,79 % de los casos aproximadamente, presentan un índice de regresión superior al 0,97, lo cuál indica que este modelo se ajusta bastante bien. Las estaciones que presentan un bajo índice de regresión son las estaciones 3, 5, 7, 11, 18, 26, 27 y 32, que corresponden a la Central Térmica Las Salinas (est.3), Gran Tarajal (est. 5), Arrecife (est. 7), Teguisse (est. 11), Sardina del Norte (est. 18), San Mateo (est. 26), Tejeda (est. 27) y el Valle de Agaete (est. 32).

## 6.2.- Modelo ensayado.-

Aunque los resultados obtenidos aplicando la ley potencial son bastante buenos, hay estaciones donde se observa un bajo índice de regresión. De un análisis minucioso de la bibliografía específica del tema se concluye que cuando tenemos en cuenta las

variables medioambientales en la modelación se consiguen modelos mucho más exactos. Esto tiene lógica desde el punto de vista matemático, dado que a medida que aumentamos el nº de variables en una ecuación podemos conseguir mejores ajustes.

El modelo ensayado en la presente tesis es el siguiente:

$$V = k \cdot t^n \cdot 10^{(a[SO_2] + b[Cl^-] + c \cdot TDH)} \quad (6.2)$$

donde:

V = velocidad de corrosión en  $\mu\text{m/año}$ ,

K, n = constantes,

[SO<sub>2</sub>] = concentración de dióxido de azufre en  $\text{mg}/(\text{m}^2 \cdot \text{día})$ ,

[Cl<sup>-</sup>] = concentración de cloruros en  $\text{mg}/(\text{m}^2 \cdot \text{día})$ ,

TDH = tiempo de humectación.

En la basta revisión bibliográfica realizada no se ha encontrado un modelo exactamente igual. A la hora de ensayar este modelo se han tenido en cuenta aquellos factores que más influyen en la corrosión atmosférica, y que son la concentración de contaminantes, el tiempo de humectación y el tiempo de exposición. Dada la importancia que ejerce la humedad en los procesos corrosivos hemos considerado que es necesario que en un modelo matemático que recoja la velocidad de corrosión del acero al carbono en función de parámetros medioambientales contenga un término relacionado con la humedad relativa como lo es el tiempo de humectación.

Según Pourbaix, los parámetros k y n de la ecuación potencial se pueden relacionar con el tipo de material y los parámetros medioambientales [140]. En estas dos constantes ya está recogido el efecto que los productos de corrosión ejercen sobre la velocidad de corrosión. No obstante, en el siguiente apartado se hace un estudio detallado sobre el efecto de los productos de corrosión y donde se correlaciona matemáticamente la evolución de los mismos en función del tiempo.

Para realizar el ajuste de la ecuación mediante regresión múltiple se ha linealizado la ecuación tomando logaritmos decimales en ambos lados. Si operamos nos queda:

$$\log(V) = \log(k) + n \cdot \log(t) + a \cdot [\text{SO}_2] + b \cdot [\text{Cl}^-] + c \cdot \text{TDH} \quad (6.3)$$

Los resultados obtenidos de la regresión múltiple para cada estación se presentan en las siguientes tablas:

**Tabla 6.5:** Valores de los parámetros del modelo matemático ensayado obtenidos para la isla de Fuerteventura.

Estación	k	n	a	b	c	R <sup>2</sup>
1	8,511	-0,483	-0,530	0,047	4·10 <sup>-5</sup>	0,9969
2	0,902	1,136	-0,250	-0,030	-2·10 <sup>-5</sup>	0,9994
3	8,24·10 <sup>-2</sup>	1,320	0,213	5,88·10 <sup>-3</sup>	-8·10 <sup>-5</sup>	0,9994
4	3,365	0,632	-0,0849	-1,66·10 <sup>-3</sup>	3·10 <sup>-5</sup>	0,9995
5	1,072	0,187	0,015	7·10 <sup>-3</sup>	1,0·10 <sup>-4</sup>	0,9987
6	1,071	0,542	-0,04	1·10 <sup>-3</sup>	2·10 <sup>-5</sup>	0,9982

**Tabla 6.6:** Valores de los parámetros del modelo matemático ensayado obtenidos para la isla de Lanzarote.

Estación	k	n	a	b	c	R <sup>2</sup>
7	2,267	0,248	-0,010	1,25·10 <sup>-3</sup>	5·10 <sup>-5</sup>	0,9989
8	0,702	0,521	0,0448	1,57·10 <sup>-3</sup>	2·10 <sup>-5</sup>	0,9974
9	2,25·10 <sup>-2</sup>	1,158	0,620	-1·10 <sup>-3</sup>	-9·10 <sup>-5</sup>	0,9970
10	1,758	0,180	0,342	0,01	1·10 <sup>-4</sup>	0,9939
11	0,491	1,450	-2,360	-0,01	-1·10 <sup>-4</sup>	0,9995
12	0,988	0,391	0,150	6·10 <sup>-3</sup>	3·10 <sup>-5</sup>	0,9990

**Tabla 6.7:** Valores de los parámetros del modelo matemático ensayado obtenidos para la isla de Gran Canaria.

Estación	k	n	a	b	c	R <sup>2</sup>
13	1,204	0,685	-1·10 <sup>-3</sup>	1,8·10 <sup>-4</sup>	-8,05·10 <sup>-6</sup>	0,9958
14	2,864	0,022	-0,368	0,0409	2,3·10 <sup>-4</sup>	0,9910
15	0,472	0,831	-0,014	2,3·10 <sup>-3</sup>	-5·10 <sup>-5</sup>	0,9940
16	22,335	0,788	-1,072	-0,081	-6·10 <sup>-5</sup>	0,9996
17	0,477	0,678	-0,111	-7·10 <sup>-3</sup>	5·10 <sup>-5</sup>	1,0000
18	1,489	0,158	1,822	7,8·10 <sup>-3</sup>	8·10 <sup>-5</sup>	1,0000
19	3,13·10 <sup>-2</sup>	0,485	0,337	4,2·10 <sup>-2</sup>	2,1·10 <sup>-4</sup>	0,9993
20	0,356	0,731	-0,538	8·10 <sup>-3</sup>	-6,7·10 <sup>-6</sup>	0,9970
21	0,490	0,785	-0,344	-7·10 <sup>-3</sup>	-4·10 <sup>-5</sup>	0,9980
22	1,659	1,908	-0,172	4,4·10 <sup>-4</sup>	-1,3·10 <sup>-4</sup>	0,9960
23	8,05·10 <sup>-4</sup>	2,934	0,232	-0,135	-3,2·10 <sup>-4</sup>	0,9998
24	0,261	0,798	0,05	-3·10 <sup>-3</sup>	-2·10 <sup>-5</sup>	0,9920
25	0,461	0,744	4,2·10 <sup>-4</sup>	-1·10 <sup>-3</sup>	-6,13·10 <sup>-3</sup>	0,9994
26	0,114	1,361	-0,579	0,0575	-1,4·10 <sup>-4</sup>	0,9931
27	8,09·10 <sup>-3</sup>	0,982	-0,0467	0,0374	2·10 <sup>-5</sup>	0,9978
28	5,89·10 <sup>-2</sup>	0,579	0,430	0,0307	8·10 <sup>-4</sup>	0,9920
29	0,546	0,676	-4·10 <sup>-3</sup>	-5·10 <sup>-3</sup>	3·10 <sup>-5</sup>	0,9979
30	1,62·10 <sup>-2</sup>	1,092	1,310	0,034	-1,3·10 <sup>-4</sup>	0,9960
31	6,9210 <sup>-2</sup>	0,751	1,675	-6·10 <sup>-3</sup>	-7·10 <sup>-5</sup>	0,9986
32	0,104	1,055	-1,716	-0,019	-7·10 <sup>-5</sup>	0,9910
33	0,384	0,573	0,362	-5·10 <sup>-3</sup>	-2·10 <sup>-5</sup>	1,0000
34	1,714	0,419	-0,023	6·10 <sup>-4</sup>	1,2·10 <sup>-4</sup>	0,9999
35	0,966	0,515	-0,553	-9·10 <sup>-3</sup>	3·10 <sup>-5</sup>	0,9997
36	0,447	0,865	-3,2·10 <sup>-3</sup>	1,29·10 <sup>-3</sup>	-3·10 <sup>-5</sup>	1,0000
37	0,152	0,655	0,034	0,017	4·10 <sup>-5</sup>	0,9992
38	0,547	0,808	0,033	-0,013	1,34·10 <sup>-6</sup>	0,9992
39	0,228	1,118	-0,086	-0,029	-9·10 <sup>-5</sup>	0,9991

Una vez ajustado el modelo para cada estación en particular se va a proceder a ajustar el mismo para grupos de estaciones, con el fin de obtener ecuaciones más globales. A la hora de agrupar las estaciones nos encontramos con multitud de opciones: las podemos agrupar por ambientes, o según la categoría de corrosividad en función de los datos medioambientales, o bien por islas, etc. Se ensayaron todos los casos anteriores, y los resultados obtenidos no fueron óptimos; se obtenían bajos índices de correlación y los errores asociados a los valores obtenidos para los distintos parámetros del modelo eran elevados.

Se optó por agrupar las estaciones en función del índice de corrosividad obtenido según la velocidad de corrosión de especímenes estándar. A continuación se exponen las agrupaciones realizadas y los resultados de la regresión múltiple realizada:

#### **6.2.1.- Categoría C5.-**

Las estaciones que obtuvieron este índice de corrosividad fueron las estaciones 3 (Central Térmica Las Salinas) y la estación 22 (Taliarte). De la regresión múltiple efectuada con los datos de estas dos estaciones se obtuvo un buen índice de regresión (0,954), pero los errores asociados a los valores de los parámetros a, b y c eran muy elevados (cerca del 90%). Dado que la estación 22 presenta una velocidad de corrosión superior al límite máximo establecido en la norma ISO 9223, se decidió no tener en cuenta esta estación dado que le correspondería una categoría superior de corrosividad, por lo que se entiende que es un caso muy extremo de corrosividad que no recoge la norma.

Para el cálculo de los parámetros k, n, a, b y c se utilizó un software específico [141], obteniendo los resultados mostrados en las siguientes tablas, donde se expone además la desviación estándar (SD). En todos los casos, la SD obtenida es muy baja, por lo que los valores obtenidos son muy buenos.

**Tabla 6.8:** Valores obtenidos mediante regresión múltiple para el modelo matemático correspondiente al índice de corrosividad C5.

Parámetro	Valor	SD
k	$8,24 \cdot 10^{-2}$	0,5653
n	1,320	0,126
a	0,213	0,0383
b	$-5,88 \cdot 10^{-3}$	$2,94 \cdot 10^{-3}$
c	$-8 \cdot 10^{-5}$	$2 \cdot 10^{-5}$

Se ha obtenido un valor de R de 0,9997, por lo que el índice de regresión es:

$$R^2 = 0,9994$$

#### 6.2.2.- Categoría C4.-

Las estaciones que obtuvieron este índice de corrosividad fueron las estaciones 4 (El Cotillo), 11 (Teguise), 13 (Central Térmica de Jinámar), 15 (Central Térmica del Barranco de Tirajana), 36 (Jinámar) y la estación 38 (Muelle de La Luz). Los parámetros k, n, a, b y c obtenidos fueron los siguientes:

**Tabla 6.9:** Valores obtenidos mediante regresión múltiple para el modelo matemático correspondiente al índice de corrosividad C4.

Parámetro	Valor	SD
k	0,372	0,1182
n	0,872	0,0521
a	$-7,11 \cdot 10^{-3}$	$2,16 \cdot 10^{-3}$
b	$9 \cdot 10^{-4}$	$2 \cdot 10^{-4}$
c	$-2 \cdot 10^{-5}$	$6,8 \cdot 10^{-6}$

Se ha obtenido un valor de R de 0,9676, por lo que el índice de regresión es:

$$R^2 = 0,9363$$

### 6.2.3.- Categoría C3.-

Las estaciones que obtuvieron este índice de corrosividad fueron las siguientes: 2 (Corralejo), 7 (Arrecife), 8 (Central Térmica Punta Grande), 10 (Haria), 12 (Yaiza), 18 (Sardina del Norte), 20 (Moya), 23 (Telde), 24 (San Agustín), 25 (Aeropuerto de Gando), 28 (Arguineguín), 34 (Las Torres), y la estación 37 (Tafira).

**Tabla 6.10:** Valores obtenidos mediante regresión múltiple para el modelo matemático correspondiente al índice de corrosividad C3.

Parámetro	Valor	SD
k	0,459	0,1264
n	0,705	0,0562
a	0,0235	$3,21 \cdot 10^{-3}$
b	$-1,99 \cdot 10^{-3}$	$8,4 \cdot 10^{-4}$
c	$-5,73 \cdot 10^{-6}$	$7,52 \cdot 10^{-6}$

Se ha obtenido un valor de R de 0,9311, por lo que el índice de regresión es:

$$R^2 = 0,8670$$

### 6.2.4.- Categoría C2.-

Las estaciones que obtuvieron este índice de corrosividad fueron las siguientes: 1 (Puerto del Rosario), 5 (Gran Tarajal), 9 (Aeropuerto de Lanzarote), 14 (Arucas), 16 (Santa Brígida), 17 (Cabildo de Gran Canaria), 19 (San Nicolás de Tolentino), 21 (Santa

María de Guía), 26 (San Mateo), 29 (Santa Lucía), 30 (Mogán), 31 (Agaete), 32 (Valle de Agaete), 33 (Aguimes), 35 (Teror) y la estación 39 (Valleseco).

**Tabla 6.11:** Valores obtenidos mediante regresión múltiple para el modelo matemático correspondiente al índice de corrosividad C2.

Parámetro	Valor	SD
k	0,386	0,1171
n	0,61278	0,05118
a	0,0443	0,0056
b	$5 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-4}$
c	$1 \cdot 10^{-5}$	$6,36 \cdot 10^{-6}$

Se ha obtenido un valor de R de 0,9090, por lo que el índice de regresión es:

$$R^2 = 0,8263$$

En este caso se ha dejado fuera del ajuste a la estación nº 27, la estación de Tejeda. Al igual que ocurría con la estación 22, la estación 27 es la estación con menor índice de corrosividad, y los errores asociados a los valores que adoptan sus parámetros son elevados. El hecho de incluir esta estación hace que el índice de regresión disminuya considerablemente, por lo que se ha decidido excluirla del grupo C2.

# CAPÍTULO 7:

## Análisis de los Productos de Corrosión

### **7.- ANÁLISIS DE LOS PRODUCTOS DE CORROSIÓN.**

7.1.- Introducción.

7.2.- Análisis matemático.

7.3.- Interpretación.

7.4.- Caracterización electroquímica de los productos de corrosión.

## 7.- ANÁLISIS DE LOS PRODUCTOS DE CORROSIÓN.-

### 7.1.- Introducción.-

El estudio de los productos de corrosión formados sobre la probeta de acero al carbono reviste un gran interés debido a que su estudio nos puede desvelar el mecanismo de transformación de los mismos y la valoración de su efecto protector [142-143]

La velocidad de corrosión observada en la probeta de acero al carbono es elevada en los instantes iniciales de la exposición [144], pero a medida que pasa el tiempo los valores de velocidad de corrosión se vuelven estables [145-146]. Esto puede deberse a que la capa de óxido que se forma sobre la probeta se vuelve más compacta con el tiempo, la cual estará en función con el tipo de ambiente y nivel de contaminación. De ahí el interés por conocer la naturaleza y tipo de producto de corrosión formado.

La presencia de contaminantes afecta a la distribución de los productos de corrosión. Generalmente, en el acero al carbono el carácter protector de los productos de corrosión difiere considerablemente del observado en otros metales, ya que se requiere mucho más tiempo para que aparezca este efecto protector [147] y cuando lo hace es en menor proporción. Esta diferencia con los metales no férricos se debe a que el mecanismo de ataque es diferente [148]

De los resultados obtenidos a partir del análisis por DRX, se observa que los productos de corrosión mayoritarios son la lepidocrocita,  $\gamma$ -FeOOH, goethita,  $\alpha$ -FeOOH magnetita,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , hematita,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  y akagaenita-M, FeOOH. Se ha observado la existencia de productos de corrosión no descritos antes en la bibliografía sobre corrosión atmosférica, el green rust,  $\text{Fe}_{3,6}\text{Fe}_{0,9}(\text{O},\text{OH},\text{SO}_4)_9$  y el iron oxide phosphate,  $\beta$ - $\text{Fe}_2(\text{PO}_4)\text{O}$ .

Según estudios realizados [149], las capas de productos de corrosión observados sobre probetas de hierro presentan un aspecto de masa esponjosa en ausencia de contaminantes, con adiciones de SO<sub>2</sub> ó SO<sub>2</sub> y cloruros, mientras que los cloruros sólo dan lugar a torres huecas, perpendiculares a la superficie, rodeadas de áreas catódicas sin corroer. Se observa que los cloruros provocan una falta de homogeneidad en la capa de productos de corrosión [150].

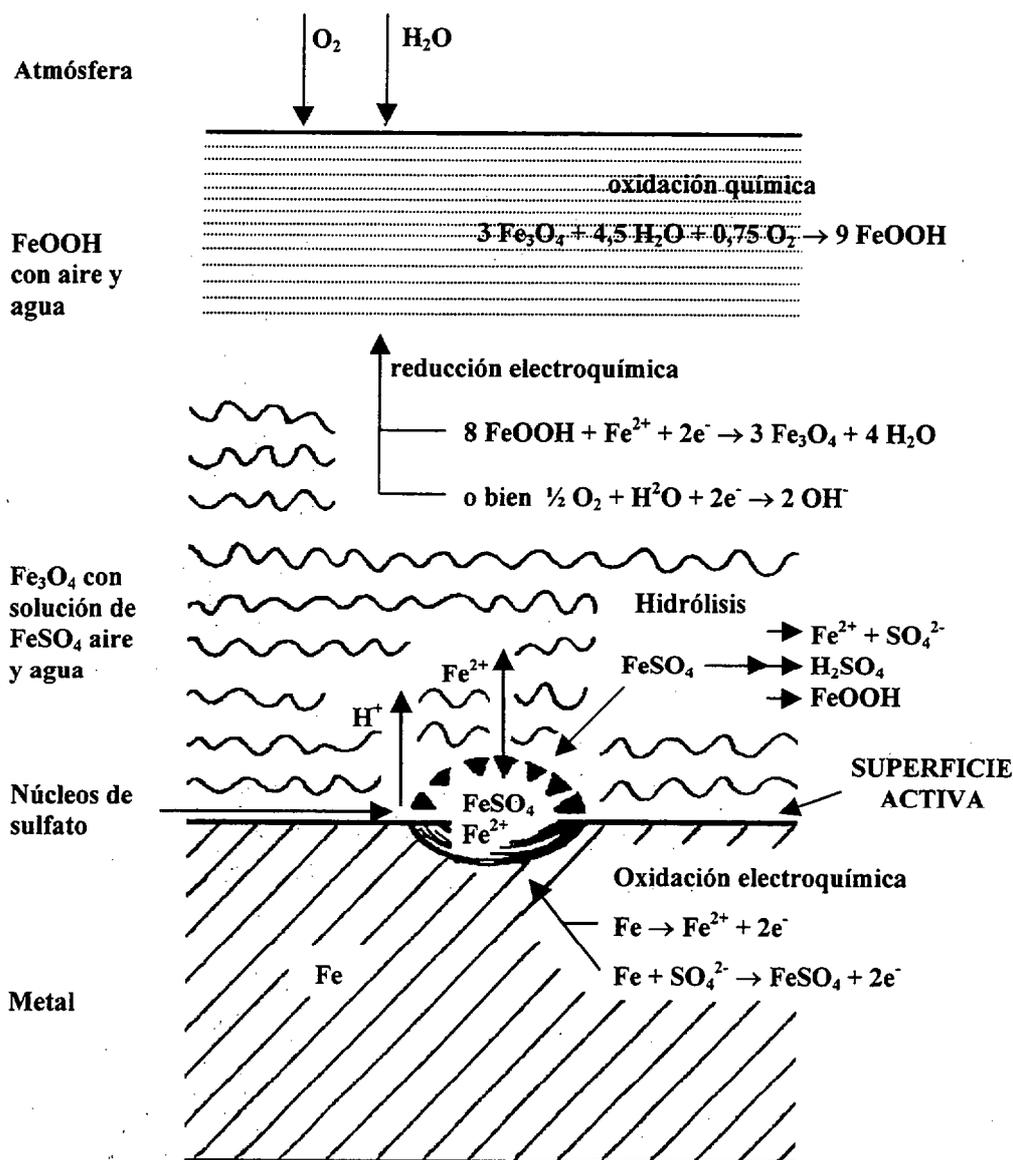


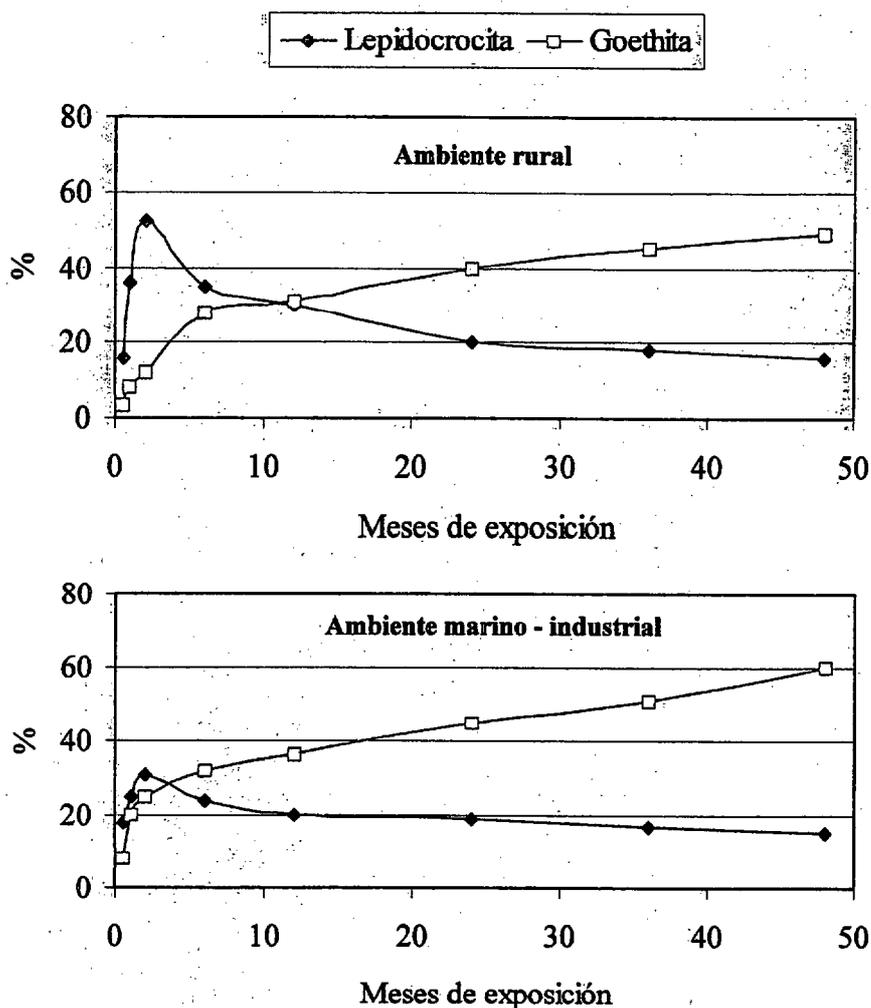
Figura 7.1: Representación esquemática del mecanismo de corrosión atmosférica del hierro contaminado por SO<sub>2</sub>, según Kunze [151] y de Evans y Taylor [152-153].

Nos vamos a encontrar que en función del grado de contaminación de la estación la distribución y proporción de los productos de corrosión diferirá en mayor o menor medida. Muchos son los autores en añadir que la distribución de este producto de corrosión a la siguiente [154-155]: en la intercara acero-óxido nos encontramos con FeOOH y magnetita, y en la otra cara más externa nos encontramos lepidocrocita y goethita.

Este esquema concuerda con los resultados obtenidos en nuestro estudio de DRX. El componente principal es el FeOOH, ya que está presente en todos los difractogramas de las estaciones estudiadas, y la magnetita está presente en aquellas estaciones en las que se observa los valores más elevados de TDH.

La magnetita formada bajo capas de humedad, rocío o lluvia se reoxida a FeOOH en los periodos secos.

Algunos autores postulan que existe una conversión lepidocrocita-goethita a medida que transcurre el tiempo. Como ejemplo podemos citar el estudio realizado por C. Hacer y col. [156], donde obtuvieron los siguientes perfiles de transformación:



**Figura 7.2:** Variación de las concentraciones de goethita y lepidocrocita expresadas en por ciento en función del tiempo de exposición para dos ambientes distintos.

En nuestro caso no observamos dicho comportamiento. Si bien es verdad que no se han realizado determinaciones cuantitativas de los productos de corrosión, cualitativamente la lepidocrocita aparece más en los productos de corrosión de las probetas del 2º año que la goethita. Esto se puede interpretar como que todavía no ha transcurrido el tiempo suficiente para que tenga lugar la transformación. Otro factor importante es el hecho de que esta transformación se vea favorecida a pH ácidos (bajos). A pH bajos se disuelve la lepidocrocita [157], precipitando como oxihidróxido amorfo, el cuál se transforma más tarde en goethita. Debido a la escasez de este

contaminante podemos determinar que el pH del agua de lluvia es poco ácido. A esto hay que añadir los pocos periodos de lluvia existentes en las áreas de estudio.

De hecho se observa que las estaciones que presentan goethita son aquellas que poseen los niveles de SO<sub>2</sub> más elevados, acompañados por elevados valores de TDH, que se corresponden con ambientes industriales, lo cuál confirma lo expuesto por Misawa y col. [158-159].

## 7.2.- Análisis matemático.-

Hasta ahora se ha hablado del efecto amortiguador de los productos de corrosión a nivel cualitativo. Gracias a los resultados de difracción de Rayos X podemos conocer los compuestos presentes en los productos de corrosión, y a partir de sus propiedades fisico-químicas podemos determinar de forma cualitativa su efecto amortiguador. Existen autores [160] que caracterizan el efecto amortiguador de los productos de corrosión por vía matemática, a través de la siguiente relación:

$$\frac{PP}{AM} = a + \frac{b}{t} \quad (7.1)$$

donde:

PP = Pérdida de peso obtenida para un periodo x.

AM = Pérdida de peso acumulada durante el periodo x.

t = tiempo de exposición.

Se ha encontrado que las ecuaciones de regresión resultantes del efecto protector de los óxidos son del tipo hiperbólica, tal como la ecuación 7.1 mostrada anteriormente.

Se ha ensayado esta ecuación con los datos de 2 años de exposición para cada una de las estaciones, y luego se ha ensayado para las distintas categorías de

corrosividad, trabajando con las medias. En las siguientes tablas se muestran los resultados obtenidos.

**Tabla 7.1:** Ecuaciones obtenidas para la isla de Fuerteventura.-

Estación	a	b	Ecuación	R <sup>2</sup>
1	0,132	84,836	(PP/AM) = 0,132 + 84,836/t	0,9832
2	0,181	79,008	(PP/AM) = 0,181 + 79,008/t	0,9819
3	0,222	75,116	(PP/AM) = 0,222 + 75,116/t	0,9778
4	0,229	73,807	(PP/AM) = 0,229 + 73,807/t	0,9576
5	0,117	83,479	(PP/AM) = 0,117 + 83,479/t	0,9882
6	0,161	81,164	(PP/AM) = 0,161 + 81,164/t	0,9697

**Tabla 7.2:** Ecuaciones obtenidas para la isla de Lanzarote.-

Estación	a	b	Ecuación	R <sup>2</sup>
7	0,196	72,233	(PP/AM) = 0,196+ 72,233/t	0,9636
8	0,154	77,578	(PP/AM) = 0,154 + 77,578/t	0,9949
9	0,134	78,660	(PP/AM) = 0,134 + 78,660/t	0,9871
10	0,177	74,024	(PP/AM) = 0,177 + 74,024/t	0,9787
11	0,213	74,888	(PP/AM) = 0,213 + 74,888/t	0,9364
12	0,157	78,741	(PP/AM) = 0,157 + 78,741/t	0,9868

Tabla 7.3: Ecuaciones obtenidas para la isla de Gran Canaria.-

Estación	a	b	Ecuación	R <sup>2</sup>
13	0,154	79,093	(PP/AM) = 0,154 + 79,093/t	0,9886
14	0,105	93,207	(PP/AM) = 0,105 + 93,207/t	0,9703
15	0,123	87,217	(PP/AM) = 0,123 + 87,217/t	0,9933
16	0,127	90,135	(PP/AM) = 0,127 + 90,135/t	0,9504
17	0,168	86,010	(PP/AM) = 0,168 + 86,010/t	0,9116
18	0,145	76,217	(PP/AM) = 0,145 + 76,217/t	0,9428
19	0,140	81,746	(PP/AM) = 0,140 + 81,746/t	0,9693
20	0,175	74,947	(PP/AM) = 0,175 + 74,947/t	0,8760
21	0,157	75,670	(PP/AM) = 0,157 + 75,670/t	0,9143
22	0,217	77,691	(PP/AM) = 0,217 + 77,691/t	0,8603
23	0,161	76,359	(PP/AM) = 0,161 + 76,359/t	0,9198
24	0,122	85,596	(PP/AM) = 0,122 + 85,596/t	0,9695
25	0,138	84,229	(PP/AM) = 0,138 + 84,229/t	0,9389
26	0,142	76,306	(PP/AM) = 0,142 + 76,306/t	0,9427
27	0,220	68,527	(PP/AM) = 0,220 + 68,527/t	0,9187
28	0,119	83,992	(PP/AM) = 0,119 + 83,992/t	0,9564
29	0,155	81,952	(PP/AM) = 0,155 + 81,952/t	0,9411
30	0,142	85,364	(PP/AM) = 0,142 + 85,364/t	0,9335
31	0,127	77,869	(PP/AM) = 0,127 + 77,869/t	0,9680
32	0,179	72,840	(PP/AM) = 0,179 + 72,840/t	0,9370
33	0,178	62,462	(PP/AM) = 0,178 + 62,462/t	0,9759
34	0,242	46,459	(PP/AM) = 0,242 + 46,459/t	0,9299
35	0,190	69,729	(PP/AM) = 0,190 + 69,729/t	0,9349
36	0,160	71,883	(PP/AM) = 0,160 + 71,883/t	0,9243
37	0,154	71,396	(PP/AM) = 0,154 + 71,396/t	0,9540
38	0,259	53,214	(PP/AM) = 0,259 + 53,214/t	0,8790
39	0,209	63,826	(PP/AM) = 0,209 + 63,826/t	0,9035

En el anexo III de la presente tesis están representadas todas las gráficas de regresión obtenidas.

Para poder determinar de forma gráfica el efecto amortiguador de los productos de corrosión, se ha representado el cociente PP/AM vs  $1/t$  correspondiente a cada estación dentro de una misma categoría de corrosividad. Las gráficas obtenidas fueron las siguientes:

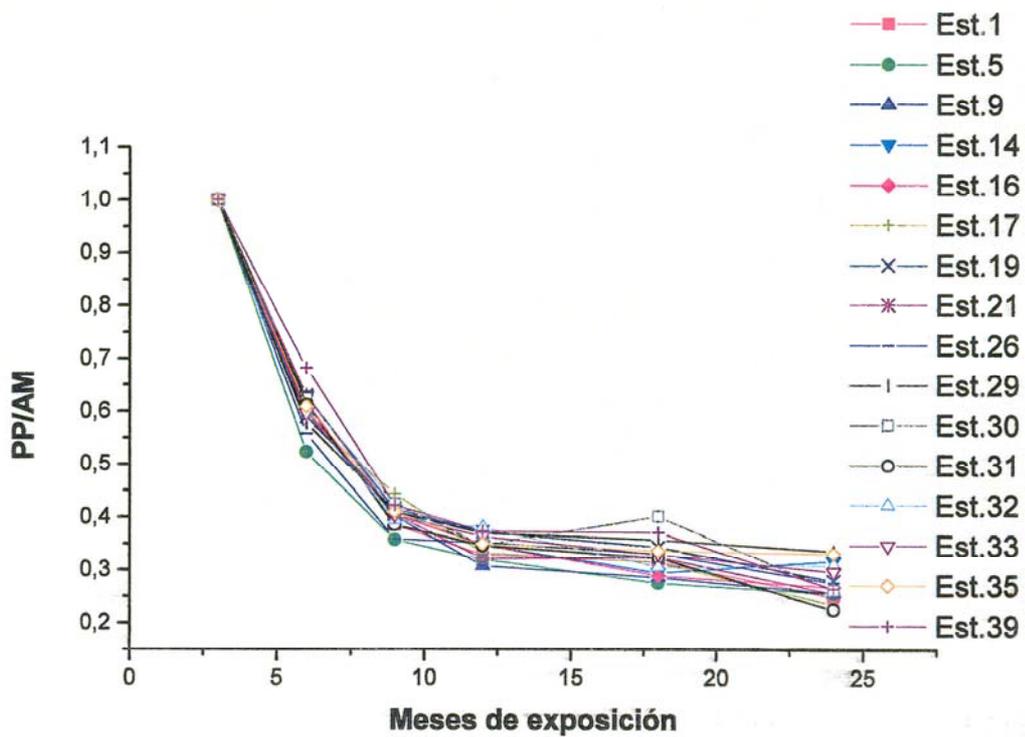


Figura 7.3: Variación del cociente PP/AM para las estaciones de la categoría C2.

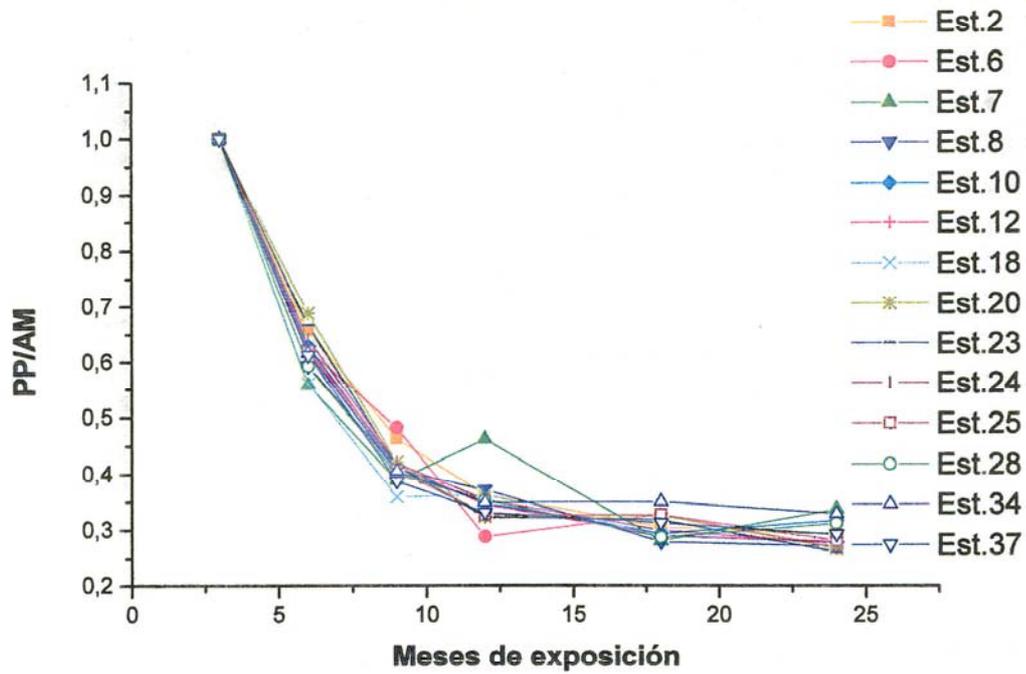


Figura 7.4: Variación del cociente PP/AM para las estaciones de la categoría C3.

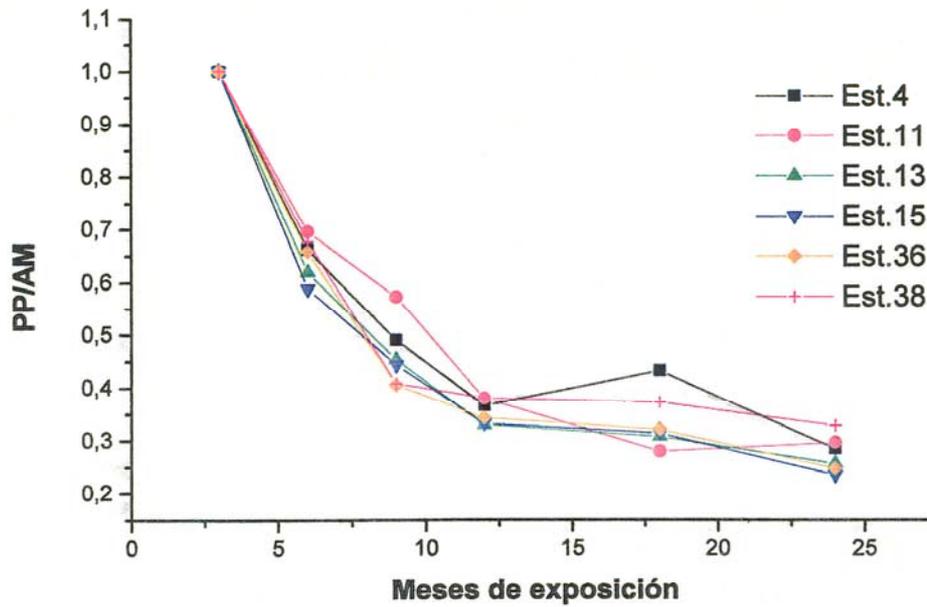
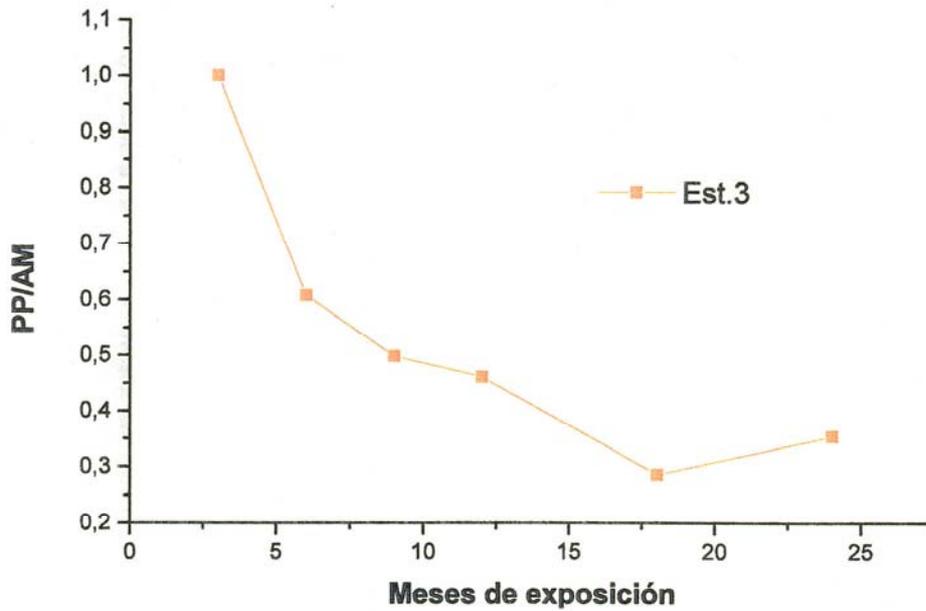


Figura 7.5: Variación del cociente PP/AM para las estaciones de la categoría C4.



**Figura 7.6:** Variación del cociente PP/AM para las estaciones de la categoría C5.

Para obtener una idea global del comportamiento de los productos de corrosión en función de las categorías de corrosividad se realizó un ajuste de la ecuación hiperbólica con los datos de las medias obtenidas para cada categoría. Es decir, se calculó un cociente PP/AM medio para cada categoría y se representó frente a la inversa del tiempo pero esta vez expresado el tiempo en meses para minimizar el desvío de los puntos a la hora de realizar la representación gráfica. Los resultados obtenidos se muestran en la siguiente tabla:

**Tabla 7.4:** Valores de los parámetros de la ecuación hiperbólica para las distintas categorías de corrosividad.

Índice de corrosividad	a	b	Ecuación	R <sup>2</sup>
C2	0,152	2,542	(PP/AM) = 0,132 + 84,836/t	0,9917
C3	0,169	2,515	(PP/AM) = 0,181 + 79,008/t	0,9891
C4	0,184	2,504	(PP/AM) = 0,222 + 75,116/t	0,9870
C5	0,230	2,373	(PP/AM) = 0,229 + 73,807/t	0,9877

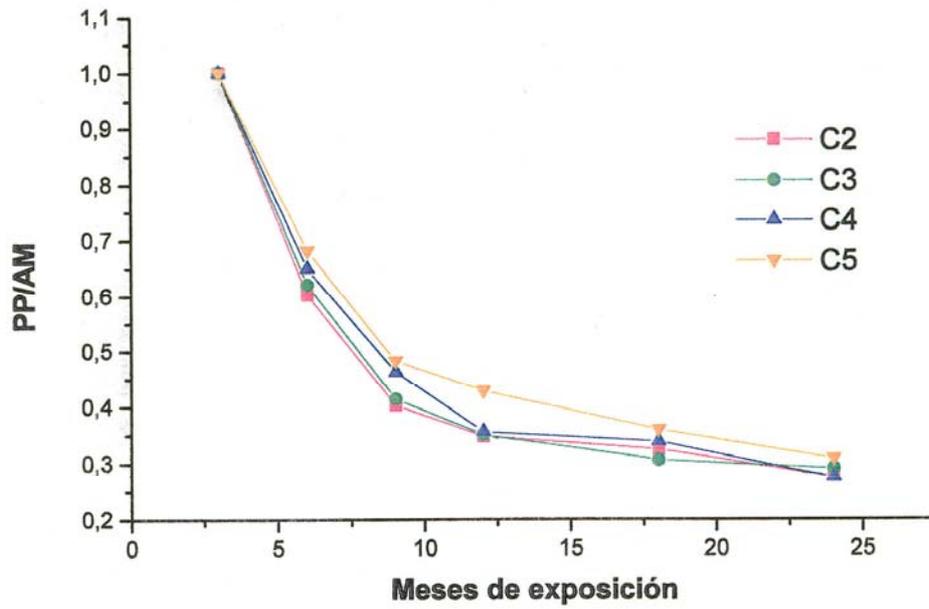


Figura 7.7: Variación del cociente PP/AM para las distintas categorías de corrosividad.

Las gráficas de regresión obtenidas son las siguientes:

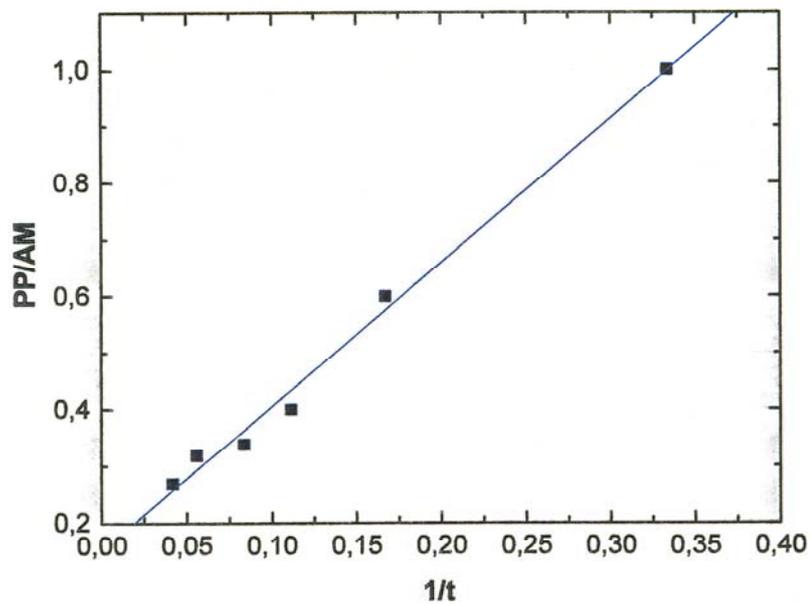


Figura 7.8: Regresión lineal de la ley hiperbólica para la categoría C2

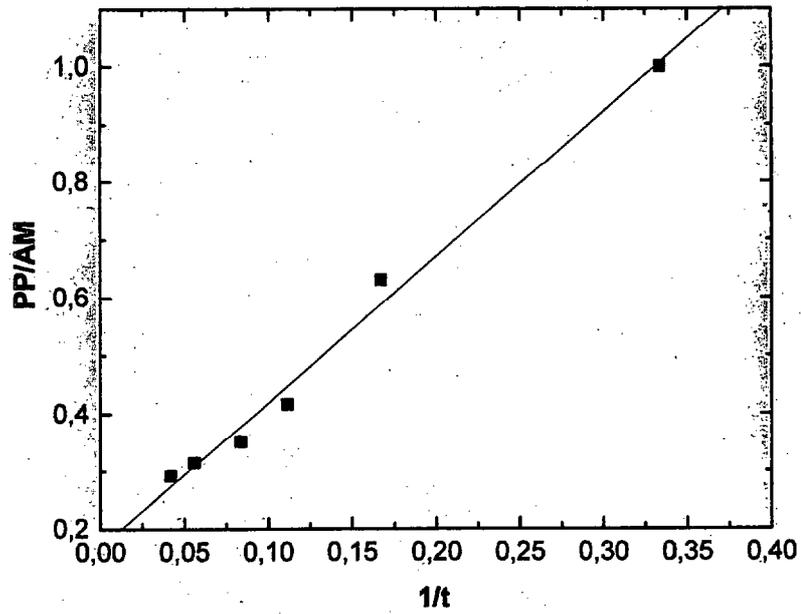


Figura 7.9: Regresión lineal de la ley hiperbólica para la categoría C3.

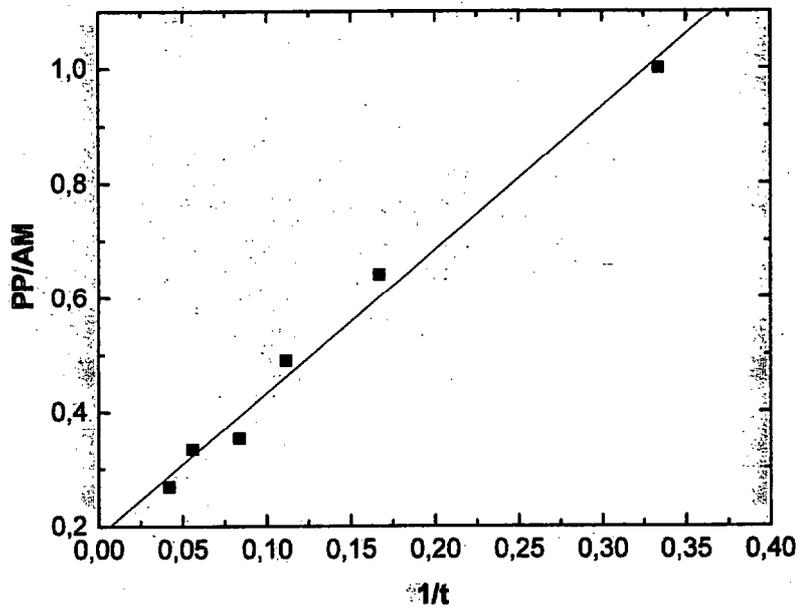


Figura 7.10: Regresión lineal de la ley hiperbólica para la categoría C4.

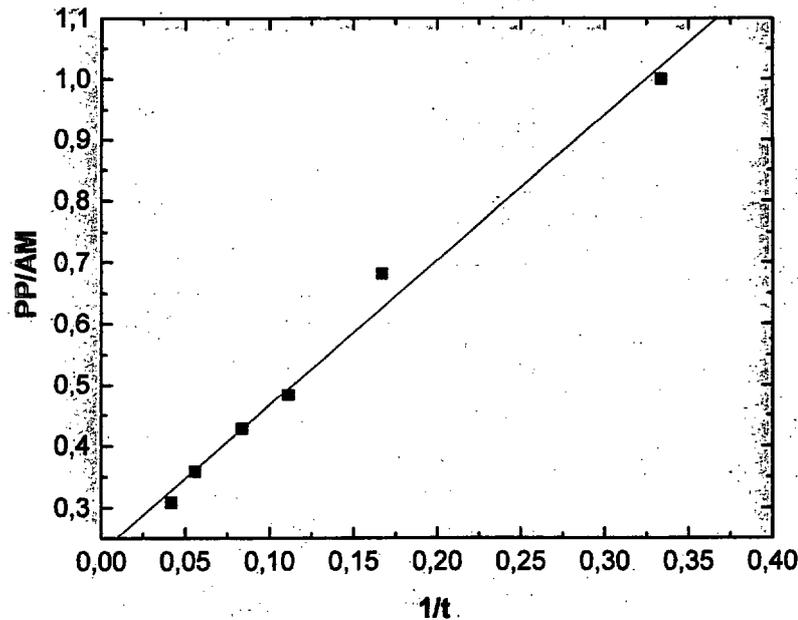


Figura 7.11: Regresión lineal de la ley hiperbólica para la categoría C5.

### 7.3.- Interpretación.-

De la ley hiperbólica se deduce que cuanto mayor es el cociente PP/AM, más protectora es la capa de productos de corrosión. Si este cociente adquiere un valor superior a la unidad significa que los productos de corrosión son agresivos.

Se observa que en todas las categorías de corrosividad se alcanza, al cabo de un año, una situación estacionaria, donde el cociente permanece estable. La categoría más corrosiva, la C5 presenta los productos de corrosión menos protectores. Esta gráfica corresponde a la estación nº 3. Si observamos el índice de correlación obtenido para esta estación en el ajuste de la ley hiperbólica veremos que es bajo. La evolución del comportamiento de los productos de corrosión hasta los 12 meses es acusada, con una fuerte disminución del cociente PP/AM, pero a partir de este valor sigue disminuyendo, aunque de forma menos acusada. En principio no presenta la misma evolución que el resto de las categorías donde si se observa un mayor grado de estabilización. Este comportamiento puede ser debido a varias causas. La primera puede ser la elevada concentración de iones cloruros que dan lugar a productos de corrosión poco compactos y muy huecos. Esta circunstancia se ve agravada con el elevado valor que presenta el

TDH. Se deduce que la capa de productos de corrosión es muy hueca y contiene mucho electrólito, por lo que el proceso corrosivo no se ve frenado en el mismo orden de magnitud que en otras categorías. Los productos de corrosión presentes en esta estación son la lepidocrocita, la goethita, la akagaenita y la magnetita, tanto en los análisis realizados el primer año como en el segundo. La presencia de tanta variedad de productos de corrosión nos indica un fuerte ataque de la superficie metálica, dado que la magnetita, que sólo aparece en los primeros instantes del proceso corrosivo, o en ambientes muy húmedos, también aparece entre los productos de corrosión del 2º año. La presencia de goethita en el primer año puede ser debido a la transformación lepidocrocita-goethita, que aunque empieza a ser notable a partir del primer año debido al elevado valor del TDH y al elevado nivel de  $\text{SO}_2$ , que puede dar lugar a capas de electrólito con un pH ácido, se vea favorecida esta transformación.

El resto de las categorías de corrosividad presentan una evolución muy similar. A partir de los 12 meses ya se puede apreciar un amortiguamiento del proceso corrosivo debido a los productos de corrosión, lo cuál concuerda con lo expuesto en la bibliografía [161]. Esto puede ser debido a que no existen unas grandes diferencias entre los niveles de contaminación de las distintas categorías, tales como las observadas en la bibliografía, sobre todo en cuanto a la contaminación por  $\text{SO}_2$  se refiere. No obstante si se puede observar que la categoría C3 presenta un cociente PP/AM inferior al resto a los 18 meses. Esto concuerda con lo descrito en la bibliografía donde se puntualiza que los ambientes urbanos (que pueden relacionarse con esta categoría de corrosividad) presentan productos de corrosión más protectores que el resto de los ambiente. Esto puede ser debido al elevado nivel de  $\text{SO}_2$  en comparación con el de cloruros. En presencia de  $\text{SO}_2$  se forman los denominados nidos de sulfatos, con una gran densidad superficial y con un gran efecto amortiguador. En ambientes rurales estos nidos están más repartidos, originando celdas locales a partir de las cuales se desarrolla el proceso corrosivo.

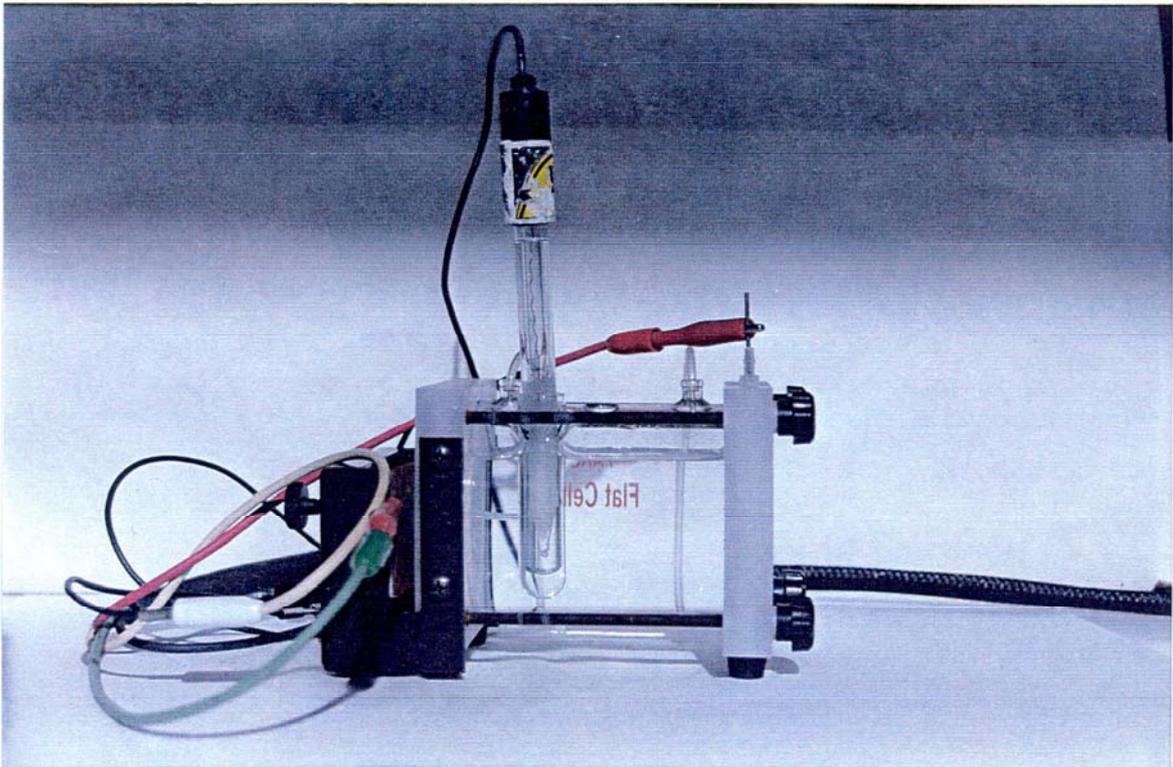
Por lo tanto, se observa que existe una total concordancia entre los resultados obtenidos al aplicar la ley hiperbólica y las categorías de corrosividad.

#### 7.4.- Caracterización electroquímica de los productos de corrosión.-

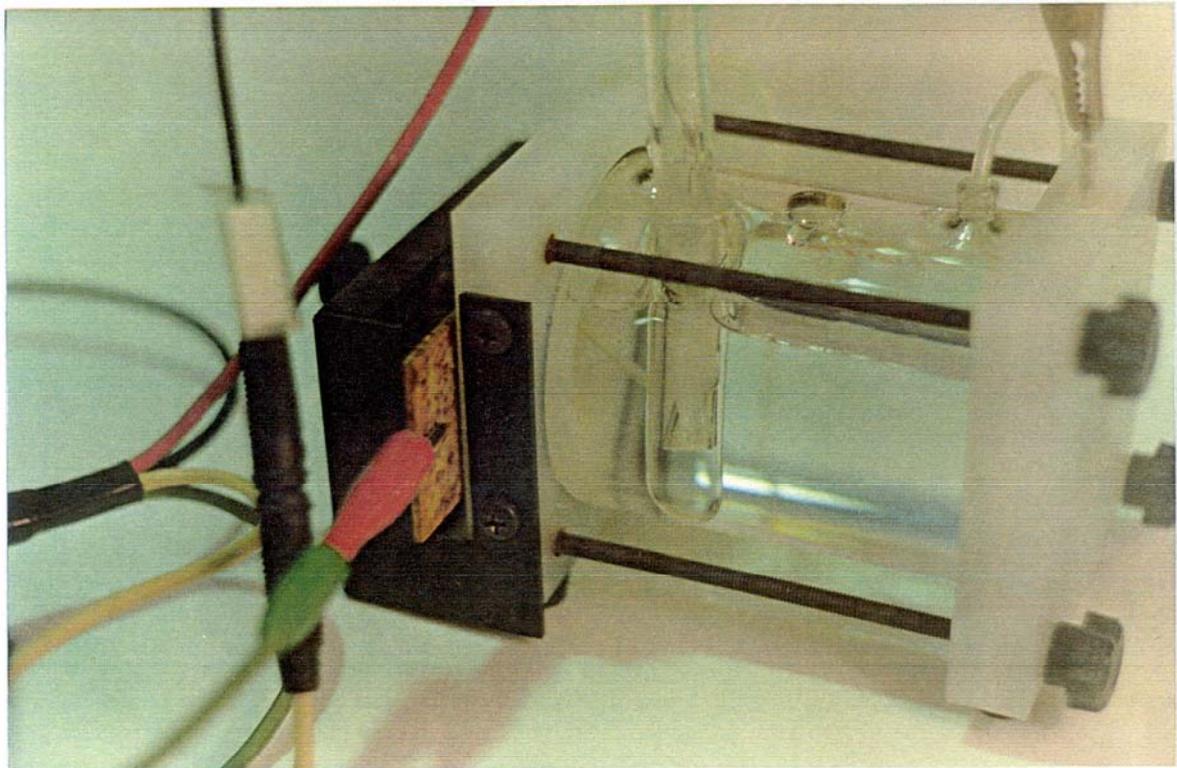
La técnica utilizada hasta ahora en la identificación y caracterización de los productos de corrosión ha sido, entre otras, la DRX. Sin embargo, en los últimos años se está progresando considerablemente en los análisis mediante el empleo de impedancia electroquímica, que puede ser una herramienta útil en la caracterización (no identificación) de la capa de productos de corrosión. Algunos autores como L. Bousselmi y col. [162] han utilizado esta técnica para determinar el crecimiento de la capa de productos de corrosión sobre probetas de acero al carbono sumergidas en agua de mar, llegando incluso a dar valores de espesor de dicha capa. Sin embargo, en la revisión bibliográfica realizada no se ha encontrado ningún trabajo donde se caracterice la capa de productos de corrosión del acero mediante el empleo de esta técnica. Para determinar su viabilidad se optó por estudiar la evolución de dichas capas en tres estaciones con distintos índices de corrosividad. Estas estaciones fueron: est. nº 2 (Corralejo), nº 9 (Aeropuerto de Lanzarote) y la nº 15 (Santa Brígida).

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

El dispositivo utilizado para la medida se muestra en las figuras 7.12 (vista general) y 7.13 (detalle de la conexión con la probeta de trabajo). Se utilizó una celda electroquímica plana, la cuál presenta por un lateral un orificio de 1 cm<sup>2</sup>, que es la superficie de trabajo. La cuarta probeta se trababa en este orificio y se comprobaba que no hubiera fuga de líquido y que existía conexión eléctrica mediante el empleo de un voltímetro. El contraelectrodo que se utilizó era una malla de platino que estaba dentro de la celda, y el electrodo de referencia era de calomelano saturado.



**Figura 7.12:** Celda electroquímica utilizada para el estudio y caracterización de los productos de corrosión mediante impedancia electroquímica.



**Figura 7.13:** Detalle de la conexión de la cuarta probeta (electrodo de trabajo) en la celda electroquímica utilizada .

Las gráficas de impedancia obtenidas fueron las siguientes:

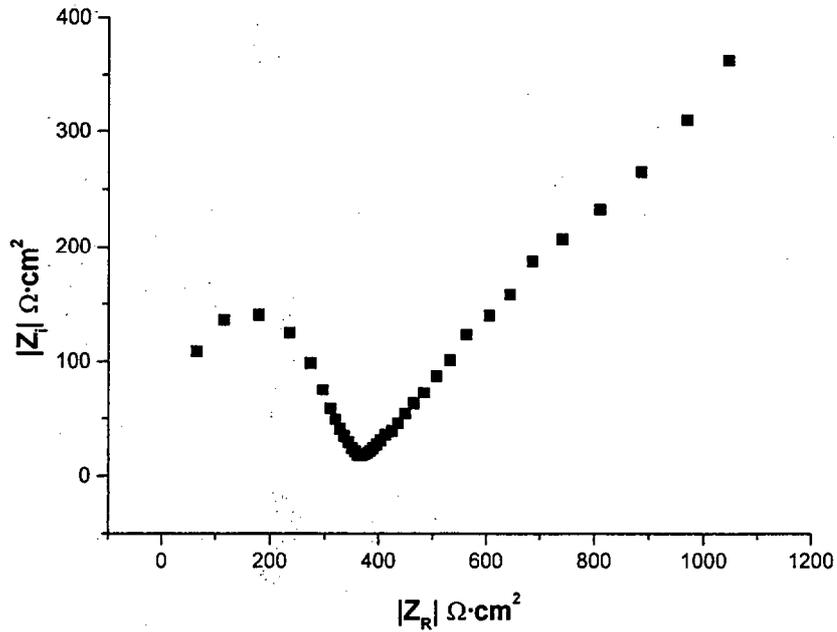


Figura 7.14: Diagrama de impedancia de los productos de corrosión de la estación nº 2 después de 12 meses de exposición

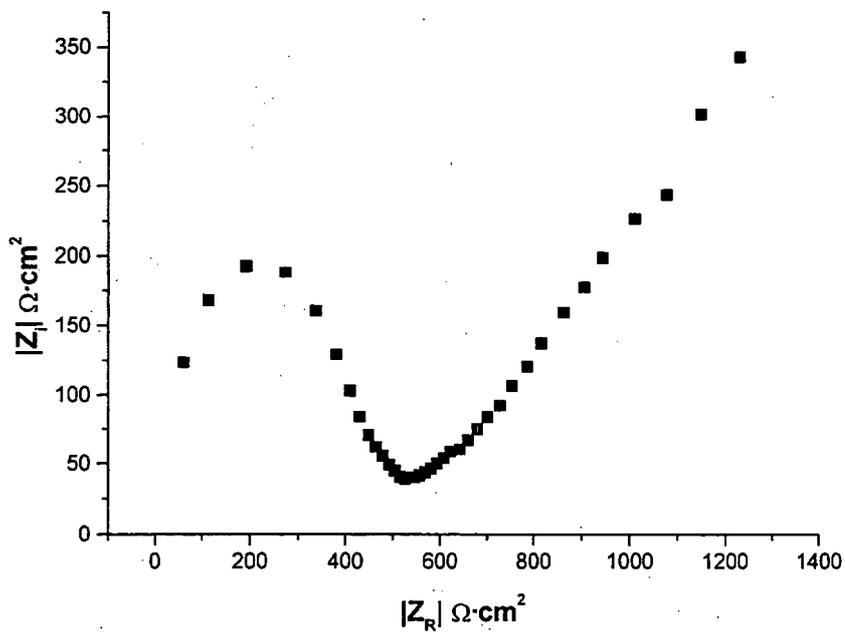


Figura 7.15: Diagrama de impedancia de los productos de corrosión de la estación nº 2 después de 24 meses de exposición

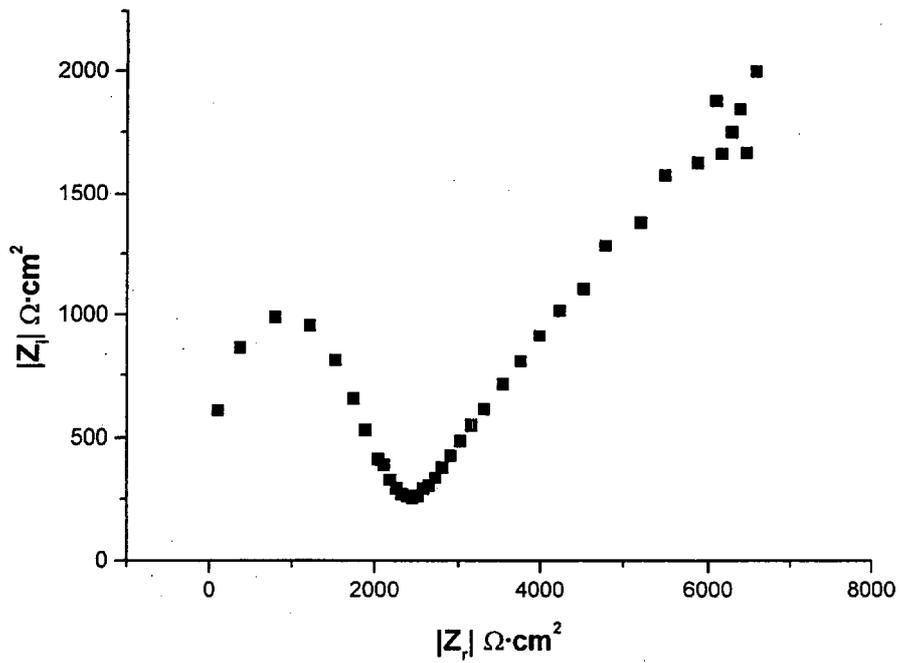


Figura 7.16: Diagrama de impedancia de los productos de corrosión de la estación nº 9 después de 12 meses de exposición.

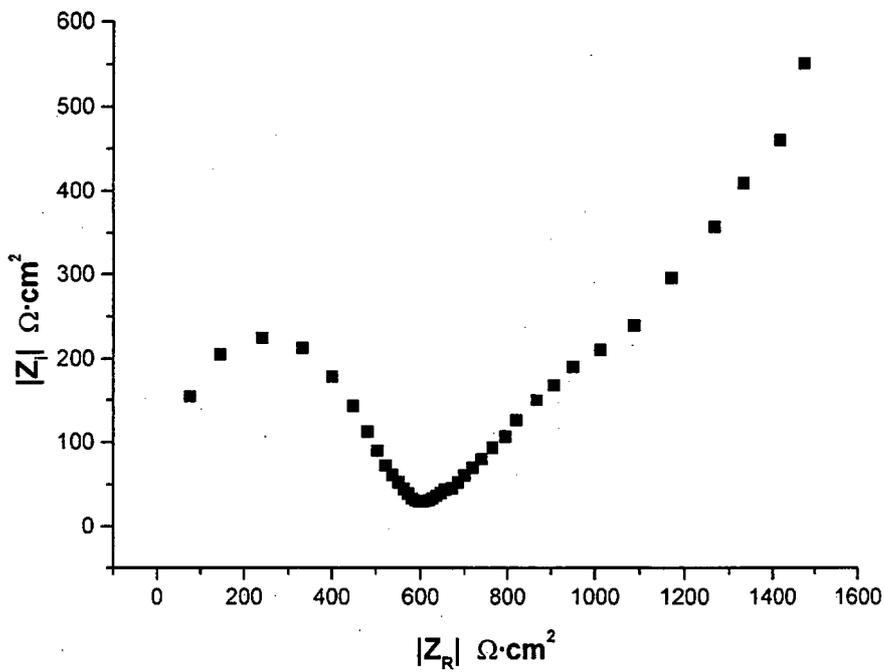


Figura 7.17: Diagrama de impedancia de los productos de corrosión de la estación nº 9 después de 24 meses de exposición.

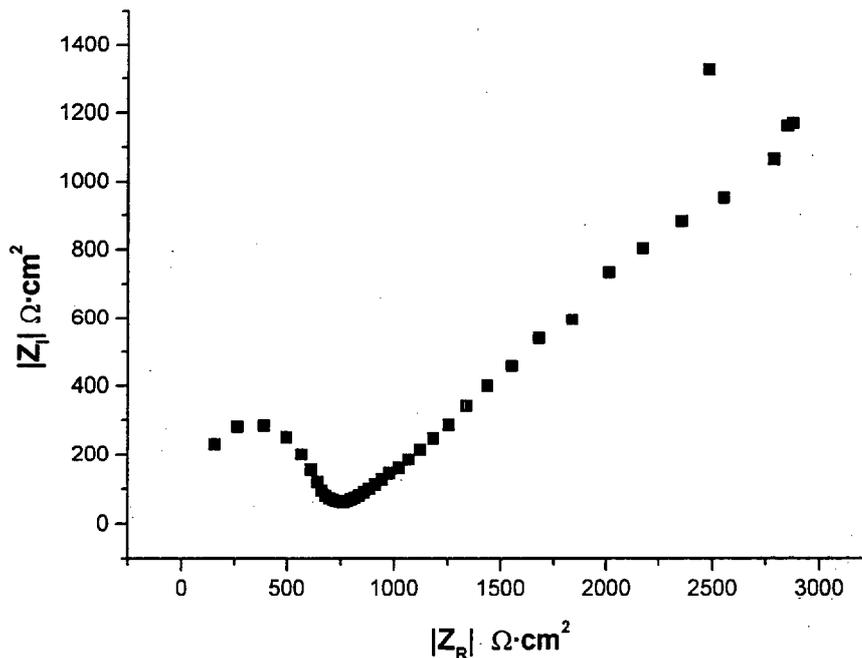


Figura 7.18: Diagrama de impedancia para de los productos de corrosión de la estación nº 15 después de 12 meses de exposición

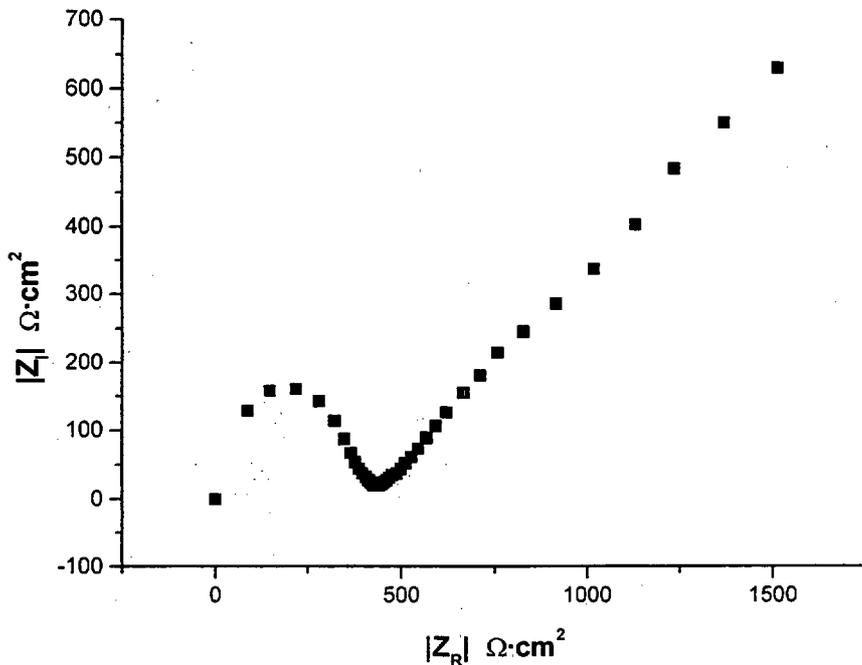
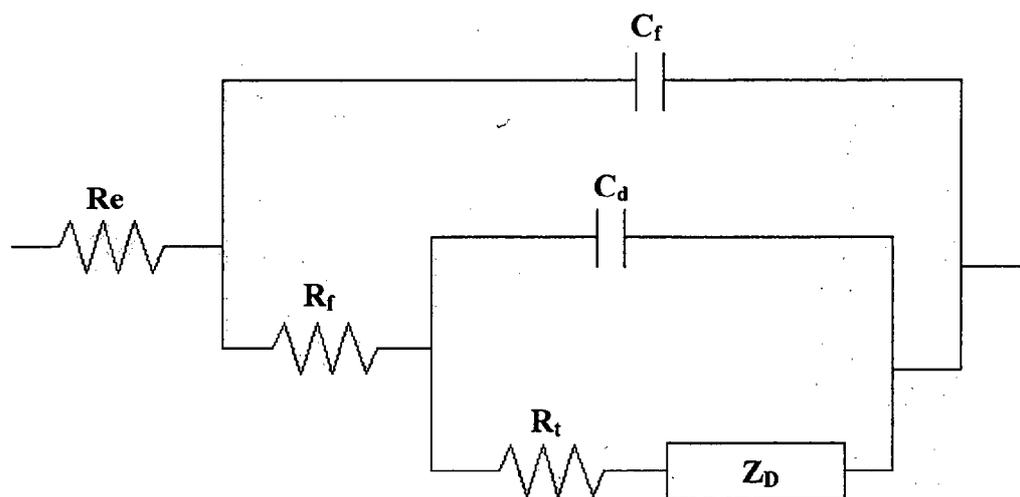


Figura 7.19: Diagrama de impedancia para de los productos de corrosión de la estación nº 15 después de 24 meses de exposición.

A partir de los datos de impedancia obtenidos se procedió a modelarlos para obtener el circuito equivalente correspondiente a cada experiencia. La modelación se realizó con un software específico , y el circuito equivalente ensayado fue el siguiente:



donde:

- $R_e$** : resistencia del electrolito,
- $C_f$** : capacidad de los productos de corrosión,
- $R_f$** : resistencia de los productos de corrosión,
- $C_d$** : capacidad de la doble capa,
- $R_t$** : resistencia a la transferencia de carga,
- $Z_D$** : impedancia asociada a la difusión.

Los resultados obtenidos fueron los siguientes:

	Estación nº 2		Estación nº 9		Estación nº 15		
	12 meses	24 meses	12 meses	24 meses	12 meses	24 meses	
<b>Re</b>	37,7 Ω	2,6 Ω	10 Ω	10 Ω	5,2 Ω	9,6 Ω	
<b>R<sub>f</sub></b>	275 Ω	446 Ω	260 Ω	211 Ω	648 Ω	360 Ω	
<b>C<sub>f</sub></b>	9,8 nF	8,5 nF	11,3 nF	10,4 nF	5 nF	9,4 nF	
<b>A1</b>	1	0,938	0,92658	0,9895	0,898	0,912	
<b>R<sub>t</sub></b>	75,5 Ω	530 Ω	249 Ω	979 Ω	5,30 Ω	278 Ω	
<b>C<sub>d</sub></b>	1,4 μF	645 μF	70 μF	760 μF	265 μF	718 μF	
<b>A2</b>	0,656	0,1876	0,1854	0,1197	0,278	0,266	
<b>Z<sub>D</sub></b>	<b>R<sub>D</sub></b>	297 Ω	20 kΩ	16 kΩ	9,7 Ω	334 Ω	27,3 Ω
	<b>C<sub>D</sub></b>	12,6 mF	indefinida	930 mF	287 mF	26,8 mF	66 mF

A altas frecuencias habrá poca movilidad de los iones, por lo que la penetración de los mismos en la capa de productos de corrosión será muy pequeña. A medida que aumenta el barrido y nos vamos a las bajas frecuencias los iones tendrán más energía y más movilidad. En este caso medimos la resistencia de la capa externa y la resistencia de los microporos. Como ésta última es más pequeña, y al estar en paralelo con las otras, ésta será la dominante y por lo tanto será la que veamos en el diagrama.

A la vista de los diagramas de impedancia obtenidos, se observa que constan de dos partes bien diferenciadas. La 1ª parte se corresponde con el dominio de altas frecuencias, y es un semicírculo con el centro sobre el eje real. El límite superior del semicírculo corresponde a la resistencia del electrolito, y su valor es debido a la conc. de sal. La resistencia  $R_f$ , correspondiente al diámetro del semicírculo de altas frecuencias decrece a medida que aumenta el tiempo de exposición.

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

El semicírculo de baja frecuencia es característico de una impedancia de difusión convectiva. Estudios realizados mediante la técnica de impedancia electrohidrodinámica (EHD) [163] nos revelan que es necesario considerar que esta parte de bajas frecuencias es representativa de un proceso de difusión en el electrólito y a través de la capa porosa.

Del análisis de los datos obtenidos se observa que las estaciones 9 y 15 presentan una misma evolución del valor de  $R_f$ , asociado a la resistencia de los productos de corrosión. En el caso de la estación 2 esta disminución es mínima (la menor de los tres casos), presentando un porcentaje de disminución del 18,8 %, mientras que en el caso de la estación 15 esta disminución es del 44,4 %.

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

En cuanto a la variación de  $C_f$ , se observa una ligera disminución del valor de dicho parámetro. Esto puede ser debido a una alteración en el valor de la permitividad del medio a un aumento del espesor de la capa de productos de corrosión. Debido a que no se observan cambios en la composición del medio, esta disminución se debe al aumento del grosor de dicha capa. Esto concuerda con lo observado desde hace tiempo en corrosión atmosférica: los productos de corrosión ejercen un importante papel protector en los instantes iniciales de exposición que luego se va atenuando.

En cuanto a la estación 2, se observa un aumento de  $R_f$  y de  $C_f$ . Los productos de corrosión se van haciendo más protectores a medida que transcurre el tiempo. Esto se puede observar en la gráfica 7.4, donde se observa la variación de PP/AM vs t para dicha estación. Se observa una menor pendiente inicial y una mayor estabilización durante el 2º año. Esto concuerda con lo obtenido. A su vez, para la estación 9 se observa una mayor pendiente inicial y una menor estabilización, lo cuál nos indica que los productos de corrosión están ejerciendo un papel menos protector.

La estación 15 presenta una disminución de  $R_f$  y un aumento de  $C_f$ . Los productos de corrosión son menos protectores, lo cuál concuerda con los datos de velocidad obtenidos para esta estación. Esta disminución es debida a un cambio en la estructura de la capa de productos de corrosión, la cuál tiende a ser más porosa. Esto concuerda con los resultados obtenidos a partir de la ley hiperbólica, donde se observa una gran pendiente durante los doce primeros meses de exposición y luego otra 2ª zona donde la estabilización no se ha producido del todo. Estos resultados coinciden con los obtenidos para la estación 9, presentando ambas gráficas de evolución del cociente PP/AM un perfil muy similar.

Los resultados obtenidos coinciden con lo expresado por otros autores: en ambientes urbanos los productos de corrosión son más protectores que en otros ambientes. Esto ha sido demostrado tanto por vía electroquímica (EIS) como por vía matemática (mediante la ley hiperbólica).

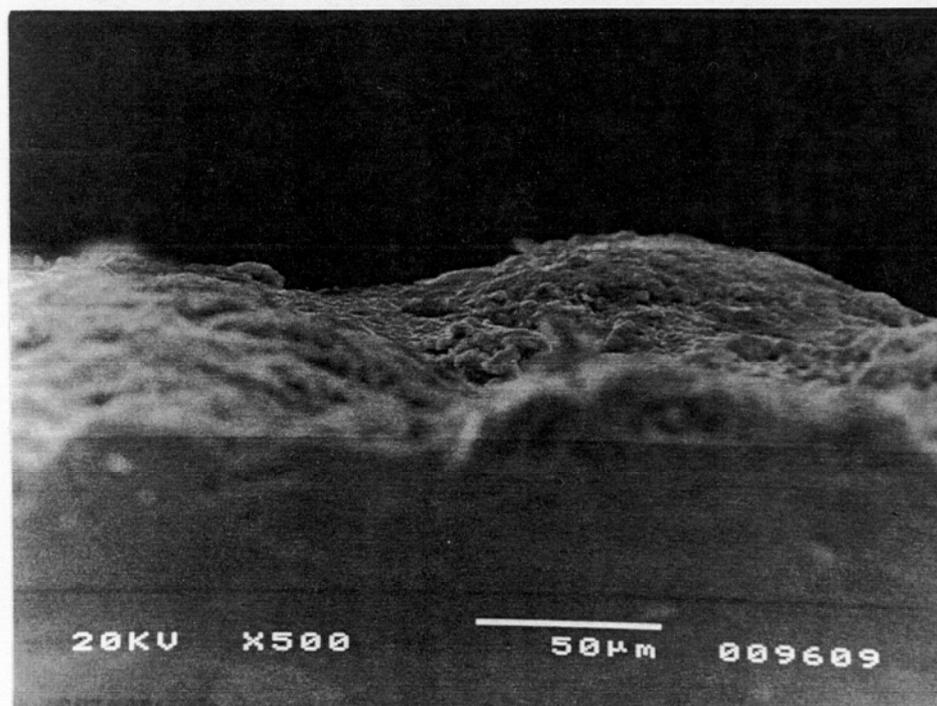
Los resultados obtenidos coinciden con lo expresado por otros autores: en ambientes urbanos los productos de corrosión son más protectores que en otros ambientes. Esto ha sido demostrado tanto por vía electroquímica (EIS) como por vía matemática (mediante la ley hiperbólica).

### 7.5.- Resultados obtenidos en SEM.-

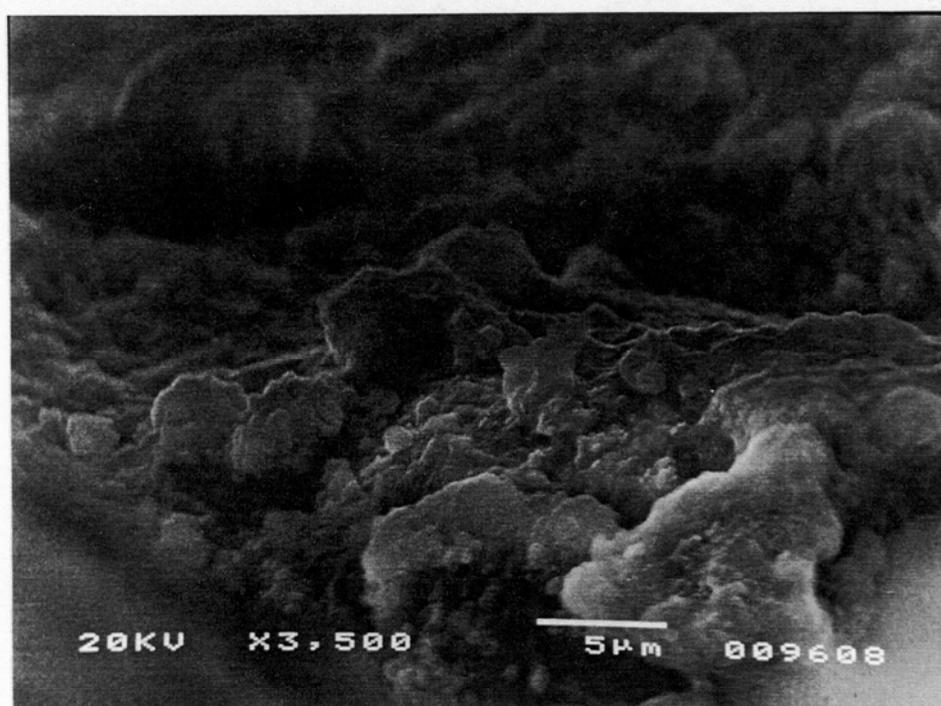
La velocidad de corrosión de los aceros al carbono es inicial en los instantes iniciales debido, entre otras cosas, a que los productos de corrosión formados sobre ellas no tiene buenas propiedades protectoras. Tal y como ya se ha indicado, los productos de corrosión consisten, mayoritariamente, en  $\gamma$ -FeOOH (lepidocrocita) y  $\alpha$ -FeOOH (goethita). Si examinamos dichos compuestos al microscopio nos encontraremos con que la lepidocrocita presenta una forma laminar, mientras que la goethita presenta una forma como de motas de algodón. Debido a la ya mencionada transformación lepidocrocita-goethita, en el 2º año de exposición nos encontraremos las placas de acero al carbono cubiertas por goethita.

Las probetas analizadas por SEM son las correspondientes a las estaciones 2, 9, 15 y 25, tanto las correspondientes al 1º como al 2º año. En ellas se puede observar que las estructuras de los productos de corrosión se asemejan bastante a las de la goethita [164-165].

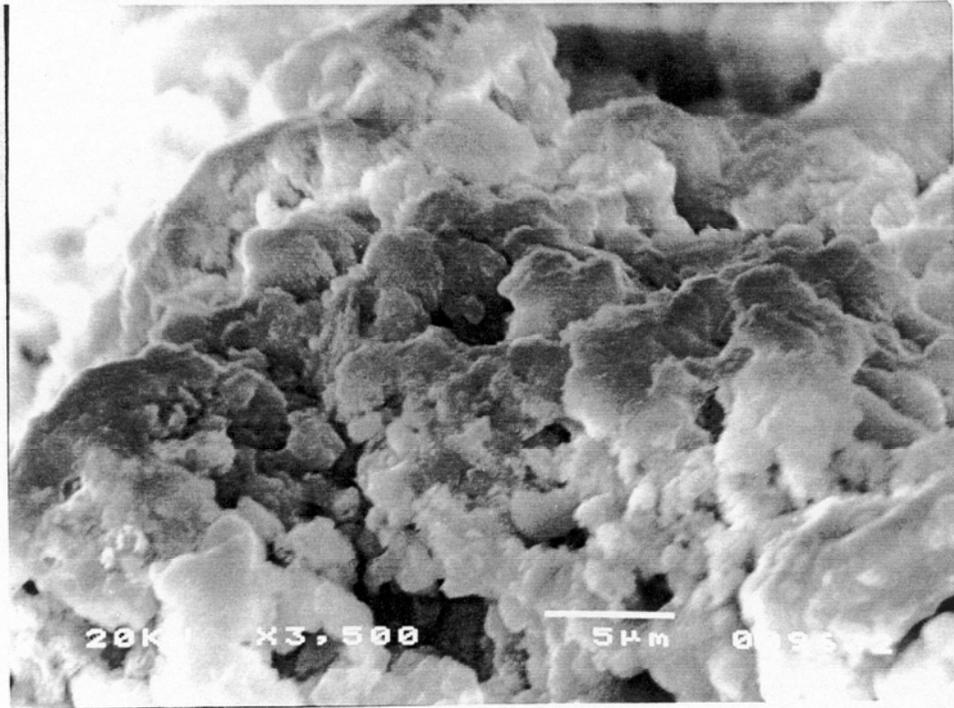
Las figuras 7.20 y 7.21 se corresponden con la estación 2. Esta estación presenta unos niveles de contaminación medios al cabo de dos años de 36,35 mg Cl<sup>-</sup>/(m<sup>2</sup>·día) y de 0,92 mg SO<sub>2</sub>/(m<sup>2</sup>·día) y una categoría de corrosividad C3, es decir, una categoría media. En la figura 7.20 se puede apreciar que la distribución de la capa de productos de corrosión es uniforme sobre la superficie de la probeta, y en la figura 7.21 se puede apreciar la estructura de los productos de corrosión, muy similares a la forma que presenta la goethita. En la figura 7.22 se puede apreciar claramente la estructura anteriormente descrita para la goethita, donde se observa la formación de masa esponjosa, similar a motas de algodón. Esta imagen se corresponde con la probeta correspondiente a un año de exposición en la estación nº 13.



**Figura 7.20:** Imagen SEM de los productos de corrosión de una probeta de acero al carbono expuesta durante un año en la estación nº 2.

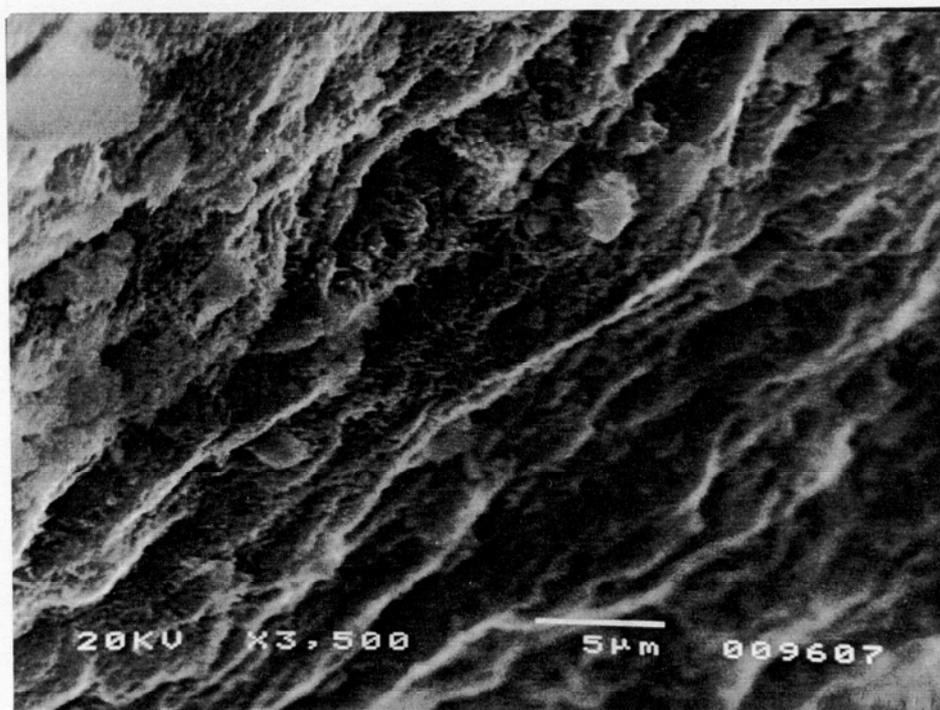


**Figura 7.21:** Imagen SEM de los productos de corrosión de una probeta de acero al carbono expuesta durante dos años en la estación nº 2.

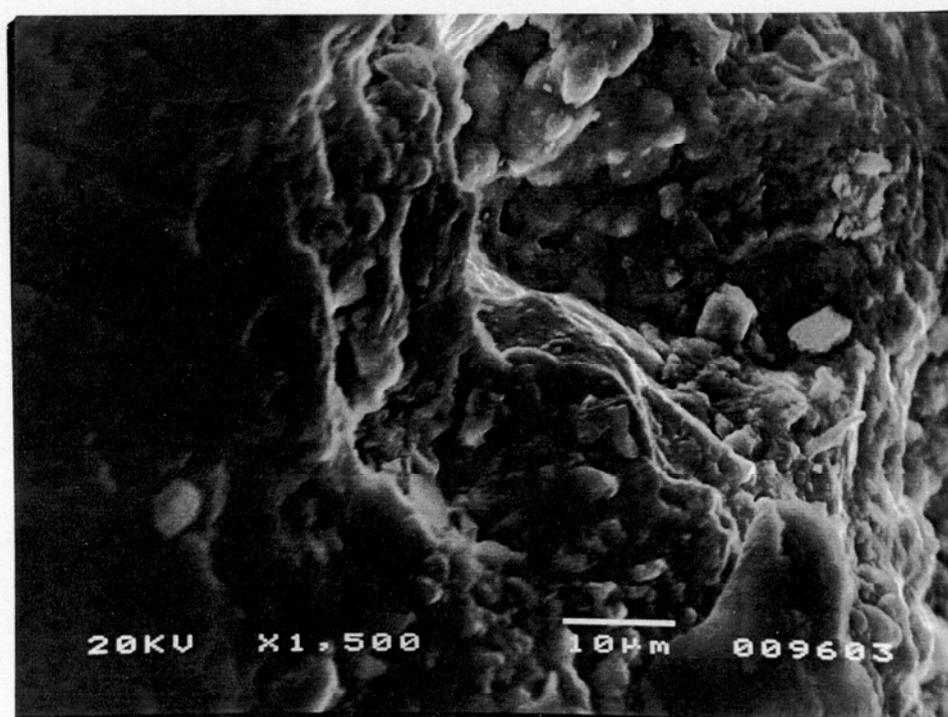


**Figura 7.22:** Imagen SEM de la goethita donde se puede apreciar la estructura tipo "mota de algodón".

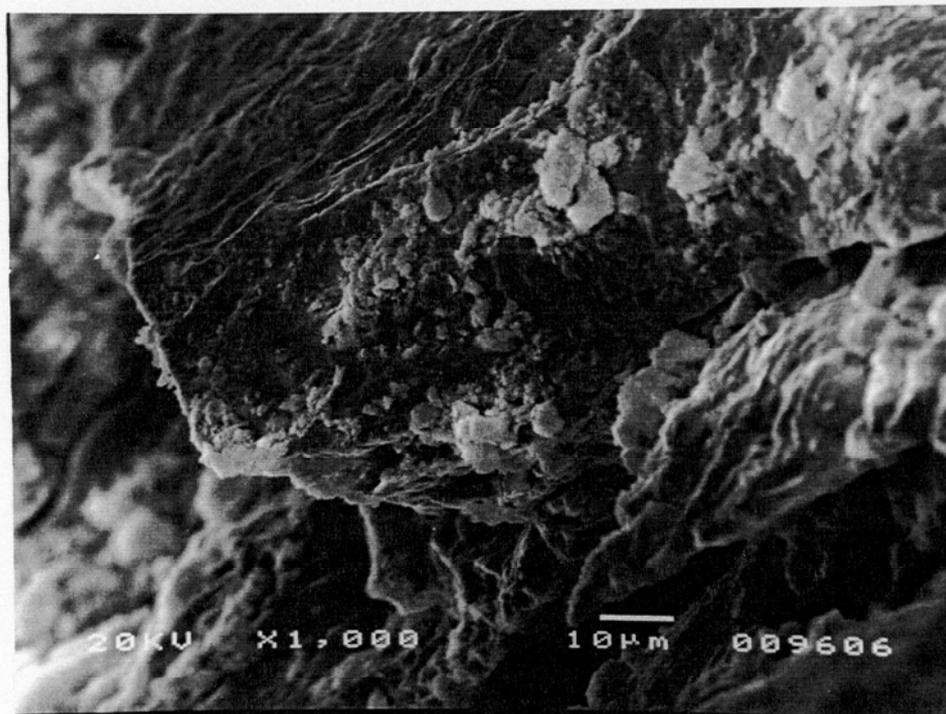
En las figuras 7.23, 7.24 y 7.25 se puede apreciar el distinto tipo de ataque que sufren las probetas. Así, por ejemplo, en la figura 7.23 correspondiente a una probeta expuesta en la estación nº 25 se observa una distribución más uniforme de la capa de productos de corrosión, presentando ésta un carácter esponjoso debido a la presencia de cloruros. Sin embargo, en las figuras 7.24 y 7.25, se puede apreciar un ataque menos uniforme y más agresivo, ya que el aspecto de la capa de productos de corrosión es más abrupta que la correspondiente a la anterior figura. La figura 7.25 se corresponde con una probeta expuesta en la estación nº 15 con una categoría de corrosividad C4. En la inspección visual efectuada sobre esta probeta se podían observar trozos de hierro sin corroer en medio de la capa de productos de corrosión



**Figura 7.23:** Imagen SEM de la capa de productos de corrosión donde se puede apreciar una distribución uniforme y con aspecto esponjoso.



**Figura 7.24:** Imagen SEM de la capa de productos de corrosión donde se puede apreciar una distribución abrupta, correspondientes a una estación con categoría C4.



**Figura 7.25:** Imagen SEM de la capa de productos de corrosión donde se puede apreciar un ataque menos uniforme y más agresivo, correspondiente a una estación con categoría de corrosividad C4.

### 7.5.- Resultados obtenidos a través de DRX.-

Tal y como se mencionó al comienzo de este capítulo, los productos de corrosión que se han encontrado son la lepidocrocita, la goethita, la akaganeita, la magnetita, la hematita, el green rust y el iron oxide phosphate.

Mientras que la lepidocrocita, la goethita, la magnetita y la hematita son compuestos que aparecen mencionados ampliamente en la bibliografía relacionada con el tema, la akaganeita, no aparece.

La akaganeita,  $\beta$ -FeO(OH), está presente en todas las estaciones estudiadas excepto en la estación 27, correspondiente a Tejeda. Este compuesto aparece sólo cuando existe contaminación por cloruros, lo cual explica el hecho de que aparezca en casi todas las estaciones estudiadas a excepción de la 27 que se corresponde con un ambiente rural donde el nivel de cloruros es muy bajo (el menor de todos los encontrados) [166]. Existen estudios que confirman que en ambientes marinos, uno de los primeros compuestos de corrosión que se forman es la akaganeita [167-168].

De los compuestos mencionados anteriormente existen dos, el iron oxide phosphate y el green rust, que no han sido descritos anteriormente en la bibliografía existente sobre corrosión atmosférica. En cuanto al iron oxide phosphate, debido a la no existencia de fosfato en el medio atmosférico (no existe ninguna fuente potencial de dicho compuesto), la existencia de dicho compuesto se puede deber a la contaminación ocasional de las probetas de acero debido a excrementos de origen animal, como el de las aves. En cuanto al green rust, nos encontramos con que el compuesto encontrado es el denominado green rust II, ya que existe otro, el green rust I que contiene iones sulfito en vez de iones sulfato. En cuanto a la procedencia de este compuesto se apuntan diversas fuentes:

- por la oxidación del green rust I en el green rust II [169],
- por corrosión microbiológica inducida sobre el acero [170].

Este compuesto ha sido encontrado en instalaciones de acero que operan en contacto con el agua de mar, y se forma debajo de las capas de biofilm. También se apunta la posibilidad de que los agentes biológicos que la ocasionan puedan ser transportados con la brisa marina, lo cuál justifica que sólo se haya detectado en aquellas estaciones cercanas a la costa. No obstante, estudios recientes apuntan la posibilidad de que el green rust I se puede formar a partir del  $\beta\text{-Fe}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$  en medios con alta concentración de cloruros [171], y luego oxidarse para dar lugar al green rust II. El green rust I puede dar lugar también a akaganeita, pero el factor predominante para que tenga lugar una transformación u otra parece ser el contenido en cloruros. En aquellos ambientes donde existe alta concentración de cloruros se formará con preferencia la akaganeita en lugar de la goethita, lo cuál justifica que sólo haya presencia de goethita en dos estaciones.

Si definimos  $r'$  como la relación entre la concentración de ión cloruro e ión hidroxilo:  $r' = [\text{Cl}^-]/[\text{OH}^-]$ , tenemos que para  $r' \leq 6$  se formará goethita, mientras que para valores de  $r'$  entre 6,5 y 7,5 tendremos una mezcla goethita-akaganeita. Para valores de  $r'$  iguales o superiores a 8 sólo tendremos akaganeita [172]. Esta última condición es la que parece que prevalece en nuestras estaciones dado que la akaganeita es el compuesto mayoritario.

Por lo tanto esto explicaría la poca presencia de la goethita en nuestras estaciones. El hecho de que pueda existir green rust I en la capa de productos de corrosión explica la presencia del green rust II, formado a partir de la oxidación del primero.

# CAPÍTULO 8:

## Mapas de Corrosividad Atmosférica para el Acero al Carbono

### **8.- MAPAS DE CORROSIVIDAD ATMOSFÉRICA PARA EL ACERO AL CARBONO.**

**8.1.- Mapas de corrosividad obtenidos a partir de los índices de corrosividad basados en medidas de velocidad de corrosión.**

*8.1.1.- Isla de Fuerteventura.*

*8.1.2.- Isla de Lanzarote.*

*8.1.3.- Isla de Gran Canaria.*

**8.2.- Mapas con las isolíneas de corrosividad.**

*8.2.1.- Isla de Fuerteventura.*

*8.2.2.- Isla de Lanzarote.*

*8.2.3.- Isla de Gran Canaria.*

## **8.- MAPAS DE CORROSIVIDAD ATMOSFÉRICA PARA EL ACERO AL CARBONO.-**

A continuación se presentan los mapas de corrosividad atmosférica para el acero al carbono obtenidos al aplicar la norma ISO 9223, según se describió en el capítulo 5 de la presente tesis.

En primer lugar se muestran los mapas con las categorías de las distintas estaciones agrupadas por islas, y a continuación se muestran los mapas con las isóneas de corrosividad correspondientes a cada isla.

Para la elaboración de los mapas se ha escogido un código de colores para representar los distintos niveles de corrosividad de las estaciones de corrosión, tal y como se refleja en las leyendas. También se indica el nombre de la estación, en el caso de los mapas de corrosividad, y la localización y el índice de corrosividad en el caso de los mapas con las isóneas.

8.1.- Mapas de corrosividad obtenidos a partir de los índices de corrosividad basados en medidas de velocidad de corrosión.-

8.1.1.- Isla de Fuerteventura.-

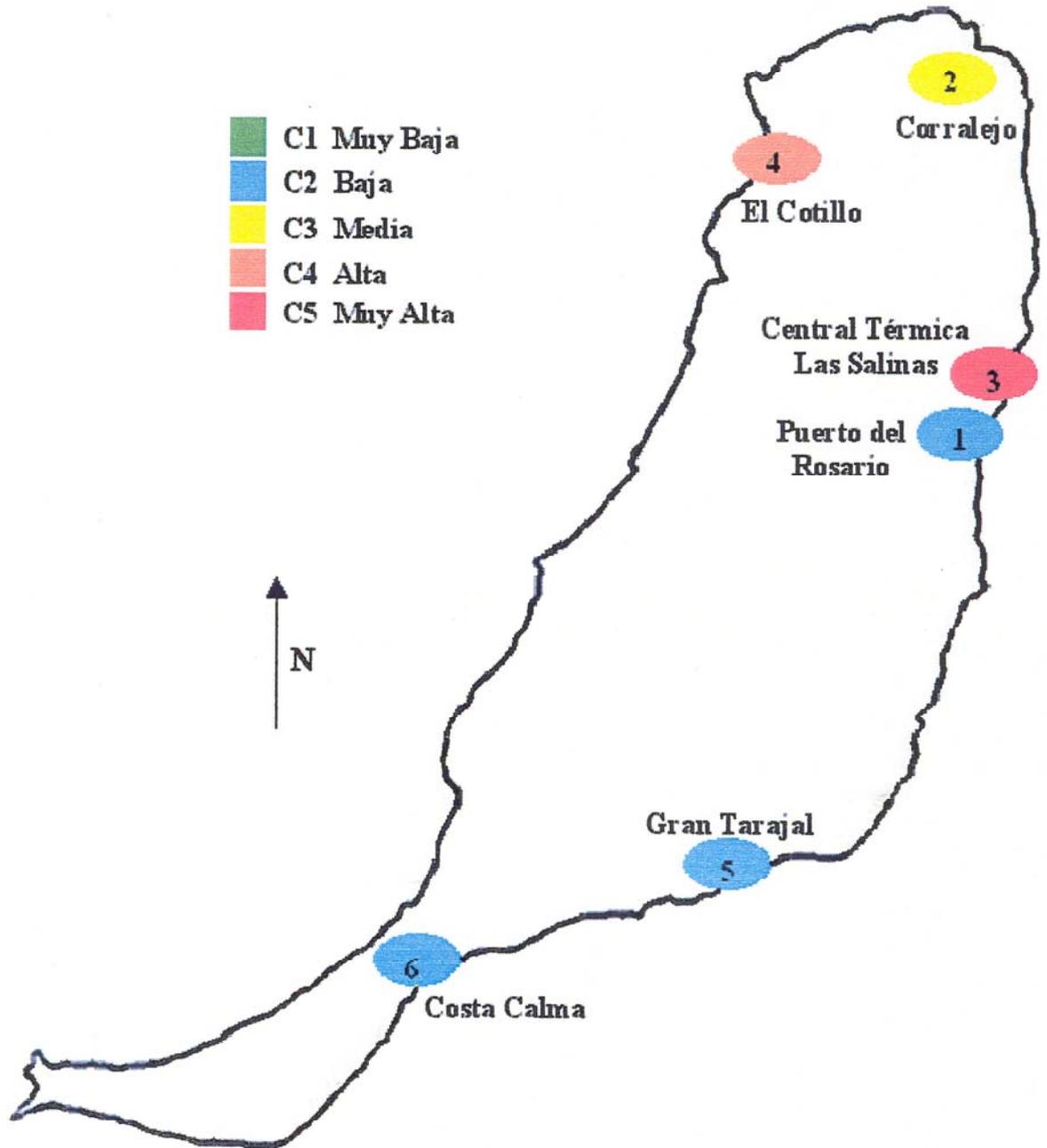


Figura 8.1: Mapa de corrosividad correspondiente a la isla de Fuerteventura.

8.1.2.- Isla de Lanzarote.-

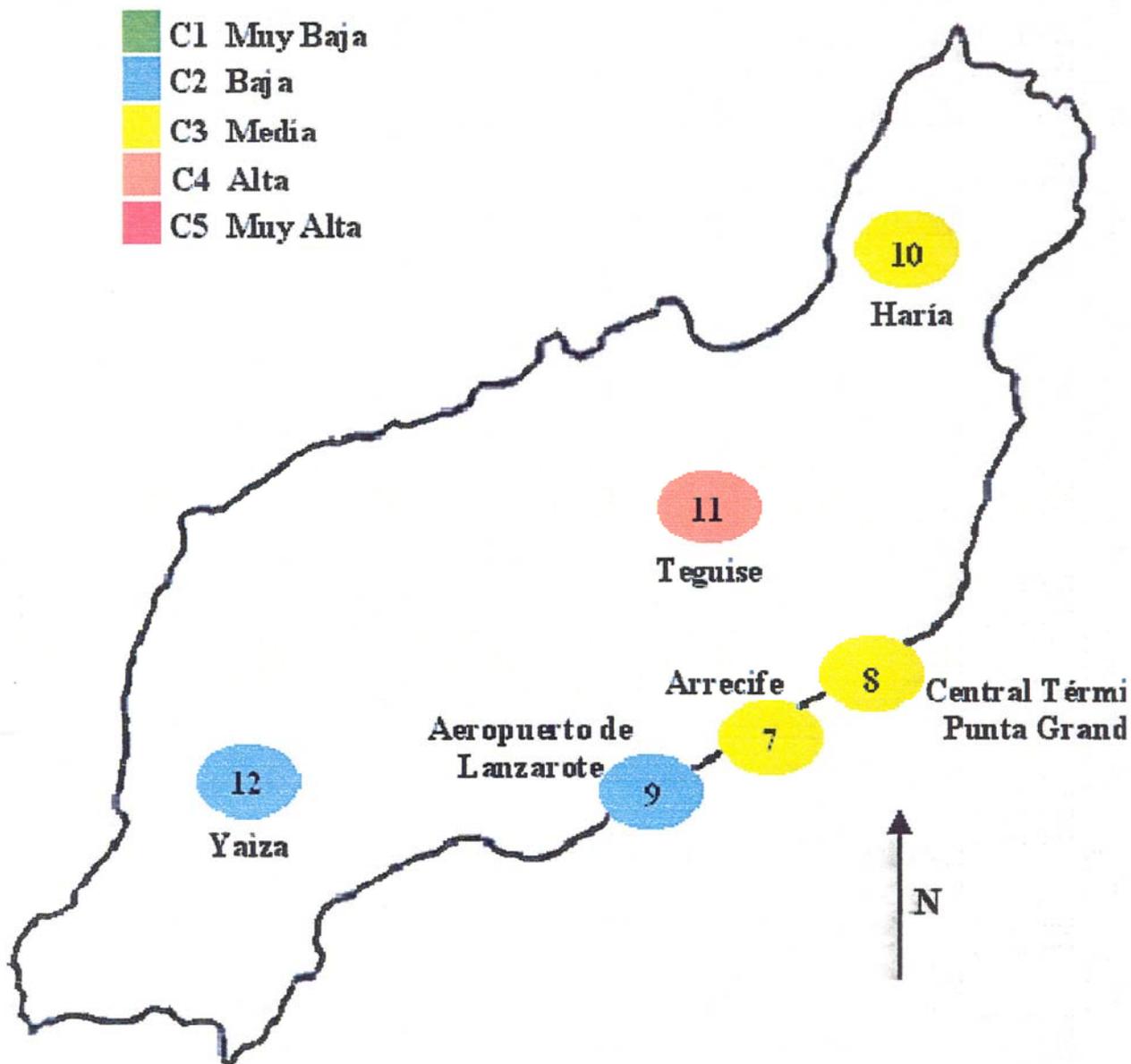


Figura 8.2: Mapa de corrosividad correspondiente a la isla de Lanzarote.

8.1.3.- Isla de Gran Canaria.-

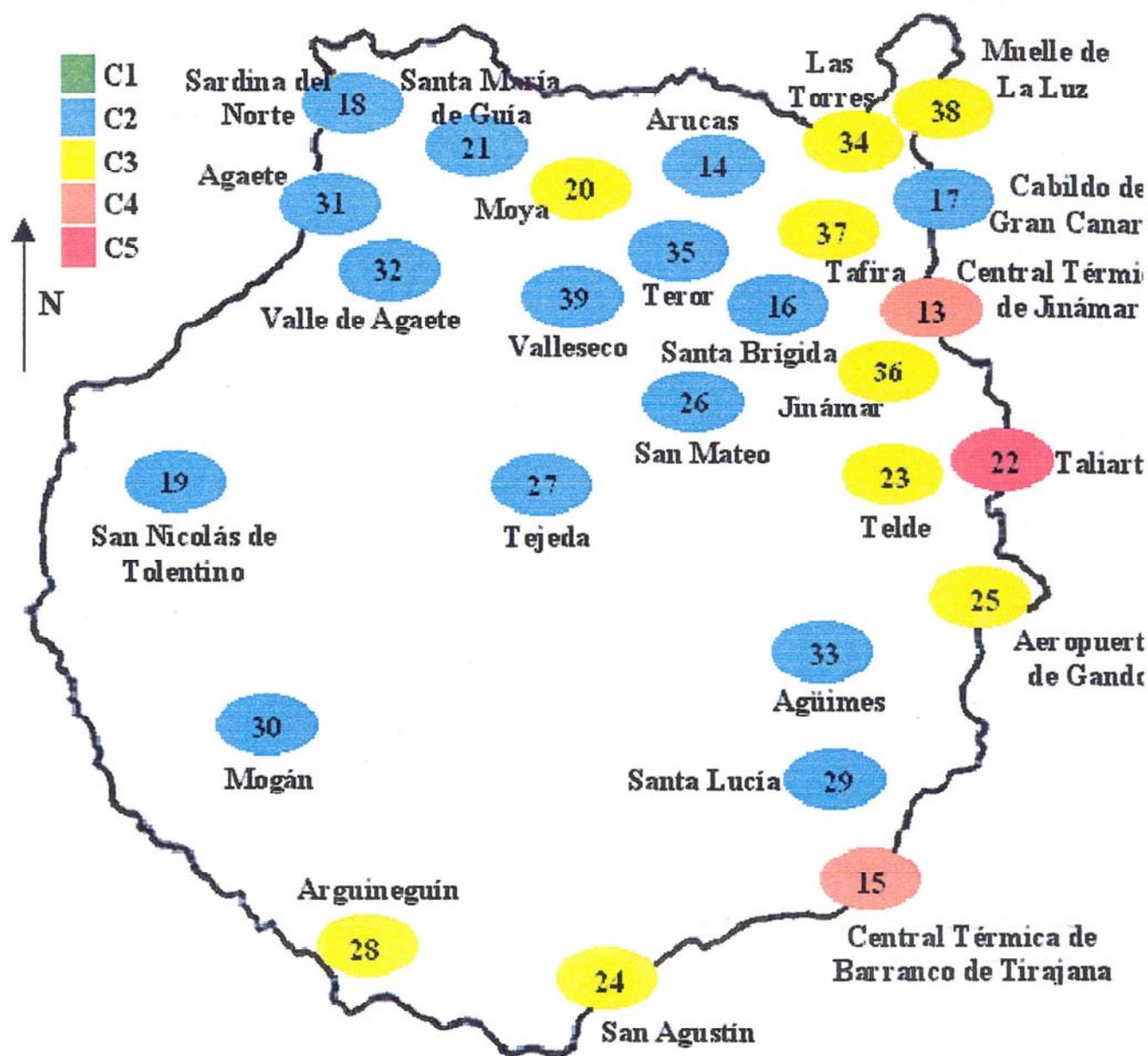


Figura 8.3: Mapa de corrosividad correspondiente a la isla de Gran Canaria.

8.2.- Mapas con las isóneas de corrosividad.-

8.2.1.- Isla de Fuerteventura.-

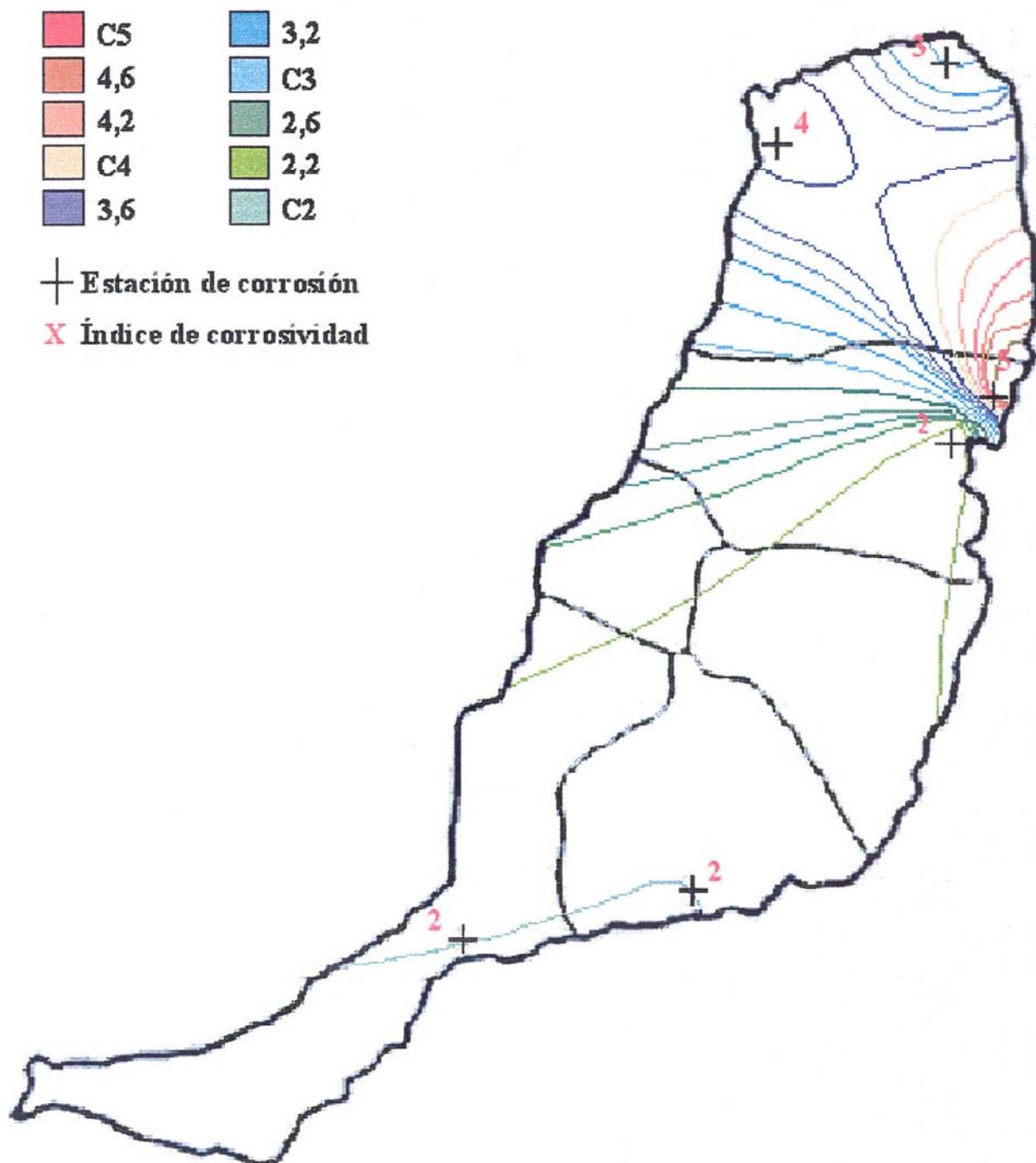


Figura 8.4: Mapa con las isóneas de corrosividad correspondientes a la isla de Fuerteventura.

8.2.2.- Isla de Lanzarote.-

 C5	 3,2
 4,6	 C3
 4,2	 2,6
 C4	 2,2
 3,6	 C2

⊕ Estación de corrosión

✕ Índice de corrosividad

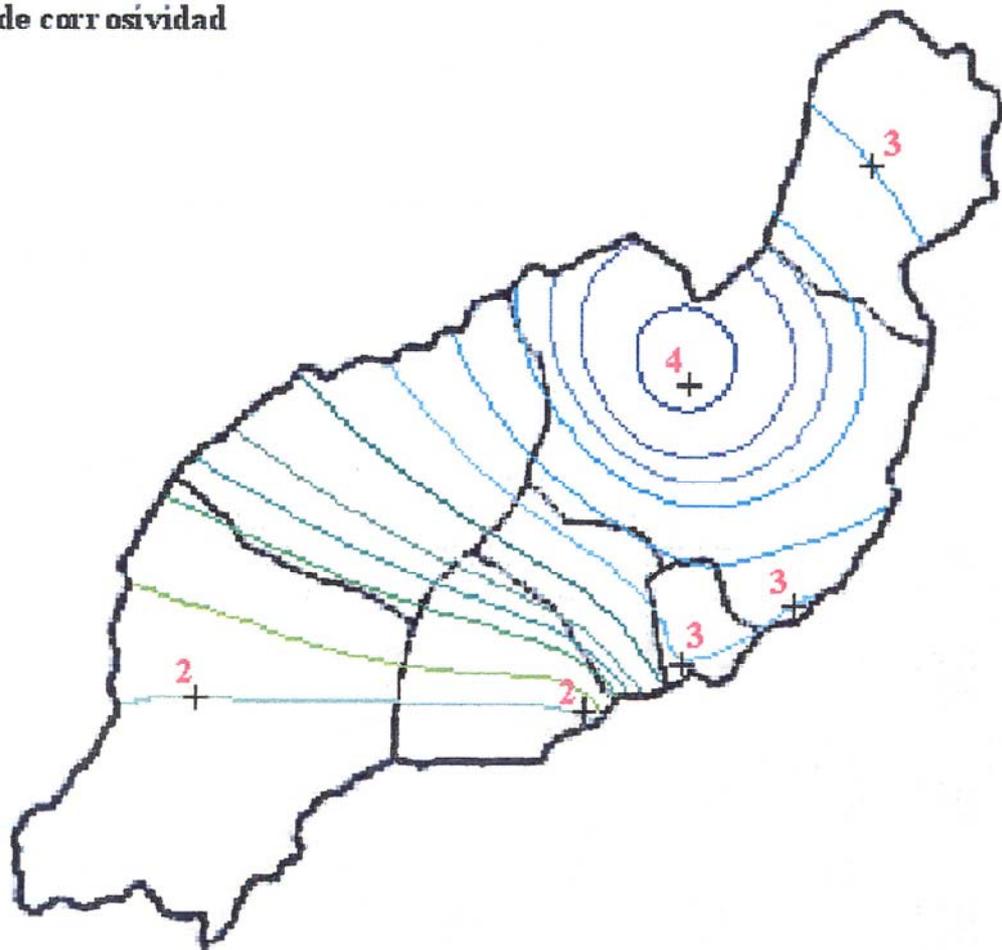


Figura 8.5: Mapa con las isóneas de corrosividad correspondientes a la isla de Lanzarote.

8.2.3.- Isla de Gran Canaria.-

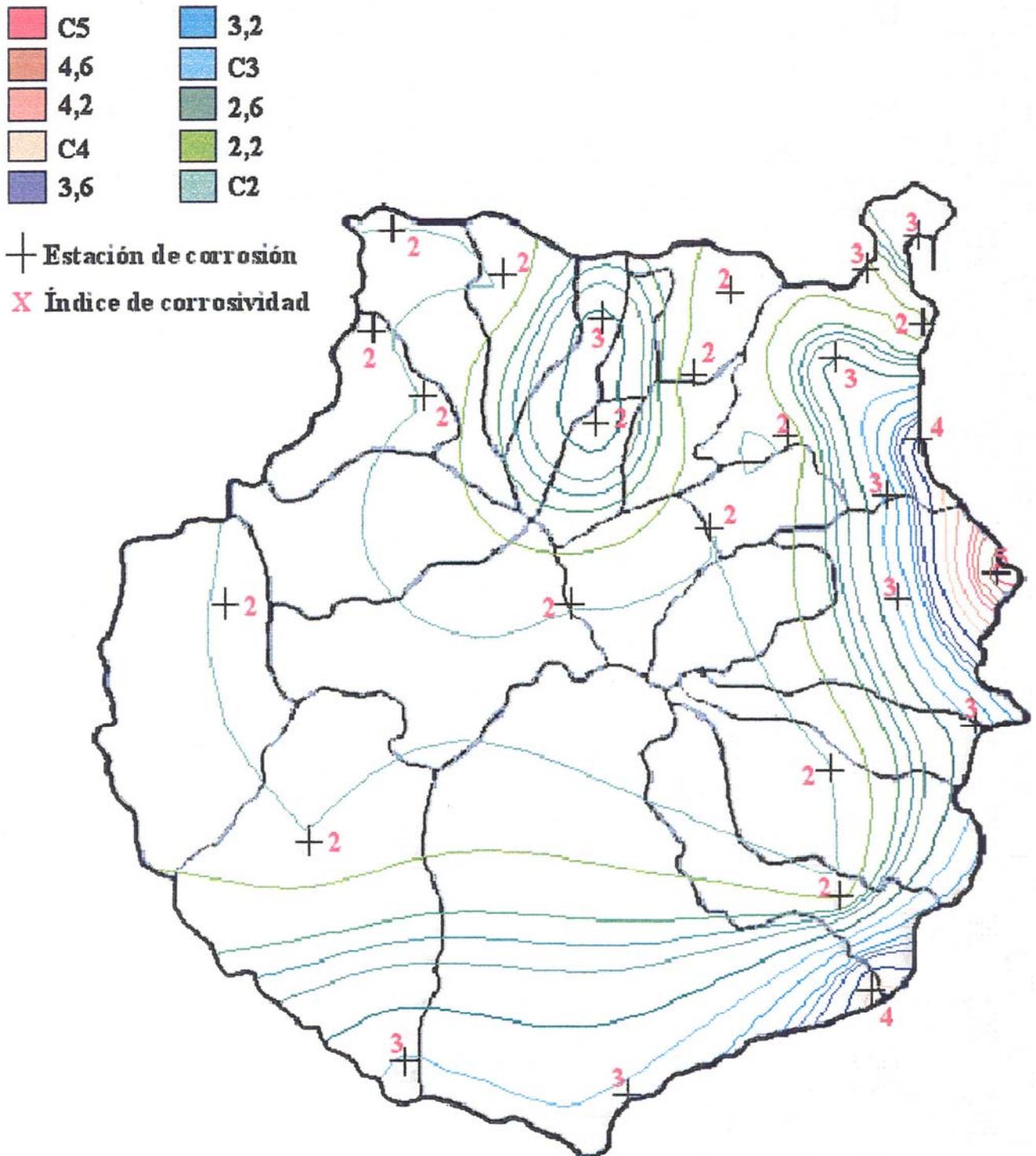


Figura 8.6: Mapa con las isolíneas de corrosividad correspondientes a la isla de Gran Canaria.

# CAPÍTULO 9:

## Discusión de los Datos

### **9.- DISCUSIÓN DE LOS RESULTADOS.**

9.1.- Discusión de los resultados electroquímicos.

9.2.- Discusión de los resultados de corrosión atmosférica.

## 9.- DISCUSIÓN DE LOS RESULTADOS.-

### 9.1.- Discusión de los resultados electroquímicos.-

El efecto que ejercen los iones cloruro y sulfato en la corrosión del acero al carbono han sido poco estudiados desde el punto de vista electroquímico en cuanto a su relación con la corrosión atmosférica. En la bibliografía nos podemos encontrar numerosos estudios donde se pone de manifiesto el efecto que dichos iones ejercen sobre las probetas de acero al carbono, pero son pocos los realizados desde la vía electroquímica. Esto se debe en parte a la dificultad que entraña el reproducir en el laboratorio las condiciones que nos encontramos en la intemperie. Existen estos realizados con el sensor electroquímico [173], que se abre como una vía para caracterizar la corrosión atmosférica por la vía electroquímica.

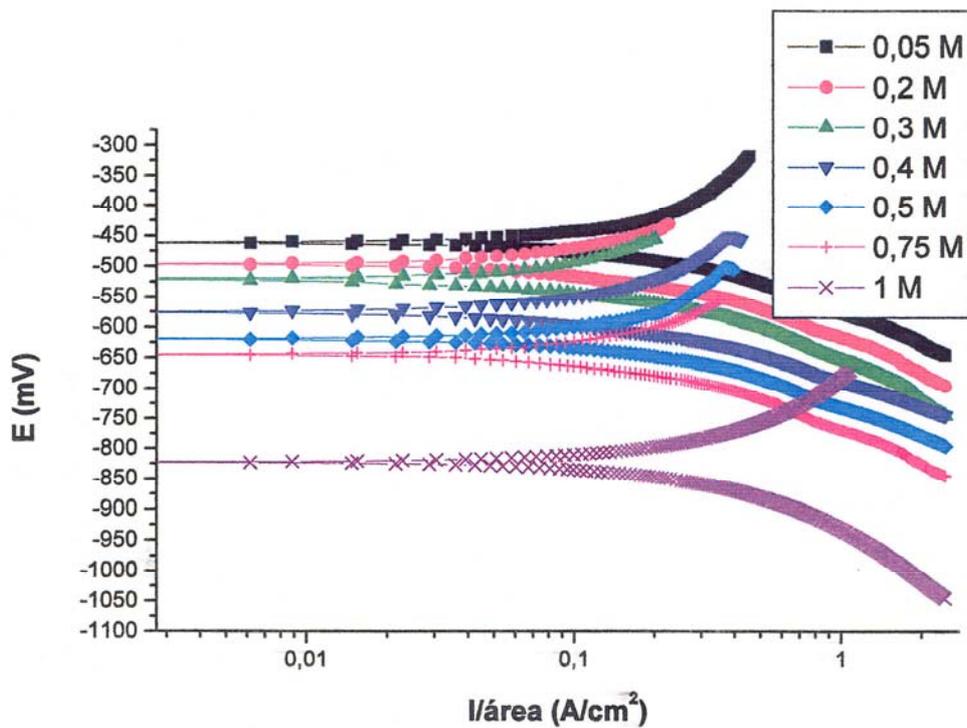
Con los estudios realizados en la presente tesis se pretende caracterizar a nivel cualitativo cuál de los dos iones ejerce un papel más agresivo o determinante en el proceso corrosivo de la aleación de acero al carbono que se está estudiando. No se realiza un análisis a nivel cuantitativo debido a que no se pueden extrapolar los resultados obtenidos con las disoluciones estudiadas, dado que no se reproducen las condiciones de exposición atmosférica.

El efecto que ejerce el ión cloruro sobre la cinética de corrosión atmosférica ha sido poco estudiada, a diferencia del  $\text{SO}_2$ . Esto se debe en parte a que el efecto de los iones cloruros se reducen a una pequeña franja costera en comparación con las zonas afectadas por la contaminación por  $\text{SO}_2$ . Los estudios efectuados con el fin de determinar el efecto que estos iones ejercen son a veces contradictorios [174]. Está comprobado que los iones cloruro presentan un tipo de ataque corrosivo denominado ataque por picaduras. Se observa que ya desde instantes iniciales de exposición las probetas de acero ya presentan picaduras apreciables en aquellas estaciones donde el nivel de cloruros era elevado. A medida que aumenta el tiempo de exposición nos encontramos con que estas picaduras aumentan en tamaño y profundidad, debido a la

presencia de  $\text{SO}_2$ . El hecho de que estas picaduras no se aprecien en otras estaciones donde están presentes los iones cloruro se puede deber al efecto inhibitor que ejercen los iones sulfato frente a la acción de los primeros.

Con el fin de caracterizar cualitativamente por vía electroquímica el efecto que ejercen estos contaminantes en la aleación de acero al carbono estudiada se han realizado los estudios mencionados en el apartado 4.3.

En la siguiente figura se muestran los diagramas de polarización obtenidos para las distintas concentraciones de cloruro y sulfato:



**Figura 9.1:** Diagramas de polarización obtenidos de las medidas realizadas en diversas concentraciones de NaCl utilizando como electrodo de trabajo acero al carbono.

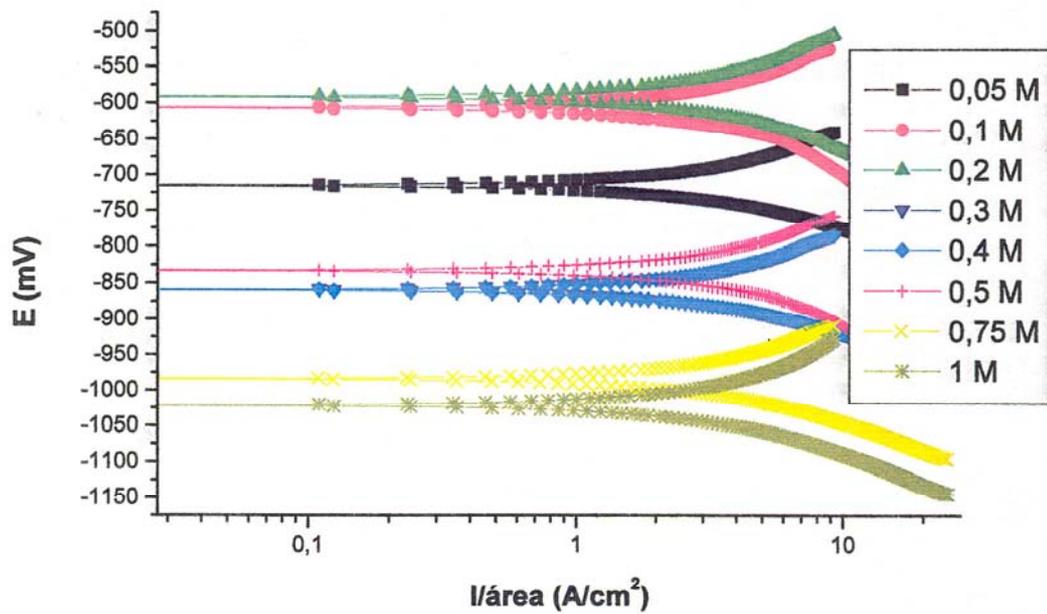


Figura 9.2: Diagramas de polarización obtenidos de las medidas realizadas en diversas concentraciones de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> utilizando como electrodo de trabajo acero al carbono.

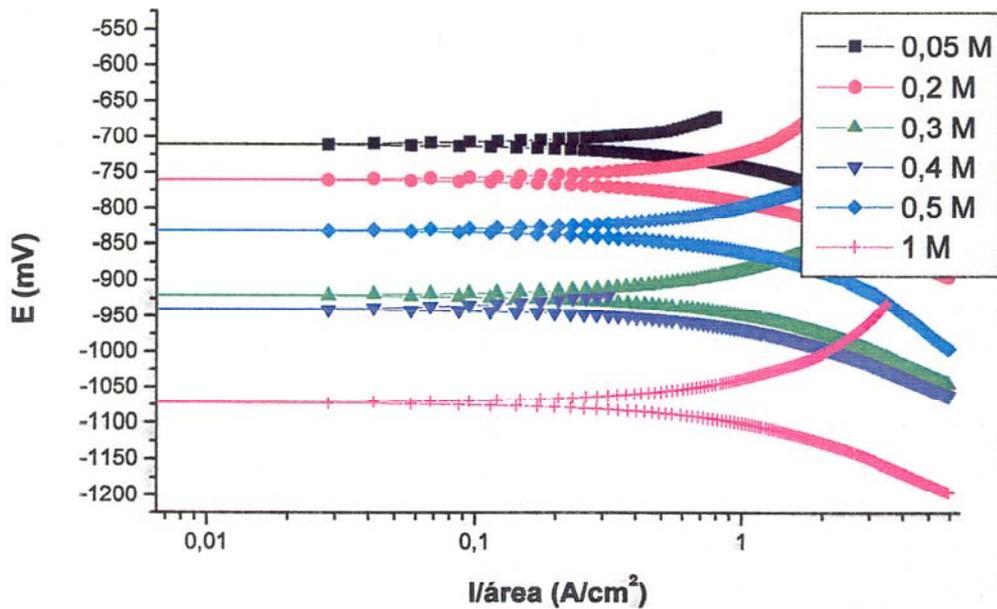


Figura 9.3: Diagramas de polarización obtenidos de las medidas realizadas en diversas concentraciones de NaCl manteniendo cte. la concentración de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, utilizando como electrodo de trabajo acero al carbono.

A la vista de las gráficas anteriores y de los resultados expuestos en tablas anteriores, se puede observar que no existe una variación lineal del potencial de corrosión a medida que aumentamos la concentración del agente contaminante, bien sea NaCl ó Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Este mismo comportamiento ha sido observado en las variables  $R_p$  e  $i_{corr}$ , donde el perfil obtenido no es uniforme, es decir, no se observa una tendencia al alza o a la baja, respectivamente. Si tenemos en cuenta que todas las probetas han sido sometidas a un mismo periodo de inmersión inicial antes de realizar la medida, se descarta el hecho de que estas oscilaciones puedan ser debidas a la formación de una capa de productos de corrosión más o menos compacta que provoque estas fluctuaciones en los valores de  $E_{corr}$ ,  $R_p$  e  $i_{corr}$ . Para intentar explicar este comportamiento se discutirá cada caso por separado, centrándonos en primer lugar en los valores obtenidos con las disoluciones de NaCl.

La posibilidad de que el ión cloruro pueda participar en la disolución anódica del hierro en medios neutros ya ha sido considerada por otros autores [175]. Se ha demostrado que el ión cloruro tiende a quedarse adsorbido en la capa de productos de corrosión [176], dando lugar a capas porosas menos protectoras, tal y como se comentó en el capítulo 7.

A la hora de hacer la discusión de los resultados hemos de puntualizar una serie de aspectos, importantes desde nuestro punto de vista, para poder comprender este comportamiento. Estas puntualizaciones son las siguientes:

a.- Consideraremos el perfil de variación de la velocidad de corrosión mostrada en las figuras 4.21 y 4.22 frente a la concentración.

b.- Las medidas se realizan con el mismo tiempo de inmersión para todas las disoluciones.

c.- Admitimos que la adsorción de cloruros (grado de recubrimiento) y el tiempo necesario para la destrucción local de la capa pasivante son inversamente proporcionales a la concentración de cloruros en el medio.

d.- Admitimos que en los instantes iniciales de formación de picaduras aún la hidrólisis no ha progresado suficientemente y el medio puede sobresaturarse en sales (cloruros).

Una vez hecho estos matices podemos decir que hasta 0,4 M se está midiendo sobre una superficie pasiva, pues el tiempo de inmersión ( $t_i$ ) es menor al tiempo de activación ( $t_a$ ), siendo éste el tiempo necesario para que se produzca rotura local de la película. Para una concentración de NaCl igual a 0,4 M se igualan estos dos tiempos y, por lo tanto, se está midiendo sobre la superficie del metal parcialmente desnuda. Ésto conlleva un aumento en la actividad corrosiva, es decir, se intensifica el ataque corrosivo con un aumento de la velocidad de corrosión, lo cual se corresponde con una disminución del valor de  $R_p$  y un aumento de  $i_{corr}$ . Por encima de 0,4 M ya  $t_a < t_i$  y se debería estar midiendo una superficie parcialmente despasivada, por lo que cabría esperar un aumento de la intensidad de corrosión. Sin embargo se observa un aumento del valor de  $R_p$  que contradice esta observación. La aparente pasividad observada se deberá a que el tiempo de activación es menor que el tiempo de inmersión, y no mucho más pequeña, es decir  $t_a < t_i$  y no  $t_a \ll t_i$ , es decir, estaríamos en un estadio inicial de picadura en el que aún no hay acidificación local y la superficie se pasiva por sobresaturación de iones cloruro. A partir de 1 M ya  $t_a \ll t_i$ , por lo que hay tiempo suficiente para desarrollar una acidificación local y lo que se está midiendo es la cinética de crecimiento de picaduras, lo mismo que se mediría a concentraciones menores de esperar el tiempo suficiente. En un estudio realizado por X.M. Zhu y Y.S. Zhang [177], demostraron que para concentraciones de NaCl 0,6 M no existía pasivación de la superficie metálica, lo cual concuerda con el aumento del valor de la  $i_{corr}$  a partir de esta concentración. Esta acidificación local se debe a la siguiente reacción catódica que tiene lugar en el seno de las picaduras:



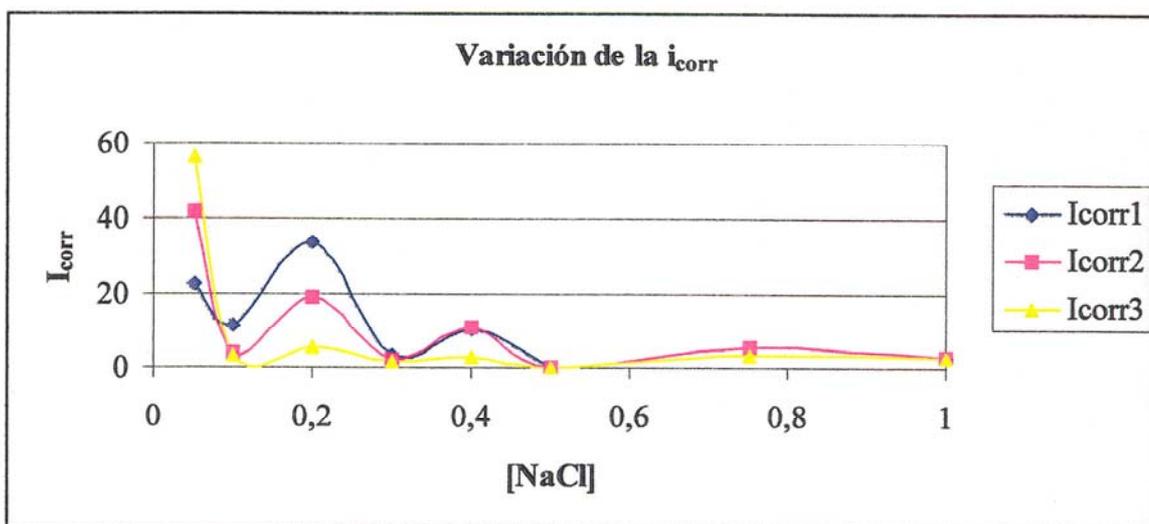
Este hecho se ve corroborado en las medidas de impedancia realizadas. A medida que aumentamos la concentración de NaCl se observa un achatamiento de las gráficas de impedancia. Los perfiles de los diagramas de impedancia obtenidos para las concentraciones de 0,2 y 0,4 M son claramente de resistencia a la transferencia de carga (en la zona de altas frecuencias) y de resistencia a la difusión (zona de frecuencias bajas).

En cuanto a las medias realizadas en Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, según se observa en las figuras 4.23 y 4.24 tenemos unos perfiles irregulares donde se puede observar que la Rp obtiene un valor máximo para una concentración de 0,4 M. Se observa un valor máximo para la  $i_{\text{corr}}$  a concentraciones bajas, y a medida que aumentamos dicha concentración este valor disminuye hasta permanecer casi estable. Se ha encontrado que para concentraciones de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> iguales a 1 M no existe pasivación de la superficie metálica [178]. Esta disminución del valor de la  $i_{\text{corr}}$  se puede deber a que la capa de productos de corrosión que se forma sobre la superficie metálica es cada vez más compacta y se dificulta la difusión del oxígeno hasta la superficie metálica. Esto concuerda con el hecho experimental observado de que la superficie del electrodo era cada vez más oscura, a medida que aumentábamos la concentración de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

Tanto para las medidas realizadas en NaCl como para las realizadas en Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> se observa que el perfil de variación de la Rp y la  $i_{\text{corr}}$  es igual a medida que aumentamos el tiempo de inmersión.

No obstante, si comparamos los valores de  $i_{\text{corr}}$  obtenidos para NaCl y Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> podemos observar que los valores mayores los presenta el Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Es decir, a igualdad de concentraciones, el ión sulfato provoca intensidades de corrosión mayores que el ión cloruro, lo que se traduce en una mayor velocidad de corrosión. Esto sucede cuando ambos contaminantes son estudiados por separado. Sin embargo, si analizamos los resultados obtenidos con el estudio efectuado con la mezcla de estos iones, vemos que

el perfil obtenido para la Rp es muy similar al obtenido para las medidas realizadas en sulfato. Los valores de  $i_{\text{corr}}$  son de igual magnitud que los obtenidos para el sulfato, lo cual nos indica que el efecto del ión sulfato es predominante sobre el ión cloruro. Teniendo en cuenta que la concentración de sulfato es muy pequeña (0,05 M) en comparación con la variación de NaCl, que llega a alcanzar valores de 1 M, esto confirma que dicho ión ejerce un papel predominante sobre los cloruros. El perfil de variación de la  $i_{\text{corr}}$  no permanece igual a medida que aumentamos el tiempo de inmersión. Si observamos la siguiente gráfica:



**Figura 9.4.:** Variación de la  $i_{\text{corr}}$  frente a la concentración de NaCl con una concentración fija de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . Los tiempos de inmersión son:  $t_{i_{\text{corr}1}} < t_{i_{\text{corr}2}} < t_{i_{\text{corr}3}}$  y están espaciados 45 minutos entre sí.

Se observa que a medida que aumenta el tiempo de inmersión disminuye la intensidad de corrosión. Esto puede ser debido a que transcurre el tiempo necesario para que se forme una capa compacta de productos de corrosión debido a la presencia del ión sulfato.

Si comparamos los valores de  $i_{\text{corr}}$  obtenidos en cada caso:

**Tabla 9.1:** Evolución de la  $i_{corr}$  en función del tiempo total de inmersión:  $t_1 = 45$  min,  $t_2 = 90$  min y  $t_3 = 135$  min.

	$i_{corr}$								
	[NaCl]			[Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ]			Mezcla		
	$t_1$	$t_2$	$t_3$	$t_1$	$t_2$	$t_3$	$t_1$	$t_2$	$t_3$
<b>0,05 M</b>	<b>0,111</b>	<b>0,098</b>	<b>0,232</b>	<b>29,81</b>	<b>166,4</b>	<b>86</b>	<b>22,5</b>	<b>41,56</b>	<b>56,02</b>
<b>0,1 M</b>	<b>0,049</b>	<b>0,045</b>	<b>0,045</b>	<b>35,63</b>	<b>42,95</b>	<b>42,37</b>	<b>11,25</b>	<b>3,63</b>	<b>3,39</b>
<b>0,2 M</b>	<b>0,058</b>	<b>0,116</b>	<b>0,099</b>	<b>0,99</b>	<b>1,10</b>	<b>1,185</b>	<b>33,5</b>	<b>18,52</b>	<b>5,62</b>
<b>0,3 M</b>	<b>0,09</b>	<b>0,088</b>	<b>0,075</b>	<b>2,571</b>	<b>1,005</b>	<b>0,798</b>	<b>3,34</b>	<b>2,24</b>	<b>1,67</b>
<b>0,4 M</b>	<b>1,313</b>	<b>0,688</b>	<b>0,445</b>	<b>0,402</b>	<b>0,382</b>	<b>0,254</b>	<b>10,34</b>	<b>10,91</b>	<b>2,45</b>
<b>0,5 M</b>	<b>0,225</b>	<b>0,266</b>	<b>0,069</b>	<b>1,370</b>	<b>0,571</b>	<b>0,567</b>	<b>0,124</b>	<b>0,136</b>	<b>0,129</b>
<b>0,75 M</b>	<b>0,071</b>	<b>0,038</b>	<b>0,028</b>	<b>2,26</b>	<b>1,26</b>	<b>0,89</b>	<b>-</b>	<b>5,177</b>	<b>3,178</b>
<b>1 M</b>	<b>2,56</b>	<b>2,11</b>	<b>1,155</b>	<b>7,12</b>	<b>7,78</b>	<b>1,975</b>	<b>2,68</b>	<b>2,794</b>	<b>2,491</b>

Para 0,05 M el valor disminuye con la mezcla; para 0,1 M también disminuye; para 0,2 M aumenta, para 0,3 M aumenta; para 0,4 M aumenta; para 0,5 M disminuye; para 0,75 M aumenta; para 1 M aumenta. Se observa que para concentraciones bajas de NaCl el valor de  $i_{corr}$  observado es inferior al observado para sulfatos sólo, pero muy superior al observado para cloruros. A medida que aumentamos la concentración aumenta dicho valor hasta un máximo en 0,4, ya que para 0,5 M vuelve a disminuir. A partir de este valor aumenta hasta 1 M. Los valores de intensidad de corrosión son del mismo orden de magnitud que los obtenidos para el sulfato, pero el perfil observado se corresponde con el de cloruros. Es decir, el sulfato influye en la magnitud de la velocidad de corrosión más que el ión cloruro, ya que aunque estando en pequeñas concentraciones (hasta 20 veces inferiores), los valores de  $i_{corr}$  observados son del mismo orden de magnitud. Sin embargo, la variación de dicho perfil se corresponde con el observado para el cloruro. Esto nos conlleva a determinar que el ión cloruro afecta a la estructura de los productos de corrosión en mayor medida de que lo hace el ión

sulfato, por lo que la variación de la velocidad de corrosión va a depender en gran medida de la naturaleza de dichos productos de corrosión. Para pequeñas concentraciones la  $i_{corr}$  observada es elevada debido a que la capa de cloruros adsorbida es muy pequeña, y prevalecen los nidos de sulfatos sobre la superficie metálica. Si aumentamos la concentración de NaCl hasta 0,1 M observamos una disminución drástica en la magnitud de la  $i_{corr}$ , llegando a ser 19 veces inferior. Este orden de magnitud va a permanecer hasta valores de concentración de NaCl 1 M. Esto puede ser debido a que la capa de cloruros adsorbida impida la proliferación de los nidos de sulfato, cosa que no ocurría a concentraciones inferiores de NaCl. La variación que se observa a partir de 0,5 M se puede corresponder con la formación de picaduras, tal y como se expuso anteriormente. Este hecho también es observado en corrosión atmosférica, donde sólo se aprecian picaduras en aquellas estaciones donde la concentración de NaCl es muy elevada.

## 9.2.- Discusión de los resultados de corrosión atmosférica.-

Si observamos los mapas de corrosividad obtenidos para las distintas islas, veremos que las islas de Lanzarote y Fuerteventura presentan un mismo comportamiento en cuanto a la distribución de las categorías de corrosividad. En contra de lo que cabría esperar, se observa que en el interior de estas dos islas nos encontramos con índices de corrosividad superiores a los que hay en línea de costa, exceptuando a la estación ubicada en la Central Térmica de Las Salinas. Si observamos la rosa de los vientos correspondientes al aeropuerto de Lanzarote y al aeropuerto de Fuerteventura, veremos que las mayores frecuencias las tienen los vientos que entran con una dirección norte y nornordeste. En los dos años que duró el estudio no se registraron frecuencias apreciables con dirección sur. Las rosas de los vientos están expuestas en el anexo IV. El hecho de que se registren estas mayores velocidades de corrosión en zona del interior puede ser debida al efecto del polvo. Como ya se ha mencionado anteriormente, el polvo puede ejercer un papel acelerador del proceso corrosivo. Debido a que estas islas son muy desérticas, no es de extrañar que haya polvo en suspensión que se depositan sobre las probetas metálicas. También se pudo observar que el nivel medio de cloruros

es mayor que el de la media de las estaciones situadas en la costa. Esto es debido a un arrastre por parte del viento de dicho contaminante desde la costa hasta el interior, lo cuál explica, en parte este mayor índice de corrosividad. Este hecho ha sido observado en Galicia, donde en zonas del interior se registraban índices de corrosividad superiores a los observados en la costa debido al arrastre de iones cloruros. La única excepción es la estación nº 3 correspondiente a la Central Térmica de Las Salinas, donde se registra un índice de corrosividad C5. Esto es debido al alto nivel de SO<sub>2</sub> y cloruros que se observa en dicha estación.

Por otro lado, las estaciones de corrosión situadas al sur de estas islas presentan índices de corrosividad bajos. En la isla de Fuerteventura se observa que los tiempos de humectación de dichas estaciones es inferior el de las estaciones situadas más al norte, de los que se desprende que al entrar los vientos por la vertiente N ó NNE, van dejando atrás parte de la humedad que arrastran, llegando más secos a las estaciones del sur. En cuanto al nivel de contaminantes, a excepción de las centrales térmicas, vemos que todas se mueven dentro de los mismos órdenes de magnitud

En la isla de Gran Canaria no tenemos casos similares a los observados en Lanzarote y Fuerteventura.

En la vertiente norte nos encontramos con que las mayores frecuencias las presentan los vientos que entran con dirección NNE y NE. Los niveles de contaminantes se mueven dentro de los mismo órdenes de magnitud. Cabe destacar la estación nº 20, correspondiente a Moya. Esta estación presenta un índice de corrosividad C3, mientras que el resto de las estaciones presentan un índice C2. Esto puede ser debido a un mayor valor del TDH respecto a las estaciones colindantes.

En la zona de ciudad nos encontramos con una amplia variedad de índices de corrosividad. De las 4 estaciones ubicadas en Las Palmas de Gran Canaria, vemos que tres presentan un índice de corrosividad C3, el cuál se puede relacionar con el ambiente urbano. Sólo la estación 17 correspondiente a la estación ubicada en la azotea del

Cabildo de Gran Canaria presenta un índice C2. Esto es debido al bajo nivel de tiempo de humectación observado en dicha estación.

En la vertiente este se obtiene los mayores índices de corrosividad. Si observamos la rosa de los vientos obtenida para el periodo de estudio en el aeropuerto de Gran Canaria, vemos que las mayores frecuencias las tiene los vientos que entran por el N y el NNE, es decir, que esta zona está muy castigada por los vientos. El mayor índice de corrosividad lo presenta la estación nº 22, Taliarte, donde se obtienen los mayores niveles de cloruro, un nivel muy alto de SO<sub>2</sub> para no ser zona industrial y un elevado valor de TDH. El alto nivel de SO<sub>2</sub> obtenido es debido al arrastre por parte del aerosol marino de sulfato procedente del agua de mar. Para comprobar este hecho se colocaron captadores sin dióxido de plomo junto con los captadores normales de SO<sub>2</sub> durante tres meses, y en las tres ocasiones se registraron valores elevados de SO<sub>2</sub>. El alto índice de corrosividad obtenido se justifica por la proximidad a la línea de costa.

En las dos centrales térmicas existentes en dicha costa se registran índices de corrosividad C4. Esto concuerda con los niveles de contaminantes encontrados en dichas estaciones, donde se observa un elevado nivel de SO<sub>2</sub>. Las estaciones nº 36 y 23 presentan índices de corrosividad C3. Si se analizan los niveles de contaminantes se observa que el contenido de SO<sub>2</sub> es elevado, ya que se trata de zonas urbanas. Estos valores tan altos se pueden deber a la inmisión de dicho contaminante procedente de la Central Térmica de Jinámar. Esto explica estos índices de corrosividad. En el caso de la estación 25, el aeropuerto de Gran Canaria, estos niveles altos se deben al tránsito aéreo de dicho aeropuerto, que es bastante elevado. Las estaciones situadas más hacia el interior presentan índices de corrosividad C2, lo cual coincide con los bajos índices de contaminantes que poseen dichas estaciones.

Si examinamos las estaciones ubicadas en el sur de la isla veremos que nos encontramos con que dos de ellas presentan índice C3 (estación 24 y 38) y otras dos presentan índices C2 (estación 19 y 30). Aunque los niveles de contaminantes en estas cuatro estaciones son del mismo orden de magnitud, la diferencia radica en los distintos

valores del TDH. Si observamos la rosa de los vientos obtenida para la zona de Mogán veremos que las mayores frecuencias se corresponden para los vientos que entran por el NNE. debido a la orografía del terreno, estas estaciones están muy protegidas de esos vientos, así que cuando lleguen a dicha estación lo harán arrastrando poca humedad y pocos contaminantes. Los aportes de contaminantes estarán a cargo de los vientos que vienen del sur. Las estaciones 24 y 28, situadas más al este están ubicadas en una zona más llana, por lo que los vientos llegarán más húmedos, y por eso el TDH obtenido es superior.

# CAPÍTULO 10:

## Conclusiones

## 10.- CONCLUSIONES.-

1.- Se ha determinado por primera vez la corrosividad atmosférica respecto al acero al carbono en las tres islas que componen la provincia de Las Palmas, mediante la instalación y estudio de 39 estaciones de corrosión.

2.- Se han elaborado los mapas de corrosividad atmosférica del acero al carbono para las tres islas, así como los mapas con las isolíneas de corrosividad correspondientes a cada isla.

3.- Se comprueba que en la isla de Gran Canaria, las mayores categorías de corrosividad se encuentran situadas en las estaciones de la línea de la costa de la vertiente este, debido al efecto de los vientos que arrastran más aerosol marino, y que se corresponden con los mayores valores de cloruros y  $\text{SO}_2$  observados. En las islas de Lanzarote y Fuerteventura nos encontramos con los mayores índices de corrosividad en la zona del interior. Esto es debido a que para tiempos de humectación pequeños, la presencia de polvo acelera y potencia el proceso corrosivo, por lo que se observan categorías de corrosividad mayores.

4.- Los productos de corrosión observados en el acero mediante difracción de Rayos X, son fundamentalmente akaganeita ( $\beta\text{-FeO(OH)}$ ), lepidocrocita ( $\gamma\text{-FeO(OH)}$ ) y goethita ( $\alpha\text{-FeO(OH)}$ ). Se detecta akaganeita en todas las estaciones estudiadas exceptuando la estación nº 27, correspondiente a Tejeda, debido al bajo nivel de cloruros existente en dicha estación. Se detecta, en una primera etapa, la aparición de lepidocrocita que evoluciona en parte a goethita. Se observa en aquellas estaciones más agresivas la presencia de magnetita,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , producto indicativo de un grado más avanzado en la corrosión de la muestra. La evolución rápida de lepidocrocita a goethita es un dato indicativo del ambiente agresivo de la zona. Cuanto más rápida es la evolución, más contaminada está la zona.

5.- Se observa la presencia de un producto de corrosión no descrito anteriormente en la bibliografía, el green rust II. Este producto se ha detectado en otros procesos, como corrosión microbiana. Su presencia en corrosión atmosférica puede ser debida al arrastre de bacterias con el aerosol marino que se depositan sobre la superficie metálica y dan lugar a este compuesto de corrosión y a la oxidación del green rust I que se pueda formar sobre la superficie metálica.

6.- El acero al carbono presenta una forma de corrosión uniforme. Sólo en la estación correspondiente a Taliarte se observa una forma de corrosión por picaduras debido al elevado nivel de cloruros existente en esa estación.

6.- Se establece, por primera vez, una ecuación empírica que se ajusta con cierto rigor a los datos experimentales en función de las concentraciones, expresadas en  $\text{mg/m}^2\cdot\text{día}$ , de cloruro y  $\text{SO}_2$ , del tiempo de humectación (TDH) y del tiempo de exposición.

7.- Se demuestra que la evolución del crecimiento de los productos de corrosión se ajusta a una ley hiperbólica con cierto rigor, y que existe una relación entre el perfil de la curva y la categoría de corrosividad.

8.- Se ha demostrado que la espectroscopía de impedancia electroquímica se puede utilizar como herramienta para caracterizar el papel protector de los productos de corrosión formados y que existe concordancia con los resultados obtenidos al aplicar la ley hiperbólica.

9.- Se ha determinado por vía electroquímica el efecto de los iones cloruro y sulfato sobre la corrosión del acero al carbono. Se ha determinado que el sulfato ejerce un papel determinante en la velocidad de corrosión, siendo su efecto más acusado que el del ión cloruro. El efecto conjunto de ambos contaminantes es inferior al que presenta el ión sulfato por separado y superior al que presenta el ión cloruro por sí sólo. Se determina que aunque el sulfato esté en una proporción inferior al cloruro, su efecto prevalece.

# CAPÍTULO 11: Bibliografía

1. González Fernández, José A.; "*Control de la Corrosión. Estudio y medidas por técnicas electroquímicas*"; Consejo Superior de Investigaciones Científicas, Centro Nacional de Investigaciones Metalúrgicas; Madrid, (1989), pág. 26.
2. S. Feliu; "*Coste Social de la Corrosión*" en "*Corrosión y Tratamiento del Agua*", ATECYR, Ed. Index, Madrid, (1980), pág. 13.
3. John P. Broomfield, "*Economic Effects of metallic corrosion in the U.S.A. a 1995 update*", CORROS-L Archive Request, Internet.
4. S. Feliu, M. Morcillo, "*Corrosión y Protección de los metales en la atmósfera*", Ed. Bellaterra, S.A., C.S.I.C., Madrid, (1982), pág. 1.
5. "*Atmospheric Corrosion*", Ed. W.Y.H. Aila. Rfeynolds Metals Company, Richmond, Virginia, (1982) pág. 432.
6. M. Pourbaix, "*Lecciones de Corrosión Electroquímica*", Ed. Instituto Español de Corrosión y Protección, (1987), pág. 1.
7. M. Pourbaix, "*Lecciones de Corrosión Electroquímica*", Ed. Instituto Español de Corrosión y Protección, (1987), pág. 1-3.
8. "*11<sup>th</sup> International Corrosion Congress*", Associazione Italiana di Metallurgia, Florencia, Italia, (1990), pág. 1149.
9. M. Pourbaix, "*Lecciones de Corrosión Electroquímica*", Ed. Instituto Español de Corrosión y Protección, (1987), pág. 2.

10. K.R. Trethewey and J. Chamberlain, "*Corrosion for students of Science and Engineering*", Ed. Longman Scientific & Technical, Essex, England, (1988), pág. 6.
11. S. Feliu, "*Curso de Corrosión y Protección*", Volumen I: Corrosión, Madrid, (1981), pág. 77.
12. "*Atmospheric Corrosion*", Ed. W.Y.H. Aila. Rfeynolds Metals Company, Richmond, Virginia, (1982), pág. 217.
13. "*Atmospheric Corrosion*", Ed. W.Y.H. Aila. Rfeynolds Metals Company, Richmond, Virginia, (1982), pág. 431.
14. M. Morcillo, S. Feliu, "*Mapas de España de Corrosividad Atmosférica*", CYTED, Madrid, (1993), pág. 1.
15. J.M.Costa, "*Ensayos de corrosión atmosférica por métodos electroquímicos*", Pinturas y Acabados, (1981), pág. 21.
16. J. Mertel, "*Peculiaridades de la corrosión atmosférica del acero de bajo contenido de carbono en la Ciudad de La Habana y sus implicaciones técnico-económicas*", Resumen trabajo de candidatura, CIQ, (1985).
17. "*11<sup>th</sup> International Corrosion Congress*", Associazione Italiana di Metallurgia, Florencia, Italia, (1990), pág. 1149.
18. S. Feliu, "*Curso de Corrosión y Protección*", Volumen I: Corrosión, Madrid, (1981), pág. 1.

19. Gil, S. y Francisco, W., "*Corrosión atmosférica del acero al carbono en clima tropical húmedo*", Pinturas y acabados industriales, (1982), pág. 85.
20. S. Feliu, M. Morcillo, "*Corrosión y Protección de los metales en la atmósfera*", Ed. Bellaterra, S.A., C.S.I.C., Madrid, (1982), pág. 1.
21. N.D. Tomashov, "*Theory of Corrosion and Protection of Metals*", Macmillan Co, New York, (1966), pág. 79.
22. Morcillo, M. "*Mapa iberoamericano de corrosividad atmosférica (MICAT). Primeros resultados*", Revista iberoamericana de corrosión y protección, (1992), pág. 79.
23. IV Congreso Español de Corrosión y Protección. Ed. Garsi, S.A., Londres, pág. 188.
24. "*11<sup>th</sup> International Corrosion Congress*", Associazione Italiana di Metallurgia, Florencia, Italia, (1990), pág. 1149.
25. M. Morcillo, S. Feliu, "*Mapas de España de Corrosividad Atmosférica*", CYTED, Madrid, (1993), pág. 2.
26. Morcillo, M. "*Mapa iberoamericano de corrosividad atmosférica (MICAT). Primeros resultados*", Revista iberoamericana de corrosión y protección, (1992), pág. 37.
27. Alvarez Ros, C. N. y Martínez Álvarez. C., "*Contaminación atmosférica y corrosión*", Química e Industria, (1992), pág. 431.

28. M. Pourbaix, "*Lecciones de Corrosión Electroquímica*", Ed. Instituto Español de Corrosión y Protección, (1987), pág. 1.
29. T.R. Newman, "*Corrosion Source Book*", Ed. American Society for metals, Metals, Park, Ohio, (1984), pág. 15.
30. Alvarez Ros, C. N. y Martínez Álvarez. C., "*Contaminación atmosférica y corrosión*", Química e Industria, (1992), pág. 431.
31. M. Morcillo, S. Feliu, "*Mapas de España de Corrosividad Atmosférica*", CYTED, Madrid, (1993), págs. 2-3.
32. M. Morcillo, S. Feliu, "*Mapas de España de Corrosividad Atmosférica*", CYTED, Madrid, (1993), pág. 3.
33. M. Morcillo, S. Feliu, "*Mapas de España de Corrosividad Atmosférica*", CYTED, Madrid, (1993), pág. 12.
34. M. Morcillo, S. Feliu, "*Mapas de España de Corrosividad Atmosférica*", CYTED, Madrid, (1993), págs. 26-27.
35. M. Morcillo, S. Feliu, "*Mapas de España de Corrosividad Atmosférica*", CYTED, Madrid, (1993), pág. 3.
36. Alvarez Ros, C. N. y Martínez Álvarez. C., "*Contaminación atmosférica y corrosión*", Química e Industria, (1.992), pág. 431.
37. M. Morcillo, S. Feliu, "*Mapas de España de Corrosividad Atmosférica*", CYTED, Madrid, (1993), pág. 4.

38. "Corrosion Mechanisms", Ed. Florian Mansfeld, University Of Southern California, Los Angeles, California, (1987), pág. 243.
39. "Progress in the understanding and prevention of corrosion", Ed. J.M. Costa, Universidad de Barcelona, Volumen 1, (1993), pág. 2.
40. S. Feliu, "Curso de Corrosión y Protección", Volumen I: Corrosión, Madrid, (1981), pág. 78.
41. "Atmospheric Corrosion", Ed. W.YH. Aila. Rfeynolds Metals Company, Richmond, Virginia, (1982) pág. 217.
42. "Atmospheric Corrosion", Ed. W.YH. Aila. Rfeynolds Metals Company, Richmond, Virginia, (1982) págs. 206-208.
43. Morcillo, M., "Mapa iberoamericano de corrosividad atmosférica (MICAT). Primeros resultados", Revista iberoamericana de corrosión y protección, (1992), pág. 81.
44. Gil, S. y Francisco, W., "Corrosión atmosférica del acero al carbono en clima tropical húmedo", Pinturas y acabados industriales, (1982), pág. 85.
45. "Atmospheric Corrosion", Ed. W.YH. Aila. Rfeynolds Metals Company, Richmond, Virginia, (1982) pág. 433.
46. S. Feliu, M. Morcillo, "Corrosión y Protección de los metales en la atmósfera", Ed. Bellaterra, S.A., C.S.I.C., Madrid, (1982), pág. 8.

47. "Atmospheric Corrosion", Ed. W.YH. Aila. Rfeynolds Metals Company, Richmond, Virginia, (1982) pág. 433.
48. S. Feliu, M. Morcillo, "Corrosión y Protección de los metales en la atmósfera", Ed. Bellaterra, S.A., C.S.I.C., Madrid, (1982), pág. 8.
49. M. Morcillo, S. Feliu, "Mapas de España de Corrosividad Atmosférica", CYTED, Madrid, (1993), pág. 26-27.
50. M. Benaire y F.L. Lipfert, "Atmospheric Environmental", (1993), pág.20.
51. S. Feliu, M. Morcillo, "Corrosión y Protección de los metales en la atmósfera", Ed. Bellaterra, S.A., C.S.I.C., Madrid, (1982), pág. 12.
52. "Atmospheric Corrosion", Ed. W.YH. Aila. Rfeynolds Metals Company, Richmond, Virginia, (1982) pág. 85.
53. "Atmospheric Corrosion", Ed. W.YH. Aila. Rfeynolds Metals Company, Richmond, Virginia, (1982) pág. 434.
54. T.R. Newman, "Corrosion Source Book", Ed. American Society for metals, Metals, Park, Ohio, (1984), pág. 16.
55. "Atmospheric Corrosion", Ed. W.YH. Aila. Rfeynolds Metals Company, Richmond, Virginia, (1982) págs. 433-434,452.
56. Morcillo, M. "Mapa iberoamericano de corrosividad atmosférica (MICAT). Primeros resultados", Revista iberoamericana de corrosión y protección, (1992), pág. 83.

57. F. Corvo, "*Estudio de la corrosión atmosférica en el clima tropical húmedo de Cuba*", Trabajo de candidatura, CENIC, (1980).
58. "*Atmospheric Corrosion*", Ed. W.YH. Aila. Rfeynolds Metals Company, Richmond, Virginia, (1982) pág. 85.
59. S. Feliu, M. Morcillo, "*Corrosión y Protección de los metales en la atmósfera*", Ed. Bellaterra, S.A., C.S.I.C., Madrid, (1982), págs. 64-65.
60. S. Feliu, M. Morcillo, "*Corrosión y Protección de los metales en la atmósfera*", Ed. Bellaterra, S.A., C.S.I.C., Madrid, (1982), pág. 65.
61. "*Atmospheric Corrosion*", Ed. W.YH. Aila. Rfeynolds Metals Company, Richmond, Virginia, (1982) pág. 434.
62. "*Atmospheric Corrosion*", Ed. W.YH. Aila. Rfeynolds Metals Company, Richmond, Virginia, (1982) pág. 433.
63. "*Corrosion Mechanisms*", Ed. Florian Mansfeld, University Of Southern California, Los Angeles, California, (1987), pág. 243.
64. M. Morcillo, S. Feliu, "*Mapas de España de Corrosividad Atmosférica*", CYTED, Madrid, 1993, págs. 3-6.
65. "*Progress in the understanding and prevention of corrosion*", Ed. J.M. Costa, Universidad de Barcelona, Volumen 1, (1993), pág. 2.
66. S. Feliu, M. Morcillo, "*Corrosión y Protección de los metales en la atmósfera*", Ed. Bellaterra, S.A., C.S.I.C., Madrid, (1982), págs. 49-50.

67. S. Feliu, "*Curso de Corrosión y Protección*", Volumen I: Corrosión, Madrid, (1981), pág. 78.
68. "*Atmospheric Corrosion*", Ed. W.YH. Aila. Rfeynolds Metals Company, Richmond, Virginia, (1982) pág. 433.
69. S. Feliu, M. Morcillo, "*Corrosión y Protección de los metales en la atmósfera*", Ed. Bellaterra, S.A., C.S.I.C., Madrid, (1982), pág. 49.
70. S. Feliu, M. Morcillo, "*Corrosión y Protección de los metales en la atmósfera*", Ed. Bellaterra, S.A., C.S.I.C., Madrid, (1982), pág. 49.
71. J. C. Hudson y J. F. Stanners, "*Appl. Chem.*", Vol. 3, (1953), pág. 186.
72. S. Haagenrud y B. Ottar, "*Proceedings of the Seventh Scandinavian Corrosion Congress*", Trondheim, Noruega, (1975), pág. 102.
73. S. Feliu, "*Curso de Corrosión y Protección*", Volumen I: Corrosión, Madrid, (1981), pág. 78.
74. S. Feliu, M. Morcillo, "*Corrosión y Protección de los metales en la atmósfera*", Ed. Bellaterra, S.A., C.S.I.C., Madrid, (1982), pág. 50.
75. S. Feliu, "*Curso de Corrosión y Protección*", Volumen I: Corrosión, Madrid, (1981), pág. 78.
76. K. Barton, E. Beranez y G. V. Akimov, "*Werkstoffe und Korrosion*", nº 6, (1959), pág. 337.

77. T. Sydberger y N. G. Vannerberg, "*Corrosion Science*", Vol. 12, (1972), pág. 775.
78. González, J.A. y Bastidas, J.M. "*Corrosión atmosférica del Al, Cu, Fe y Zn, (II parte) Análisis del comportamiento en atmósferas controladas a partir de datos gravimétricos*", Revista iberoamericana de corrosión y protección, (1982), págs. 19-21.
79. S. Feliu, M. Morcillo, "*Corrosión y Protección de los metales en la atmósfera*", Ed. Bellaterra, S.A., C.S.I.C., Madrid, (1982), págs. 52-53.
80. "*Corrosion Mechanisms*", Ed. Florian Mansfeld, University Of Southern California, Los Angeles, California, (1987), págs. 236-237.
81. S. Feliu, M. Morcillo, "*Corrosión y Protección de los metales en la atmósfera*", Ed. Bellaterra, S.A., C.S.I.C., Madrid, (1982), pág. 52.
82. "*Atmospheric Corrosion*", Ed. W.YH. Aila. Rfeynolds Metals Company, Richmond, Virginia, (1982) pág. 415.
83. A. R. Meethan, "*Atmospheric Pollution, Its Origen and prevention*", Pergamon Press, Nueva York, (1956).
84. H. R. Ambler y A. A. J. Blain, "*J. Appli. Chem.*", (1955), pág. 437.
85. B. Sanyal , G. K. Singhanía y J. N. Nanda, "*Proceeding Third International Congresson Metallic Corrosion*", Moscú, (1969), pág. 542.

86. S. Feliu, "*Curso de Corrosión y Protección*", Volumen I: Corrosión, Madrid, (1981), pág. 79.
87. S. Feliu, M. Morcillo, "*Corrosión y Protección de los metales en la atmósfera*", Ed. Bellaterra, S.A., C.S.I.C., Madrid, (1982), págs. 72-73.
88. S. Feliu, M. Morcillo: "*Corrosión y Protección de los metales en la atmósfera*", Ed. Bellaterra, S.A., C.S.I.C., Madrid, (1982), pág. 77.
89. ASM Corrosion Handbook, 9<sup>th</sup> Ed. , U.S.A., (1987), Vol. 13, pág. 509.
90. "*Atmospheric Corrosion*", Ed. W.YH. Aila. Rfeynolds Metals Company, Richmond, Virginia, (1982) pág. 453.
91. S. Feliu, M. Morcillo: "*Corrosión y Protección de los metales en la atmósfera*", Ed. Bellaterra, S.A., C.S.I.C., Madrid, (1982), pág. 77.
92. M. E. Komp y D. L. Jordan, "*Steels*", Corrosion Tests and Standards: Application and Interpretation, ASTM, U.S.A., (1995), pág. 458.
93. Morcillo, M., "*Mapa iberoamericano de corrosividad atmosférica (MICAT). Primeros resultados*", Revista iberoamericana de corrosión y protección, (1992), pág. 79.
94. Morcillo, M. "*Mapa iberoamericano de corrosividad atmosférica (MICAT). Primeros resultados*", Revista iberoamericana de corrosión y protección, (1992), págs. 82-84.

95. Gil, S. y Francisco, W., "*Corrosión atmosférica del acero al carbono en clima tropical húmedo*", Pinturas y acabados industriales, (1982), pág. 85.
96. M. Fontana y N. S. Greene, "*Corrosion Engineering*", Ed. Mc Graw Hill, (1978), pág. 21.
97. S. Feliu, "*Corrosión y Protección de los metales en la atmósfera*", Ed. Bellaterra, S.A., C.S.I.C., Madrid, (1982), págs. 78-80.
98. M. Morcillo, S. Feliu, "*Mapas de España de Corrosividad Atmosférica*", CYTED, Madrid, 1993, págs. 27-30.
99. "*11<sup>th</sup> International Corrosion Congress*", Associazione Italiana di Metallurgia, Florencia, Italia, (1990), págs. 1150-1151.
100. S. Feliu, M. Morcillo, "*Corrosión y Protección de los metales en la atmósfera*", Ed. Bellaterra, S.A., C.S.I.C., Madrid, (1982), págs. 78-80.
101. S. Feliu, M. Morcillo, "*Corrosión y Protección de los metales en la atmósfera*", Ed. Bellaterra, S.A., C.S.I.C., Madrid, (1982), pág. 79.
102. S. Feliu, M. Morcillo, "*Corrosión y Protección de los metales en la atmósfera*", Ed. Bellaterra, S.A., C.S.I.C., Madrid, (1982), págs. 89-101.
103. "*Progress in the understanding and prevention of corrosion*", Ed. J.M. Costa, Universidad de Barcelona, Volumen 1, (1993), págs. 68-70.
104. "*Atmospheric Corrosion*", Ed. W.Y.H. Aila. Rfeynolds Metals Company, Richmond, Virginia, (1982), págs. 107-121.

105. T.R. Newman, "*Corrosion Source Book*", Ed. American Society for metals, Metals, Park, Ohio, (1984), pág. 17.
106. "*Corrosion Mechanisms*", Ed. Florian Mansfeld, University of Southern California, Los Angeles, California, (1987), pág. 241.
107. ISO 9225:1992(E); "*Corrosion of Metals and Alloys-Corrosivity of Atmospheres - Measurement of Pollution*", First edition, (1992).
108. Chojnacka-Kalinowska G., Zak T., "*Powloki Ochronne, zesz. 2*", (1980).
109. "*Atmospheric Corrosion*", Ed. W.YH. Aila. Rfeynolds Metals Company, Richmond, Virginia, (1982), pág. 218.
110. S. Feliu, M. Morcillo, "*Corrosión y Protección de los metales en la atmósfera*", Ed. Bellaterra, S.A., C.S.I.C., Madrid, (1982), pág. 18.
111. L. Espada, A. Sánchez, P. Merino y G. Pena, "*Corrosión atmosférica en ambientes marinos del cobre y del acero con bajo contenido de carbono*", Revista Metal, Madrid, (1989), pág. 313.
112. J.A. González Fernández, "*Control de la Corrosión. Estudio y medida por técnicas electroquímicas*", Consejo Superior de Investigaciones Científicas. Centro Nacional de Investigaciones Metalúrgicas, Madrid, (1989), págs. 3-5.
113. J.A. González Fernández, "*Control de la Corrosión. Estudio y medida por técnicas electroquímicas*", Consejo Superior de Investigaciones Científicas. Centro Nacional de Investigaciones Metalúrgicas, Madrid, (1989), pág. 14.

114. J.A. González Fernández, "Control de la Corrosión. Estudio y medida por técnicas electroquímicas", Consejo Superior de Investigaciones Científicas. Centro Nacional de Investigaciones Metalúrgicas, Madrid, (1989), pág. 102.
115. J.A. González Fernández, "Control de la Corrosión. Estudio y medida por técnicas electroquímicas", Consejo Superior de Investigaciones Científicas. Centro Nacional de Investigaciones Metalúrgicas, Madrid, (1989), pág. 211.
116. K. S. Cole y R. Cole, "J. Phys Chem.", (1941), pág. 341.
117. J. Llopis y F. Colom, "Proc. 8<sup>th</sup> Meeting of the CITCE", Madrid, (1956), pág. 414.
118. H. Gerischer, "Z. Phys Chem.", (1954), pág. 278.
119. S. Feliu, J.M. Bastidas, M. Morcillo: "Quím. e Ind.", 28, (1982) pág 635.
120. K. Hladky, L. M. Callow y J. L. Dawson, "Br. Corros. J.", (1980), pág. 20.
121. W.J. Lorenz y F. Mansfeld, "Corrosion Science", (1981), pág. 647.
122. D.D. Mac Donald y M.C.H. Mac Kubre, "Electrochemical Corrosion Testing", ASTM-STP 727. Baltimore, (1981), págs. 110-149.
123. I. Epelboin, C. Gabrielli, M. Keddam y H. Takenouti, "Electrochemical Corrosion Testing", ASTM-STP 727. Baltimore, (1981), pág. 150-166.
124. J.A. González Fernández, "Control de la Corrosión. Estudio y medida por técnicas electroquímicas", Consejo Superior de Investigaciones Científicas.

- Centro Nacional de Investigaciones Metalúrgicas, Madrid, (1989), págs. 199-209.
125. J. E. Randles, "Discuss", Faraday Soc., (1947), pág 11.
126. S. Feliu, J.M. Bastidas, M. Morcillo: "Quím. e Ind.", 28, (1982), pág 635.
127. ASTM G 50-76: "Conducting atmospheric corrosion test on metals", (1976).
128. ASTM G1-90: "Standard Practice for Preparing, cleaning, and evaluating corrosion test specimens", (1990).
129. ASTM D 2010-85: "Standard Method for Evaluation of total Sulfation Activity in the Atmosphere by the Lead Dioxide Candle", (1985).
130. ASTM D 2010-85: "Standard Method for Evaluation of total Sulfation Activity in the Atmosphere by the Lead Dioxide Candle", (1985).
131. ISO 9225 :1992(E); "Corrosion of Metals and Alloys-Corrosivity of Atmospheres-Measurement of Pollution", First edition, (1992).
132. ASTM G1-90: "Standard Practice for Preparing, cleaning, and evaluating corrosion test specimens", (1990).
133. Chomel, P. "El microscopio electrónico de barrido. el instrumento y sus funciones", Toulouse, (1990).
134. J.A. González, J. M. Bastidas y S. Feliu, "Corrosión atmosférica del Al, Cu, Fe y Zn: (III Parte). Posibilidades de las técnicas electroquímicas para estimar la

- velocidad de corrosión instantánea en atmósferas controladas*", Centro Nacional de Investigaciones Metalúrgicas (CENIM), Madrid, 13, (1982), pág. 20.
135. J.A. González, J. M. Bastidas y S. Feliu, "*Corrosión atmosférica del Al, Cu, Fe y Zn: (III Parte). Posibilidades de las técnicas electroquímicas para estimar la velocidad de corrosión instantánea en atmósferas controladas*", Centro Nacional de Investigaciones Metalúrgicas (CENIM), Madrid, 13, (1982), pág. 21.
136. J.A. González, J. M. Bastidas y S. Feliu, "*Corrosión atmosférica del Al, Cu, Fe y Zn: (III Parte). Posibilidades de las técnicas electroquímicas para estimar la velocidad de corrosión instantánea en atmósferas controladas*", Centro Nacional de Investigaciones Metalúrgicas (CENIM), Madrid, 13, (1982), pág. 21.
137. ISO 9223 :1992(E); "*Corrosion of Metals and Alloys-Corrosivity of Atmospheres-Clasification*", (1992).
138. ISO 9225 :1992(E); "*Corrosion of Metals and Alloys-Corrosivity of Atmospheres-Measurement of Pollution*", First edition, (1992).
139. R. F. Passano, "*Proc. Symposium on the outdoor weathering of metals and metallic coatings*", Filadelfia, (1934).
140. M. Pourbaix, "*Atmospheric Corrosion*", Ed. W. H. Ailor, Wiley-Interscience, (1982), pág. 107-121.
141. Microcal<sup>TM</sup> Origin<sup>TM</sup> Versión 5.5., copyright©1991-1997 Microcal Software, inc., Northampton, USA.

142. S. G. Fundora y C. Lois Guada, "*Efecto protector y actividad de los óxidos formados en la corrosión atmosférica del acero*", Pinturas y acabados industriales, 31, (1989), pág 52.
143. J.M. Bastidas, M. Aballe y J.A. González, "*Influencia de las capas de productos de corrosión sobre la cinética de corrosión atmosférica del aluminio, cobre, hierro y cinc*", Rev. Metal. CENIM, Vol 18, (1982), pág 361.
144. M. Ronda, J. Gómez, P. Leiva, D. Ruiz, M. Barrameda, J. Davis, "*Estudio del efecto protector de los óxidos sobre el acero en atmósferas urbanas y rural en La Habana (parte I)*", Pinturas y acabados industriales, 37, (1995), pág. 41.
145. M. Ronda, J. Gómez, P. Leiva, D. Ruiz, M. Barrameda, J. Davis, "*Estudio del efecto protector de los óxidos sobre el acero en atmósferas urbanas y rural en La Habana (parte I)*", Pinturas y acabados industriales, 37, (1995), pág. 41.
146. S. G. Fundora y C. Lois Guada, "*Efecto protector y actividad de los óxidos formados en la corrosión atmosférica del acero*", Pinturas y acabados industriales, 31, (1989), pág 52.
147. J.M. Bastidas, M. Aballe y J.A. González, "*Influencia de las capas de productos de corrosión sobre la cinética de corrosión atmosférica del aluminio, cobre, hierro y cinc*", Rev. Metal. CENIM, Vol 18, (1982), pág 368.
148. J.M. Bastidas, M. Aballe y J.A. González, "*Influencia de las capas de productos de corrosión sobre la cinética de corrosión atmosférica del aluminio, cobre, hierro y cinc*", Rev. Metal. CENIM, Vol 18, (1982), pág 369.

149. J.M. Bastidas, M. Aballe y J.A. González, "*Influencia de las capas de productos de corrosión sobre la cinética de corrosión atmosférica del aluminio, cobre, hierro y cinc*", Rev. Metal. CENIM, Vol 18, (1982), pág 368.
150. J.M. Bastidas, M. Aballe y J.A. González, "*Influencia de las capas de productos de corrosión sobre la cinética de corrosión atmosférica del aluminio, cobre, hierro y cinc*", Rev. Metal. CENIM, Vol 18, (1982), pág 367.
151. E. Kunze: Neue Hütte, 19 (1974), pág. 295.
152. U.R. Evans y C.A. Taylor, Corrosion Science, 12, (1972), pág. 227.
153. J.M. Bastidas, M. Aballe y J.A. González, "*Influencia de las capas de productos de corrosión sobre la cinética de corrosión atmosférica del aluminio, cobre, hierro y cinc*", Rev. Metal. CENIM, Vol 18, (1982), pág 369.
154. M. Ronda, J. Gómez, P. Leiva, D. Ruiz, M. Barrameda, J. Dadis, "*Estudio de los productos de corrosión del acero al carbono expuesto en ambiente marino y el efecto amortiguador de la corrosión con el tiempo (Parte II)*", Pinturas y acabados industriales, Centro de Investigación químicas, La Habana, Cuba, (1995), pág. 26.
155. J.M. Bastidas, M. Aballe y J.A. González, "*Influencia de las capas de productos de corrosión sobre la cinética de corrosión atmosférica del aluminio, cobre, hierro y cinc*", Rev. Metal. CENIM, Vol 18, (1982), pág 369.
156. C. Haces y F. Corvo, "*Acerca de la transformación lepidocrocita-goethita en la corrosión atmosférica*", Revista Iberoamericana de corrosión y protección, Centro Nacional de Investigaciones Científicas, Cuba, 13, (1982), pág. 11.

157. C. Haces y F. Corvo, " *Acerca de la transformación lepidocrocita-goethita en la corrosión atmosférica*", Revista Iberoamericana de corrosión y protección, Centro Nacional de Investigaciones Científicas, Cuba, 13, (1982), pág. 13.
158. C. Haces y F. Corvo, " *Acerca de la transformación lepidocrocita-goethita en la corrosión atmosférica*", Revista Iberoamericana de corrosión y protección, Centro Nacional de Investigaciones Científicas, Cuba, 13, (1982), pág. 13.
159. T. Misawa, T. Kyuno, W. Suetaka y S. Shimodaira, " *Corrosion Science*", (1971), págs. 35-48.
160. M. Ronda, J. Gómez, P. Leiva, D. Ruiz, M. Barrameda, J. Davis, " *Estudio del efecto protector de los óxidos sobre el acero en atmósferas urbanas y rural en La Habana (parte I)*", Pinturas y acabados industriales, 37, (1995) págs. 41-44.
161. M. Ronda, J. Gómez, P. Leiva, D. Ruiz, M. Barrameda, J. Davis, " *Estudio del efecto protector de los óxidos sobre el acero en atmósferas urbanas y rural en La Habana (parte I)*", Pinturas y acabados industriales, 37, (1995), pág. 42.
162. L. Bousselmi, C. Fiaud, B. Tribollet, E. Triki, " *The characterization of the coated layer at the interface carbon steel-natural salt water by impedance spectroscopy*", Corrosion Science, Vol. 39, (1997), pág. 1711-1723.
163. L. Bousselmi, C. Fiaud, B. Tribollet, E. Triki, " *The characterization of the coated layer at the interface carbon steel-natural salt water by impedance spectroscopy*", Corrosion Science, Vol. 39, (1997), pág. 1723.
164. M. Ronda, J. Gómez, P. Leiva, D. Ruiz, M. Barrameda, J. Davis, " *Estudio del efecto protector de los óxidos sobre el acero en atmósferas urbanas y rural en La Habana (parte I)*", Pinturas y acabados industriales, 37, (1995), pág. 42.

165. J.M. Bastidas, M. Aballe y J.A. González, "Influencia de las capas de productos de corrosión sobre la cinética de corrosión atmosférica del aluminio, cobre, hierro y cinc", Rev. Metal. CENIM, Vol 18, (1982), págs. 364-366.
166. Leland C. Bement, Marian Hyman, Michael E. Zolensky y Brian J. Carter, "A painted skull from the cooper site: a folsom bison kill in NW Oklahoma", 1997, [www.peak.org/csfa/crp14-03.html](http://www.peak.org/csfa/crp14-03.html), págs. 1-3.
167. D.C. Cook, A.C. Van Orden, J.J. Carpio y S.J. Oh, "Atmospheric corrosion in the gulf of México".
168. P. Refait y J.-M.R. Génin, "The mechanisms of oxidation of ferrous hydroxychloride  $\beta\text{-Fe}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$  in aqueous solution: the formation of akaganeite vs goethite", Corrosion Science, Vol. 39, (1997), págs. 539-553.
169. L. Simon, Ph Refait y J.-M.R. Génin, "Transformation of Fe(II) - Fe(III) hydroxy-sulphite into hydroxy-sulphate green rust", International Symposium on the Industrial Applications of the Mössbauer Effect, Johannesburg, South Africa - November 4-8, (1996).
170. J.-M. R. Génin, Ph. Refait, A.A. Olowe, M. Abdelmoula, I. Fall y S.H. Drissi, "Green Rust Compounds in the Aqueous Corrosion Processes of Steels ; the Case of Microbially Induced Corrosion", International Symposium on the Industrial Applications of the Mössbauer Effect, Johannesburg, South Africa - November 4-8, (1996).
171. P. Refait y J.-M.R. Génin, "The mechanisms of oxidation of ferrous hydroxychloride  $\beta\text{-Fe}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$  in aqueous solution: the formation of akaganeite vs goethite", Corrosion Science, Vol. 39, (1997), págs. 539-540.

172. P. Refait y J.-M.R. Génin, "The mechanisms of oxidation of ferrous hydroxychloride  $\beta\text{-Fe}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$  in aqueous solution: the formation of akaganeite vs goethite", *Corrosion Science*, Vol. 39, (1997), pág. 541.
173. J.A. González, J. M. Bastidas y S. Feliu, "Corrosión atmosférica del Al, Cu, Fe y Zn: (III Parte). Posibilidades de las técnicas electroquímicas para estimar la velocidad de corrosión instantánea en atmósferas controladas", *Revista iberoamericana de corrosión y protección*, Centro Nacional de Investigaciones Metalúrgicas (CENIM), Madrid, 13, (1982), pág. 20.
174. R.D. Pascual, "Influencia de la concentración de ión cloruro sobre la corrosión atmosférica de un acero al carbono bajo capa de fase de humedad", *Revista iberoamericana de corrosión y protección*, 11 (4), (1980), pág 37.
175. R.D. Pascual, "Influencia de la concentración de ión cloruro sobre la corrosión atmosférica de un acero al carbono bajo capa de fase de humedad", *Revista iberoamericana de corrosión y protección*, 11 (4), (1980), pág 38.
176. R.D. Pascual, "Influencia de la concentración de ión cloruro sobre la corrosión atmosférica de un acero al carbono bajo capa de fase de humedad", *Revista iberoamericana de corrosión y protección*, 11 (4), (1980), pág 39.
177. X. M. Zhu y Y.S. Zhang, "Investigation of the Electrochemical Corrosion Behavior and Passive Film for Fe-Mn, Fe-Mn-Al, and Fe-Mn-Al-Cr Alloys in Aqueous Solutions", *Corrosion Science*, Vol. 54, (1998), pág. 3-4.
178. X. M. Zhu y Y.S. Zhang, "Investigation of the Electrochemical Corrosion Behavior and Passive Film for Fe-Mn, Fe-Mn-Al, and Fe-Mn-Al-Cr Alloys in Aqueous Solutions", *Corrosion Science*, Vol. 54, (1998), pág. 3.

# ANEXO I

## ESTACIÓN N° 1: PUERTO DEL ROSARIO

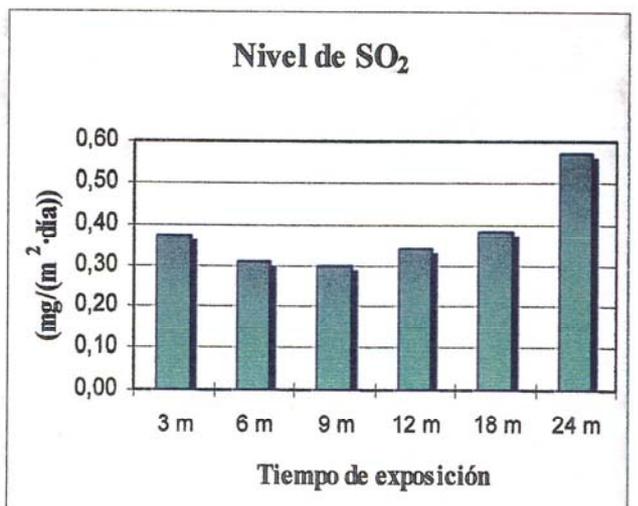
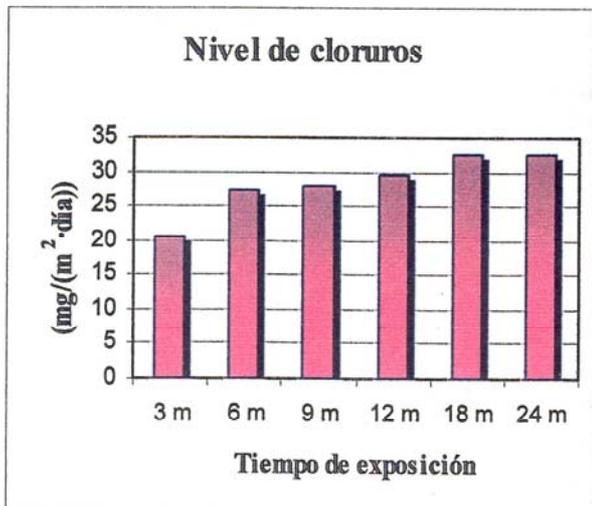
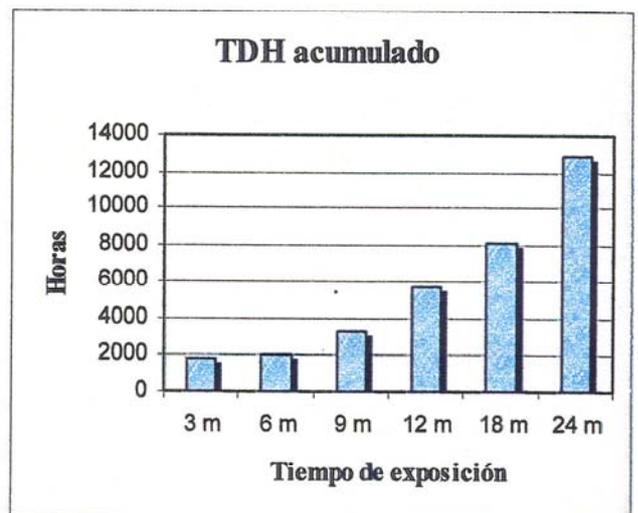
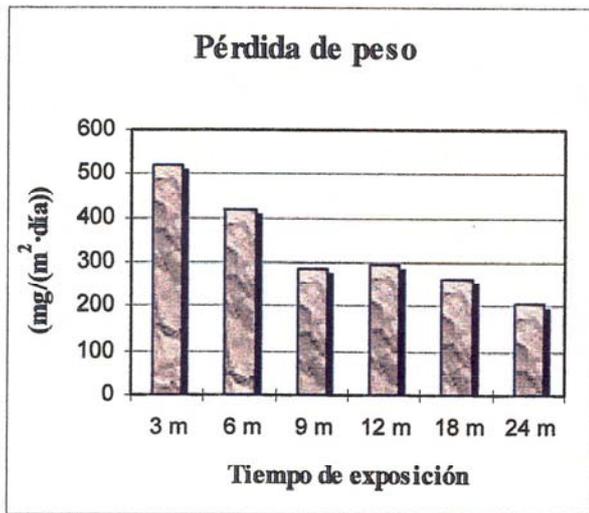
Localización de la estación: Azotea del Ilmo. Ayuntamiento de Puerto del Rosario.

Longitud: 28° 30' 00"

Latitud: 13° 51' 06"

Altura: 23 m.

Meses de exposición	Velocidad de corrosión		Cloruros (mg/(m <sup>2</sup> ·día))	SO <sub>2</sub> (mg/(m <sup>2</sup> ·día))	TDH	Días de exposición
	mg/m <sup>2</sup> ·día	μm/año				
3 m	521,5	6,61	20,42	0,37	1857	97
6 m	419,1	10,68	27,20	0,31	2000	195
9 m	287,3	10,85	27,79	0,30	3285	289
12 m	293,1	13,79	29,61	0,34	5713	360
18 m	263,1	19,29	32,32	0,38	8082	561
24 m	205,3	20,32	32,37	0,57	12821	757



## ESTACIÓN N° 2: CORRALEJO

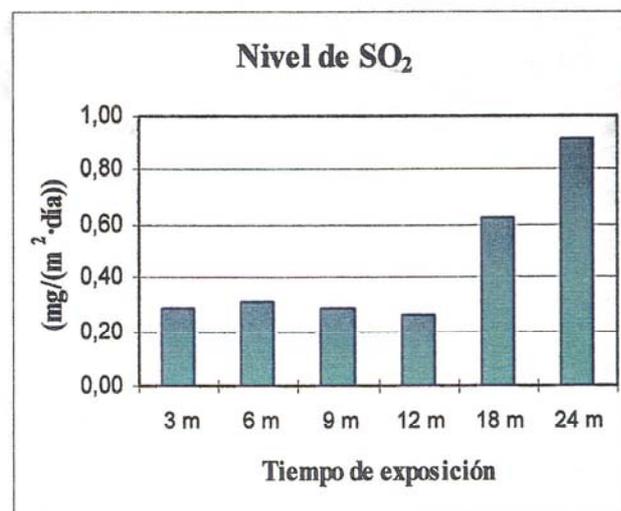
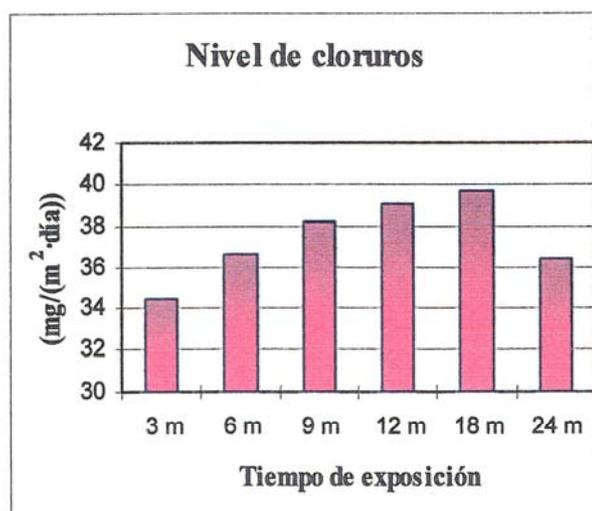
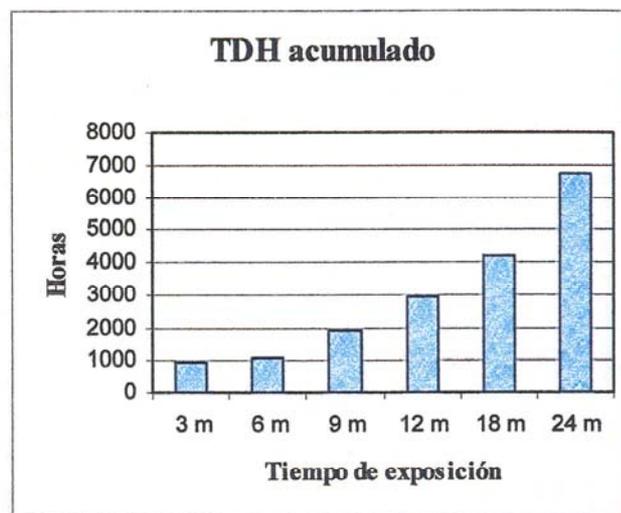
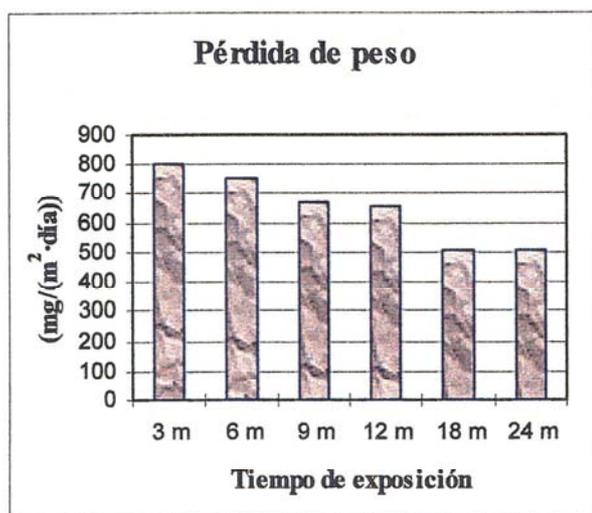
Localización de la estación: Subestación de Unelco en Corralejo.

Longitud: 28° 42' 13"

Latitud: 13° 54' 02"

Altura: 50 m.

Meses de exposición	Velocidad de corrosión		Cloruros (mg/(m <sup>2</sup> ·día))	SO <sub>2</sub> (mg/(m <sup>2</sup> ·día))	TDH	Días de exposición
	mg m <sup>2</sup> ·día	μm/año				
3 m	798,7	9,81	34,49	0,29	967	94
6 m	753,6	18,91	36,61	0,31	1081	192
9 m	665,3	24,79	38,20	0,29	1934	285
12 m	653,3	30,49	39,06	0,26	2901	357
18 m	504,7	36,81	39,69	0,62	4181	558
24 m	509,7	50,23	36,35	0,92	6741	754



## ESTACIÓN N° 3: CENTRAL TÉRMICA LAS SALINAS

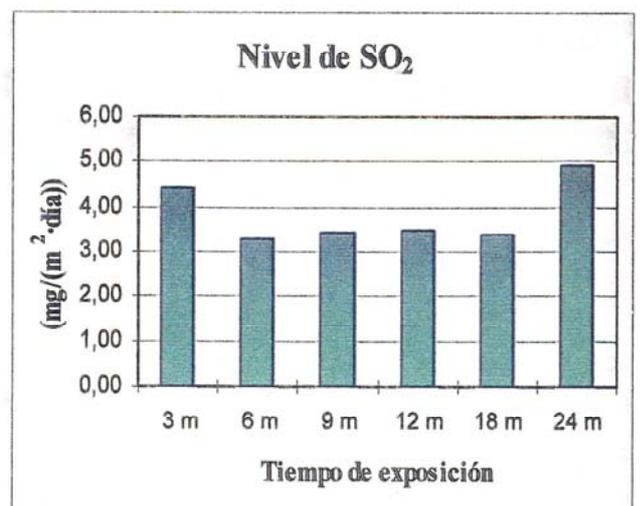
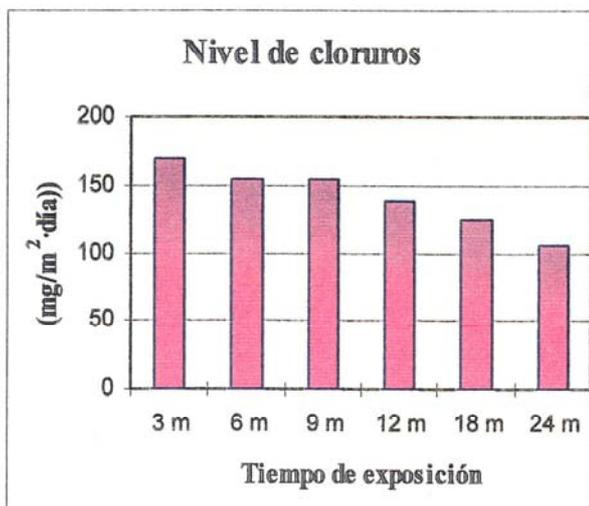
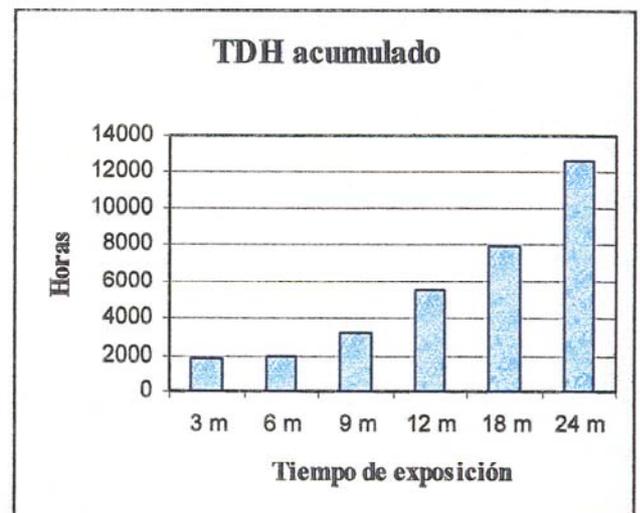
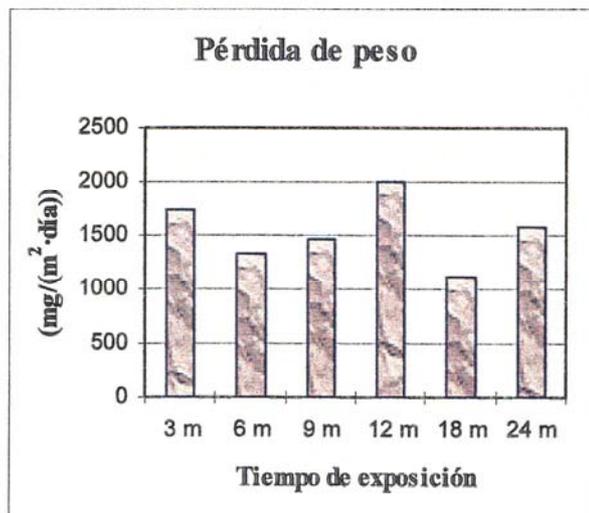
Localización de la estación: Azotea del grupo VI de la C. T. de Las Salinas

Longitud: 28° 32' 01"

Latitud: 13° 50' 22"

Altura: 38 m.

Meses de exposición	Velocidad de corrosión		Cloruros (mg/(m <sup>2</sup> ·día))	SO <sub>2</sub> (mg/(m <sup>2</sup> ·día))	TDH	Días de exposición
	mg m <sup>2</sup> ·día	μm/año				
3 m	1733,9	21,76	168,79	4,42	1801	96
6 m	1320,2	37,29	154,59	3,29	1940	195
9 m	1459,9	54,96	153,77	3,46	3187	288
12 m	2006,1	62,18	138,13	3,50	5543	359
18 m	1116,6	78,08	125,84	3,40	7912	559
24 m	1581,7	136,98	105,76	4,93	12651	756



## ESTACIÓN N° 4: EL COTILLO

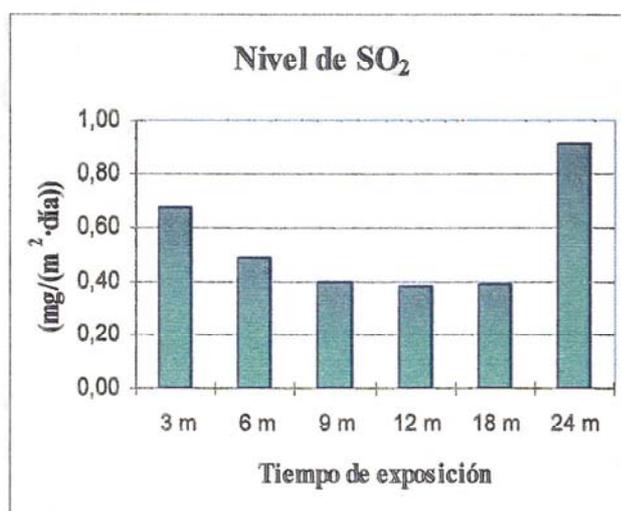
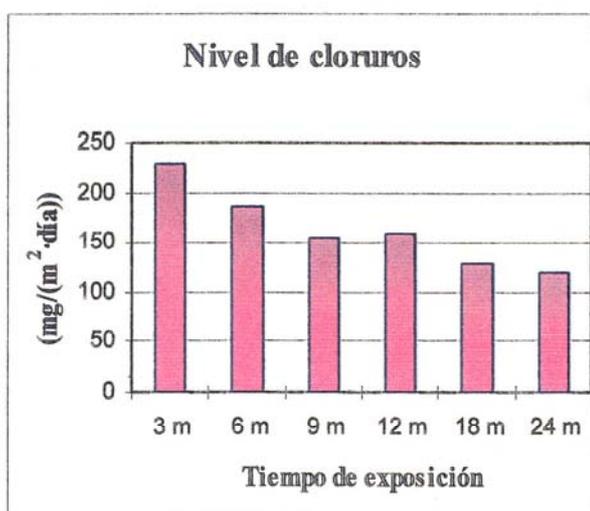
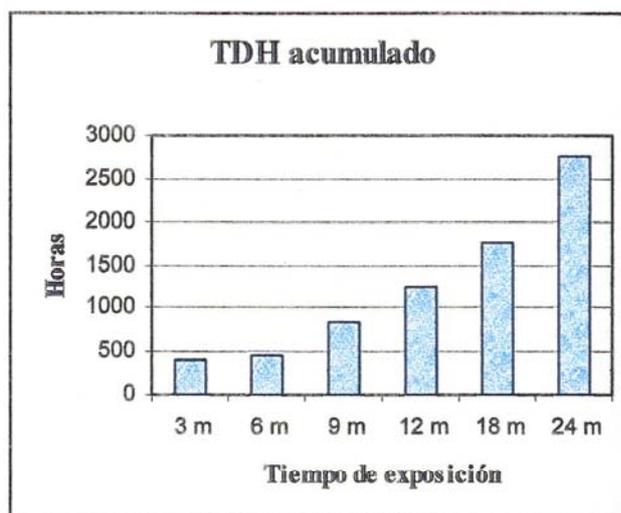
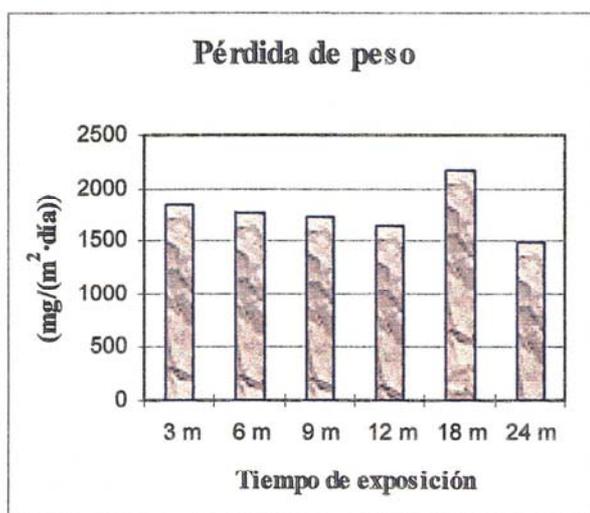
Localización de la estación: Azotea del Centro Cultural del Cotillo.

Longitud: 28° 40' 54"

Latitud: 14° 00' 45"

Altura: 35 m.

Meses de exposición	Velocidad de corrosión		Cloruros (mg/(m <sup>2</sup> ·día))	SO <sub>2</sub> (mg/(m <sup>2</sup> ·día))	TDH	Días de exposición
	mg m <sup>2</sup> ·día	µm/año				
3 m	1835,0	22,55	228,64	0,68	415	94
6 m	1761,1	44,20	184,97	0,49	464	192
9 m	1727,0	64,34	155,81	0,40	830	285
12 m	1631,0	76,11	158,69	0,38	1245	357
18 m	2175,6	122,27	128,04	0,39	1752	557
24 m	1479,5	145,63	119,53	0,92	2767	753



## ESTACIÓN N° 5: GRAN TARAJAL

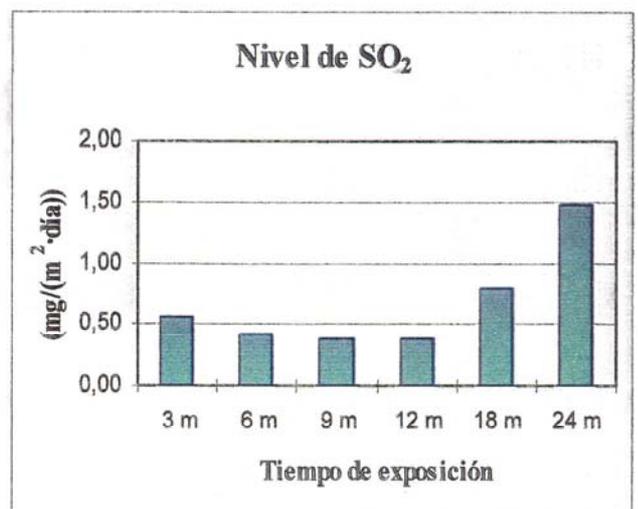
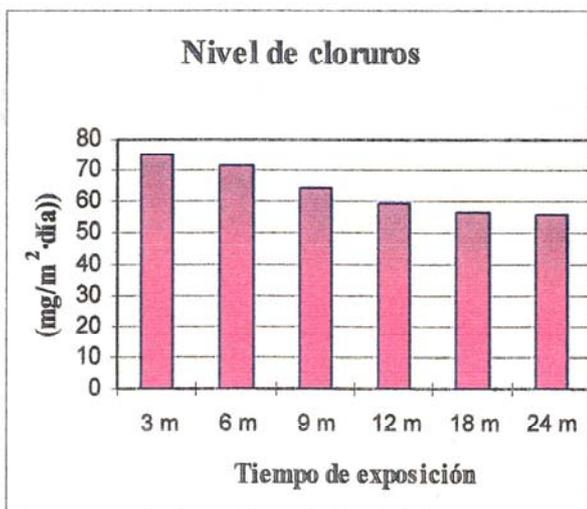
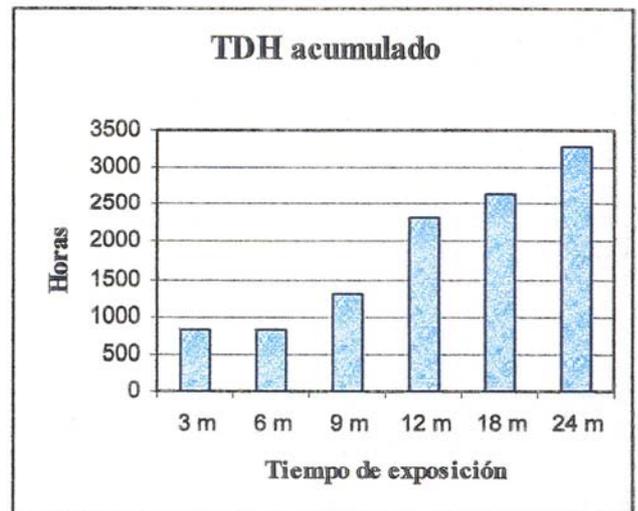
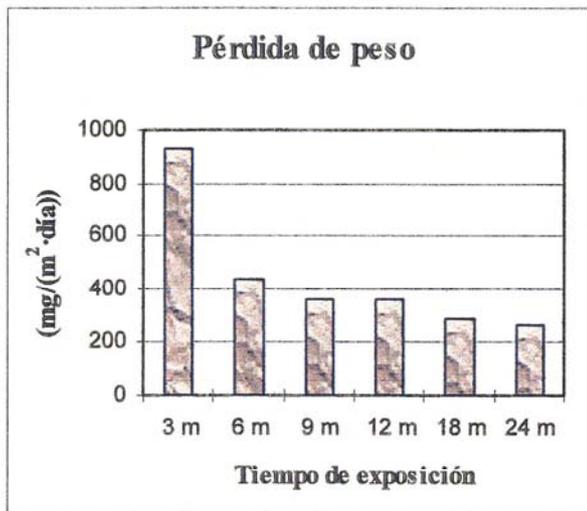
Localización de la estación: Azotea de la Tenencia de Alcaldía en Gran Tarajal.

Longitud: 28° 12' 49"

Latitud: 14° 01' 13"

Altura: 10 m.

Meses de exposición	Velocidad de corrosión		Cloruros (mg/(m <sup>2</sup> ·día))	SO <sub>2</sub> (mg/(m <sup>2</sup> ·día))	TDH	Días de exposición
	mg m <sup>2</sup> ·día	μm/año				
3 m	932,3	11,58	75,30	0,55	833	95
6 m	434,4	12,66	71,38	0,42	833	223
9 m	357,7	13,47	64,52	0,38	1296	288
12 m	359,8	17,68	59,50	0,37	2315	376
18 m	286,8	21,00	56,87	0,80	2634	560
24 m	266,3	26,28	55,78	1,47	3273	755



## ESTACIÓN N° 6: COSTA CALMA

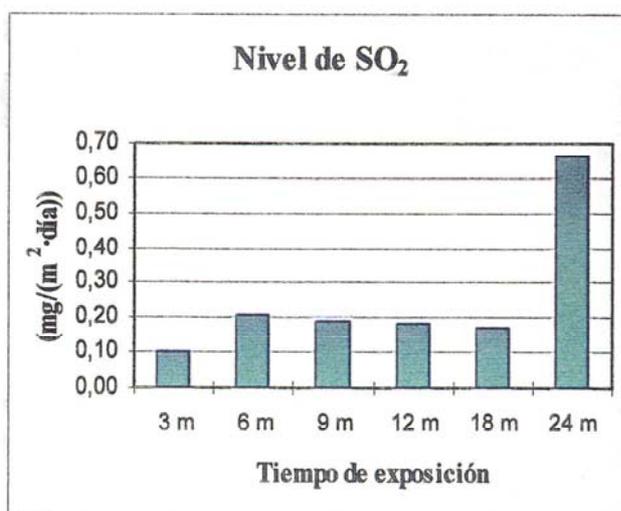
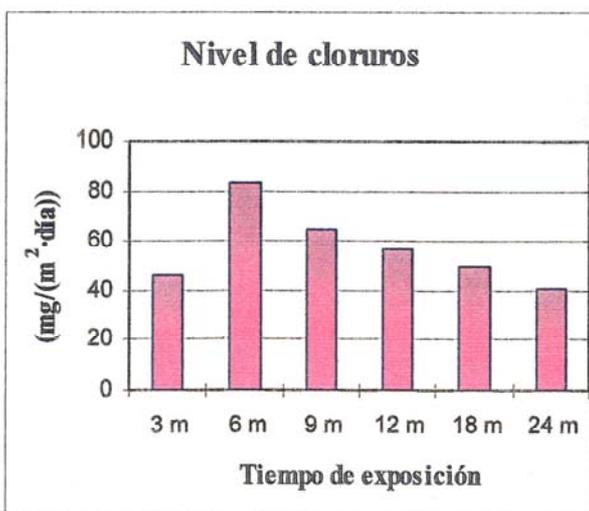
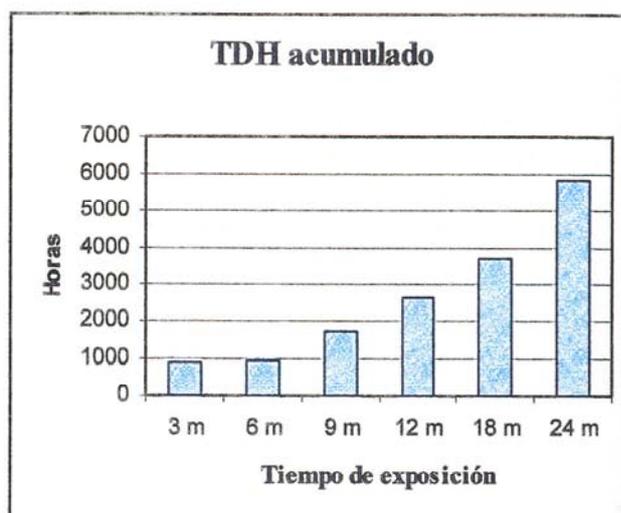
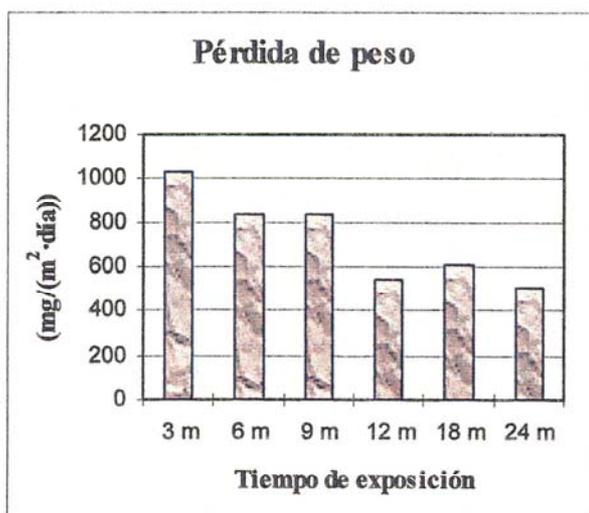
Localización de la estación: Subestación de Unelco en Costa Calma.

Longitud: 28° 09' 42"

Latitud: 14° 13' 55"

Altura: 100 m.

Meses de exposición	Velocidad de corrosión		Cloruros (mg/(m <sup>2</sup> ·día))	SO <sub>2</sub> (mg/(m <sup>2</sup> ·día))	TDH	Días de exposición
	mg m <sup>2</sup> ·día	μm/año				
3 m	1030,4	12,80	46,34	0,10	876	95
6 m	831,9	21,10	83,21	0,21	979	194
9 m	839,0	31,59	64,89	0,19	1752	288
12 m	539,7	26,52	56,36	0,18	2628	376
18 m	611,5	39,43	49,24	0,17	3685,5	559
24 m	510,9	50,35	40,94	0,66	5800,5	754



## ESTACIÓN N° 7: ARRECIFE

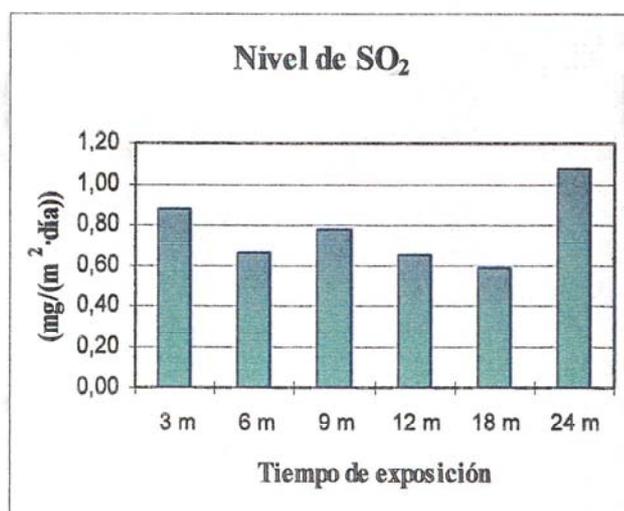
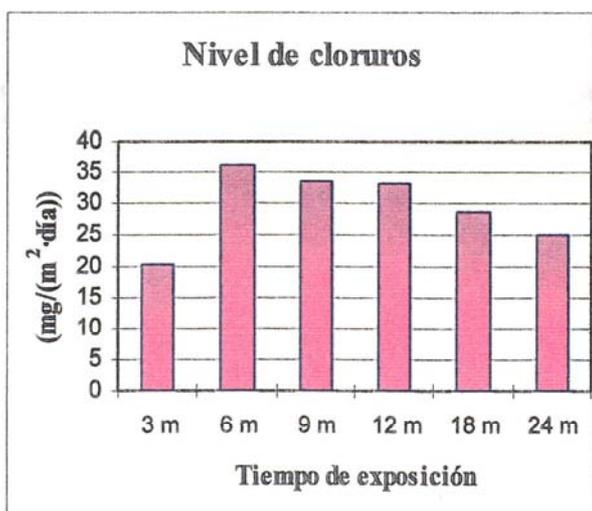
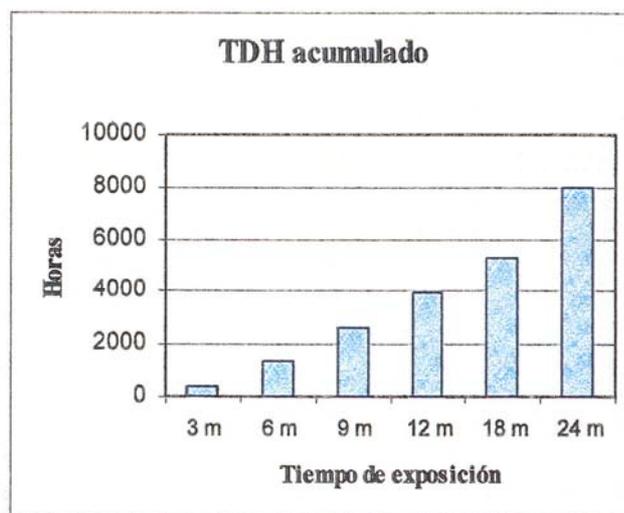
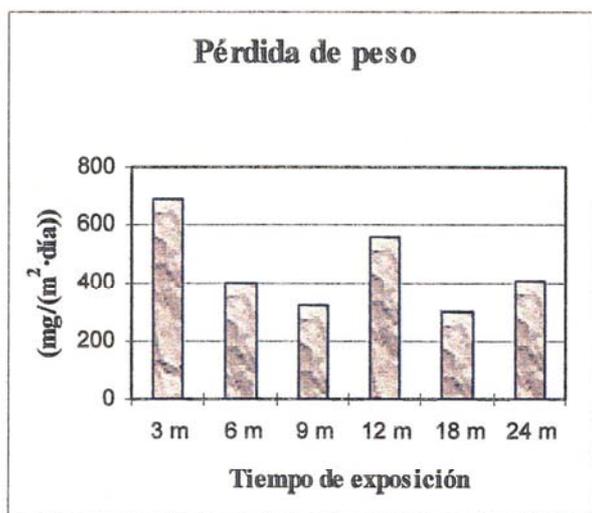
Localización de la estación: Azotea del Cabildo Insular de Lanzarote.

Longitud: 28° 57' 57"

Latitud: 13° 32' 00"

Altura: 25 m.

Meses de exposición	Velocidad de corrosión		Cloruros (mg/(m <sup>2</sup> ·día))	SO <sub>2</sub> (mg/(m <sup>2</sup> ·día))	TDH	Días de exposición
	$\frac{\text{mg}}{\text{m}^2 \cdot \text{día}}$	$\mu\text{m/año}$				
3 m	684,0	7,48	20,34	0,88	368	91
6 m	401,4	10,93	36,09	0,66	1433	196
9 m	320,4	13,00	33,69	0,78	2603	280
12 m	555,4	15,73	33,14	0,65	3926	356
18 m	302,8	20,75	28,60	0,58	5288,5	552
24 m	404,2	29,26	25,22	1,07	8013,5	749



## ESTACIÓN N° 8: CENTRAL TÉRMICA PUNTA GRANDE

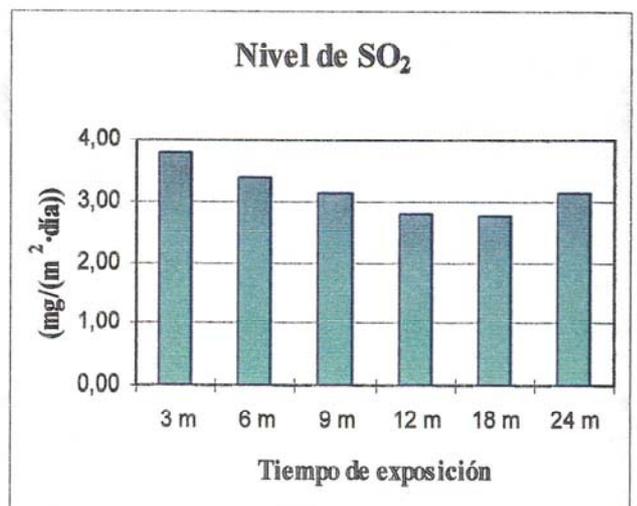
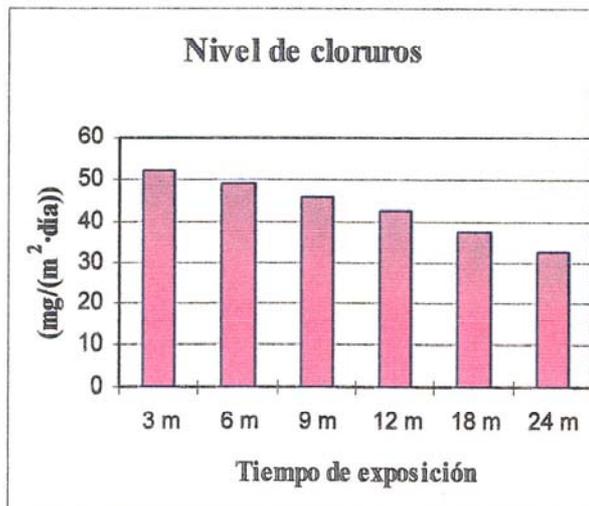
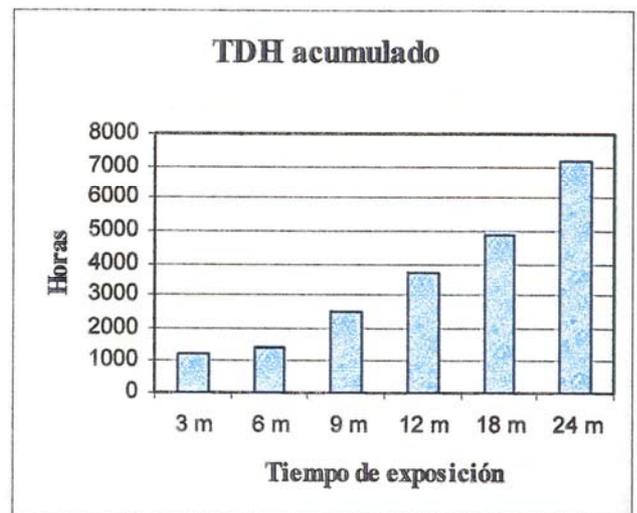
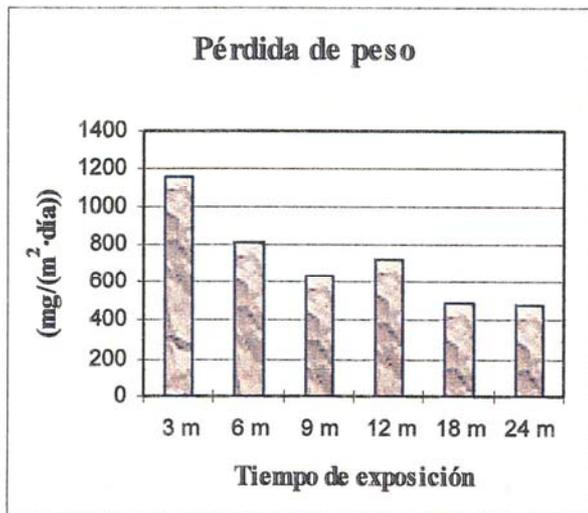
Localización de la estación: Azotea de las oficinas de la C. T. de Punta Grande.

Longitud: 28° 59' 20"

Latitud: 13° 30' 00"

Altura: 25 m.

Meses de exposición	Velocidad de corrosión		Cloruros (mg/(m <sup>2</sup> ·día))	SO <sub>2</sub> (mg/(m <sup>2</sup> ·día))	TDH	Días de exposición
	$\frac{\text{mg}}{\text{m}^2 \cdot \text{día}}$	$\mu\text{m/año}$				
3 m	1157,9	13,77	52,20	3,78	1238	91
6 m	807,3	20,05	48,97	3,40	1384	190
9 m	636,1	23,28	45,77	3,15	2476	280
12 m	725,4	27,92	42,35	2,81	3714	356
18 m	487,3	35,16	37,04	2,78	4855	552
24 m	480,4	47,04	32,54	3,13	7137	749



## ESTACIÓN Nº 9: AEROPUERTO DE LANZAROTE

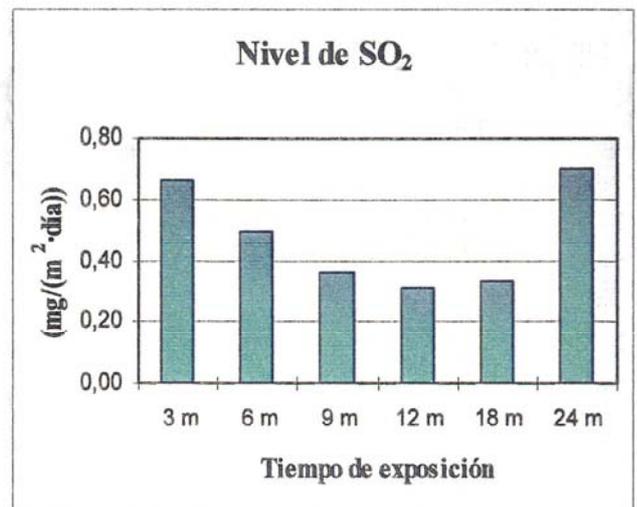
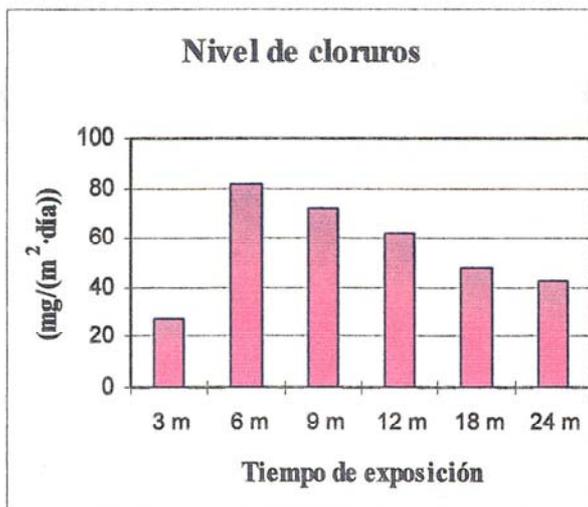
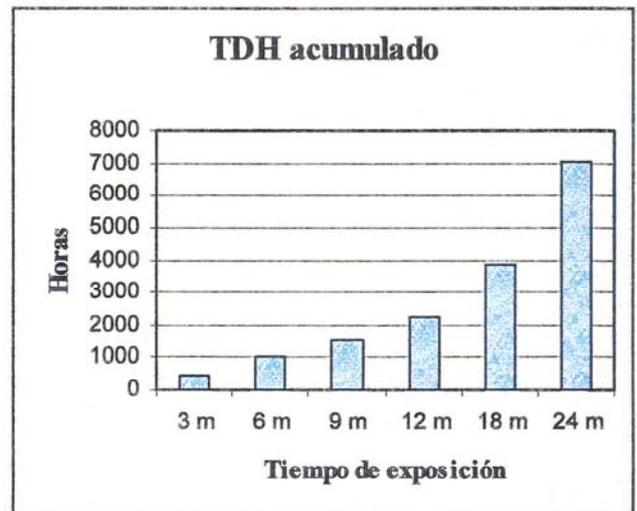
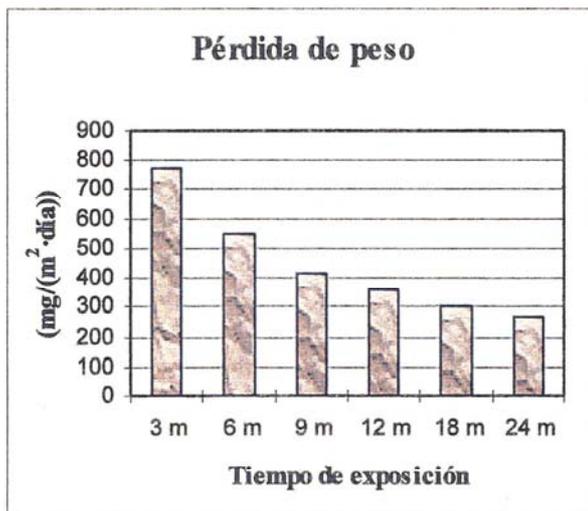
Localización de la estación: Azotea de la terminal de salidas del aeropuerto.

Longitud: 28° 56' 51"

Latitud: 13° 35' 58"

Altura: 15 m.

Meses de exposición	Velocidad de corrosión		Cloruros (mg/(m <sup>2</sup> ·día))	SO <sub>2</sub> (mg/(m <sup>2</sup> ·día))	TDH	Días de exposición
	mg m <sup>2</sup> ·día	µm/año				
3 m	771,2	9,07	27,63	0,66	418	90
6 m	545,0	13,46	81,21	0,50	1042	189
9 m	414,8	15,13	71,54	0,36	1544	279
12 m	359,3	16,67	61,87	0,31	2265	355
18 m	301,9	21,74	47,38	0,33	3849	551
24 m	268,8	26,28	42,51	0,70	7018	748



## ESTACIÓN N° 10: HARÍA

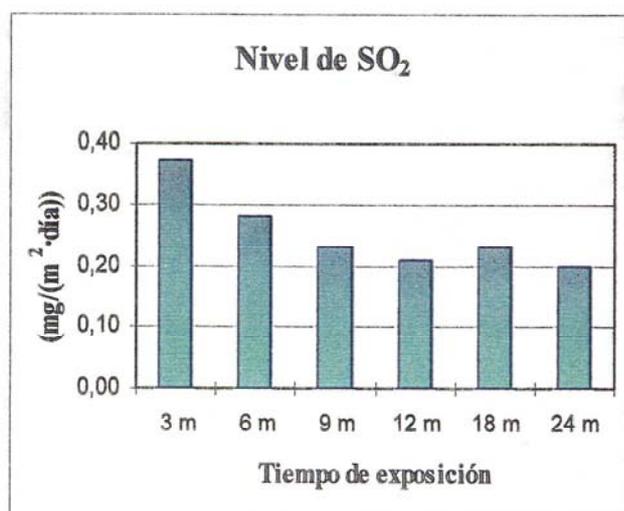
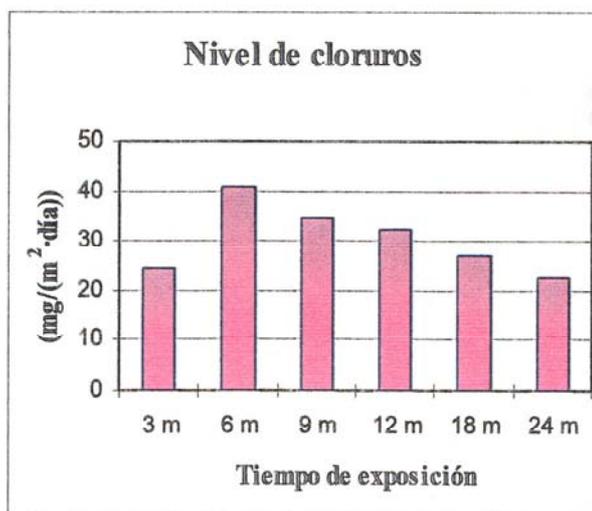
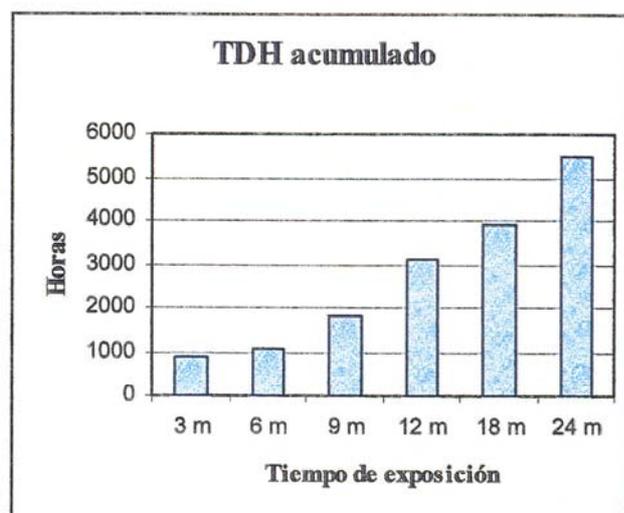
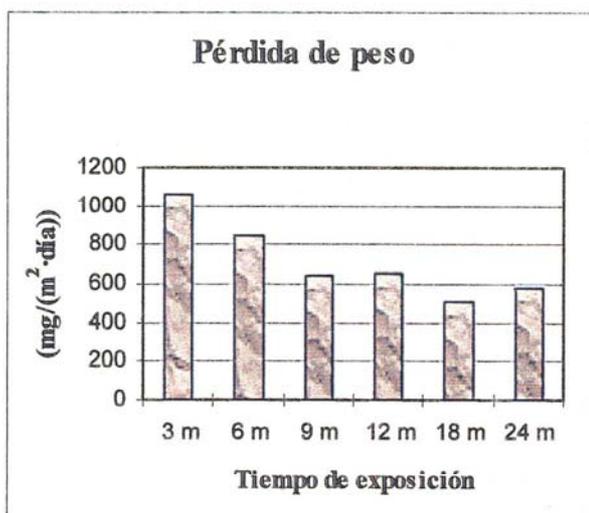
Localización de la estación: Azotea del Ilmo. Ayuntamiento de Haría.

Longitud: 29° 08' 51"

Latitud: 13° 30' 02"

Altura: 278 m.

Meses de exposición	Velocidad de corrosión		Cloruros (mg/(m <sup>2</sup> ·día))	SO <sub>2</sub> (mg/(m <sup>2</sup> ·día))	TDH	Días de exposición
	mg m <sup>2</sup> ·día	μm/año				
3 m	1059,6	12,33	24,25	0,37	904	89
6 m	850,9	20,91	40,70	0,28	1074	188
9 m	643,1	23,37	34,45	0,23	1809	278
12 m	649,3	30,05	32,45	0,21	3109	354
18 m	502,5	36,12	26,77	0,23	3895,5	550
24 m	583,8	57,01	22,58	0,20	5468,5	747



## ESTACIÓN N° 11: TEGUISE

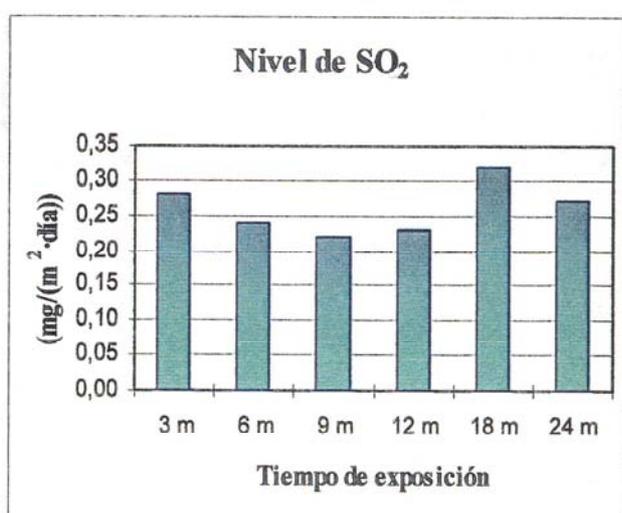
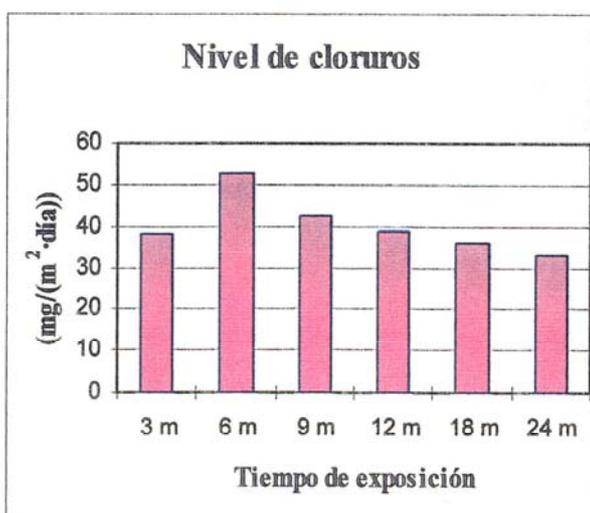
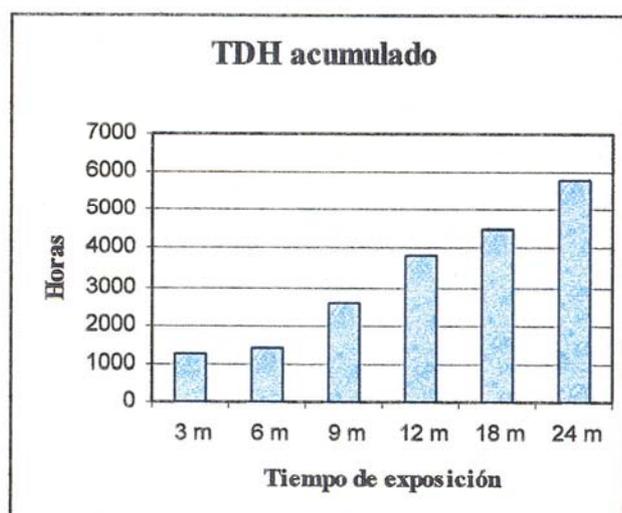
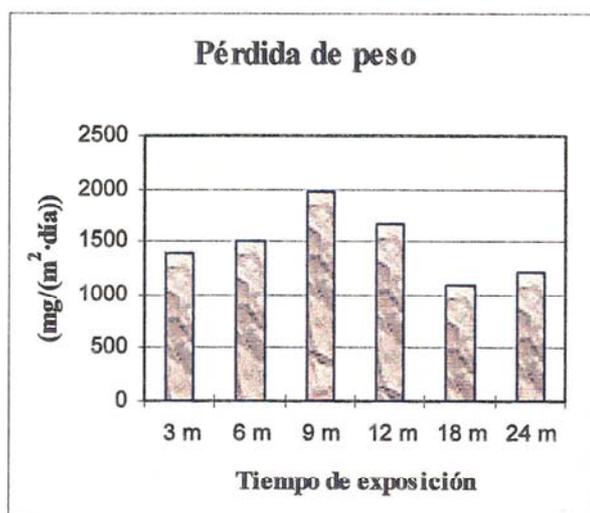
Localización de la estación: Azotea del almacén municipal de Tegui.

Longitud: 29° 03' 40"

Latitud: 13° 33' 21"

Altura: 280 m.

Meses de exposición	Velocidad de corrosión		Cloruros (mg/(m <sup>2</sup> ·día))	SO <sub>2</sub> (mg/(m <sup>2</sup> ·día))	TDH	Días de exposición
	$\frac{\text{mg}}{\text{m}^2 \cdot \text{día}}$	$\mu\text{m/año}$				
3 m	1388,6	16,34	38,26	0,28	1272	90
6 m	1510,8	37,32	52,55	0,24	1422	189
9 m	1970,0	71,85	42,25	0,22	2544	279
12 m	1657,3	76,91	38,83	0,23	3816	355
18 m	1090,8	78,57	36,20	0,32	4477	551
24 m	1211,3	118,44	32,79	0,27	5800	748



## ESTACIÓN N° 12: YAIZA

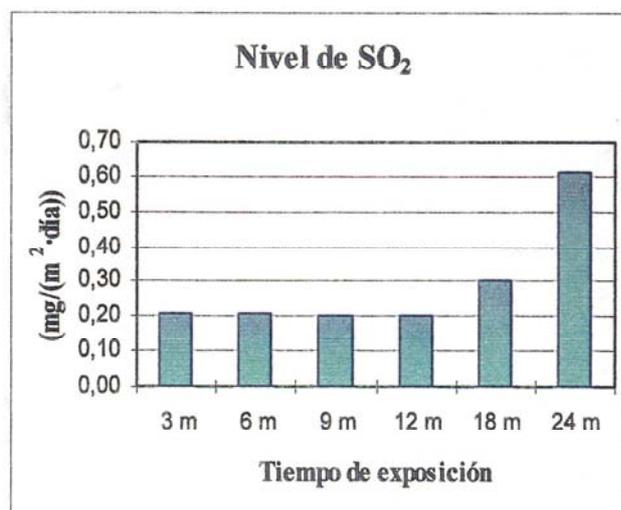
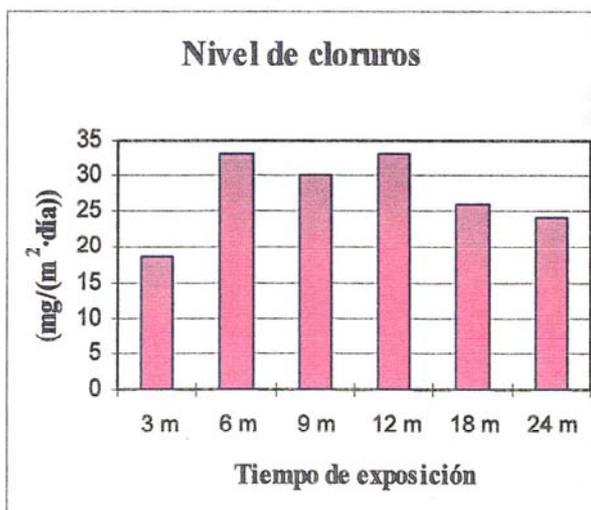
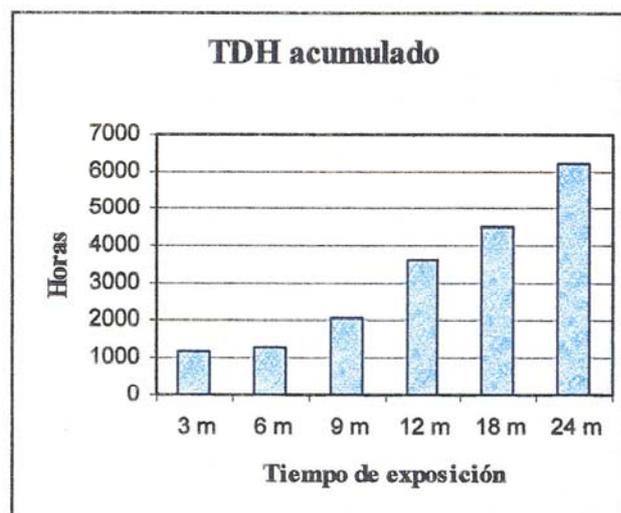
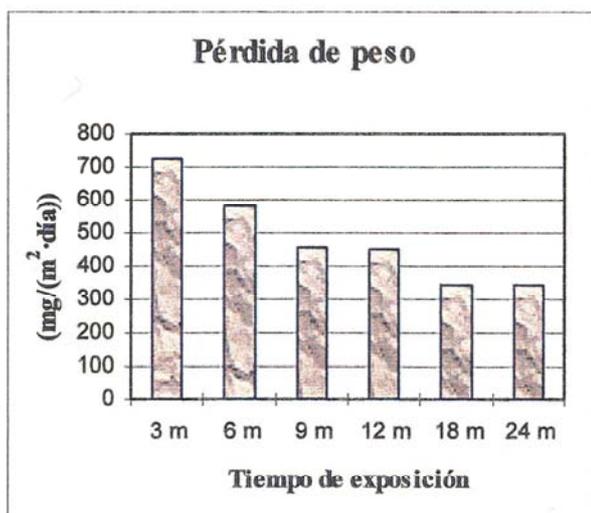
Localización de la estación: Azotea del Ilmo. Ayuntamiento de Yaiza.

Longitud: 28° 57' 08"

Latitud: 13° 45' 55"

Altura: 180 m.

Meses de exposición	Velocidad de corrosión		Cloruros (mg/(m <sup>2</sup> ·día))	SO <sub>2</sub> (mg/(m <sup>2</sup> ·día))	TDH	Días de exposición
	mg m <sup>2</sup> ·día	µm/año				
3 m	727,0	8,74	18,49	0,21	1175	92
6 m	583,2	14,56	33,15	0,21	1265	191
9 m	453,2	16,65	30,03	0,20	2078	281
12 m	451,5	21,07	32,99	0,20	3614	357
18 m	344,6	24,95	26,04	0,30	4480	554
24 m	341,0	33,43	24,13	0,61	6212	750



## ESTACIÓN N° 13: CENTRAL TÉRMICA DE JINÁMAR

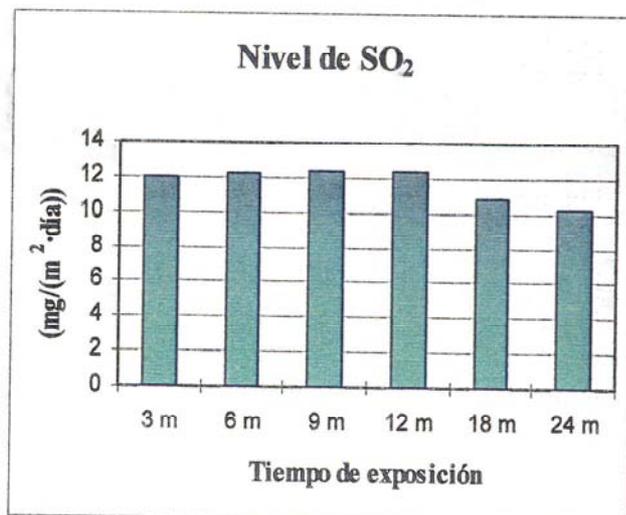
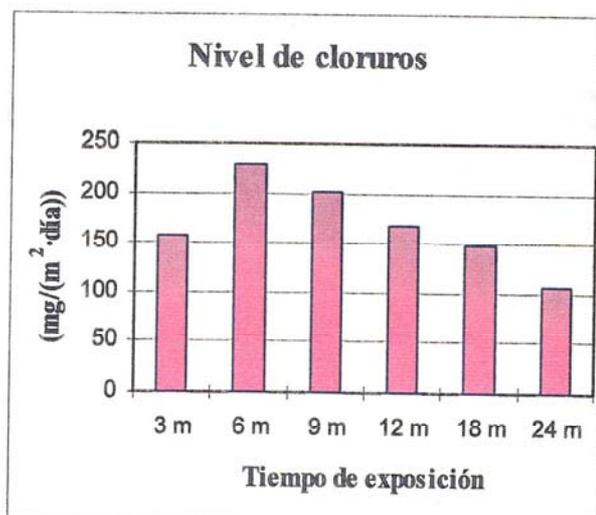
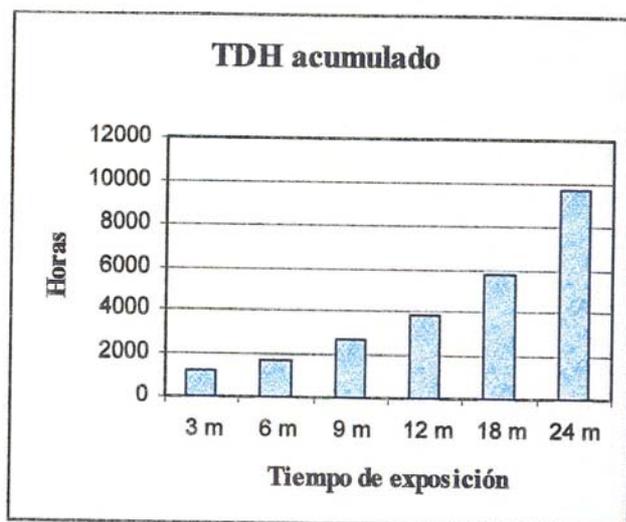
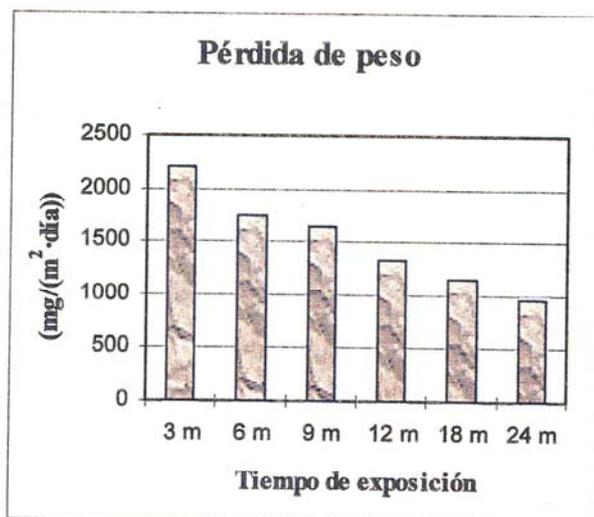
Localización de la estación: Azotea de las oficinas de la C. T. de Jinámar.

Longitud: 28° 02' 35"

Latitud: 15° 23' 43"

Altura: 30 m.

Meses de exposición	Velocidad de corrosión		Cloruros (mg/(m <sup>2</sup> ·día))	SO <sub>2</sub> (mg/(m <sup>2</sup> ·día))	TDH	Días de exposición
	mg m <sup>2</sup> ·día	µm/año				
3 m	2213,3	26,62	157,59	12,04	1289	92
6 m	1747,8	43,18	227,30	12,23	1689	189
9 m	1646,8	57,69	202,21	12,36	2712	268
12 m	1336,3	62,71	168,94	12,30	3824	359
18 m	1156,0	84,32	147,25	10,86	5779	558
24 m	960,4	94,66	105,88	10,24	9689	754



## ESTACIÓN N° 14: ARUCAS

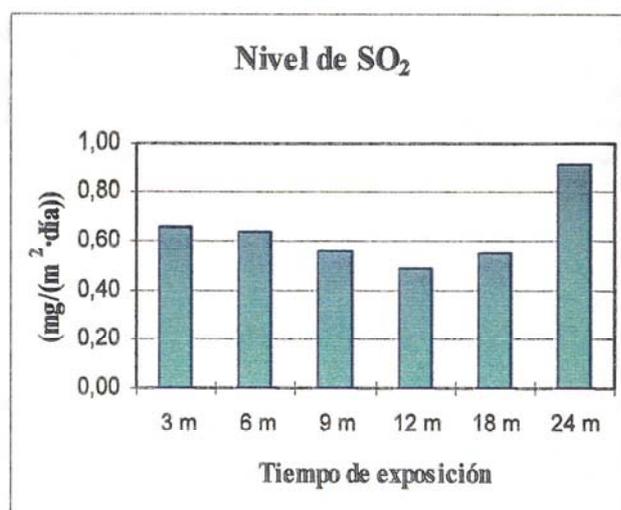
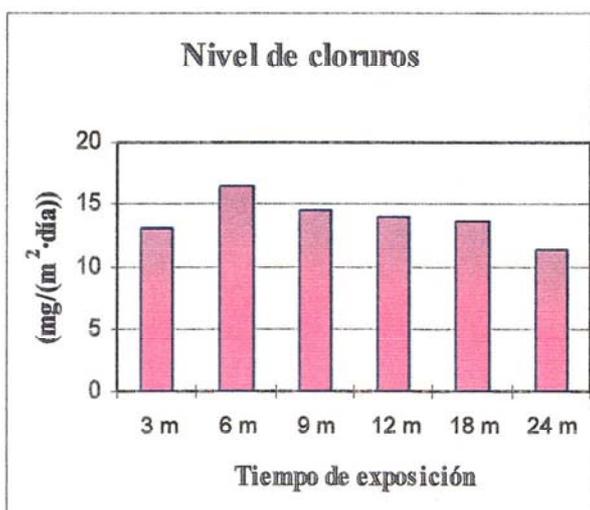
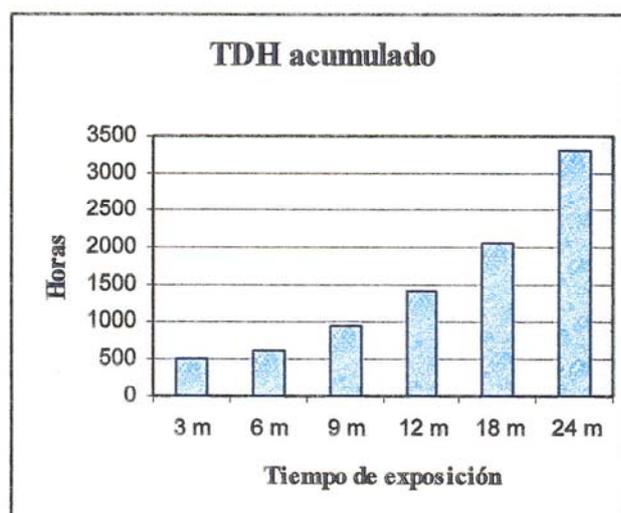
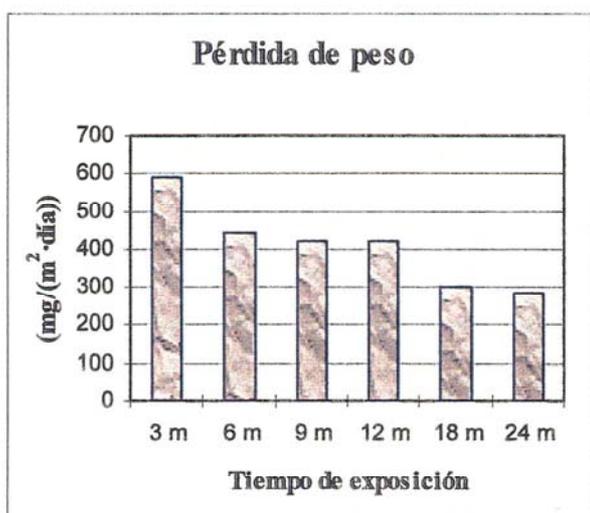
Localización de la estación: Azotea del Ilmo. Ayuntamiento de Arucas.

Longitud: 28° 07' 14"

Latitud: 15° 30' 36"

Altura: 250 m.

Meses de exposición	Velocidad de corrosión		Cloruros (mg/(m <sup>2</sup> ·día))	SO <sub>2</sub> (mg/(m <sup>2</sup> ·día))	TDH	Días de exposición
	$\frac{\text{mg}}{\text{m}^2 \cdot \text{día}}$	$\mu\text{m/año}$				
3 m	589,9	8,10	13,16	0,66	512	105
6 m	441,8	12,24	16,42	0,64	623	212
9 m	423,0	13,82	14,60	0,56	957	250
12 m	421,6	18,24	14,05	0,49	1425	331
18 m	298,9	21,26	13,68	0,55	2056	544
24 m	282,5	26,96	11,34	0,91	3318	730



## ESTACIÓN N° 15: CENTRAL TÉRMICA DE BARRANCO DE TIRAJANA

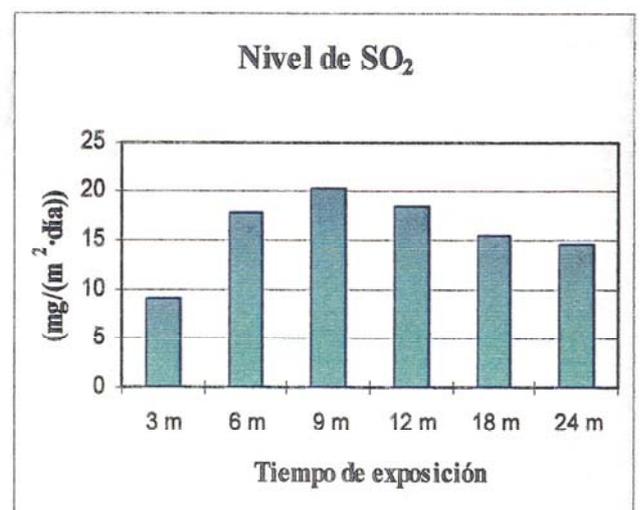
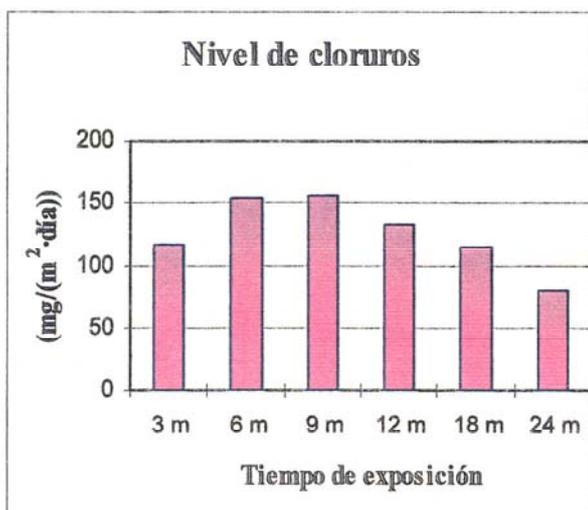
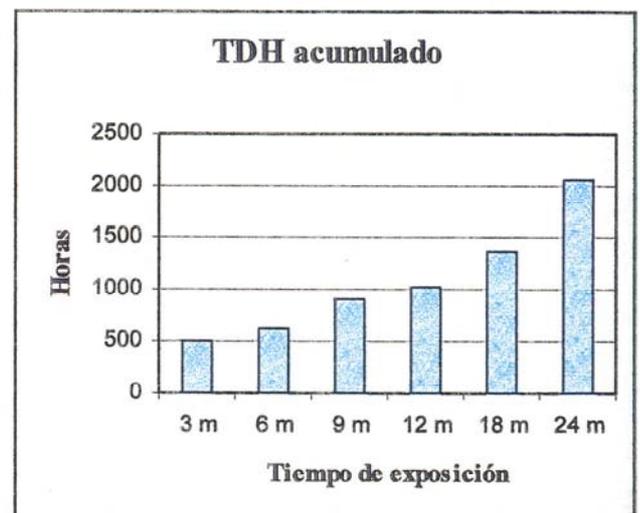
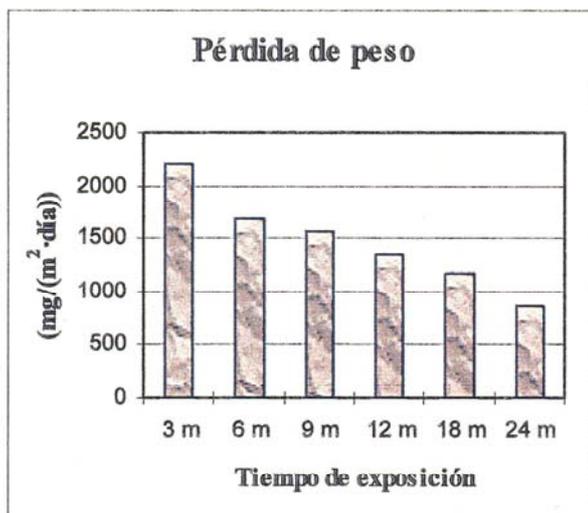
Localización de la estación: Azotea del laboratorio de la C.T. de Barranco de Tirajana.

Longitud: 27° 48' 16"

Latitud: 15° 25' 33"

Altura: 30 m.

Meses de exposición	Velocidad de corrosión		Cloruros (mg/(m <sup>2</sup> ·día))	SO <sub>2</sub> (mg/(m <sup>2</sup> ·día))	TDH	Días de exposición
	$\frac{\text{mg}}{\text{m}^2 \cdot \text{día}}$	$\mu\text{m/año}$				
3 m	2202,8	28,79	116,07	8,97	509	100
6 m	1679,3	41,05	154,47	17,90	613	187
9 m	1555,9	55,73	156,62	20,22	910	274
12 m	1341,8	62,44	133,04	18,47	1021	356
18 m	1174,9	86,16	115,39	15,47	1365	561
24 m	859,8	84,30	79,69	14,63	2055	750



## ESTACIÓN N° 16: SANTA BRÍGIDA

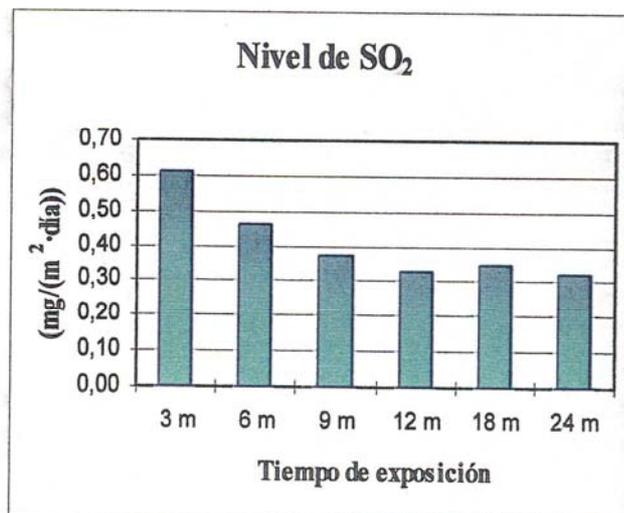
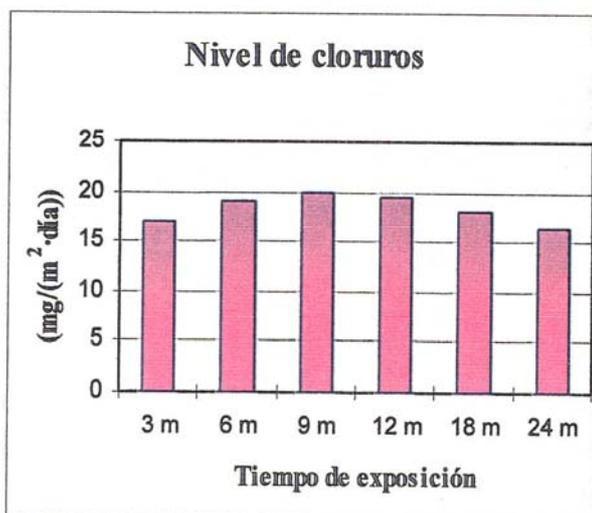
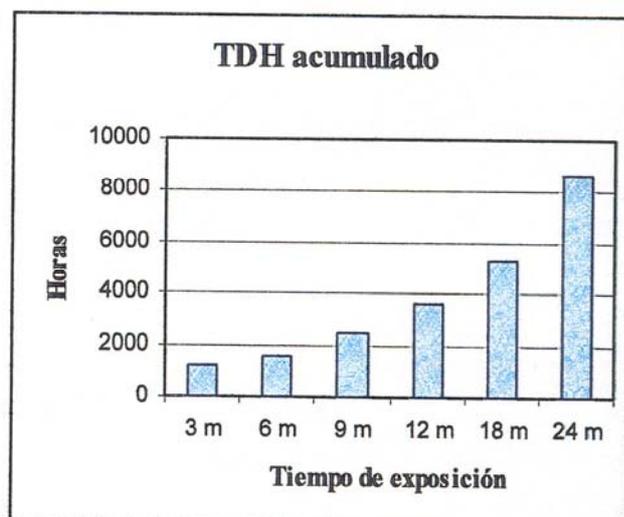
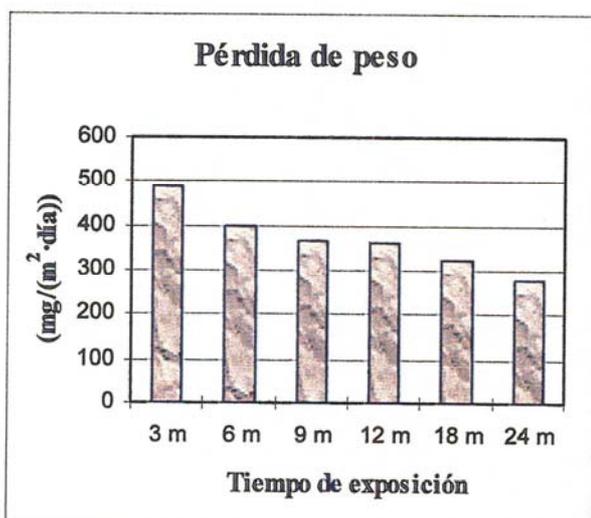
Localización de la estación: Azotea del Ilmo. Ayuntamiento de Santa Brígida.

Longitud: 28° 02' 02"

Latitud: 15° 29' 13"

Altura: 520 m.

Meses de exposición	Velocidad de corrosión		Cloruros (mg/(m <sup>2</sup> ·día))	SO <sub>2</sub> (mg/(m <sup>2</sup> ·día))	TDH	Días de exposición
	$\frac{\text{mg}}{\text{m}^2 \cdot \text{día}}$	$\mu\text{m/año}$				
3 m	486,7	6,68	17,13	0,61	1239	105
6 m	399,9	10,87	18,97	0,46	1652	208
9 m	367,2	11,76	19,95	0,37	2478	245
12 m	360,9	15,47	19,42	0,33	3604	328
18 m	321,7	22,58	18,08	0,35	5285	537
24 m	278,1	26,64	16,42	0,32	8647	733



## ESTACIÓN N° 17: CABILDO DE GRAN CANARIA

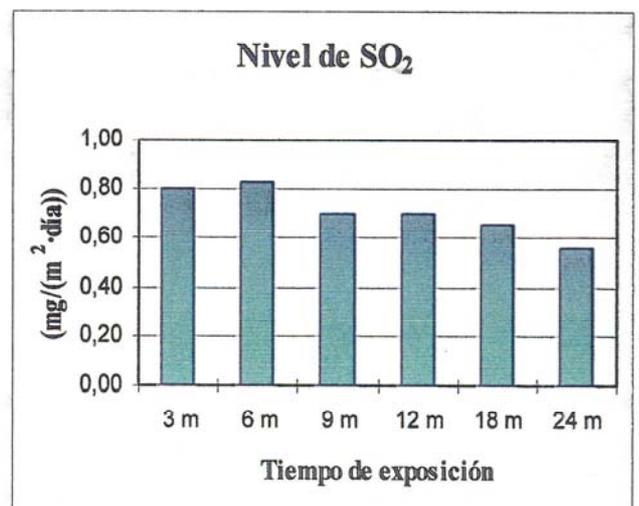
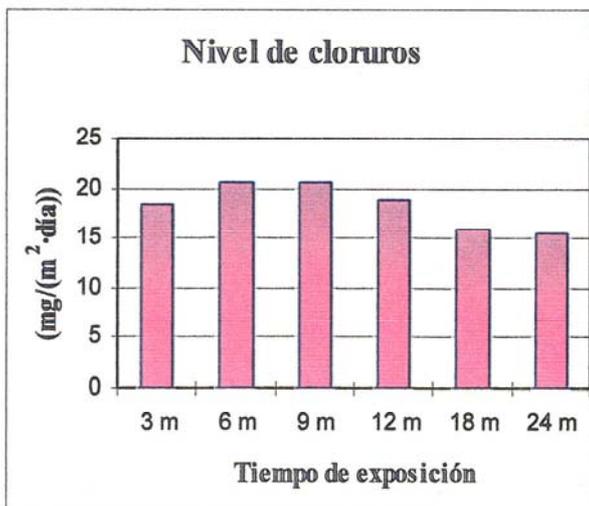
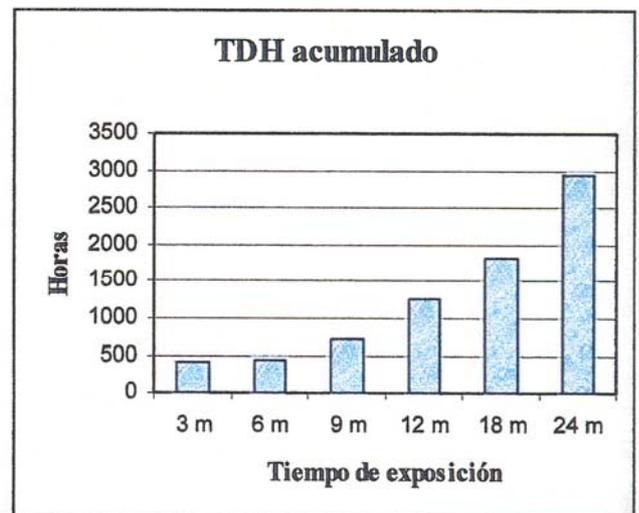
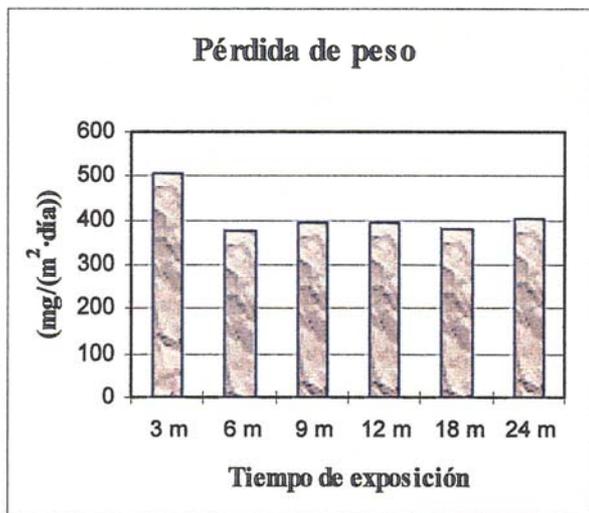
Localización de la estación: Azotea del edificio del Centro Insular de Cultura.

Longitud: 28° 06' 16"

Latitud: 15° 24' 20"

Altura: 40 m.

Meses de exposición	Velocidad de corrosión		Cloruros (mg/(m <sup>2</sup> ·día))	SO <sub>2</sub> (mg/(m <sup>2</sup> ·día))	TDH	Días de exposición
	$\frac{\text{mg}}{\text{m}^2 \cdot \text{día}}$	$\mu\text{m/año}$				
3 m	507,1	7,03	18,43	0,80	409	106
6 m	376,2	11,56	20,65	0,83	440	235
9 m	395,6	12,72	20,63	0,70	723	246
12 m	394,0	16,99	18,90	0,70	1257	330
18 m	380,4	26,65	15,95	0,66	1818	536
24 m	403,5	38,61	15,43	0,56	2941	732



## ESTACIÓN N° 18: SARDINA DEL NORTE

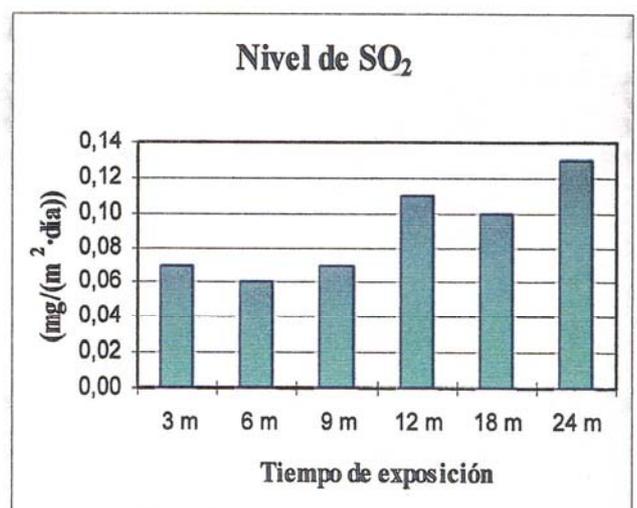
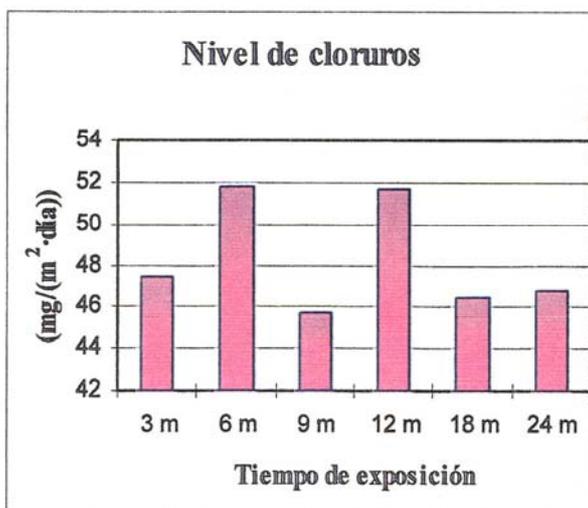
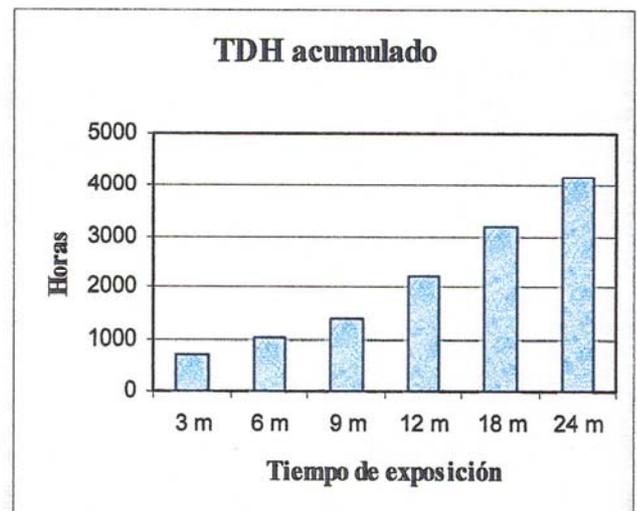
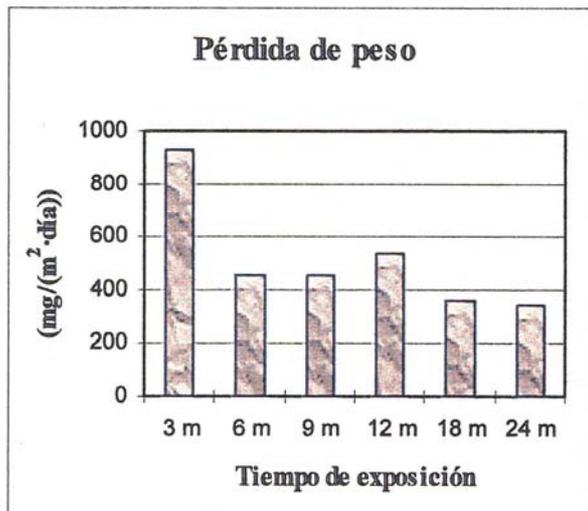
Localización de la estación: Azotea del Colegio de Sardina del Norte.

Longitud: 28° 09' 10"

Latitud: 15° 41' 10"

Altura: 50 m.

Meses de exposición	Velocidad de corrosión		Cloruros (mg/(m <sup>2</sup> ·día))	SO <sub>2</sub> (mg/(m <sup>2</sup> ·día))	TDH	Días de exposición
	$\frac{\text{mg}}{\text{m}^2 \cdot \text{día}}$	$\mu\text{m/año}$				
3 m	932,4	10,97	47,37	0,07	738	90
6 m	451,4	13,98	51,74	0,06	1033	237
9 m	450,4	13,95	45,76	0,07	1402	237
12 m	536,4	22,16	51,64	0,11	2213	316
18 m	360,8	24,85	46,48	0,10	3179	527
24 m	345,3	33,34	46,78	0,13	4155	732



## ESTACIÓN N° 19: SAN NICOLÁS DE TOLENTINO

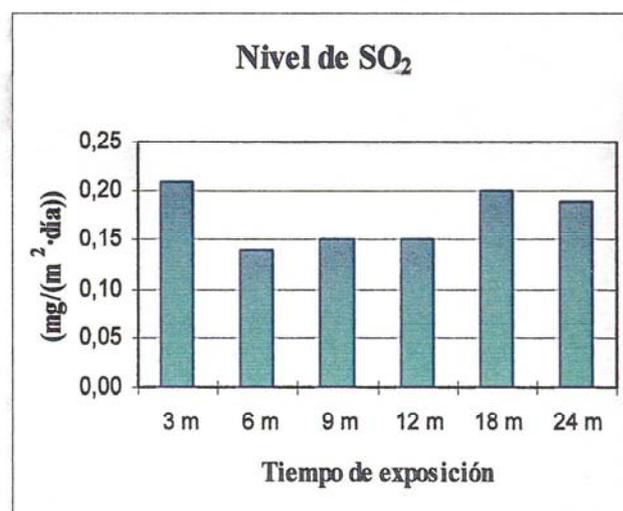
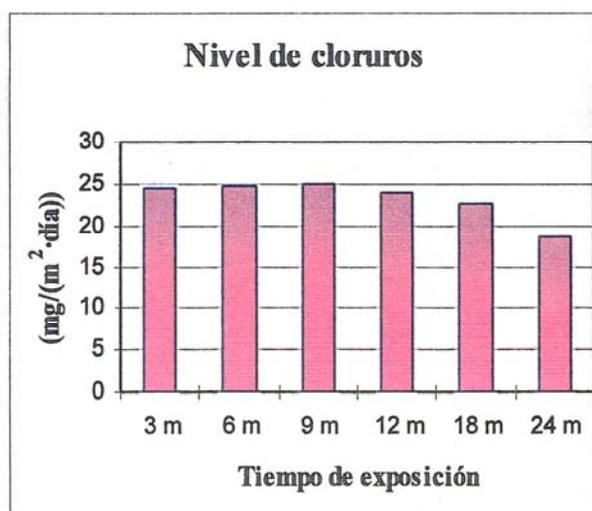
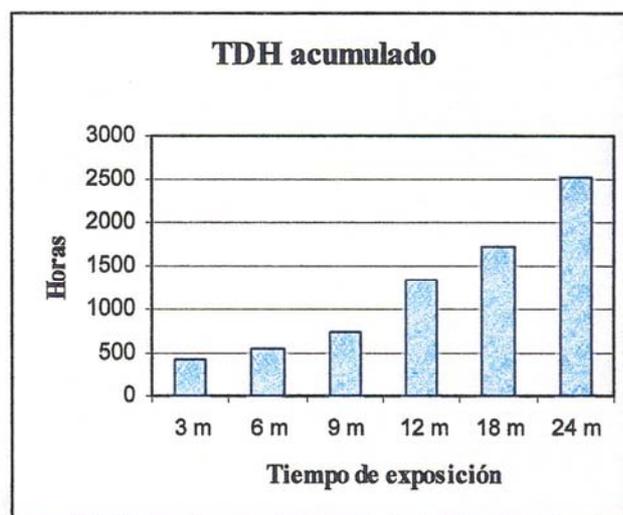
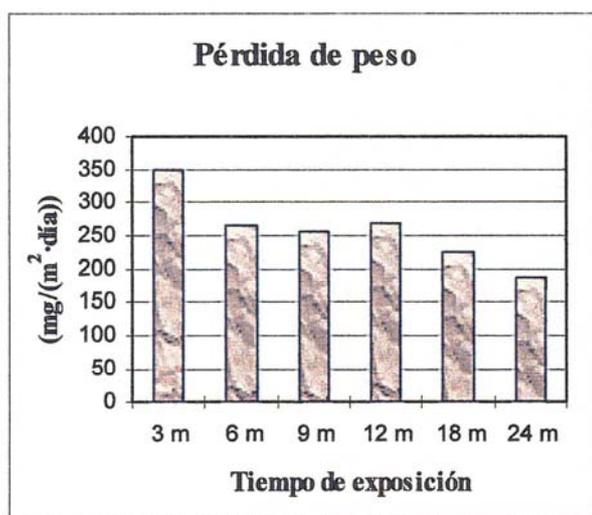
Localización de la estación: Azotea del Ilmo. Ayuntamiento de San Nicolás de Tolentino.

Longitud: 27° 59' 10"

Latitud: 15° 46' 40"

Altura: 70 m.

Meses de exposición	Velocidad de corrosión		Cloruros (mg/(m <sup>2</sup> ·día))	SO <sub>2</sub> (mg/(m <sup>2</sup> ·día))	TDH	Días de exposición
	$\frac{\text{mg}}{\text{m}^2 \cdot \text{día}}$	$\mu\text{m/año}$				
3 m	349,1	4,47	24,43	0,21	420	98
6 m	264,2	6,42	24,69	0,14	552	186
9 m	255,5	7,71	24,92	0,15	741	231
12 m	267,9	11,03	23,88	0,15	1324	315
18 m	224,6	15,53	22,44	0,20	1723	529
24 m	187,9	17,53	18,49	0,19	2521	714



## ESTACIÓN N° 20: MOYA

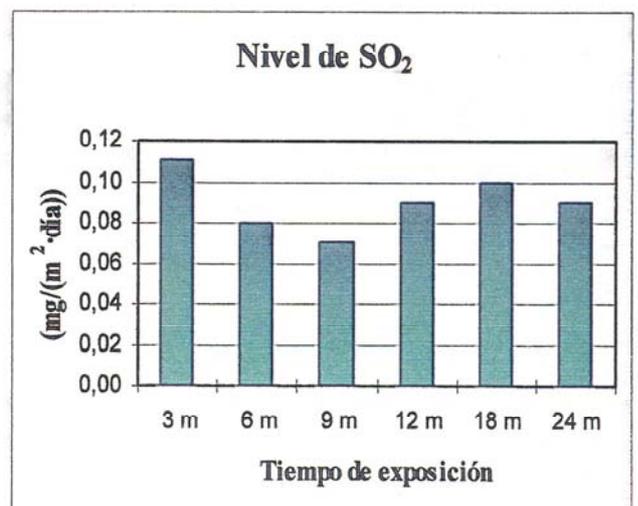
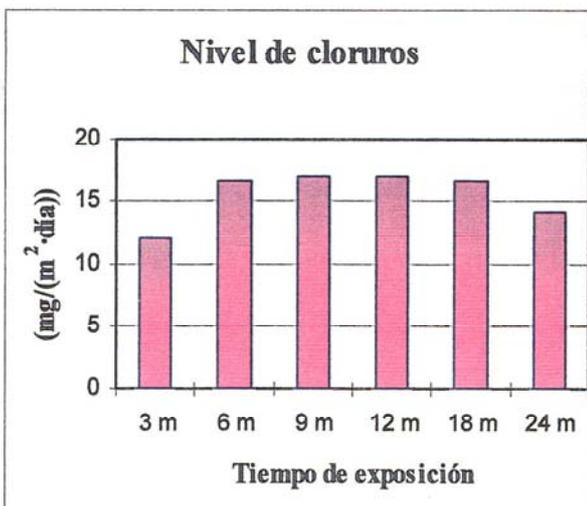
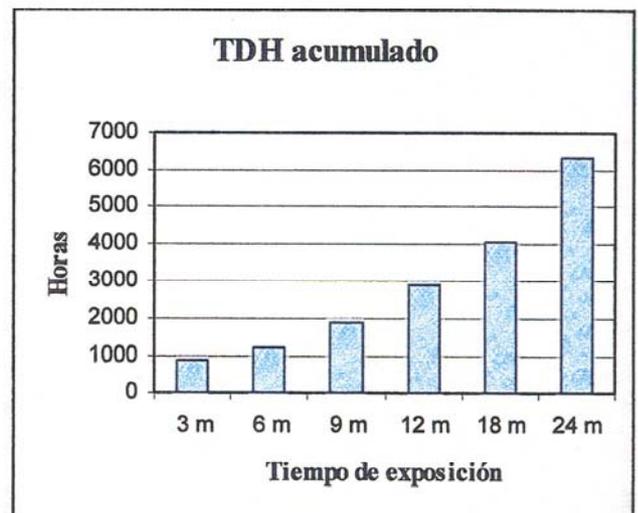
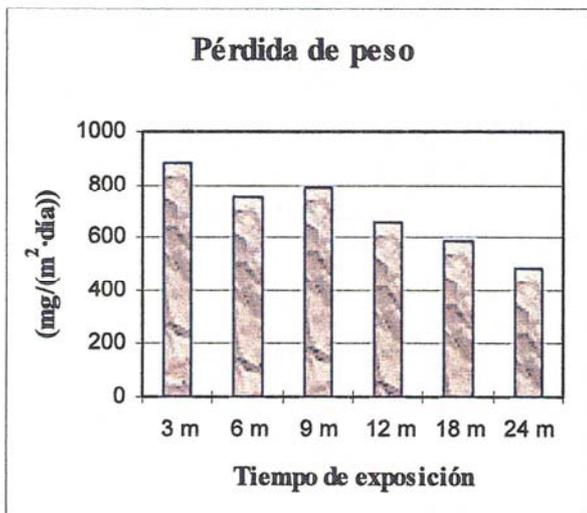
Localización de la estación: Azotea del Ilmo. Ayuntamiento de Moya.

Longitud: 28° 06' 40"

Latitud: 15° 34' 17"

Altura: 485 m.

Meses de exposición	Velocidad de corrosión		Cloruros (mg/(m <sup>2</sup> ·día))	SO <sub>2</sub> (mg/(m <sup>2</sup> ·día))	TDH	Días de exposición
	mg m <sup>2</sup> ·día	µm/año				
3 m	880,2	10,24	12,03	0,11	878	89
6 m	748,7	22,61	16,65	0,08	1226	231
9 m	790,9	23,88	16,97	0,07	1889	231
12 m	658,0	27,09	16,93	0,09	2900	315
18 m	586,3	40,47	16,59	0,10	4035	528
24 m	487,1	45,46	14,13	0,09	6306	714



## ESTACIÓN N° 21: SANTA MARÍA DE GUÍA

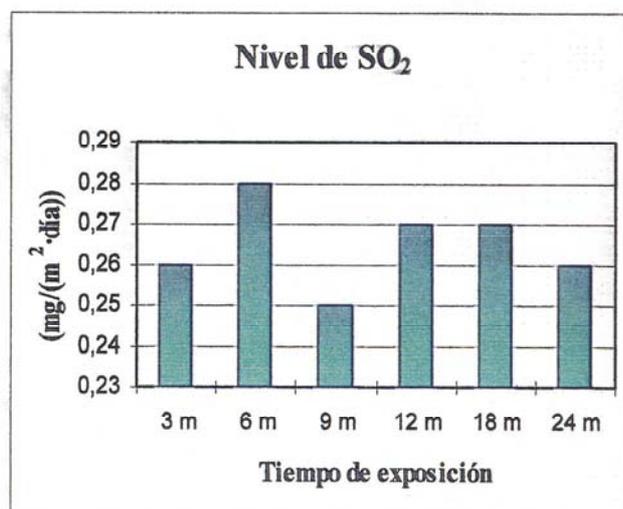
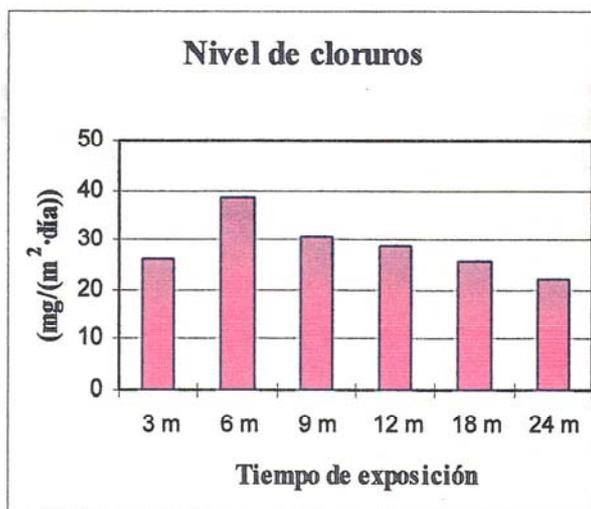
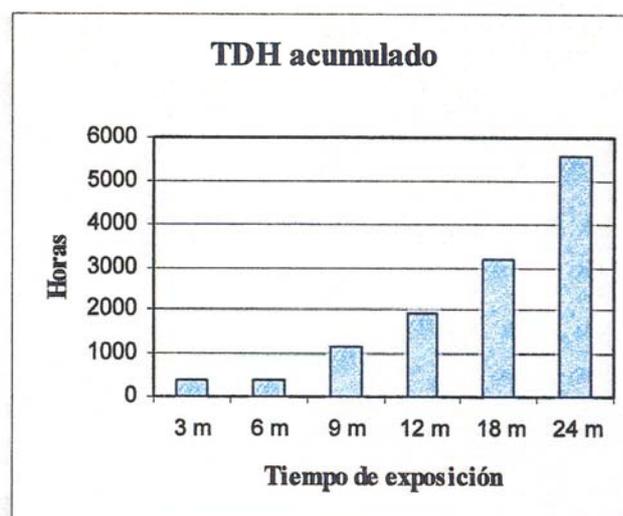
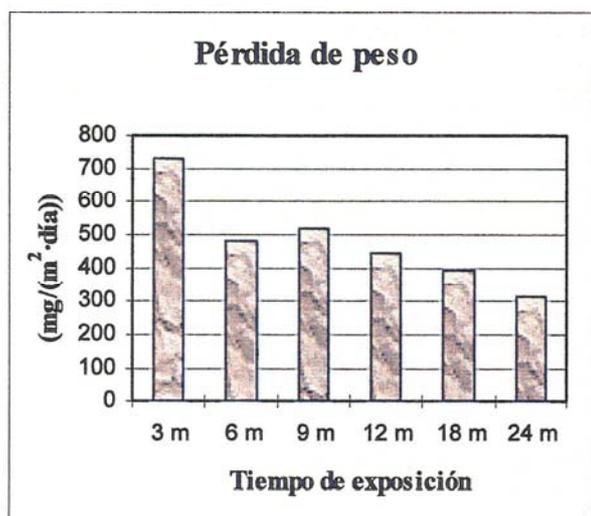
Localización de la estación: Azotea del Ilmo. Ayuntamiento de Guía.

Longitud: 28° 08' 27"

Latitud: 15° 37' 12"

Altura: 185 m.

Meses de exposición	Velocidad de corrosión		Cloruros (mg/(m <sup>2</sup> ·día))	SO <sub>2</sub> (mg/(m <sup>2</sup> ·día))	TDH	Días de exposición
	mg m <sup>2</sup> ·día	μm/año				
3 m	732,0	8,52	26,24	0,26	398	89
6 m	481,1	14,53	38,32	0,28	398	231
9 m	520,5	15,72	30,57	0,25	1148	231
12 m	444,2	18,29	28,58	0,27	1936	315
18 m	396,8	27,38	25,81	0,27	3149	528
24 m	311,6	29,08	22,17	0,26	5575	714



## ESTACIÓN Nº 22: TALIARTE

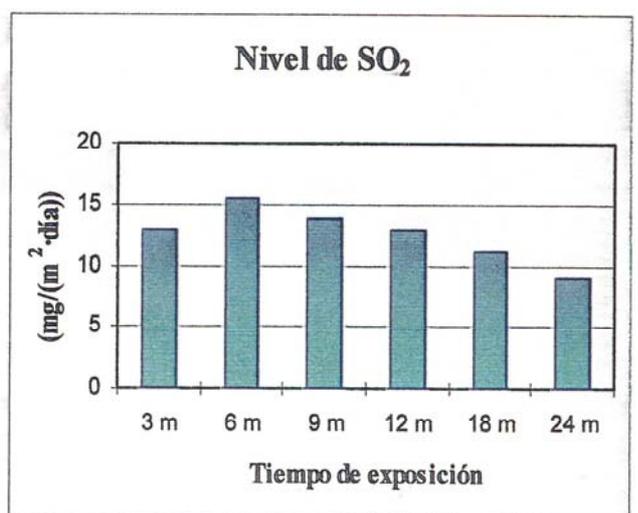
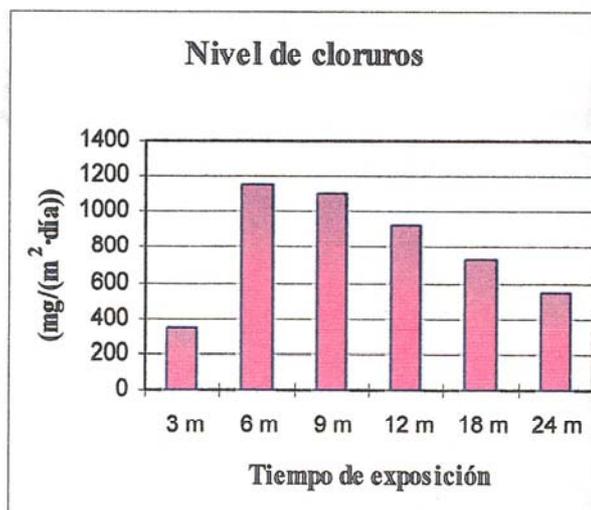
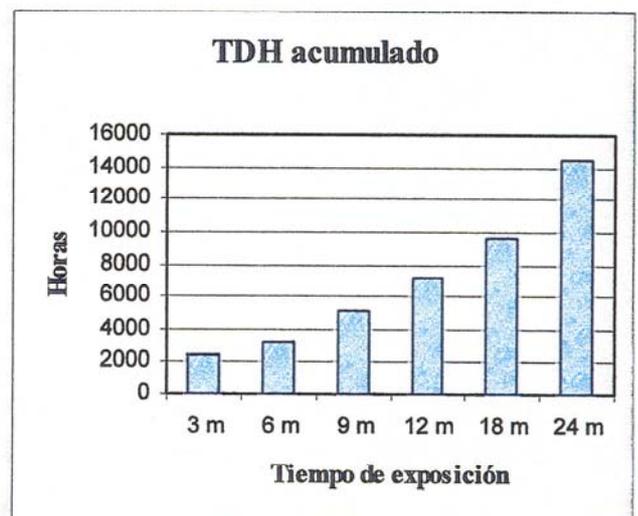
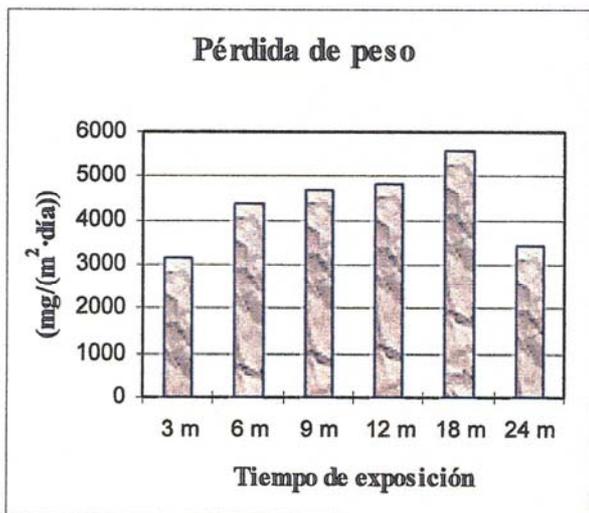
Localización de la estación: Azotea del Instituto Canario de Ciencias Marinas.

Longitud: 27° 59' 27"

Latitud: 15° 21' 34"

Altura: 20 m.

Meses de exposición	Velocidad de corrosión		Cloruros (mg/(m <sup>2</sup> ·día))	SO <sub>2</sub> (mg/(m <sup>2</sup> ·día))	TDH	Días de exposición
	$\frac{\text{mg}}{\text{m}^2 \cdot \text{día}}$	$\mu\text{m/año}$				
3 m	3157,4	39,62	343,87	13,04	2433	96
6 m	4366,0	122,13	1152,46	15,49	3188	214
9 m	4689,2	141,59	1098,06	13,90	5118	231
12 m	4812,2	198,15	933,75	12,90	7215	315
18 m	5569,0	381,46	729,44	11,14	9623	524
24 m	3399,2	316,37	548,36	9,02	14440	712



## ESTACIÓN Nº 23: TELDE

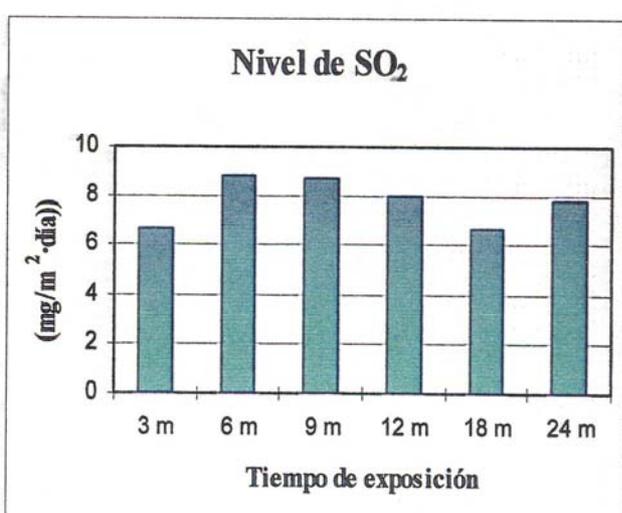
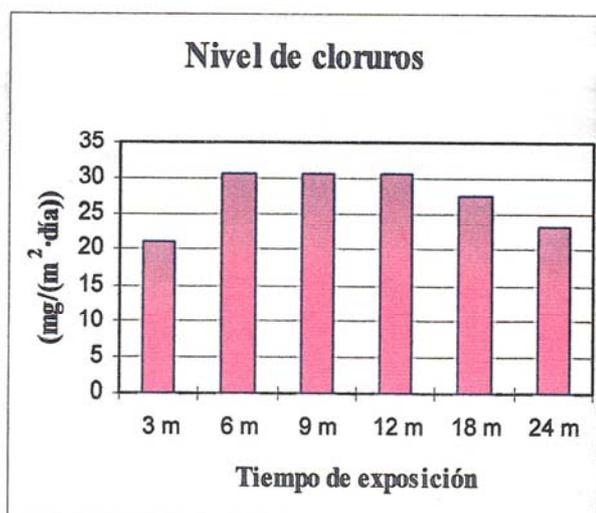
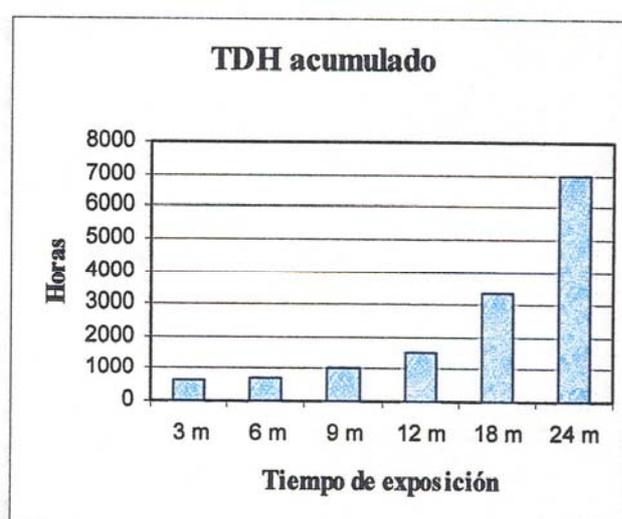
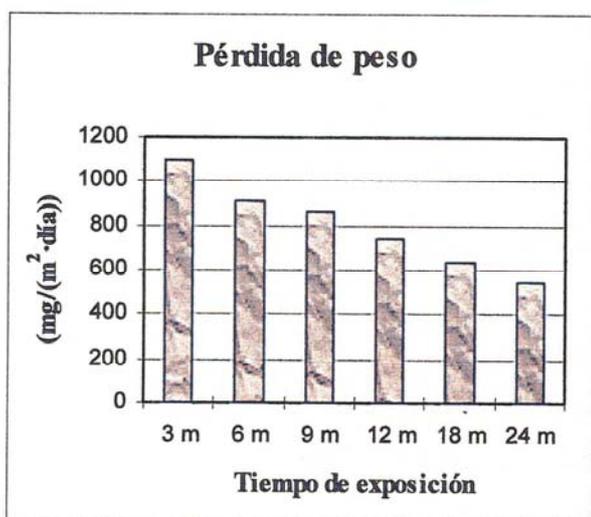
Localización de la estación: Azotea del Colegio Público "Plácido Fleitas".

Longitud: 28° 00' 00"

Latitud: 15° 24' 20"

Altura: 200 m.

Meses de exposición	Velocidad de corrosión		Cloruros (mg/(m <sup>2</sup> ·día))	SO <sub>2</sub> (mg/(m <sup>2</sup> ·día))	TDH	Días de exposición
	$\frac{\text{mg}}{\text{m}^2 \cdot \text{día}}$	$\mu\text{m/año}$				
3 m	1095,6	12,75	21,21	6,69	618	89
6 m	912,9	25,54	30,73	8,87	711	214
9 m	861,2	27,13	30,72	8,77	1051	241
12 m	741,8	31,22	30,53	8,01	1515	322
18 m	634,0	45,08	27,70	6,70	3335	544
24 m	539,4	50,27	23,14	7,86	6976	713



## ESTACIÓN N° 24: SAN AGUSTÍN

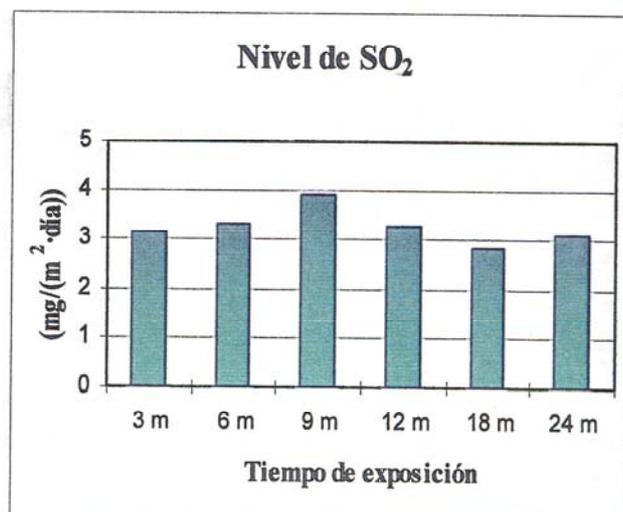
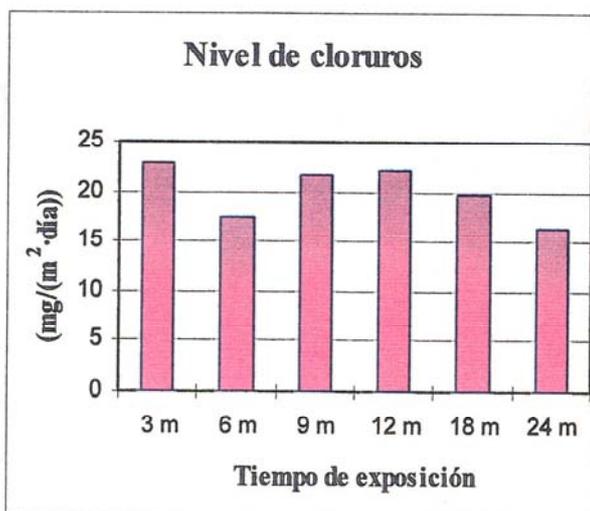
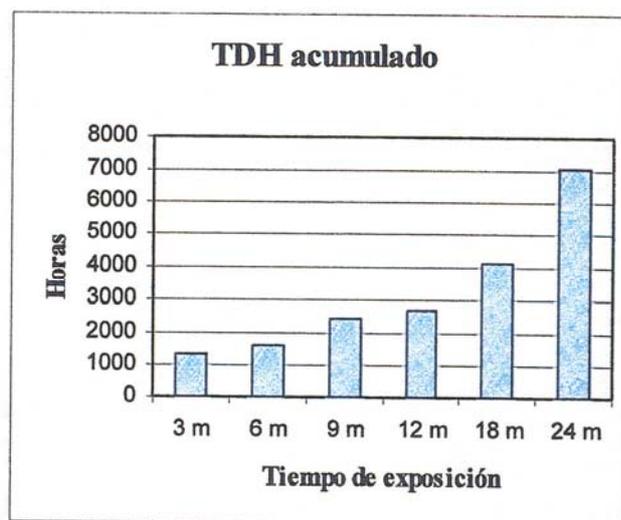
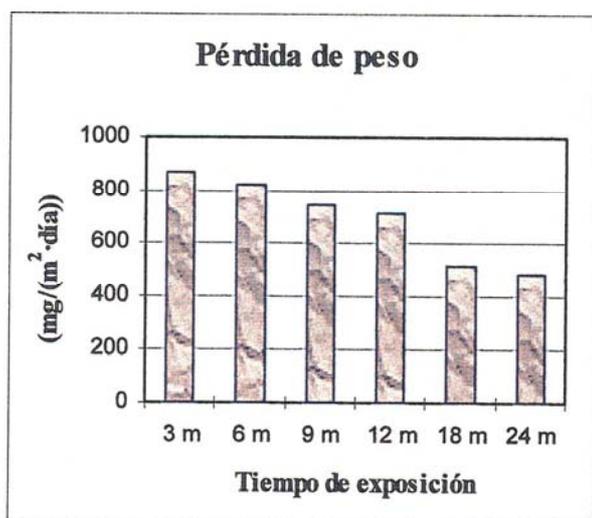
Localización de la estación: Azotea de la planta desaladora de Elmasa en San Agustín.

Longitud: 27° 46' 21"

Latitud: 15° 31' 50"

Altura: 40 m.

Meses de exposición	Velocidad de corrosión		Cloruros (mg/(m <sup>2</sup> ·día))	SO <sub>2</sub> (mg/(m <sup>2</sup> ·día))	TDH	Días de exposición
	$\frac{\text{mg}}{\text{m}^2 \cdot \text{día}}$	$\mu\text{m/año}$				
3 m	867,0	11,11	22,78	3,16	1324	98
6 m	820,1	19,94	17,39	3,33	1597	186
9 m	745,6	22,51	21,69	3,91	2381	231
12 m	708,4	29,26	22,15	3,27	2675	316
18 m	515,1	35,35	19,75	2,82	4140	525
24 m	484,0	45,18	16,40	3,10	7070	714



## ESTACIÓN N° 25: AEROPUERTO DE GANDO

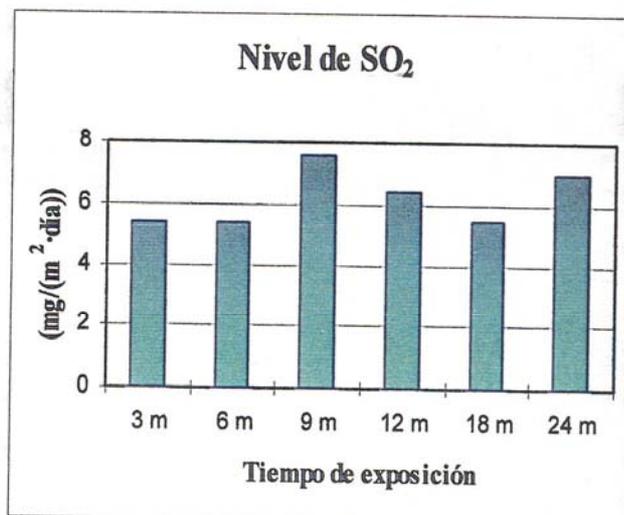
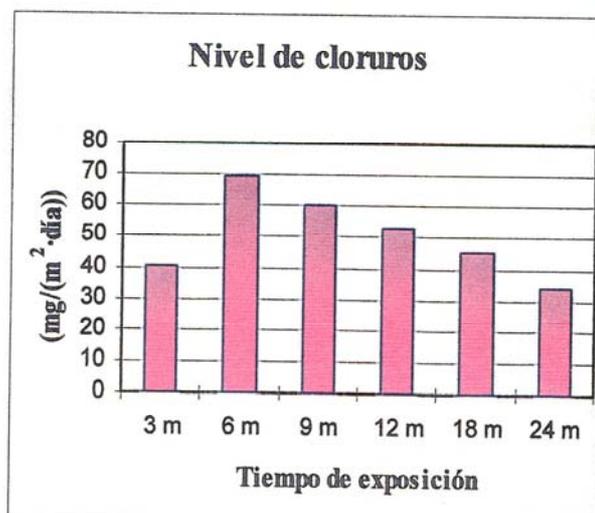
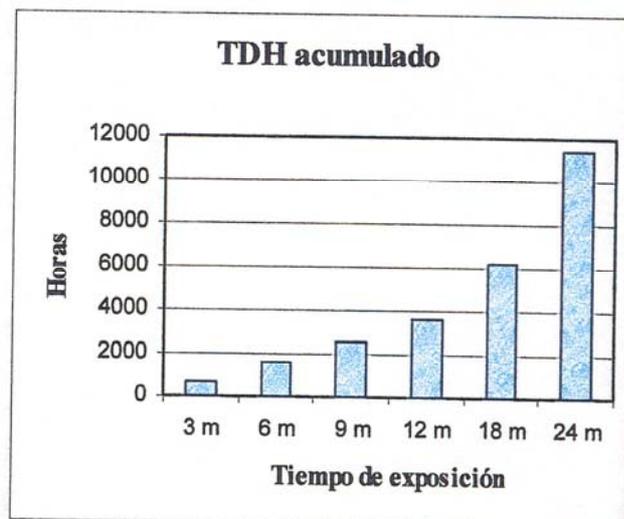
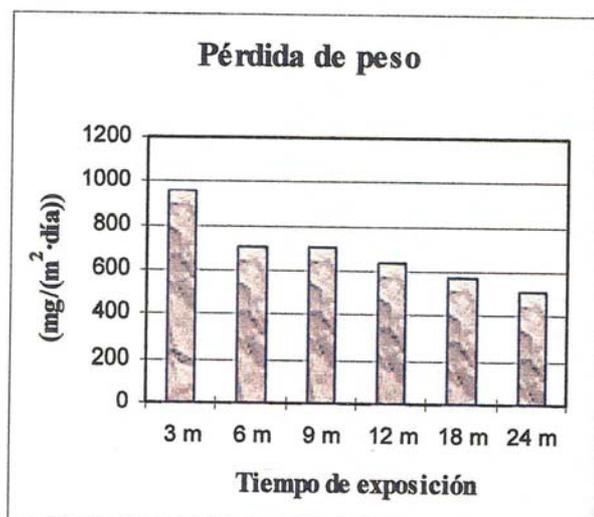
Localización de la estación: Azotea de la terminal de llegadas del aeropuerto.

Longitud: 27° 55' 54"

Latitud: 15° 22' 30"

Altura: 50 m.

Meses de exposición	Velocidad de corrosión		Cloruros (mg/(m <sup>2</sup> ·día))	SO <sub>2</sub> (mg/(m <sup>2</sup> ·día))	TDH	Días de exposición
	mg m <sup>2</sup> ·día	μm/año				
3 m	958,4	12,28	40,67	5,44	676	98
6 m	700,5	20,05	69,71	5,39	1636	219
9 m	703,8	22,26	60,22	7,56	2610	242
12 m	640,9	26,48	53,16	6,40	3651	316
18 m	574,6	39,43	45,45	5,49	6230	525
24 m	506,6	47,22	33,74	7,01	11388	713



## ESTACIÓN N° 26: SAN MATEO

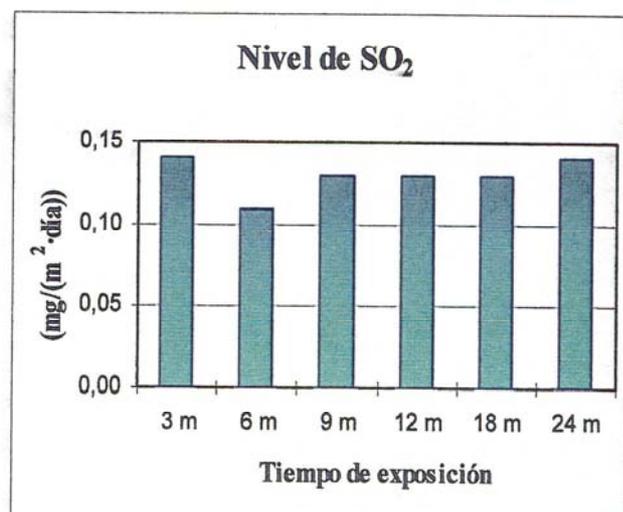
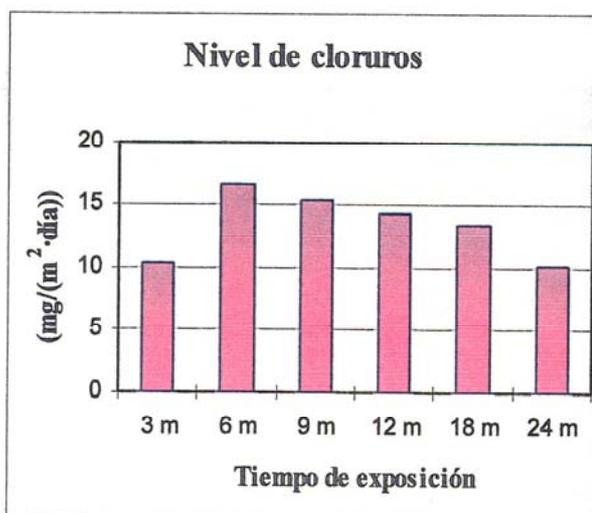
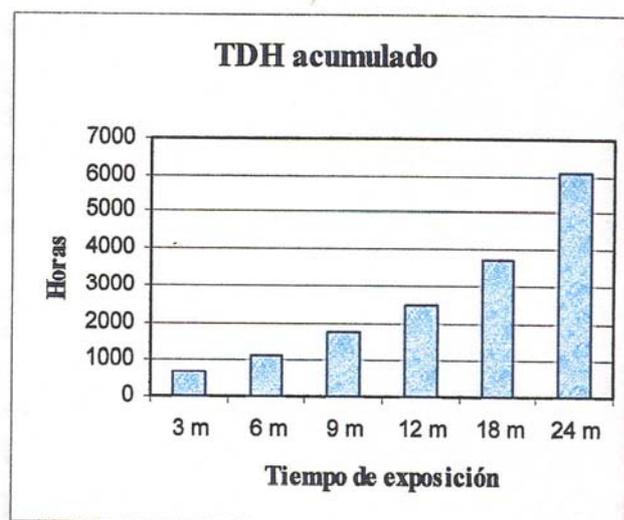
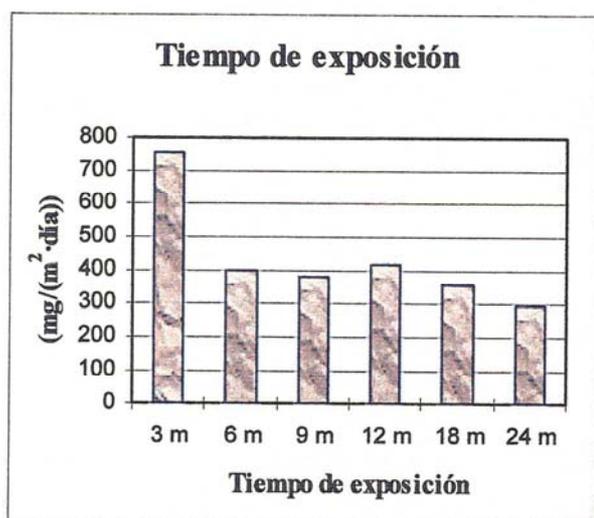
Localización de la estación: Azotea del antiguo Colegio Público de San Mateo.

Longitud: 28° 00' 48"

Latitud: 15° 31' 00"

Altura: 850 m.

Meses de exposición	Velocidad de corrosión		Cloruros (mg/(m <sup>2</sup> ·día))	SO <sub>2</sub> (mg/(m <sup>2</sup> ·día))	TDH	Días de exposición
	mg m <sup>2</sup> ·día	μm/año				
3 m	757,5	9,01	10,29	0,14	682	91
6 m	402,2	11,36	16,69	0,11	1120	216
9 m	378,4	11,38	15,34	0,13	1754	230
12 m	418,7	17,19	14,42	0,13	2510	314
18 m	353,4	24,16	13,47	0,13	3712,5	523
24 m	296,3	27,84	10,07	0,14	6117,5	719



## ESTACIÓN N° 27: TEJEDA

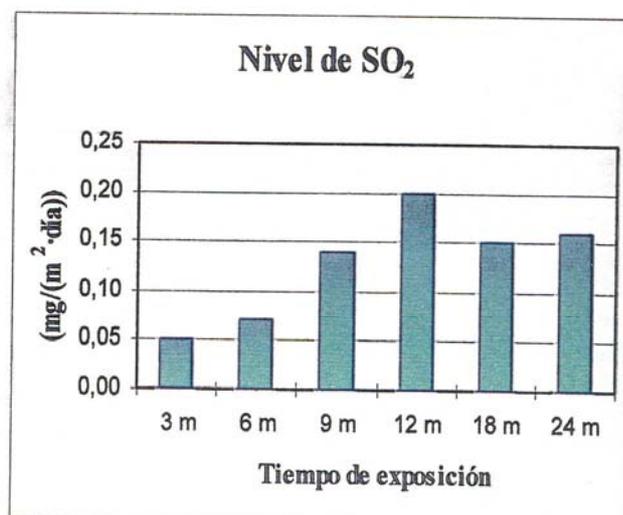
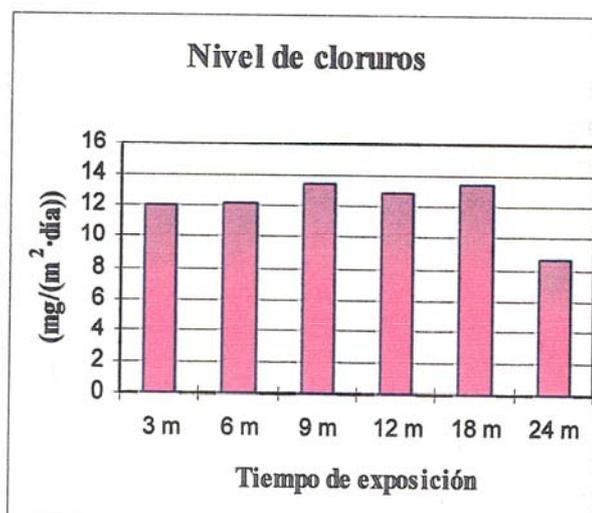
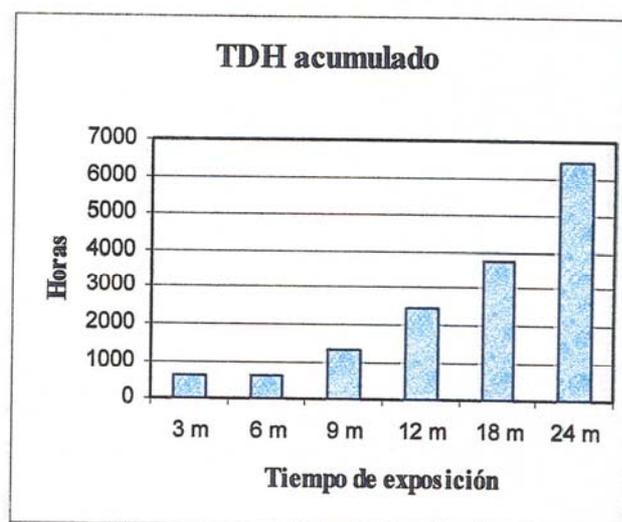
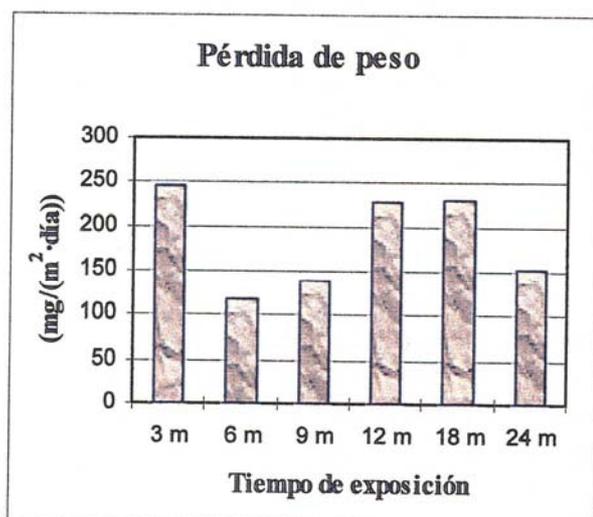
Localización de la estación: Azotea del Ilmo. Ayuntamiento de Tejeda.

Longitud: 28° 00' 00"

Latitud: 15° 36' 25"

Altura: 1060 m.

Meses de exposición	Velocidad de corrosión		Cloruros (mg/(m <sup>2</sup> ·día))	SO <sub>2</sub> (mg/(m <sup>2</sup> ·día))	TDH	Días de exposición
	mg m <sup>2</sup> ·día	μm/año				
3 m	247,0	6,612	12,06	0,05	601	91
6 m	117,9	10,681	12,18	0,07	601	216
9 m	137,9	10,854	13,49	0,14	1352	231
12 m	226,5	13,790	12,90	0,20	2441	314
18 m	229,8	19,293	13,39	0,15	3772	523
24 m	151,8	20,318	8,69	0,16	6435	719



## ESTACIÓN N° 28: ARGUINEGUÍN

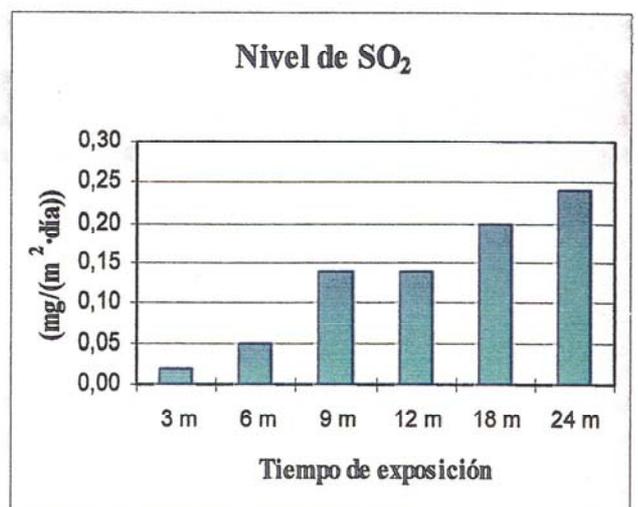
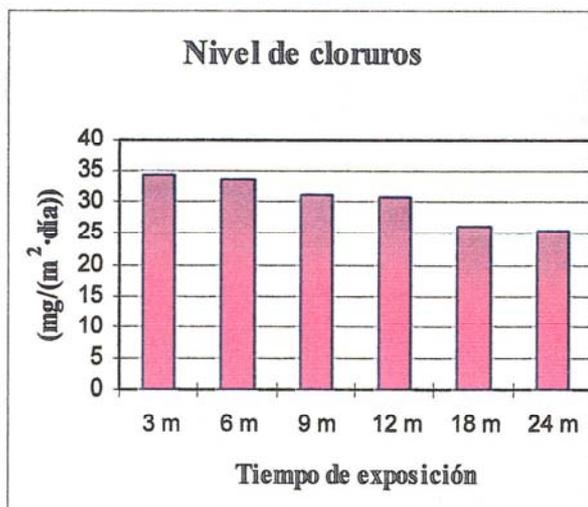
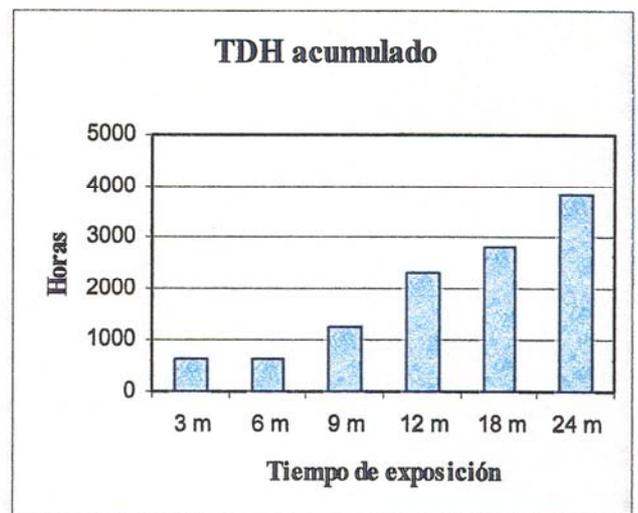
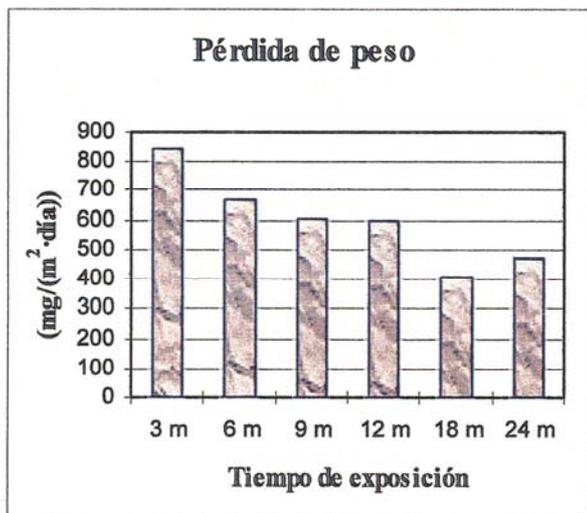
Localización de la estación: Azotea de las oficinas municipales.

Longitud: 27° 45' 16"

Latitud: 15° 40' 15"

Altura: 30 m.

Meses de exposición	Velocidad de corrosión		Cloruros (mg/(m <sup>2</sup> ·día))	SO <sub>2</sub> (mg/(m <sup>2</sup> ·día))	TDH	Días de exposición
	mg m <sup>2</sup> ·día	μm/año				
3 m	845,9	10,95	34,16	0,02	661	99
6 m	668,9	15,91	33,77	0,05	661	182
9 m	601,8	17,86	31,02	0,14	1240	227
12 m	598,6	24,41	30,91	0,14	2315	312
18 m	408,1	27,80	26,25	0,20	2819	521
24 m	474,1	44,00	25,61	0,24	3827	710



## ESTACIÓN Nº 29: SANTA LUCÍA

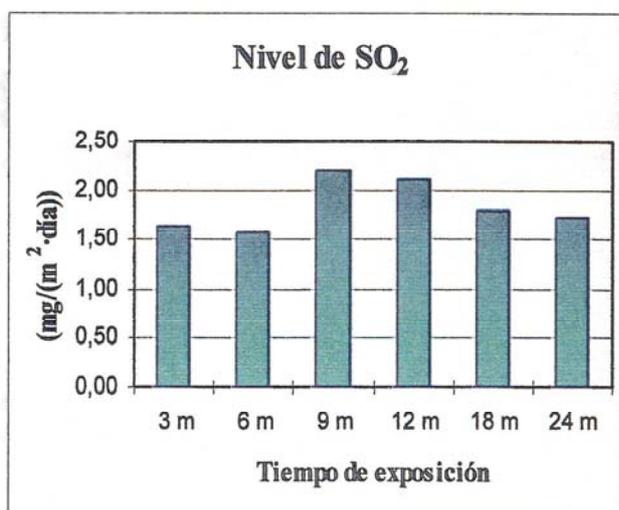
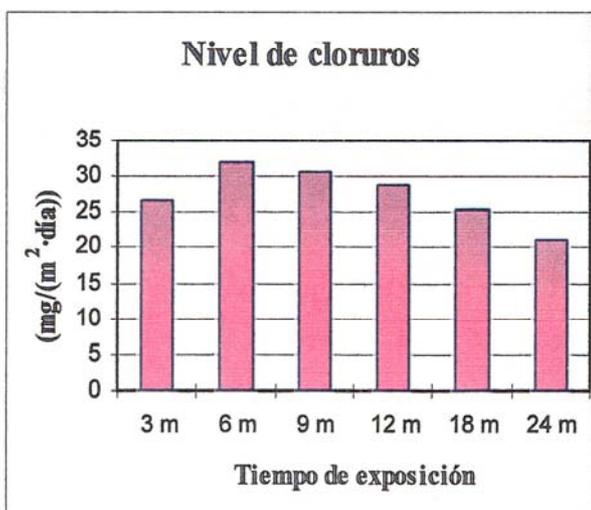
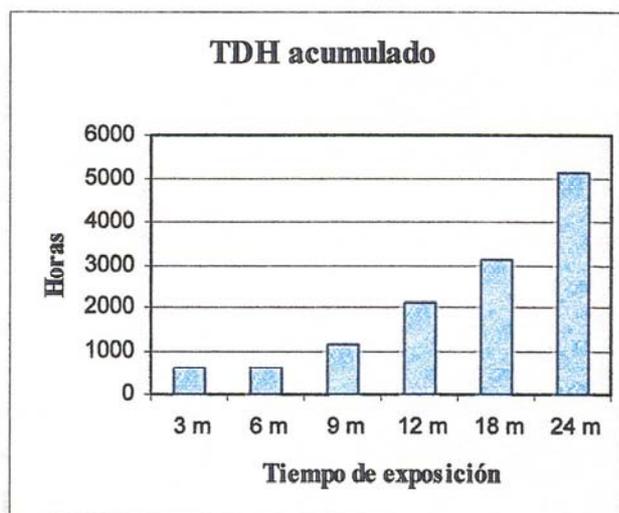
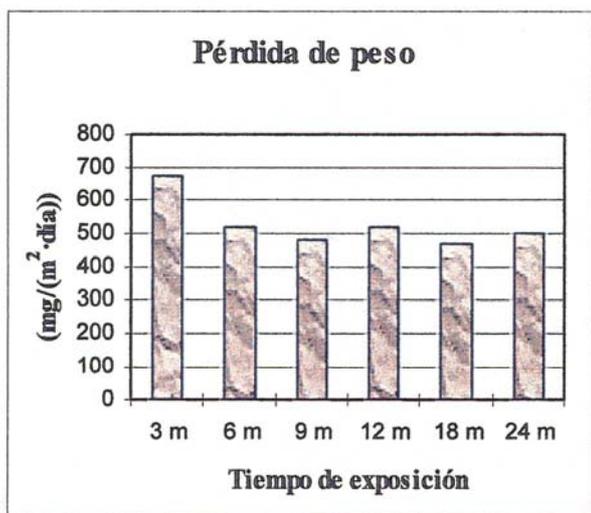
Localización de la estación: Azotea del almacén municipal de Santa Lucía en Vecindario.

Longitud: 27° 51' 00"

Latitud: 15° 27' 32"

Altura: 100 m.

Meses de exposición	Velocidad de corrosión		Cloruros (mg/(m <sup>2</sup> ·día))	SO <sub>2</sub> (mg/(m <sup>2</sup> ·día))	TDH	Días de exposición
	mg m <sup>2</sup> ·día	µm/año				
3 m	674,6	9,08	26,62	1,65	609	103
6 m	518,9	12,41	31,99	1,57	609	183
9 m	480,8	14,96	30,64	2,21	1142	238
12 m	518,8	21,43	28,82	2,12	2132	316
18 m	470,7	32,31	25,54	1,81	3126	525
24 m	502,3	45,76	21,20	1,74	5115	697



## ESTACIÓN N° 30: MOGÁN

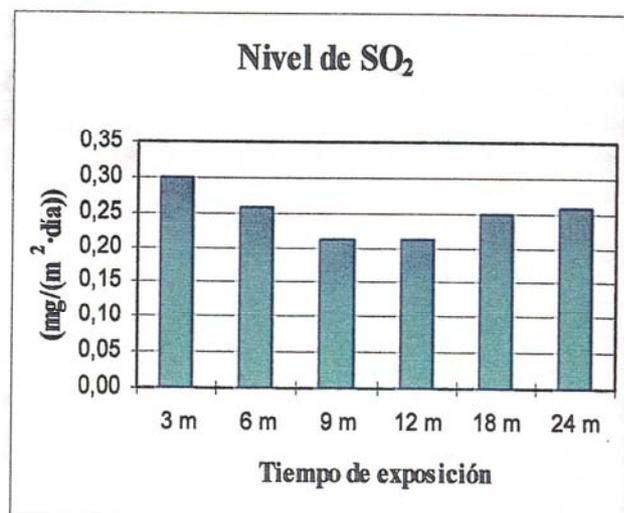
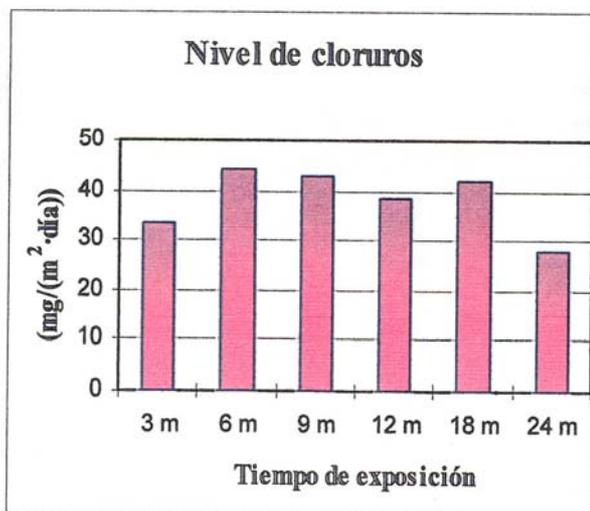
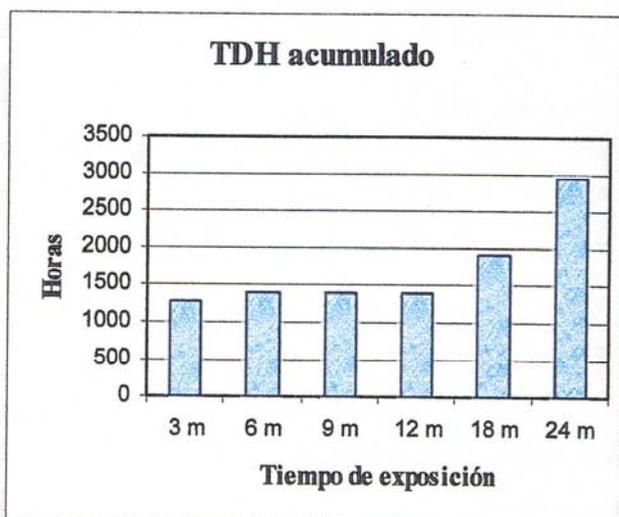
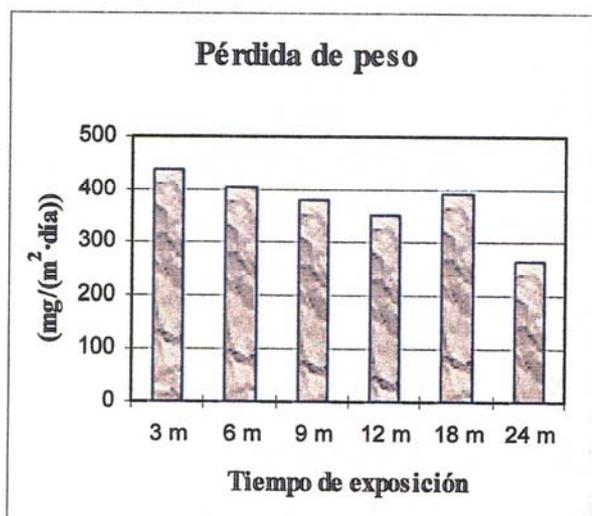
Localización de la estación: Azotea del Colegio Público de Mogán.

Longitud: 27° 53' 10"

Latitud: 15° 43' 09"

Altura: 280 m.

Meses de exposición	Velocidad de corrosión		Cloruros (mg/(m <sup>2</sup> ·día))	SO <sub>2</sub> (mg/(m <sup>2</sup> ·día))	TDH	Días de exposición
	$\frac{\text{mg}}{\text{m}^2 \cdot \text{día}}$	$\mu\text{m/año}$				
3 m	435,6	5,86	33,75	0,30	1267	103
6 m	400,8	9,74	44,40	0,26	1391	186
9 m	380,7	11,50	42,85	0,21	1391	231
12 m	350,2	14,42	38,65	0,21	1391	315
18 m	391,0	27,85	41,87	0,25	1910,5	545
24 m	263,8	24,62	27,74	0,26	2949,5	714



## ESTACIÓN N° 31: AGAETE

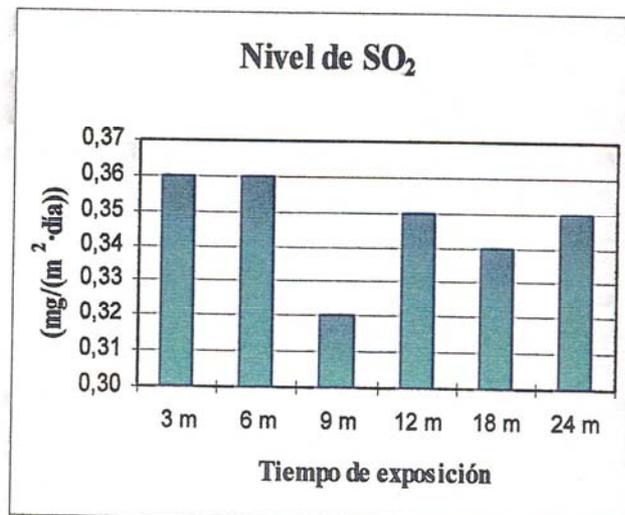
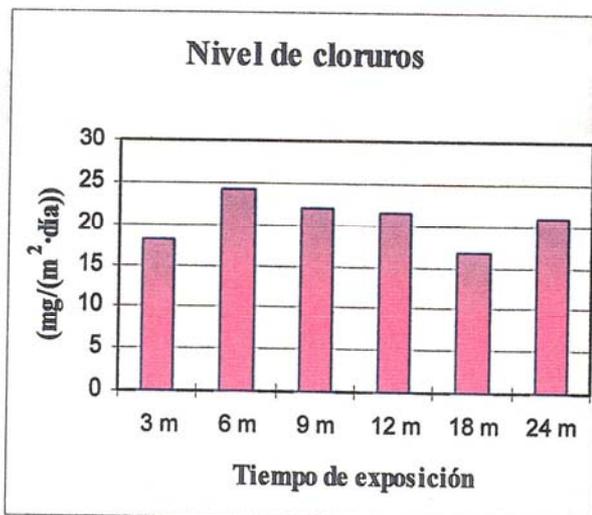
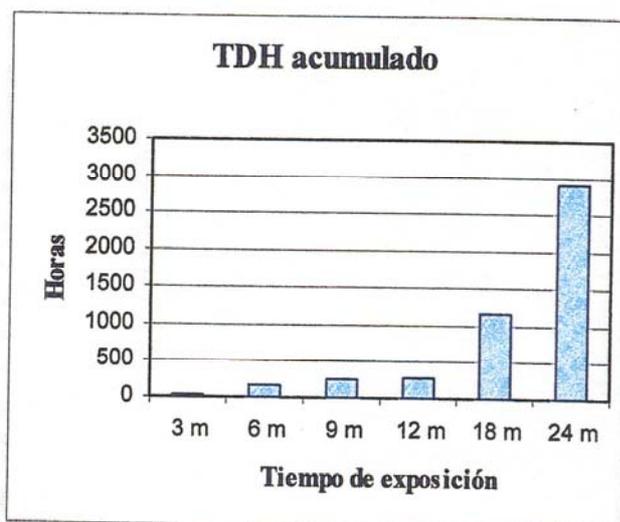
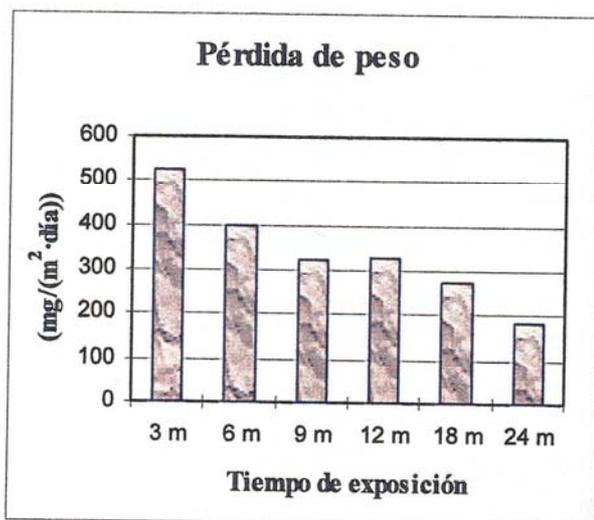
Localización de la estación: Azotea del Ilmo. Ayuntamiento de la Villa de Agaete.

Longitud: 28° 06' 24"

Latitud: 15° 42' 05"

Altura: 50 m.

Meses de exposición	Velocidad de corrosión		Cloruros (mg/(m <sup>2</sup> ·día))	SO <sub>2</sub> (mg/(m <sup>2</sup> ·día))	TDH	Días de exposición
	$\frac{\text{mg}}{\text{m}^2 \cdot \text{día}}$	$\mu\text{m/año}$				
3 m	523,4	6,09	18,01	0,36	36	89
6 m	397,2	9,61	24,25	0,36	182	185
9 m	322,3	9,86	22,00	0,32	253	234
12 m	329,2	13,56	21,56	0,35	274	315
18 m	271,2	18,72	16,66	0,34	1152	528
24 m	181,4	16,93	20,91	0,35	2908	714



## ESTACIÓN N° 32: VALLE DE AGAETE

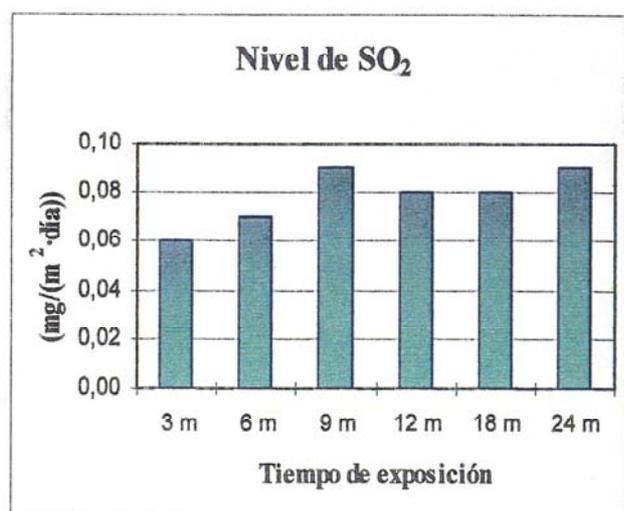
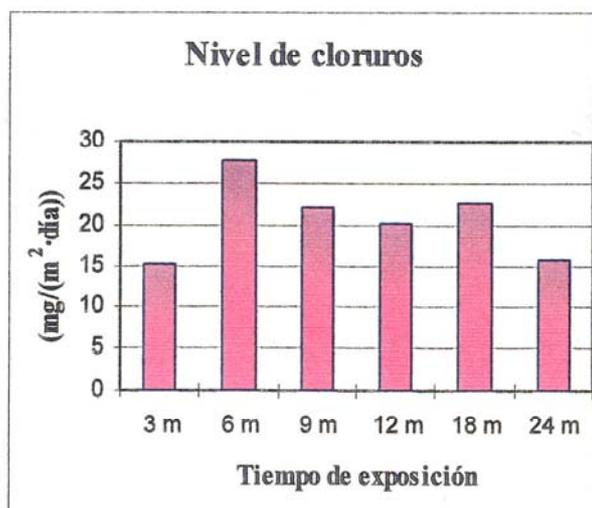
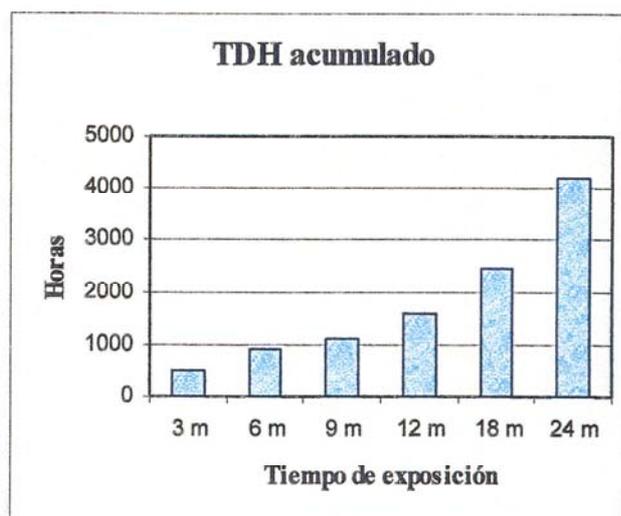
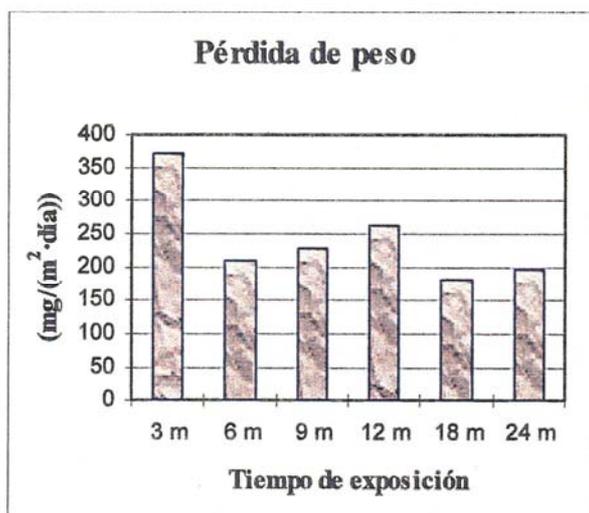
Localización de la estación: Azotea del Colegio Público "Maestra M<sup>a</sup> Betancor".

Longitud: 28° 05' 19"

Latitud: 15° 39' 38"

Altura: 255 m.

Meses de exposición	Velocidad de corrosión		Cloruros (mg/(m <sup>2</sup> ·día))	SO <sub>2</sub> (mg/(m <sup>2</sup> ·día))	TDH	Días de exposición
	mg m <sup>2</sup> ·día	µm/año				
3 m	370,5	4,31	15,01	0,06	513	89
6 m	209,3	6,40	27,70	0,07	896	234
9 m	227,4	6,96	21,96	0,09	1120	234
12 m	263,0	10,83	20,27	0,08	1574	315
18 m	182,4	12,54	22,60	0,08	2452	526
24 m	196,3	18,32	15,76	0,09	4208	714



### ESTACIÓN N° 33: AGÜIMES

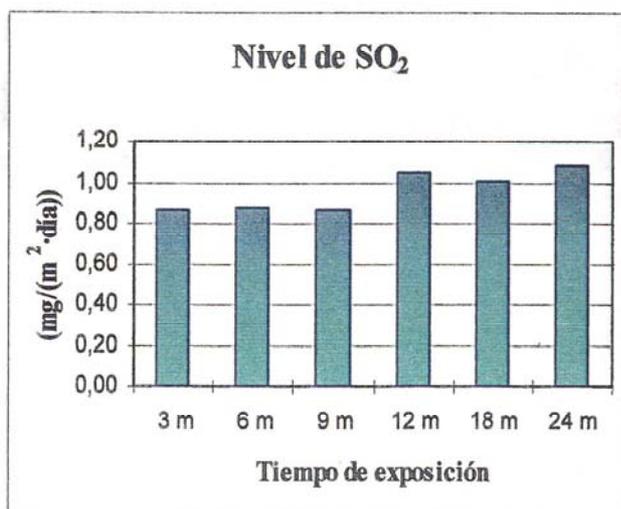
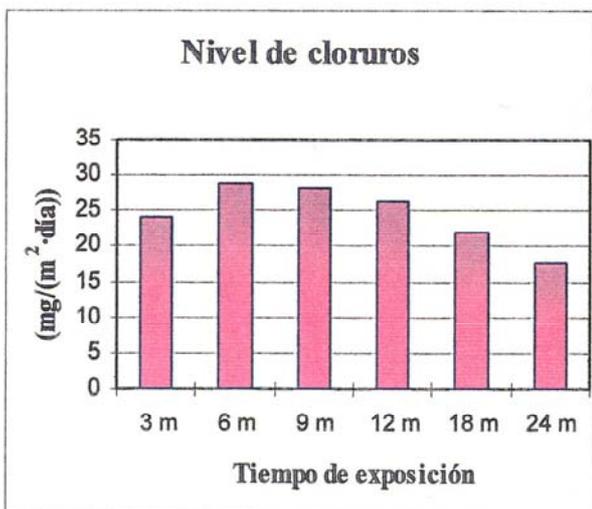
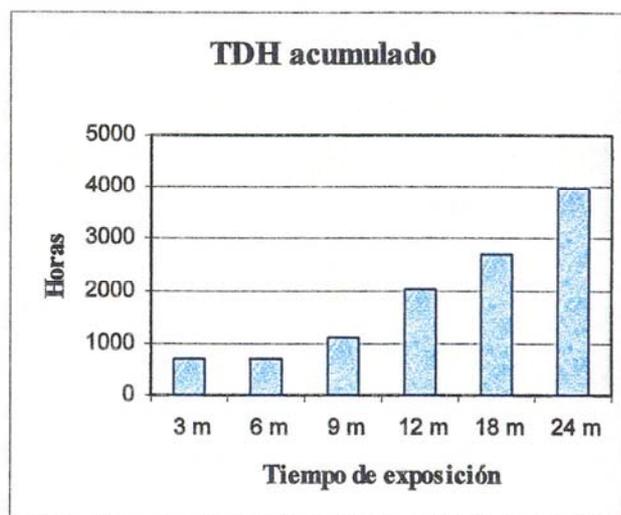
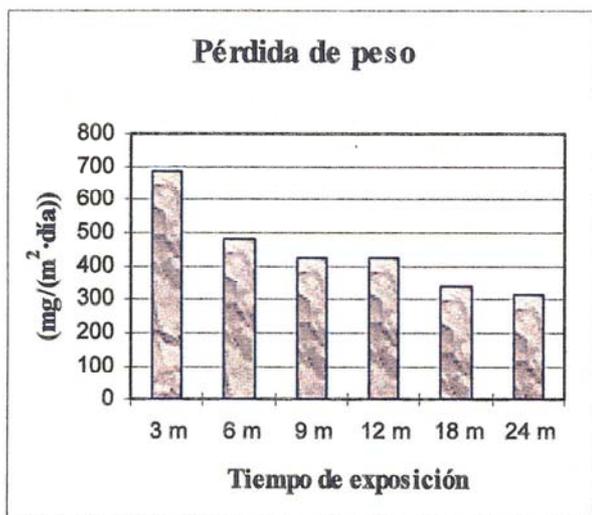
Localización de la estación: Azotea del Ilmo. Ayuntamiento de Agüimes.

Longitud: 27° 54' 24"

Latitud: 15° 26' 01"

Altura: 290 m.

Meses de exposición	Velocidad de corrosión		Cloruros (mg/(m <sup>2</sup> ·día))	SO <sub>2</sub> (mg/(m <sup>2</sup> ·día))	TDH	Días de exposición
	mg/m <sup>2</sup> ·día	µm/año				
3 m	688,6	6,93	24,30	0,86	733	77
6 m	482,9	10,23	28,78	0,88	733	162
9 m	422,8	11,61	28,15	0,86	1128	210
12 m	425,0	16,39	26,24	1,05	2031	295
18 m	336,8	22,19	21,94	1,01	2681	504
24 m	313,5	28,40	17,69	1,08	3981	693



## ESTACIÓN N° 34: LAS TORRES

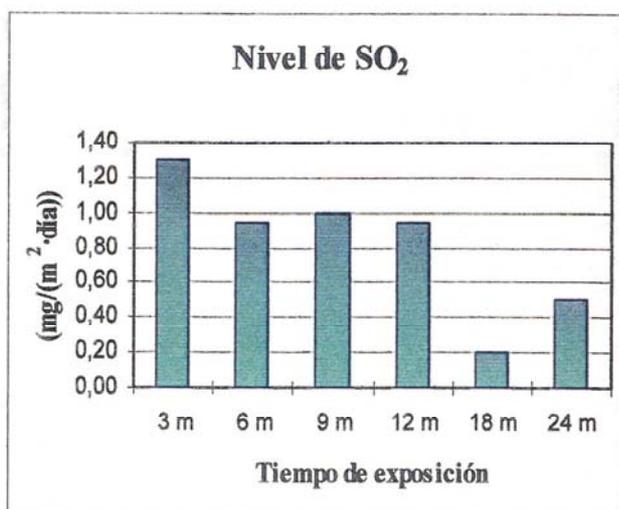
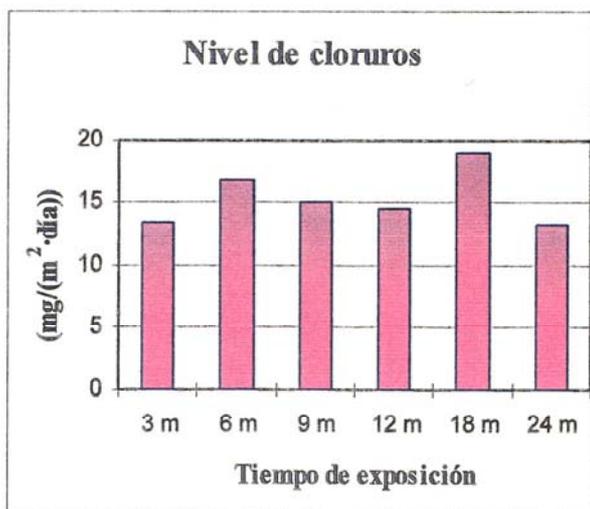
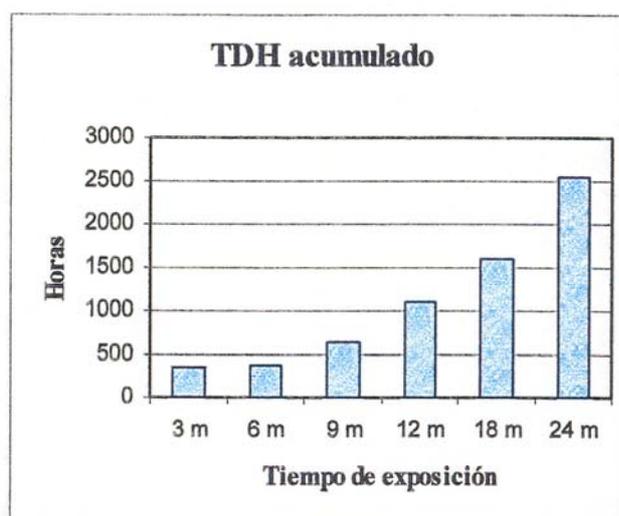
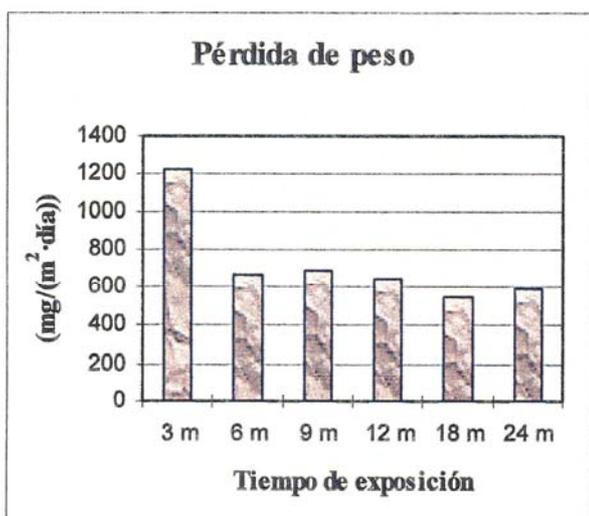
Localización de la estación: Azotea de Iscanarias, en Las Torres.

Longitud: 28° 07' 30"

Latitud: 15° 26' 47"

Altura: 150 m.

Meses de exposición	Velocidad de corrosión		Cloruros (mg/(m <sup>2</sup> ·día))	SO <sub>2</sub> (mg/(m <sup>2</sup> ·día))	TDH	Días de exposición
	$\frac{\text{mg}}{\text{m}^2 \cdot \text{día}}$	$\mu\text{m/año}$				
3 m	1223,3	10,39	13,43	1,30	360	65
6 m	670,1	16,73	16,81	0,94	388	191
9 m	693,9	18,50	15,12	1,00	637	204
12 m	650,6	24,49	14,47	0,95	1107	288
18 m	542,7	37,74	18,86	0,20	1583,5	532
24 m	586,9	53,01	13,20	0,50	2536,5	691



## ESTACIÓN N° 35: TEROR

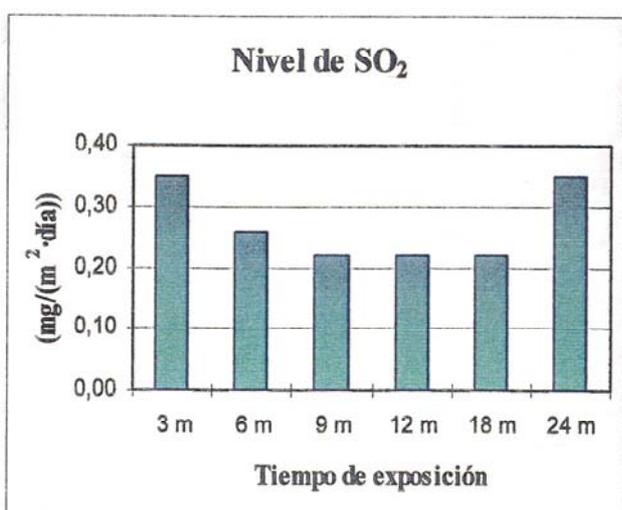
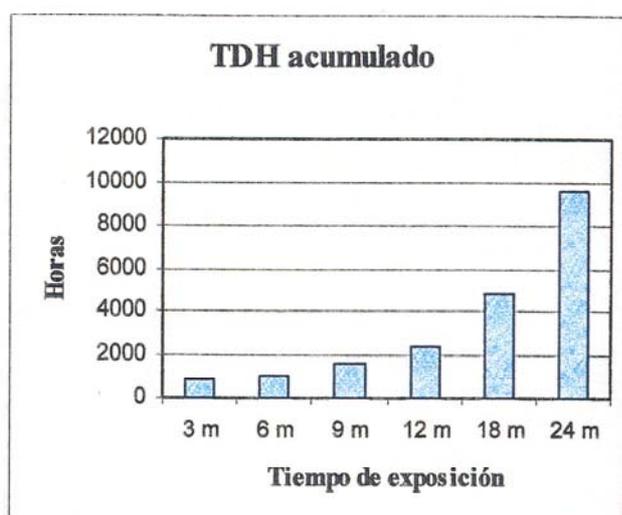
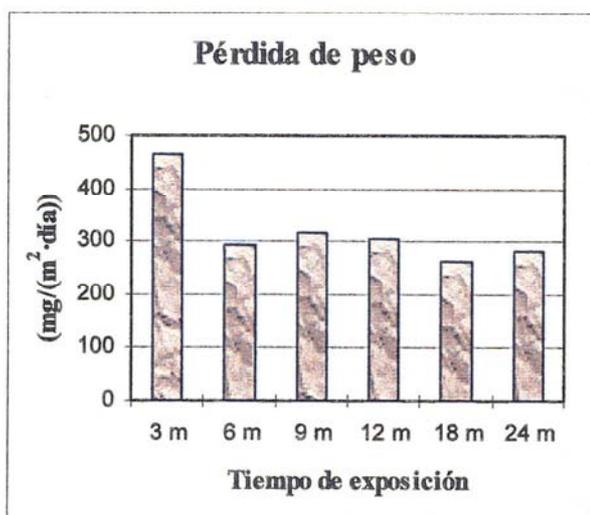
Localización de la estación: Azotea del Ilmo. Ayuntamiento de Teror.

Longitud: 28° 03' 40"

Latitud: 15° 32' 08"

Altura: 600 m.

Meses de exposición	Velocidad de corrosión		Cloruros (mg/(m <sup>2</sup> ·día))	SO <sub>2</sub> (mg/(m <sup>2</sup> ·día))	TDH	Días de exposición
	mg m <sup>2</sup> ·día	μm/año				
3 m	463,0	5,27	9,30	0,35	864	87
6 m	294,7	8,21	15,70	0,26	1052	213
9 m	317,4	9,38	15,29	0,22	1615	226
12 m	303,0	12,28	13,25	0,22	2403	310
18 m	263,2	17,85	13,87	0,22	4792	519
24 m	280,5	26,22	11,33	0,35	9570	715



## ESTACIÓN N° 36: JINÁMAR

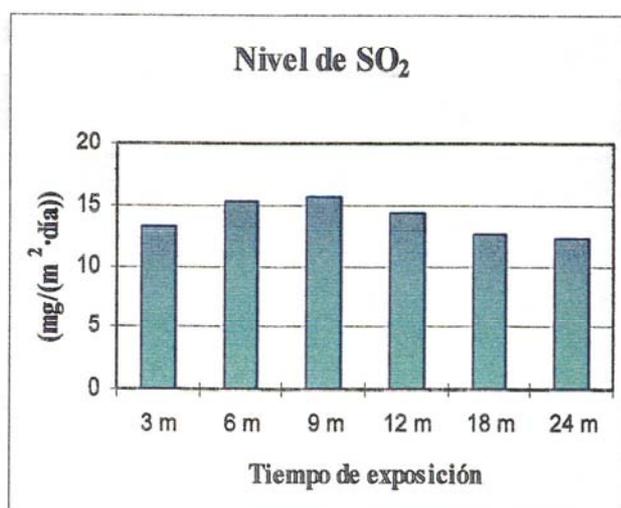
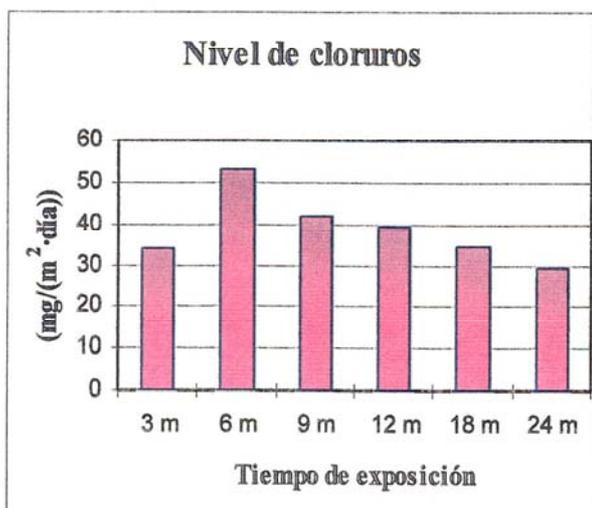
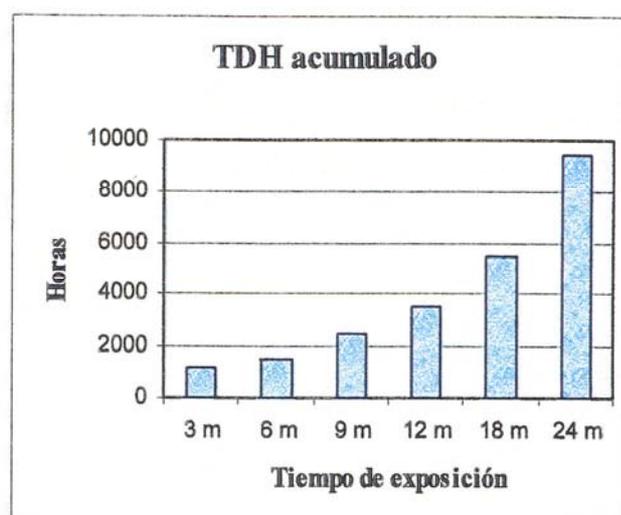
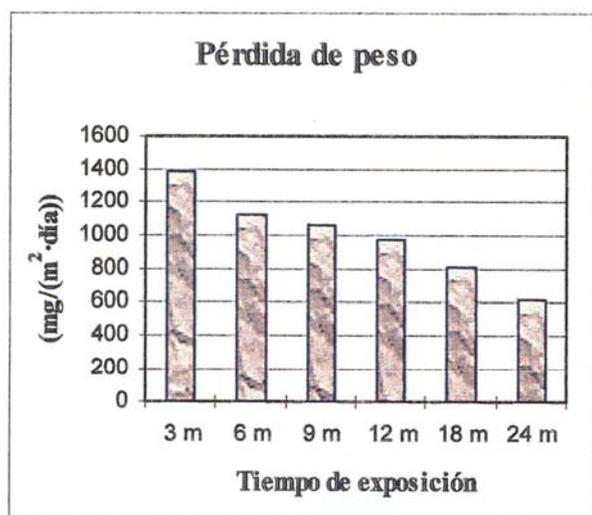
Localización de la estación: Azotea del Centro Cívico del Polígono de Jinámar.

Longitud: 28° 01' 54"

Latitud: 15° 22' 20"

Altura: 100 m.

Meses de exposición	Velocidad de corrosión		Cloruros (mg/(m <sup>2</sup> ·día))	SO <sub>2</sub> (mg/(m <sup>2</sup> ·día))	TDH	Días de exposición
	mg m <sup>2</sup> ·día	µm/año				
3 m	1392,8	15,29	34,22	13,27	1193	84
6 m	1119,0	29,55	53,36	15,38	1563	202
9 m	1068,3	30,58	42,03	15,71	2509	219
12 m	969,9	39,30	39,32	14,40	3537	310
18 m	815,4	54,25	34,28	12,65	5492	509
24 m	607,4	55,66	29,01	12,27	9402	701



## ESTACIÓN N° 37: TAFIRA

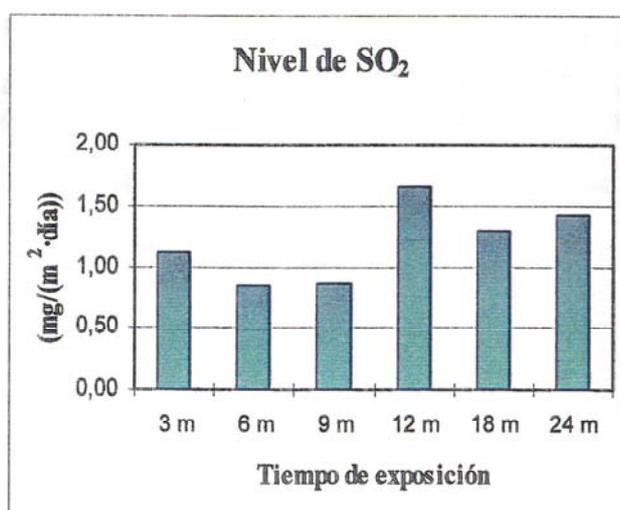
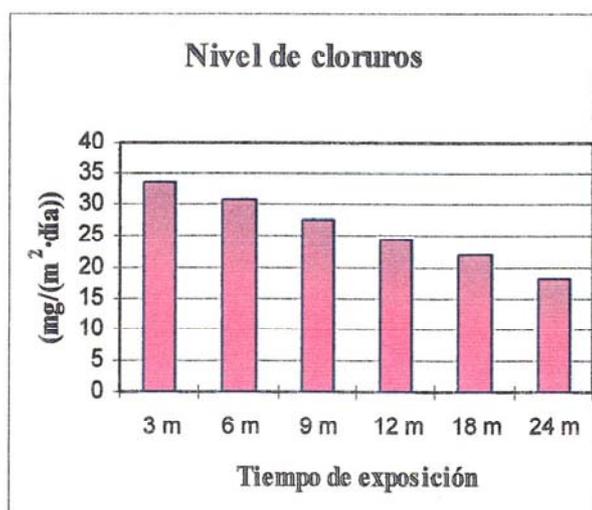
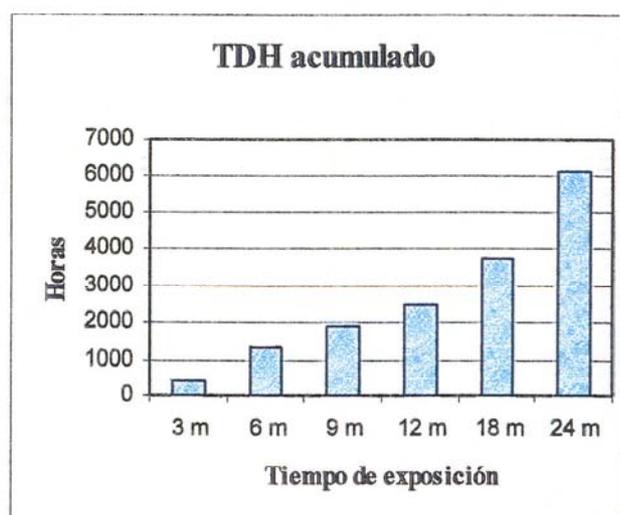
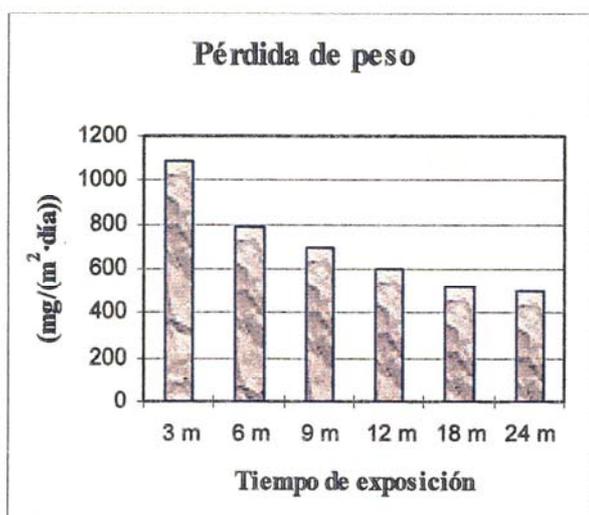
Localización de la estación: Azotea del Edificio Departamental de Ingenierías, Tafira.

Longitud: 28° 04' 29"

Latitud: 15° 26' 28"

Altura: 350 m.

Meses de exposición	Velocidad de corrosión		Cloruros (mg/(m <sup>2</sup> ·día))	SO <sub>2</sub> (mg/(m <sup>2</sup> ·día))	TDH	Días de exposición
	mg m <sup>2</sup> ·día	μm/año				
3 m	1089,6	12,11	33,48	1,11	385	85
6 m	791,1	19,13	30,82	0,85	1310	185
9 m	690,5	19,77	27,55	0,86	1908	219
12 m	595,4	25,22	24,30	1,65	2481	324
18 m	519,9	34,66	21,79	1,30	3701	510
24 m	494,5	45,90	17,95	1,43	6141	710



### ESTACIÓN N° 38: MUELLE DE LA LUZ

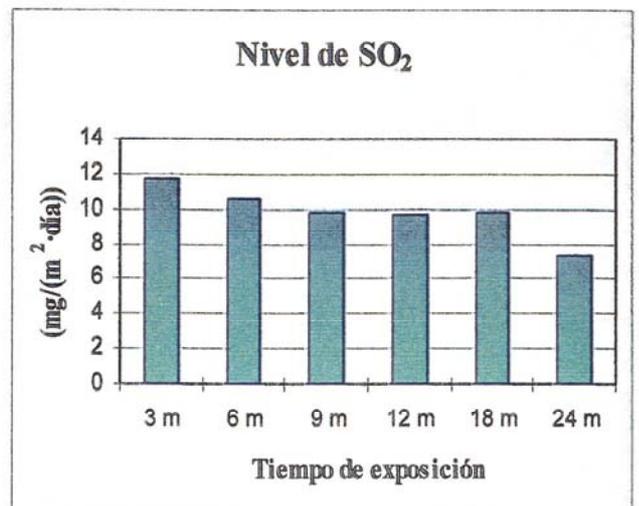
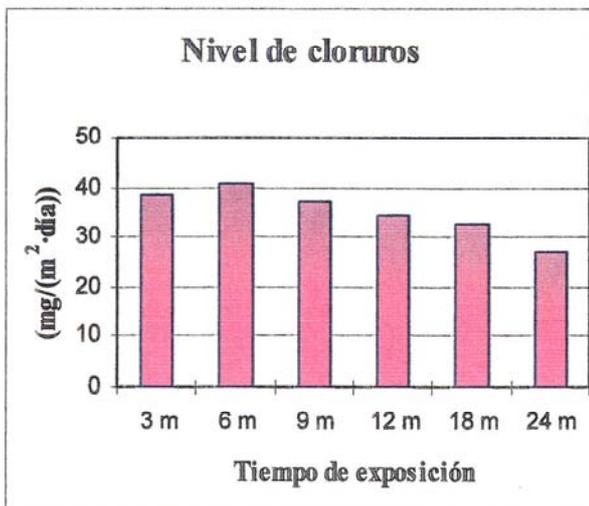
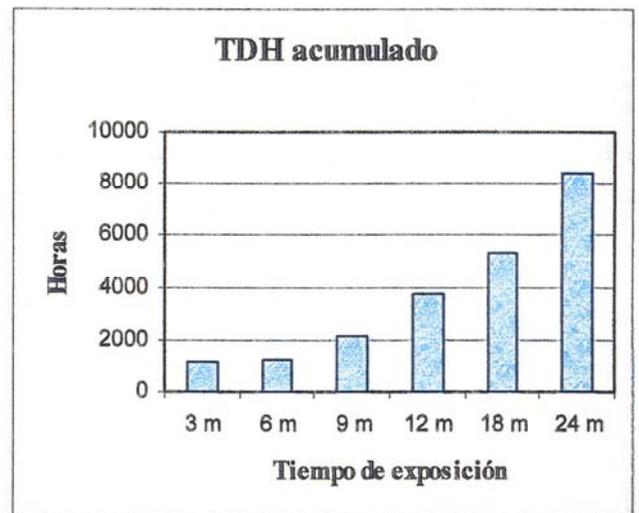
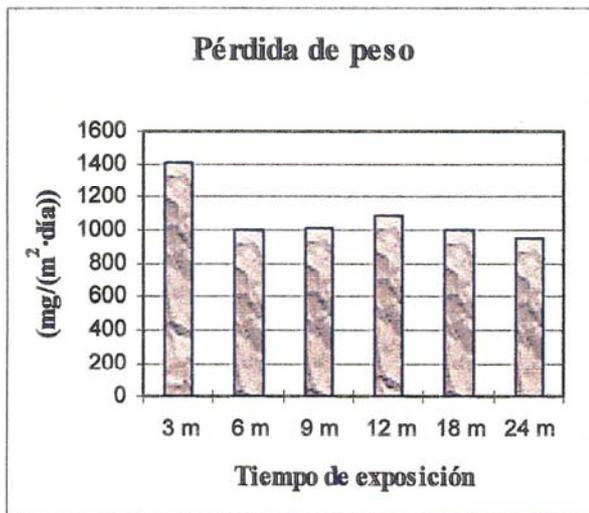
Localización de la estación: Azotea del Fedex.

Longitud: 28° 08' 59"

Latitud: 15° 24' 10"

Altura: 15 m.

Meses de exposición	Velocidad de corrosión		Cloruros (mg/(m <sup>2</sup> ·día))	SO <sub>2</sub> (mg/(m <sup>2</sup> ·día))	TDH	Días de exposición
	mg/m <sup>2</sup> ·día	µm/año				
3 m	1416,9	13,15	38,57	11,76	1210	71
6 m	994,0	27,55	40,71	10,58	1303	212
9 m	1012,0	28,05	37,28	9,84	2141	212
12 m	1088,2	42,25	34,44	9,72	3723	297
18 m	1001,9	65,88	32,72	9,82	5285,5	503
24 m	945,8	86,42	26,98	7,31	8410,5	699



## ESTACIÓN N° 39: VALLESECO

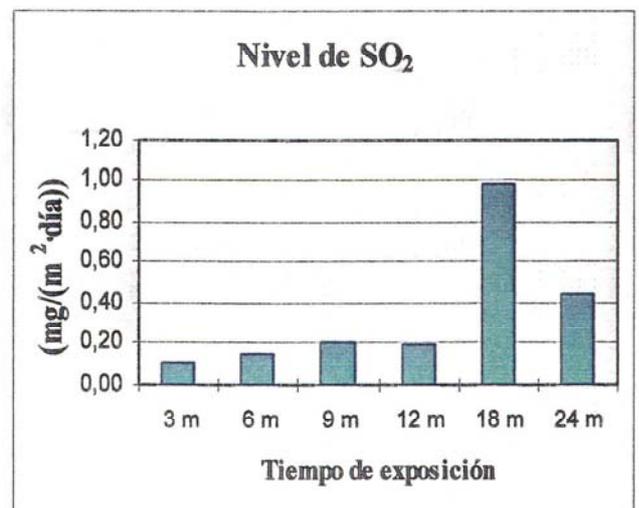
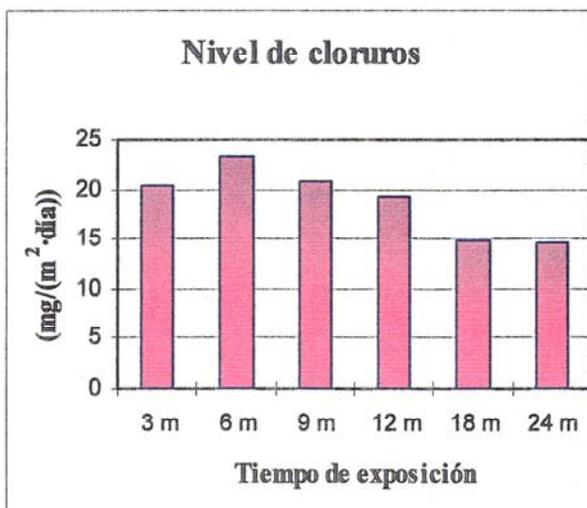
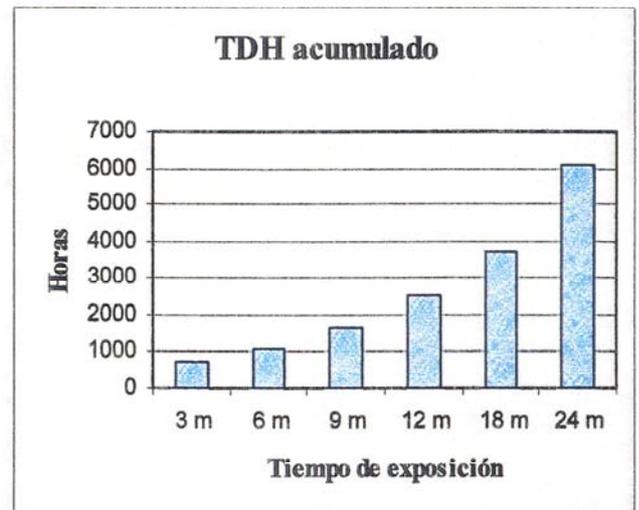
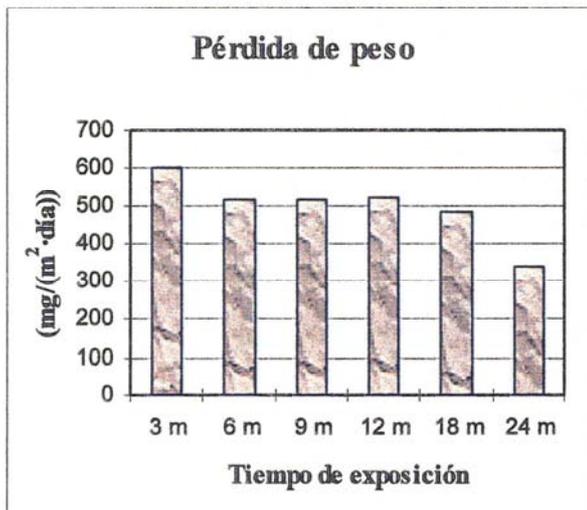
Localización de la estación: Azotea del Centro de Formación y Servicios.

Longitud: 28° 01' 59"

Latitud: 15° 34' 44"

Altura: 980 m.

Meses de exposición	Velocidad de corrosión		Cloruros (mg/(m <sup>2</sup> ·día))	SO <sub>2</sub> (mg/(m <sup>2</sup> ·día))	TDH	Días de exposición
	$\frac{\text{mg}}{\text{m}^2 \cdot \text{día}}$	$\mu\text{m/año}$				
3 m	600,9	6,21	20,33	0,11	754	79
6 m	512,6	13,34	23,27	0,15	1053	199
9 m	512,5	14,27	20,76	0,21	1622	213
12 m	518,9	20,15	19,19	0,20	2490	297
18 m	483,1	31,89	14,89	0,98	3692,5	505
24 m	337,5	30,92	14,59	0,44	6097,5	701



## ANEXO II

### A.- PROCEDIMIENTO PARA LIMPIAR LAS PROBETAS DE ACERO AL CARBONO.

### B.- ANÁLISIS DE SO<sub>2</sub>.

- b.1.- Preparación de la pasta.
- b.2.- Tratamiento de los tubos.
- b.3.- Determinación de la concentración de sulfatos.
- b.4.- Preparación de la muestra.
- b.5.- Preparación de la curva de calibración.
- b.6.- Reactivos y disoluciones a utilizar.
- b.7.- Evaluación de los resultados.

### C.- ANÁLISIS DE CLORUROS.

- c.1.- Exposición de la candela.
- c.2.- Procedimiento
- c.3.- Análisis del cloruro.
  - c.3.1.- Principios.
  - c.3.2.- Reactivos.
  - c.3.3.- Procedimiento de análisis.
  - c.3.4.- Evaluación de los resultados.



## A.- PROCEDIMIENTO PARA LIMPIAR LAS PROBETAS DE ACERO AL CARBONO.-

La limpieza de las probetas se llevó a cabo de acuerdo con la norma ASTM G1-90: “ *Standard Practice for Preparing, cleaning, and evaluating corrosion test specimens*”. El procedimiento llevado a cabo es el siguiente:

1.- Se limpian todas las probetas con agua y jabón, raspando con un cepillo para eliminar restos de polvo, grasa, etc.

2.- Se seca y se efectúa la limpieza química descrita a continuación. Para el acero al carbono (Solución de Clarke) la disolución está compuesta por:

1000 ml de ác. clorhídrico (HCl, sp gr 1,19)

20 g  $Sb_2O_3$

50 g  $SnCl_2$

Las probetas permanecerán en la disolución de 1 a 25 min., a  $T^a$  ambiente (nunca por debajo de los 20°C). La disolución se agita vigorosamente ó, en su caso, los productos de corrosión son raspados con un cepillo. A veces es necesario esperar bastante tiempo.

3.- Se vuelven a sumergir las probetas en agua y se raspan con un cepillo.

4.- Se pasa por agua destilada caliente.

5.- Se lava con acetona.

6.- Se ponen en la estufa un mínimo de dos horas.

7.- Se colocan en los desecadores hasta que se enfrien y se pesan.

8.- Se repite el proceso de limpieza hasta que se observe un peso constante.

## B.- ANÁLISIS DE SO<sub>2</sub>-

La determinación de SO<sub>2</sub> en la atmósfera se hace según la norma internacional ASTM D 2010 - 85 " *Standard Method for Evaluation of Total Sulfation Activity in the Atmosphere by the Lead Dioxide Candle* ".

### b.1.- Preparación de la pasta.-

A continuación se detallará el procedimiento para la preparar la pasta que contiene el dióxido de plomo.

Se han de dispersar 0,5 g de goma de tragacanto en polvo en 5 ml de etanol al 95% y añadir cuidadosamente 30 ml de agua caliente, mientras se agita. Se calienta la mezcla suavemente en una placa calefactora hasta que se obtenga un gel claro y uniforme (no sobrecalentar la goma). Añadir 80 g de dióxido de plomo en pequeñas porciones con agitación continua para hacer una pasta libre de grumos, asegurando la dispersión adecuada del dióxido de plomo.

Este proceso suministrará la suficiente pasta para diez tubos. Aunque la norma indica no exceder de 8 g de PbO<sub>2</sub> por tubo, en nuestro caso no excedemos de 2 g de PbO<sub>2</sub> por tubo debido a los bajos niveles de SO<sub>2</sub> observados. Aún con la concentración de SO<sub>2</sub> más elevada se tiene que con esta cantidad el captador no se verá saturado.

Se lava en agua hirviendo la tela (franela blanca) y se pone a secar en desecador con una atmósfera libre de SO<sub>2</sub>. Luego se corta la tela en trozos de 100 cm<sup>2</sup> y se cose alrededor del tubo con hilo de nylon o algodón. La pasta se aplica sobre la tela con un pincel de 25 mm de ancho. Cuando se hacen grandes cantidades de pasta, hay que tomar la precaución de mantener el PbO<sub>2</sub> disperso en la pasta y evitar un excesivo calentamiento de la mezcla. La viscosidad de la pasta se controlará usando un baño de agua. Una vez preparados los tubos se ponen a secar dentro de un desecador. Con cada lote de tubos preparados se guarda un blanco.

### **b.2.- Tratamiento de los tubos.-**

Una vez retirados los tubos de las estaciones se procede a separar la tela impregnada del cilindro usando una espátula o cuchillo, si fuera necesario. Los pasos a seguir son los siguientes:

- 1.- Medir el área de la candela.
- 2.- Retirar la tela, introducirla en un erlenmeyer de 250 ml y añadir 60 ml de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (83,3 g/l). Dejar los paños inmersos durante tres horas, agitando de vez en cuando. Cubrir los erlenmeyers y colocarlos sobre un baño de arena durante unos 30 min sin dejar que llegue a hervir, para evitar una excesiva pérdida de agua.
- 3.- Lavar la tela con de agua destilada, añadiendo ésta poco a poco y filtrar.
- 4.- Ajustar el pH del filtrado entre 3 y 4, añadiendo HCl ó NaOH, según sea necesario (pHmetro).
- 5.- Calentar durante 1 hora o más (generalmente el intervalo oscila entre 2 y 3 horas) hasta que no se observe el desprendimiento de burbujas.
- 6.- Filtrar a vacío con un filtro Whatman nº1 (55 mm de diámetro) y enrasar la disolución en un matraz de 500 ml.

### **b.3.- Determinación de la concentración de sulfatos.-**

La determinación de la concentración de sulfatos la realizaremos con ayuda de un espectrofotómetro de ultravioleta visible. Aunque la norma indica que dicha determinación debe hacerse mediante análisis gravimétrico, en nuestro caso emplearemos un espectrofotómetro, dado que el margen de concentraciones de  $\text{SO}_2$  es muy bajo.

**b.4.- Preparación de la muestra:**

Se toman 100 ml de muestra en un erlenmeyer de 250 ml. Añadimos 5 ml de reactivo acondicionante para  $\text{SO}_4^{2-}$ , agitamos durante 50 s y hacemos una medida (medida sin cloruro de bario). Luego agregamos 1 ml de  $\text{BaCl}_2$  en el erlenmeyer y agitamos durante 60 s. Dejamos la disolución en reposo hasta completar un tiempo total de 4 min y volvemos a agitar los últimos 15 s antes de medir. Una vez completada la agitación llenamos la celdilla del equipo con la disolución y medimos.

**b.5.- Preparación de la curva de calibración.-**

La curva se prepara siempre antes de cada tanda de medidas (una misma curva nos servirá para un día de medidas). Los pasos a seguir son los siguientes:

- Preparamos un patrón de  $\text{SO}_4^{2-}$  de 100 ppm. Para ello tomamos sulfato sódico anhidro del desecador, con un peso molecular de 142,04 g/mol, y una pureza del 99,46% (calidad analítica). El sulfato de sodio es un patrón primario.
- Una vez preparado el patrón de 100 ppm, preparamos patrones de 2, 5, 10, 15, 20, 25 y 30 ppm a partir de éste.
- A continuación pipeteamos 1 ml de cloruro de bario y lo vertemos dentro de los matraces de 50 ml y enrasamos con agua destilada.
- Realizamos la curva de calibrado en el espectrofotómetro.

**b.6.- Reactivos y disoluciones a utilizar.**

Todo los reactivos que se vayan a utilizar han de ser de grado analítico (alta pureza). Los reactivos y disoluciones a utilizar son:

- Agua destilada.
- Cloruro de bario ( $\text{BaCl}_2$ , 50 g/l).
- Etanol ( $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  al 95%).
- Goma de tragacanto en polvo.
- Ácido clorhídrico concentrado (HCl sp gr 1,19)
- Ácido clorhídrico 2N.
- Dióxido de plomo ( $\text{PbO}_2$ ) en polvo.
- Carbonato sódico ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , 83,3 g/l).
- Reactivo condicionante de sulfatos: mezclar los siguientes reactivos:
  - 30 ml de HCl (sp gr 1,19),
  - 300 ml de agua destilada,
  - 100 ml de etanol al 95% o isopropanol,
  - 75 g de CINA,
  - 50 ml de glicerina.
- Solución patrón de 100 ppm de  $\text{SO}_4^{2-}$ .

**b.7.- Evaluación de los resultados.**

La cantidad de sulfato es calculada en términos del  $\text{SO}_2$  capturado por la probeta. La masa de sulfato obtenida por el análisis de la probeta es transformada a masa neta de sulfato restando el valor del blanco de cada tanda en cuestión.

La cantidad de  $\text{SO}_2$  depositada se calcula de acuerdo con la siguiente fórmula:

$$R = \frac{(S - S_{\text{blanco}}) \cdot 166,6}{a \cdot t \cdot 1000}$$

donde:

S = contenido de sulfato en la placa en  $\mu\text{g}$ ,

S<sub>blanco</sub> = contenido de sulfato en el blanco en  $\mu\text{g}$ ,

a = área de la probeta en  $\text{m}^2$ ,

t = tiempo de exposición en días.

### C.- ANÁLISIS DE CLORUROS.-

La determinación de la cantidad de cloruro depositado por el método de la candela húmeda se realiza según indicaciones de la norma ISO 9225:1992(E) "*Corrosion of Metals and Alloys - Corrosivity of Atmospheres - Measurement of Pollution*".

La candela húmeda está formada por una mecha insertada dentro de una botella. La mecha tiene un tubo central de unos 25 mm de diámetro, de un material inerte (tubo de vidrio) sobre el cual se enrolla una doble capa de una banda de gasa quirúrgica. La superficie de la mecha expuesta a la atmósfera es de unos 100 cm<sup>2</sup>, la cual corresponde a una longitud de unos 120 mm. En el fondo del tubo central se enrolla la gasa de forma que haga de tapón, dejando un extremo largo de la misma libre, que será introducido dentro de la botella en contacto con la disolución.

La botella contiene 200 ml de una solución al 15% de glicerol-agua a la que se le añade ácido octanoico para prevenir la formación de hongos como el *Aspergillus Niger*. La disolución se prepara mezclando los 200 ml de glicerol  $\text{CHOH}(\text{CH}_2\text{OH})_2$  con agua destilada hasta un volumen de 1000 ml a la que se le añade 20 gotas de ácido octanoico  $\text{C}_8\text{H}_{16}\text{O}_2$ .

#### c.1.- Exposición de la candela.

La candela húmeda se coloca bajo techo en la estación. El techo es de un material inerte y opaco. El tope de la mecha de la candela está colocado a unos 200 mm de distancia del techo y relativamente centrada. La distancia mínima de la botella con el nivel del suelo es de un metro. La candela debe tener una de las caras libres en dirección hacia el mar u otra fuente de cloruros.

**c.2.- Procedimiento -**

Los pasos a seguir para la preparación de la candela húmeda son los siguientes:

- La longitud de la mecha expuesta se ajusta al valor deseado.
- Sacar la mecha de botella, lavar la gasa, los terminales libres y la botella con agua destilada.
- Poner 200 ml de la disolución glycerol-agua en la botella.
- Introducir la mecha en la botella.
- Poner la candela en la boca de la botella.

La solución de glycerol-agua se cambia mensualmente de la siguiente manera:

- Sacar el tapón de la botella.
- Lavar hacia el interior de la botella la mecha con un mínimo de 200 ml de agua destilada, introduciendo el líquido de lavado por los agujeros hechos en el tapón.
- Sacar la mecha y lavarla con agua destilada.
- Colocar la mecha dentro de la botella que contiene una solución fresca de glycerol-agua, asegurándose de que los terminales de la gasa están dentro de la disolución.
- Ajustar la mecha firmemente en la boca de la botella asegurándose de que no quedan rendijas. Marcar la botella perfectamente con los datos de lugar de localización, fecha de retirada y tiempo de exposición.

### c.3.- Análisis del cloruro.

Seguidamente se describe el método de análisis seguido para la determinación de la concentración de cloruros, aunque se puede utilizar cualquier otro tipo de análisis.

#### c.3.1.- Principios.

La cantidad de cloruro en una muestra se determina por valoración mercurométrica en presencia de la mezcla difenilcarbazona / azul de bromofenol como indicador. El punto final de la valoración se indica por la formación de un complejo azul violeta de mercurio difenil-carbazona en un intervalo de pH entre 2,3 y 2,8.

#### c.3.2- Reactivos:

Todos los reactivos son de grado analítico, y el agua destilada está libre de iones cloruros.

- Etanol 95% (calidad analítica).
- Disolución de la mezcla indicadora: disolver 0,5 g de difenil-carbazona y 0,5 g de azul de bromofenol en 75 ml de etanol al 95% y diluirlo hasta 100 ml con etanol. Colocar el matraz aforado en el refrigerador.
- Ácido Nítrico 0,05 M (calidad analítica).
- Hidróxido sódico 0,25 M (calidad analítica).
- Disolución estándar de cloruro 0,025 M.
- Disolución estándar de nitrato de mercurio 0,0125 M.

### *c.3.3.- Procedimiento de análisis.*

La muestra de cloruro que debemos conocer, no debe tener más de 20 mg de cloruro. Pero si la muestra tiene menos de 2,5 mg de cloruro, es preferible usar una disolución de nitrato de mercurio 0,00705 M en una microbureta. En este caso es preferible hacer una valoración en blanco en 50 ml de agua. Si la muestra tiene menos de 0,1 mg de cloruro por litro se recomienda evaporar hasta 50 ml.

Se añaden 5 o 10 gotas de la mezcla indicadora. Si el color azul-violeta o el rojo apareciera, se añaden unas gotas de ácido nítrico 0,05 M hasta que el color cambie a amarillo y luego se añade un exceso de 1 ml de ácido nítrico 0,05 M. Si por el contrario inmediatamente después de añadir el indicador la solución se colorea de amarillo o naranja, añadimos unas gotas de hidróxido sódico 0,25 M y aparecerá la coloración azul-violeta. A continuación proseguimos con la acidificación descrita anteriormente. La valoración se termina cuando cambia el color amarillo a azul utilizando como agente valorante la disolución de nitrato de mercurio.

### *c.3.4.- Evaluación de los resultados.*

La cantidad de cloruro depositado se expresa en (mg cloruro/(m<sup>2</sup>·día)), calculándose de la siguiente manera:

$$\text{Cantidad de cloruro depositado} = \frac{m}{a \cdot t}$$

donde:

m = Contenido total de cloruro (mg).

t = Tiempo de exposición (días).

a = Área de la gasa expuesta (m<sup>2</sup>).

Al utilizar el método de valoración mercurimétrica, los resultados se expresan:

$$\text{Cantidad de cloruro depositado} = \frac{2 \cdot (A - B) \cdot M \cdot 35,5 \cdot V_T}{V_a \cdot a \cdot t}$$

donde:

A = Volumen de nitrato de mercurio usado en la valoración de la muestra (ml).

B = Volumen de nitrato de mercurio usado en la valoración del blanco (ml).

M = Concentración de la disolución final de nitrato de mercurio (moles por litro).

$V_T$  = Volumen total de la muestra de cloruro (ml).

$V_a$  = Volumen tomado de la muestra de cloruro (ml).

a = Área expuesta de gasa (m<sup>2</sup>).

t = tiempo de exposición (días).

## ANEXO III

**GRÁFICAS DE REGRESIÓN PARA LA LEY POTENCIAL Y LA  
LEY HIPERBÓLICA.**

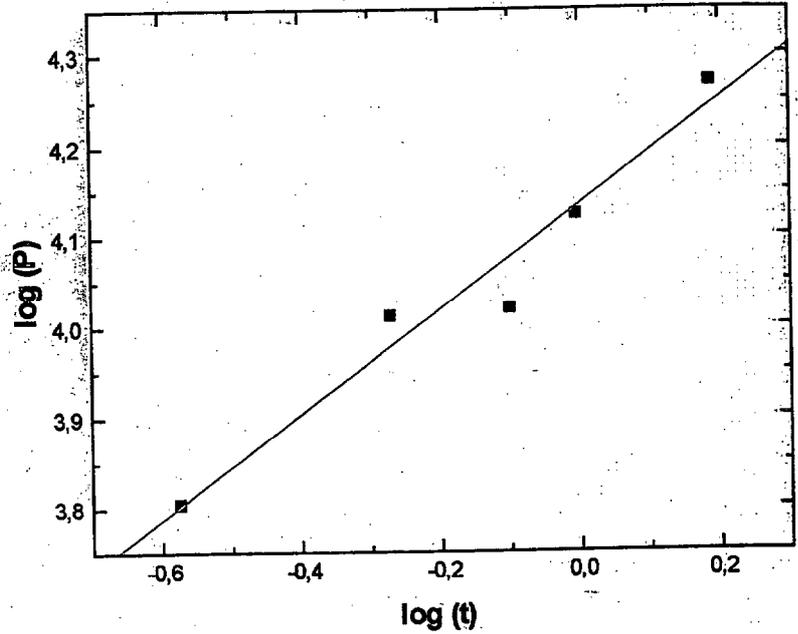
## ESTACIÓN N° 1: PUERTO DEL ROSARIO

Regresión lineal de la estación n° 1:

$$\log(P) = \log(k) + n \cdot \log(t)$$

Parámetro	Valor	sd
k	4,134	0,0217
n	0,578	0,0723

$$R^2 = 0,9551$$

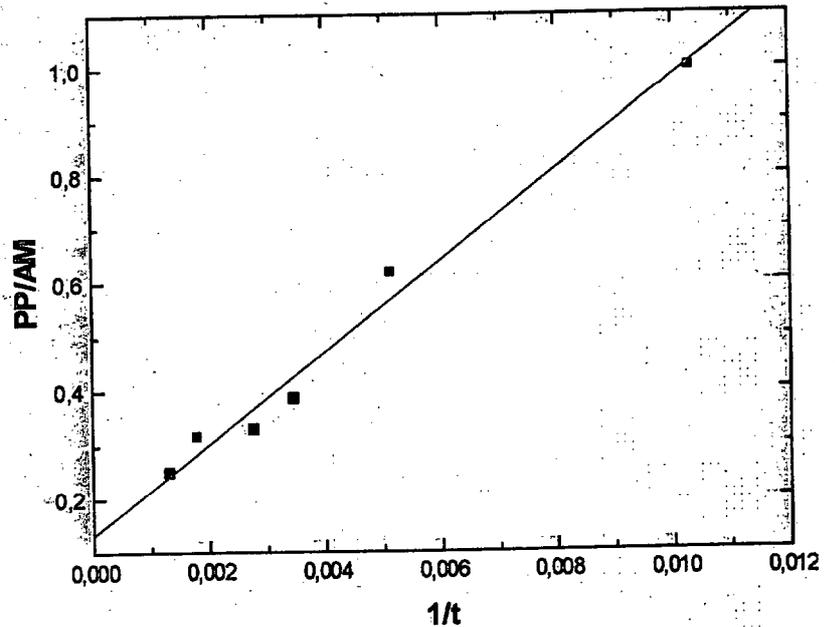


Regresión lineal de la estación n° 1:

$$\frac{PP}{AM} = a + \frac{b}{t}$$

Parámetro	Valor	sd
a	0,132	0,0284
b	84,836	5,5441

$$R^2 = 0,9832$$



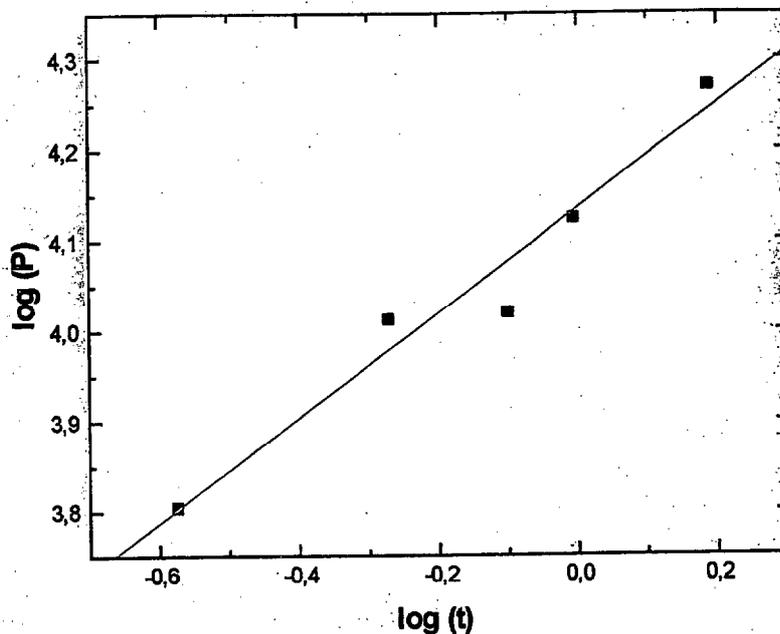
## ESTACIÓN N° 2: CORRALEJO

Regresión lineal de la estación n° 2:

$$\log(P) = \log(k) + n \cdot \log(t)$$

Parámetro	Valor	sd
k	4,448	0,018
n	0,757	0,059

$$R^2 = 0,9822$$

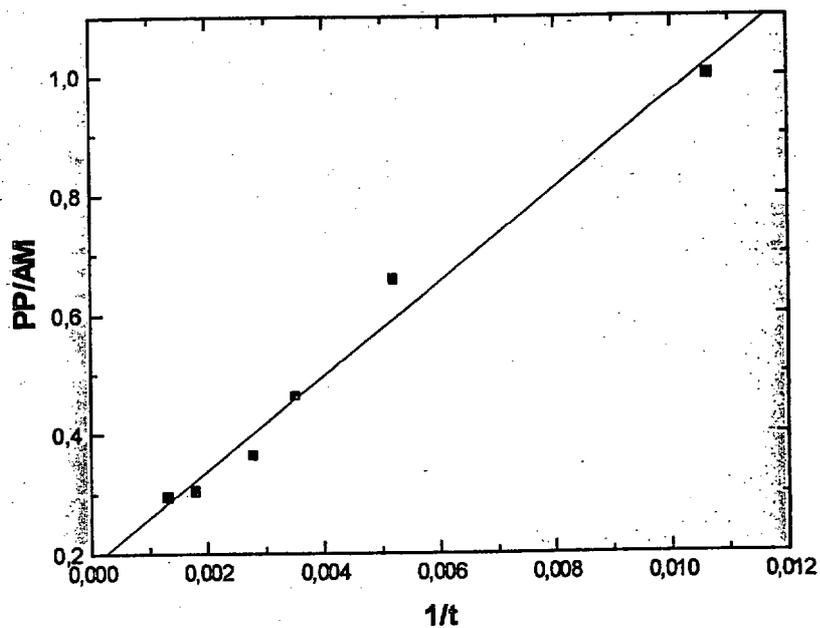


Regresión lineal de la estación n° 2:

$$\frac{PP}{AM} = a + \frac{b}{t}$$

Parámetro	Valor	sd
a	0,181	0,0281
b	79,008	5,3564

$$R^2 = 0,9819$$



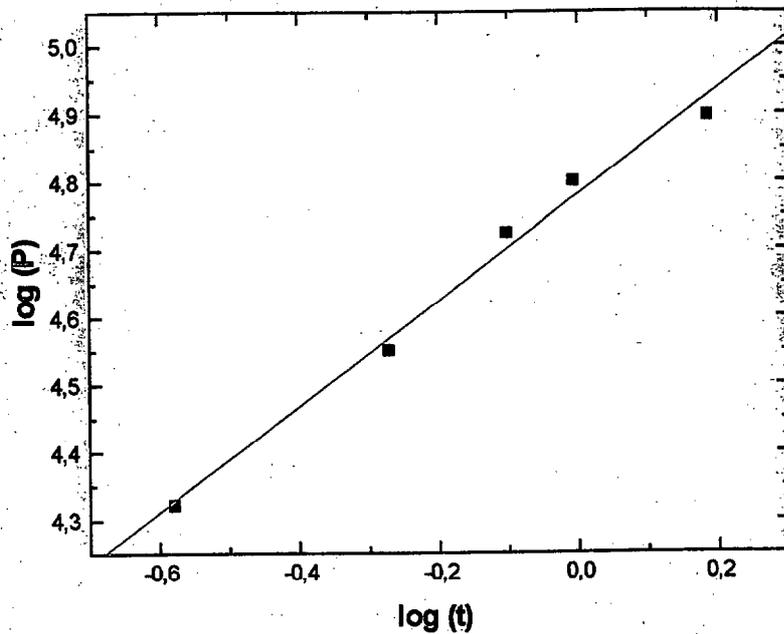
### ESTACIÓN Nº 3: CENTRAL TÉRMICA LAS SALINAS

Regresión lineal de la estación nº3:

$$\log(P) = \log(k) + n \cdot \log(t)$$

Parámetro	Valor	sd
k	4,779	0,0147
n	0,779	0,0488

$$R^2 = 0,9884$$

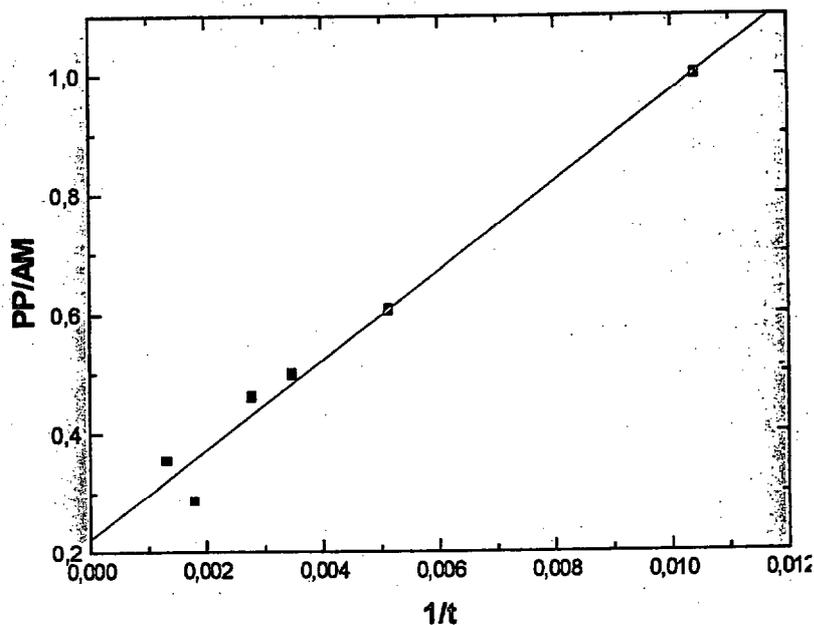


Regresión lineal de la estación nº 3:

$$\frac{PP}{AM} = a + \frac{b}{t}$$

Parámetro	Valor	sd
a	0,222	0,0291
b	75,116	5,6549

$$R^2 = 0,9778$$



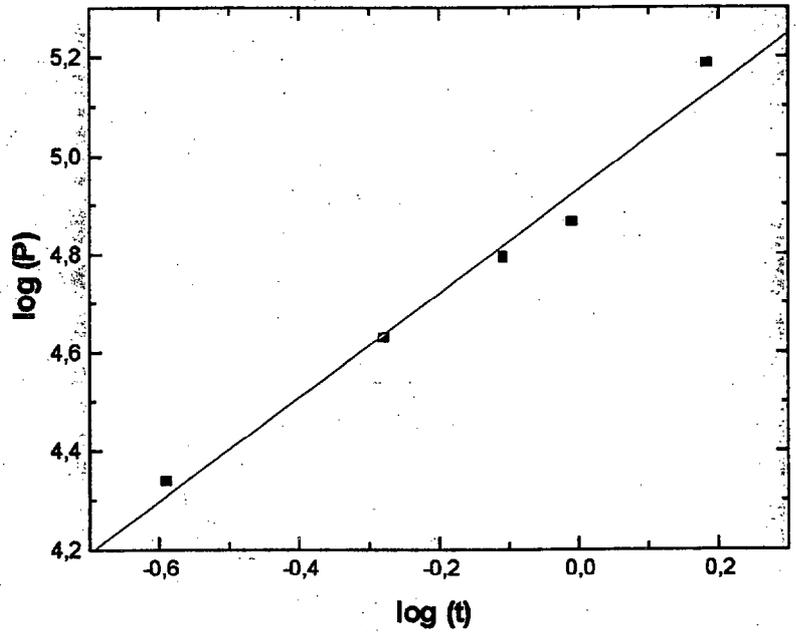
### ESTACIÓN N° 4: EL COTILLO

Regresión lineal de la estación n° 4:

$$\log(P) = \log(k) + n \cdot \log(t)$$

Parámetro	Valor	sd
k	4,9304	0,0271
n	1,0539	0,0884

$$R^2 = 0,9793$$

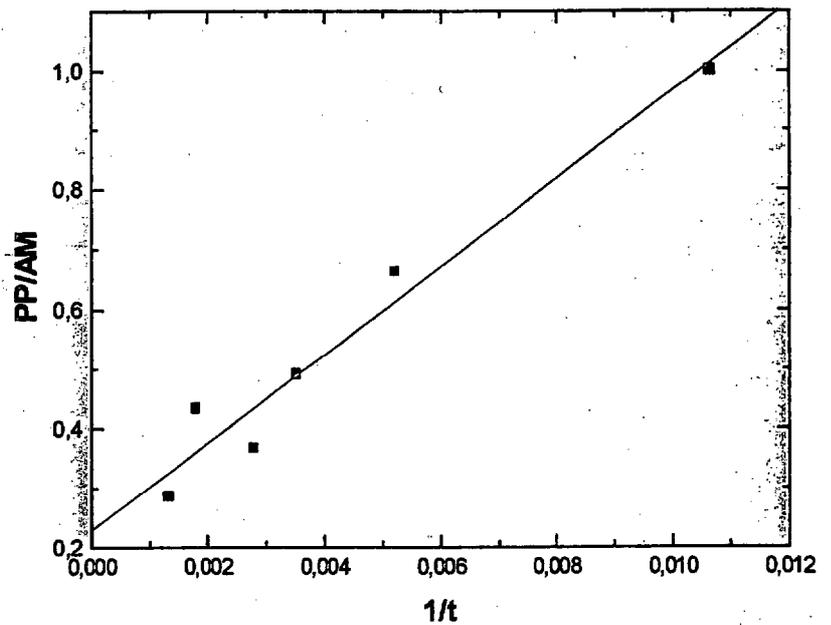


Regresión lineal de la estación n° 4:

$$\frac{PP}{AM} = a + \frac{b}{t}$$

Parámetro	Valor	sd
a	0,2287	0,0407
b	73,807	7,7617

$$R^2 = 0,9576$$



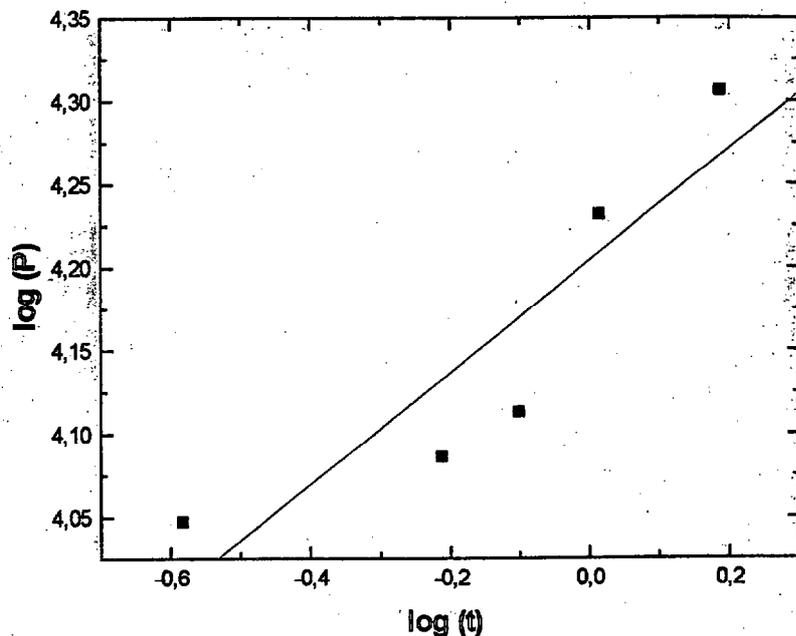
### ESTACIÓN Nº 5: GRAN TARAJAL

Regresión lineal de la estación nº 5:

$$\log(P) = \log(k) + n \cdot \log(t)$$

Parámetro	Valor	sd
k	4,2041	0,0278
n	0,3359	0,0945

$$R^2 = 0,8081$$

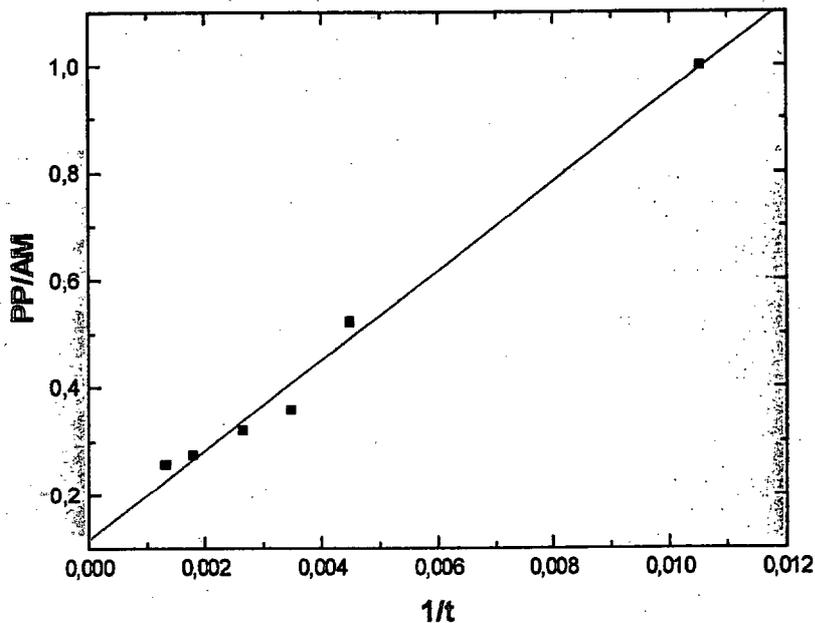


Regresión lineal de la estación nº 5:

$$\frac{PP}{AM} = a + \frac{b}{t}$$

Parámetro	Valor	sd
a	0,1175	0,0232
b	83,479	4,5595

$$R^2 = 0,9882$$



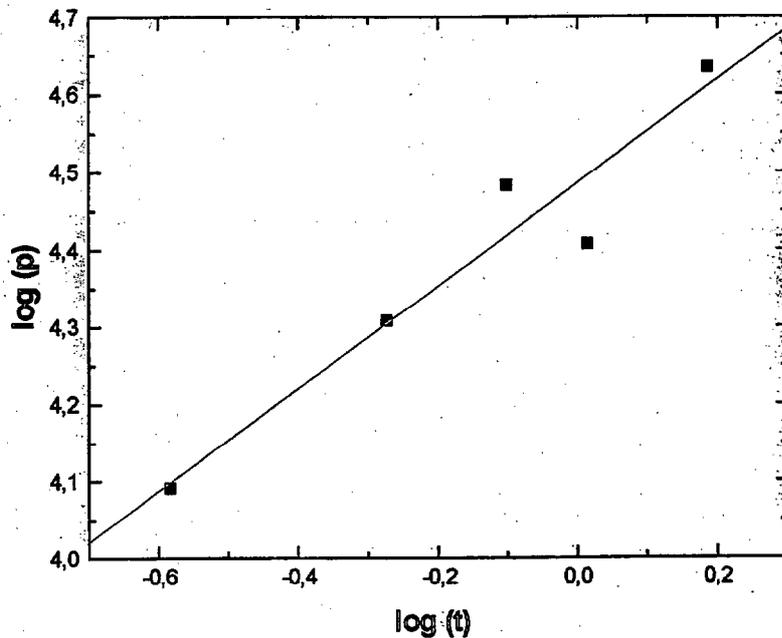
### ESTACIÓN Nº 6: COSTA CALMA

Regresión lineal de la estación nº 6:

$$\log(P) = \log(k) + n \cdot \log(t)$$

Parámetro	Valor	sd
k	4,4861	0,033
n	0,6633	0,1102

$$R^2 = 0,9235$$

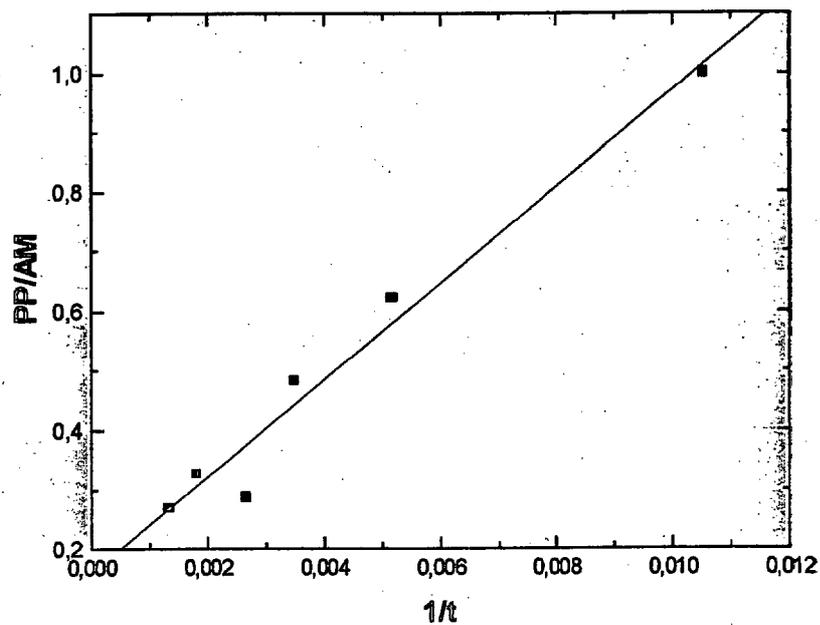


Regresión lineal de la estación nº 6:

$$\frac{PP}{AM} = a + \frac{b}{t}$$

Parámetro	Valor	sd
a	0,161	0,0372
b	81,164	7,1762

$$R^2 = 0,9697$$



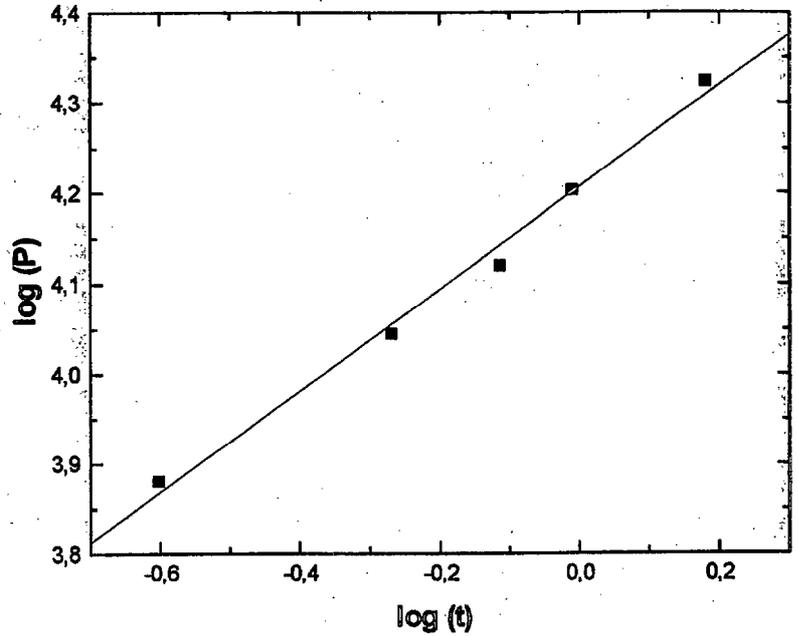
ESTACIÓN N° 7: ARRECIFE

Regresión lineal de la estación n° 7:

$$\log(P) = \log(k) + n \cdot \log(t)$$

Parámetro	Valor	sd
k	4,207	0,0095
n	0,5626	0,0307

$$R^2 = 0,9912$$

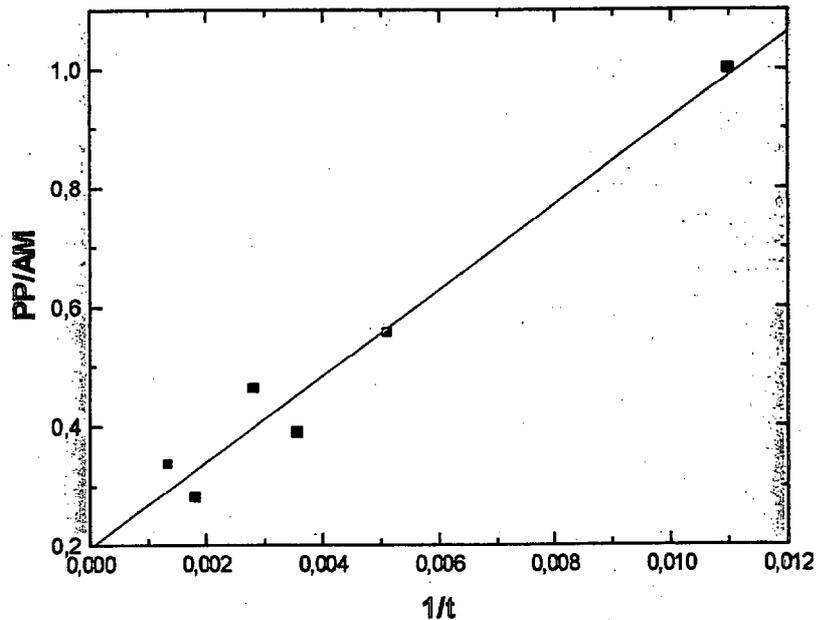


Regresión lineal de la estación n° 7:

$$\frac{PP}{AM} = a + \frac{b}{t}$$

Parámetro	Valor	sd
a	0,1960	0,0376
b	72,233	7,0117

$$R^2 = 0,9636$$



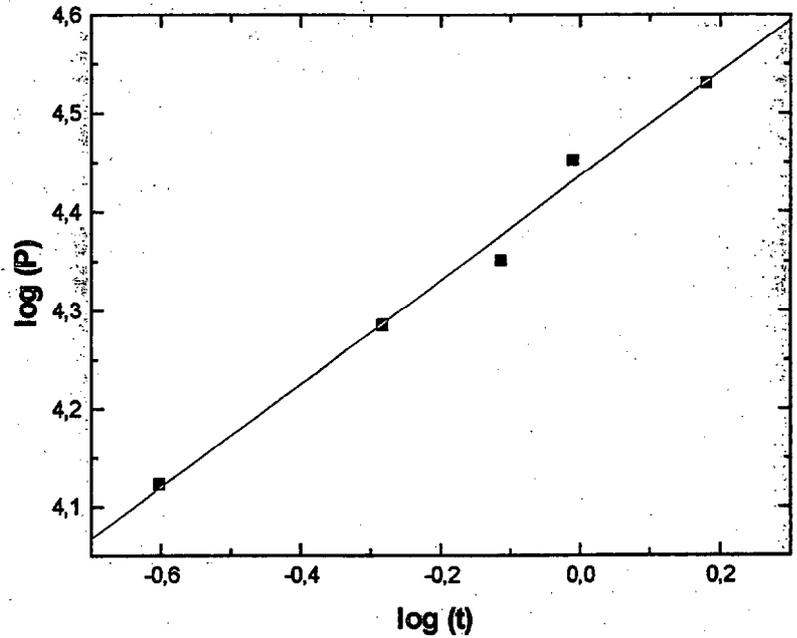
**ESTACIÓN Nº 8: CENTRAL TÉRMICA PUNTA GRANDE**

Regresión lineal de la estación nº 8:

$$\log(P) = \log(k) + n \cdot \log(t)$$

Parámetro	Valor	sd
k	4,4361	0,0101
n	0,5266	0,0324

$$R^2 = 0,9888$$

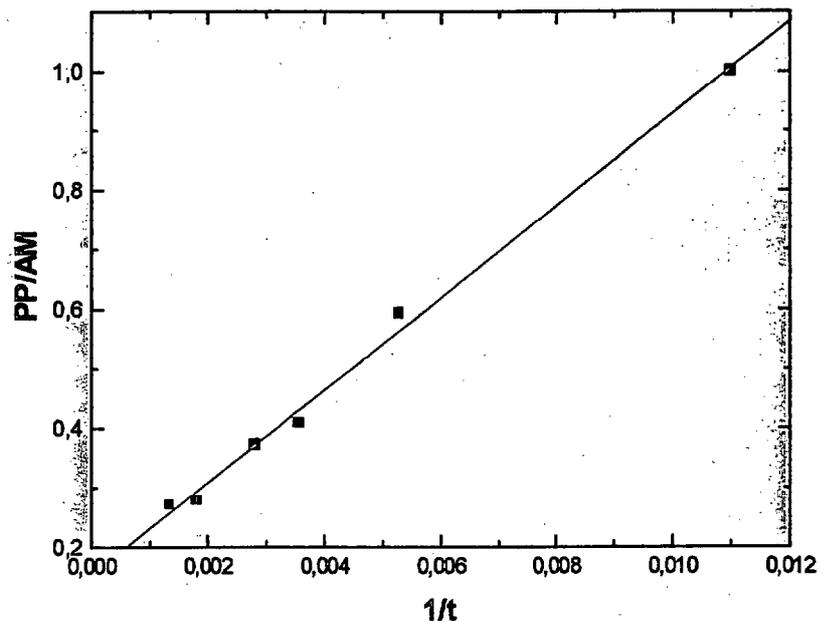


Regresión lineal de la estación nº 8:

$$\frac{PP}{AM} = a + \frac{b}{t}$$

Parametro	Valor	sd
a	0,1538	0,0150
b	77,578	2,7813

$$R^2 = 0,9949$$



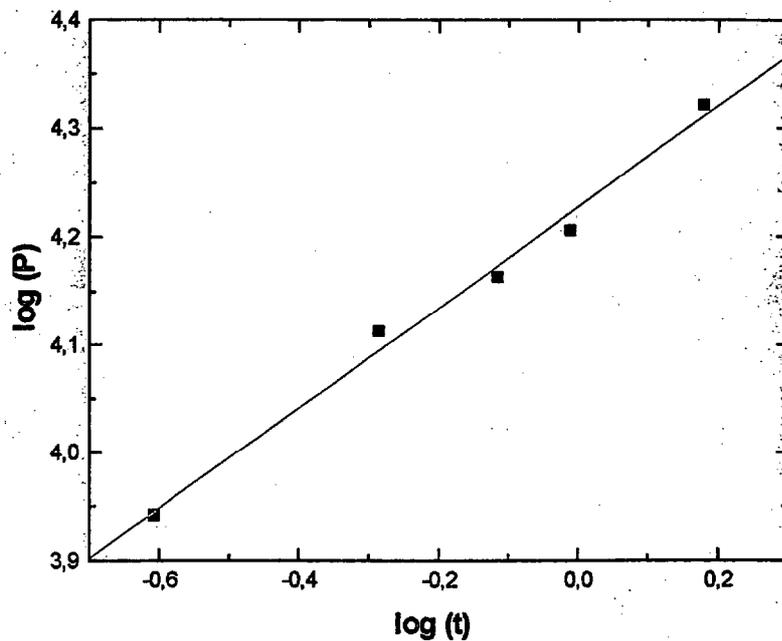
## ESTACIÓN Nº 9: AEROPUERTO DE LANZAROTE

Regresión lineal de la estación nº 9:

$$\log(P) = \log(k) + n \cdot \log(t)$$

Parámetro	Valor	sd
k	4,2274	0,0087
n	0,4646	0,0276

$$R^2 = 0,9895$$

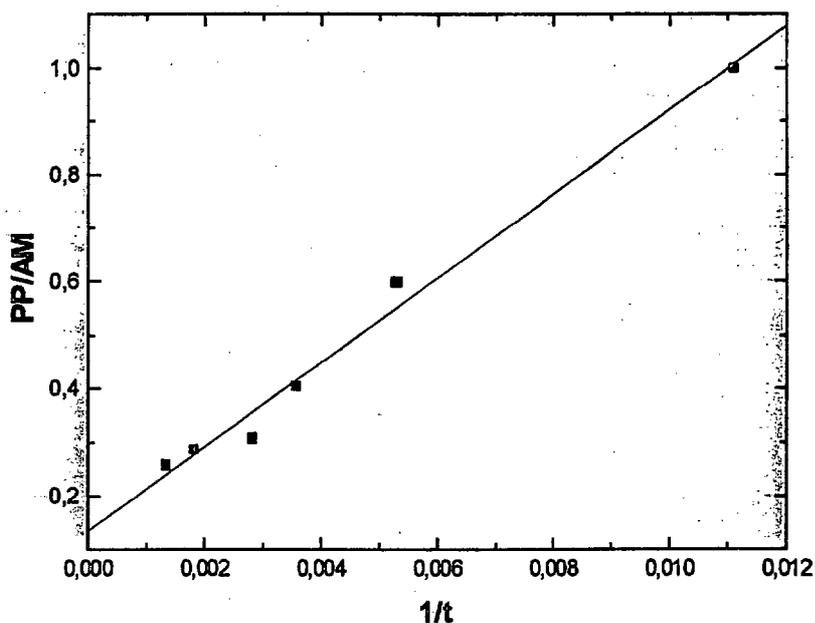


Regresión lineal de la estación nº 9:

$$\frac{PP}{AM} = a + \frac{b}{t}$$

Parámetro	Valor	sd
a	0,1345	0,0245
b	78,660	4,4992

$$R^2 = 0,9871$$



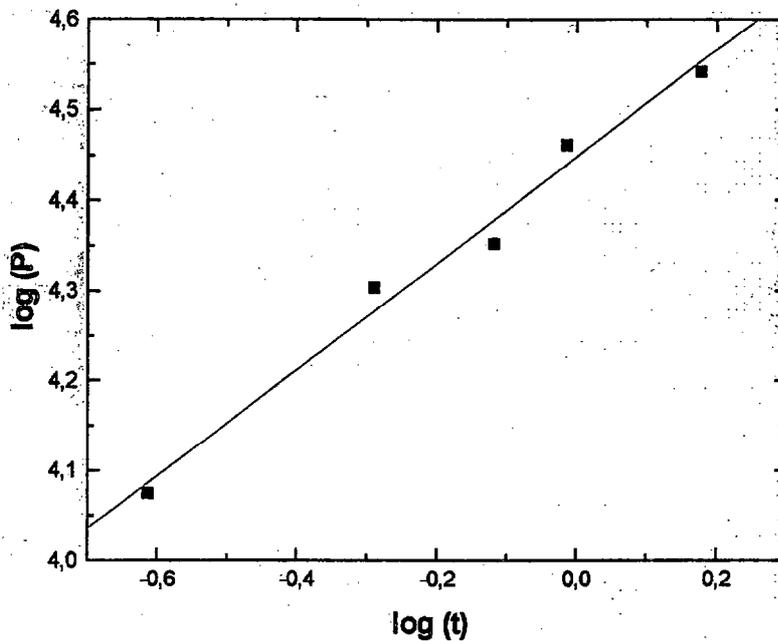
### ESTACIÓN N° 10: HARÍA

Regresión lineal de la estación n° 10:

$$\log(P) = \log(k) + n \cdot \log(t)$$

Parámetro	Valor	sd
k	4,4478	0,0140
n	0,5904	0,044

$$R^2 = 0,9836$$

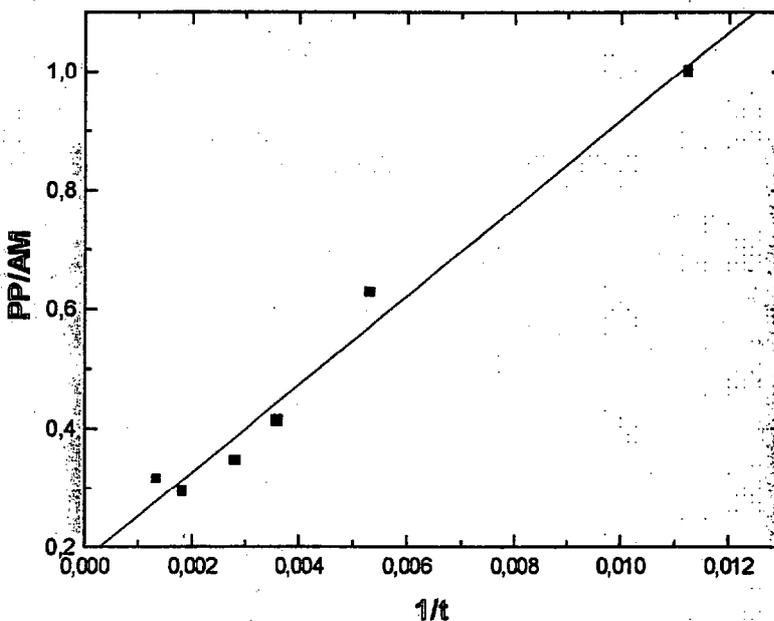


Regresión lineal de la estación n° 10:

$$\frac{PP}{AM} = a + \frac{b}{t}$$

Parámetro	Valor	sd
a	0,1776	0,0299
b	74,024	5,4559

$$R^2 = 0,9787$$



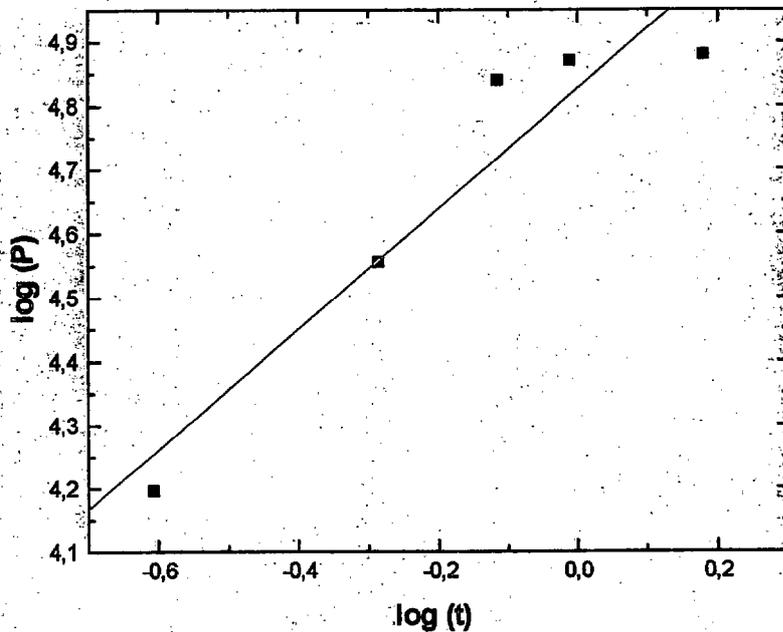
### ESTACIÓN N° 11: TEGUISE

Regresión lineal de la estación n° 11:

$$\log(P) = \log(k) + n \cdot \log(t)$$

Parámetro	Valor	sd
k	4,8272	0,0571
n	0,9413	0,1812

$$R^2 = 0,9000$$

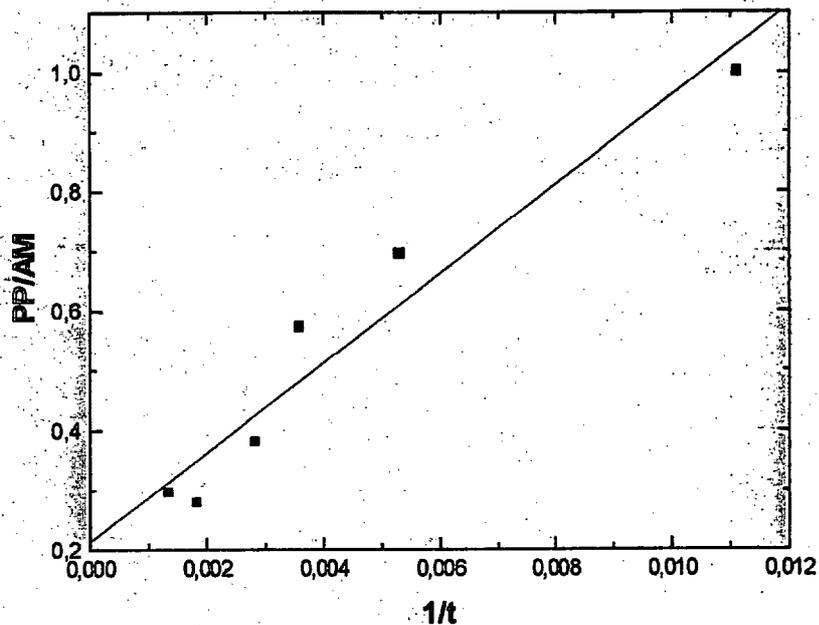


Regresión lineal de la estación n° 11:

$$\frac{PP}{AM} = a + \frac{b}{t}$$

Parámetro	Valor	sd
a	0,2134	0,0531
b	74,888	9,7601

$$R^2 = 0,9364$$



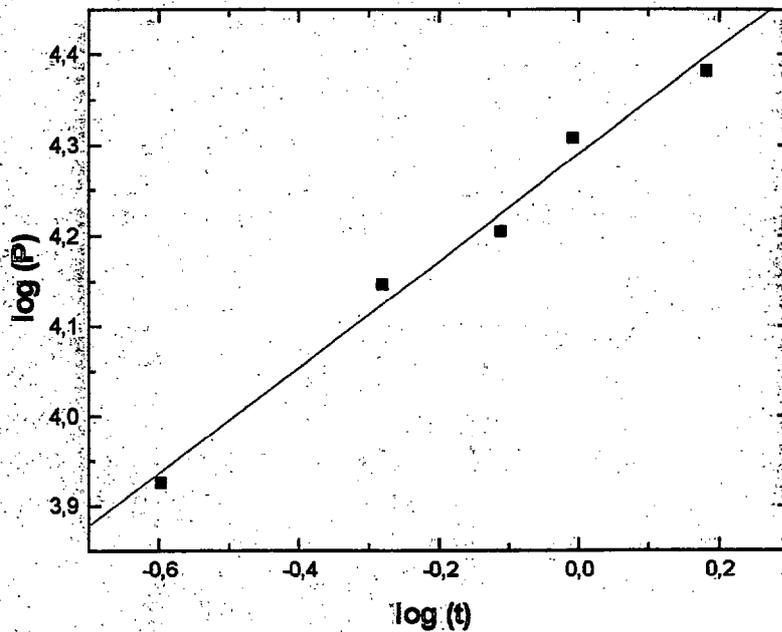
### ESTACIÓN Nº 12: YAIZA

Regresión lineal de la estación nº 12:

$$\log(P) = \log(k) + n \cdot \log(t)$$

Parámetro	Valor	sd
k	4,290	0,0128
n	0,5884	0,0411

$$R^2 = 0,9855$$

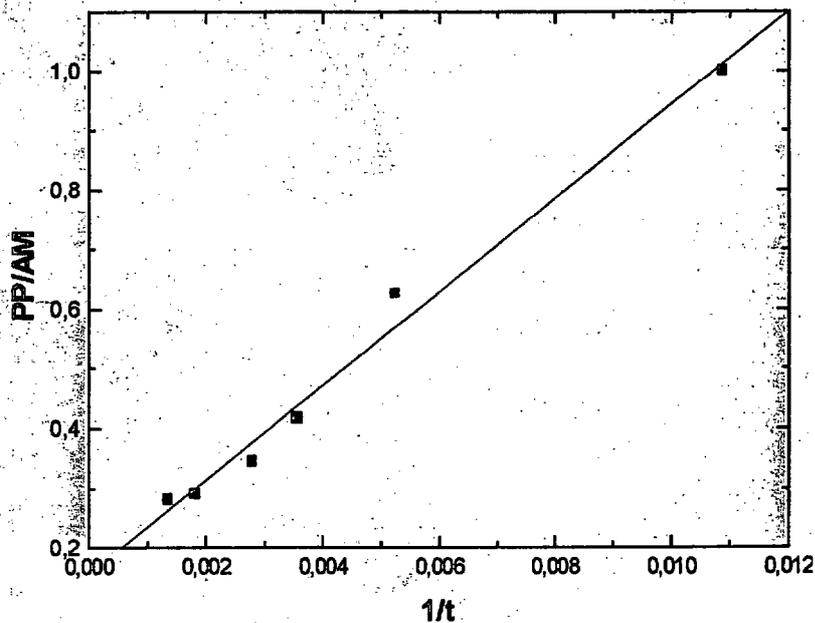


Regresión lineal de la estación nº 12:

$$\frac{PP}{AM} = a + \frac{b}{t}$$

Parámetro	Valor	sd
a	0,1568	0,0243
b	78,741	4,5462

$$R^2 = 0,9868$$



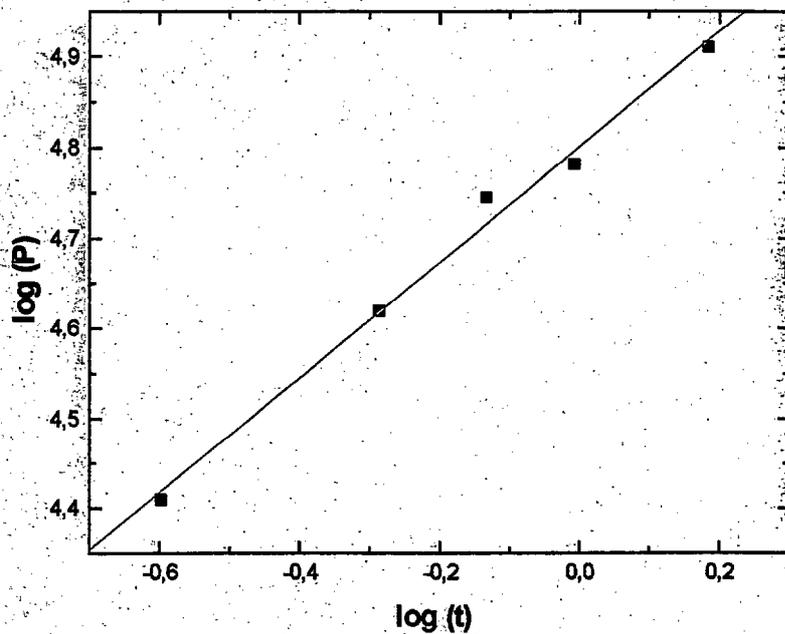
## ESTACIÓN Nº 13: CENTRAL TÉRMICA DE JINÁMAR

Regresión lineal de la estación nº 13:

$$\log(P) = \log(k) + n \cdot \log(t)$$

Parámetro	Valor	sd
k	4,8000	0,0110
n	0,6373	0,0349

$$R^2 = 0,9911$$

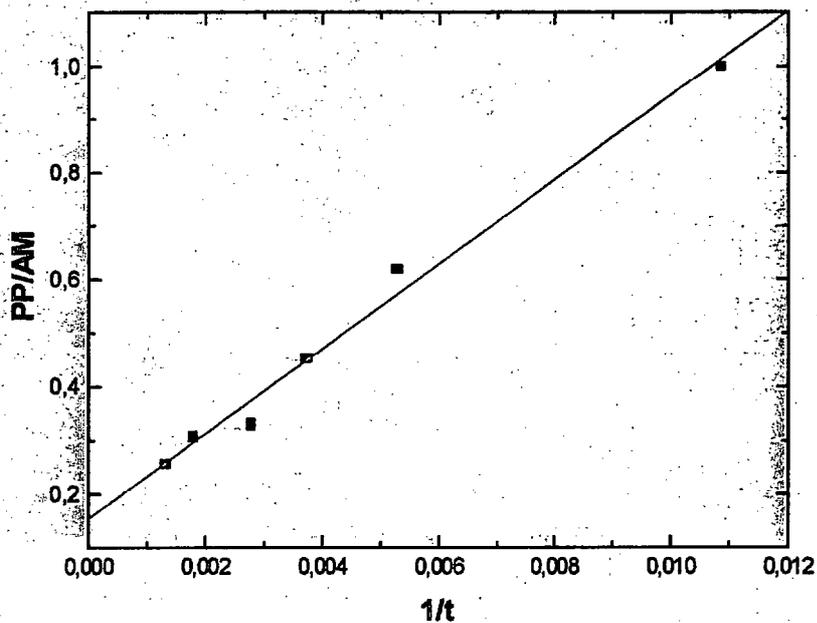


Regresión lineal de la estación nº 13:

$$\frac{PP}{AM} = a + \frac{b}{t}$$

Parámetro	Valor	sd
a	0,1540	0,0228
b	79,093	4,2417

$$R^2 = 0,9886$$



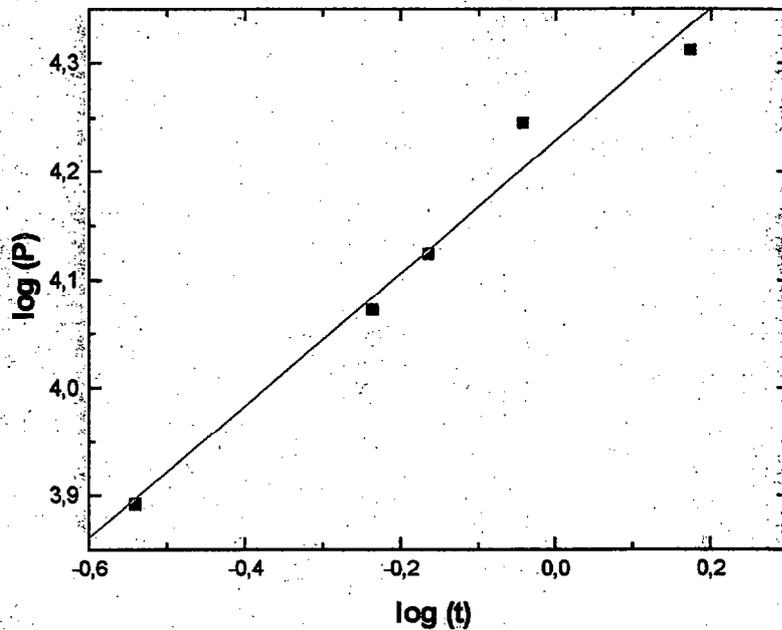
### ESTACIÓN Nº 14: ARUCAS

Regresión lineal de la estación nº 14:

$$\log(P) = \log(k) + n \cdot \log(t)$$

Parámetro	Valor	sd
k	4,2283	0,0158
n	0,6126	0,0553

$$R^2 = 0,9761$$

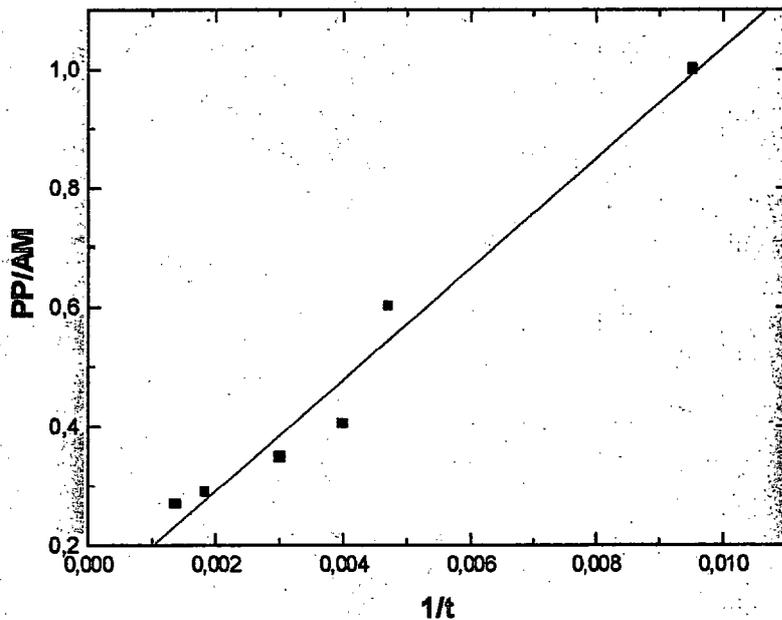


Regresión lineal de la estación nº 14:

$$\frac{PP}{AM} = a + \frac{b}{t}$$

Parámetro	Valor	sd
a	0,1051	0,0398
b	93,206	8,1491

$$R^2 = 0,9703$$



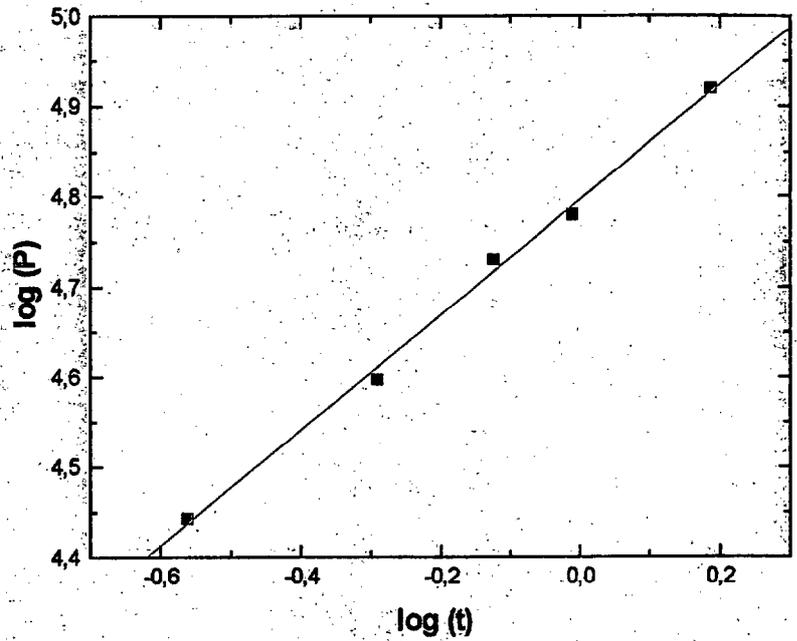
## ESTACIÓN Nº 15: CENTRAL TÉRMICA DE BARRANCO DE TIRAJANA

Regresión lineal de la estación nº 15:

$$\log(P) = \log(k) + n \cdot \log(t)$$

Parámetro	Valor	sd
k	4,7959	0,0069
n	0,6374	0,0229

$$R^2 = 0,9961$$

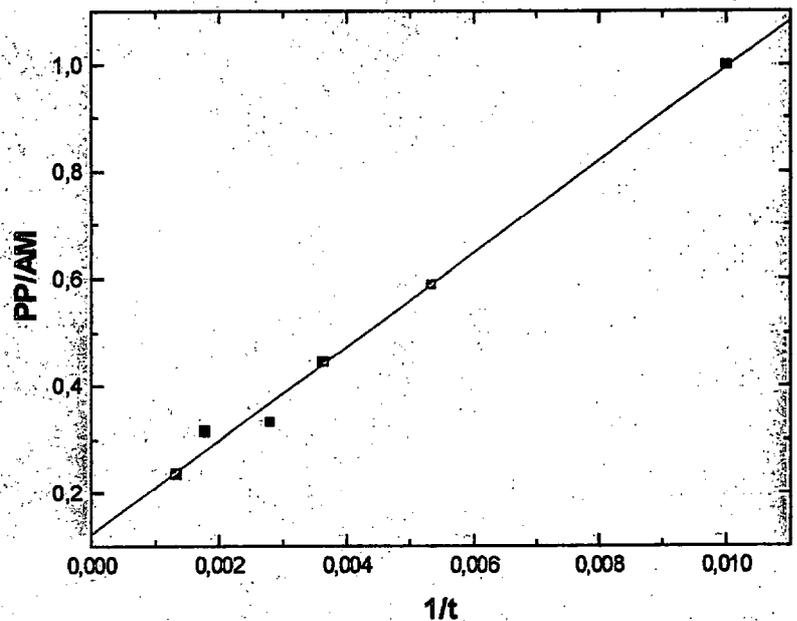


Regresión lineal de la estación nº 15:

$$\frac{PP}{AM} = a + \frac{b}{t}$$

Parámetro	Valor	sd
a	0,1232	0,0181
b	87,217	3,5710

$$R^2 = 0,9933$$



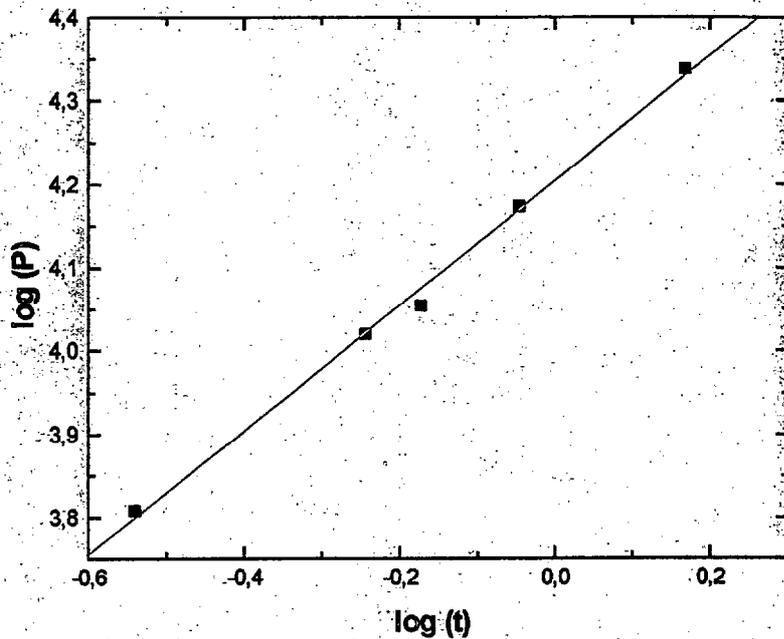
### ESTACIÓN N° 16: SANTA BRÍGIDA

Regresión lineal de la estación n° 16:

$$\log(P) = \log(k) + n \cdot \log(t)$$

Parámetro	Valor	sd
k	4,2040	0,0077
n	0,7478	0,0268

$$R^2 = 0,9962$$

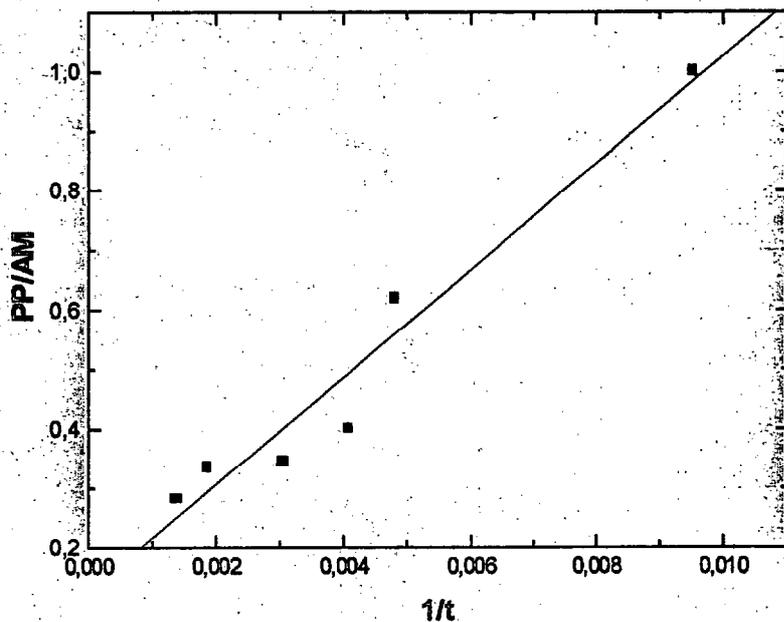


Regresión lineal de la estación n° 16:

$$\frac{PP}{AM} = a + \frac{b}{t}$$

Parámetro	Valor	sd
a	0,1266	0,0505
b	90,133	10,280

$$R^2 = 0,9505$$



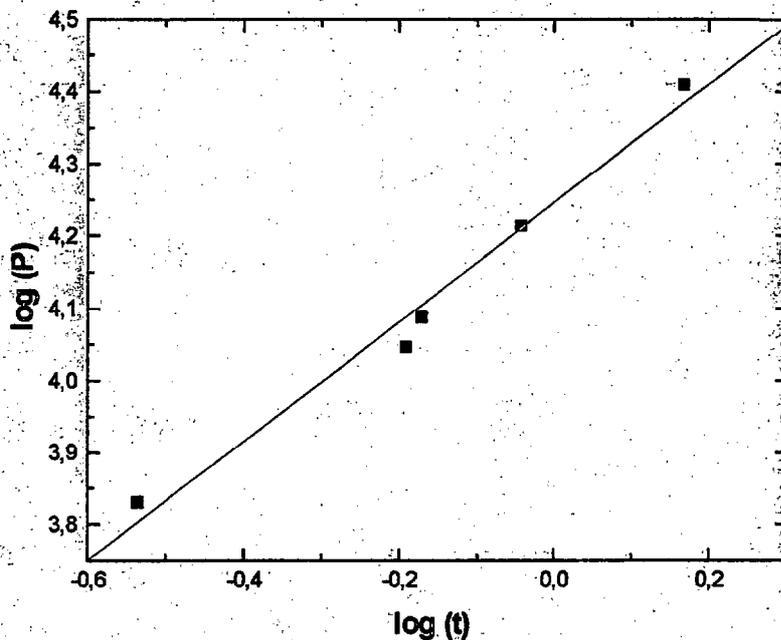
## ESTACIÓN Nº 17: CABILDO DE GRAN CANARIA

Regresión lineal de la estación nº 17:

$$\log (P) = \log (k) + n \cdot \log (t)$$

Parámetro	Valor	sd
k	4,2460	0,0183
n	0,8251	0,0660

$$R^2 = 0,9801$$

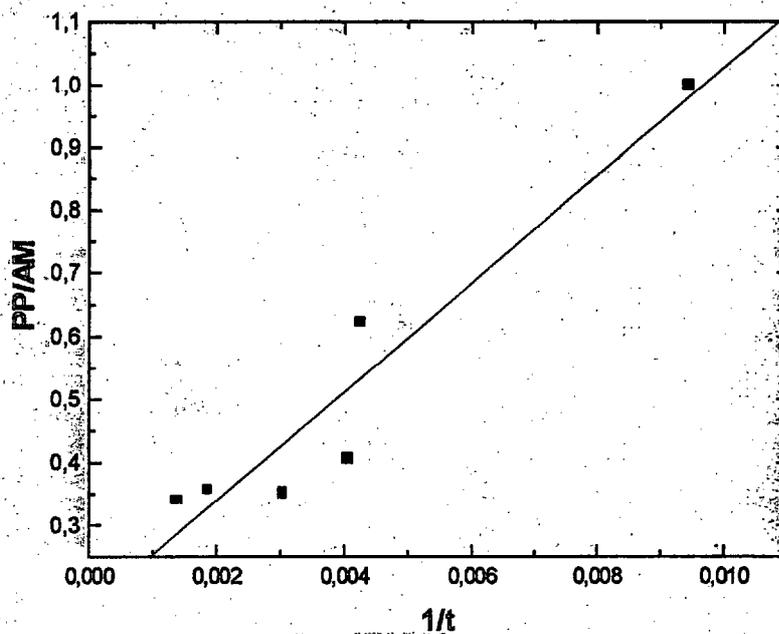


Regresión lineal de la estación nº 17:

$$\frac{PP}{AM} = a + \frac{b}{t}$$

Parametro	Valor	sd
a	0,1683	0,0642
b	86,010	13,389

$$R^2 = 0,9116$$



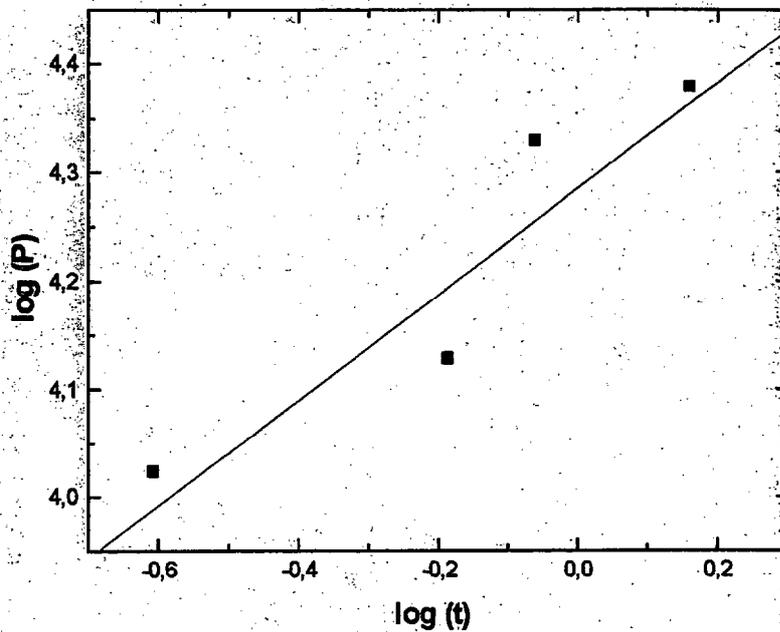
## ESTACIÓN Nº 18: SARDINA DEL NORTE

Regresión lineal de la estación nº 18:

$$\log(P) = \log(k) + n \cdot \log(t)$$

Parámetro	Valor	sd
k	4,2846	0,0394
n	0,4881	0,1285

$$R^2 = 0,8277$$

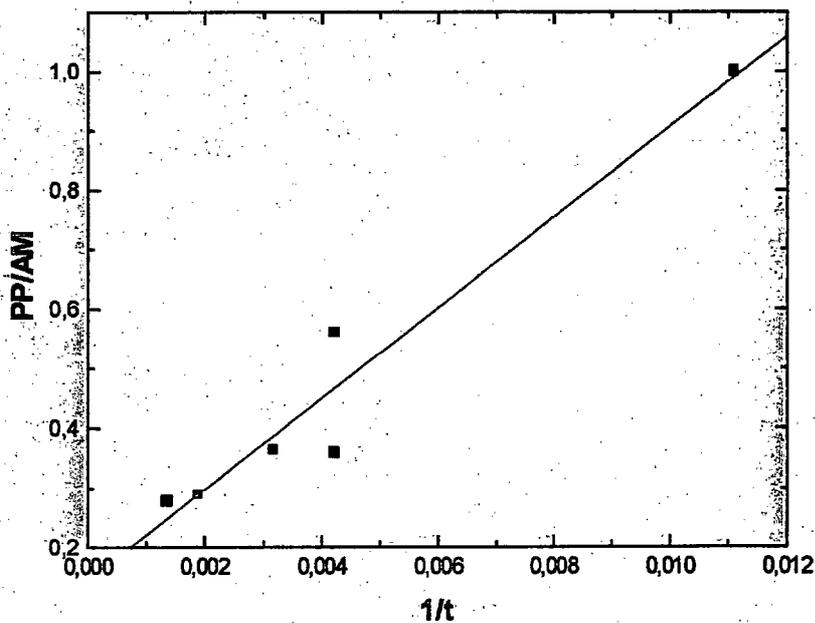


Regresión lineal de la estación nº 18:

$$\frac{PP}{AM} = a + \frac{b}{t}$$

Parámetro	Valor	sd
a	0,1448	0,0506
b	76,217	9,3848

$$R^2 = 0,9428$$



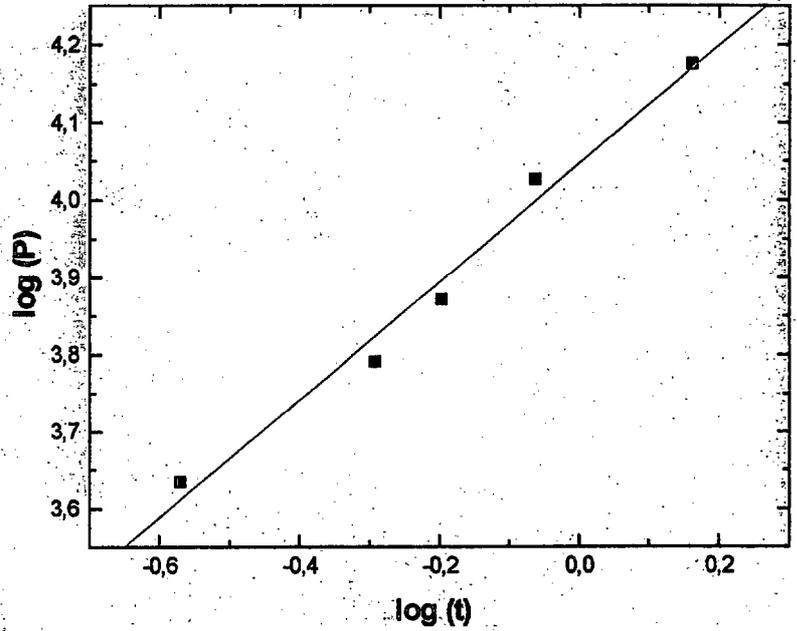
ESTACIÓN N° 19: SAN NICOLÁS DE TOLENTINO

Regresión lineal de la estación n° 19:

$$\log (P) = \log (k) + n \cdot \log (t)$$

Parámetro	Valor	sd
k	4,0470	0,018
n	0,7630	0,0580

$$R^2 = 0,9829$$

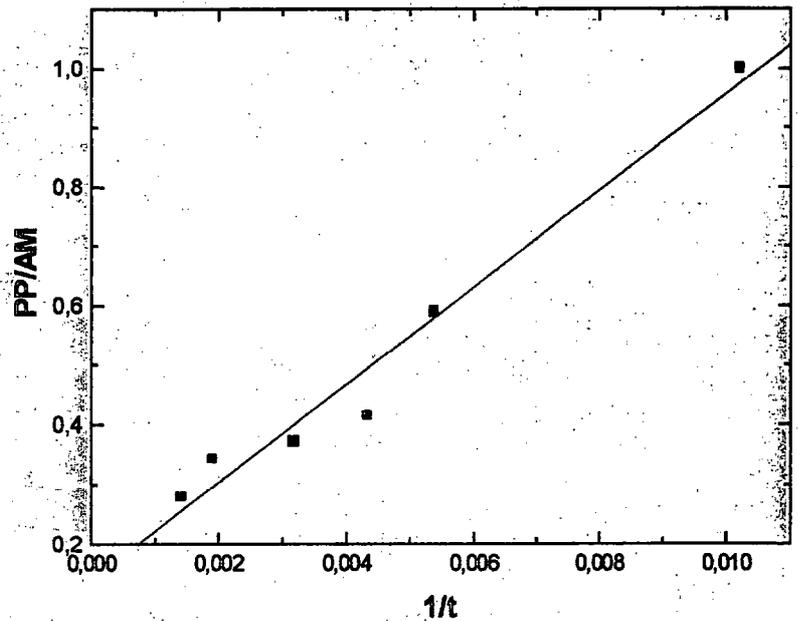


Regresión lineal de la estación n° 19:

$$\frac{PP}{AM} = a + \frac{b}{t}$$

Parámetro	Valor	sd
a	0,1406	0,0384
b	81,746	7,2687

$$R^2 = 0,9693$$



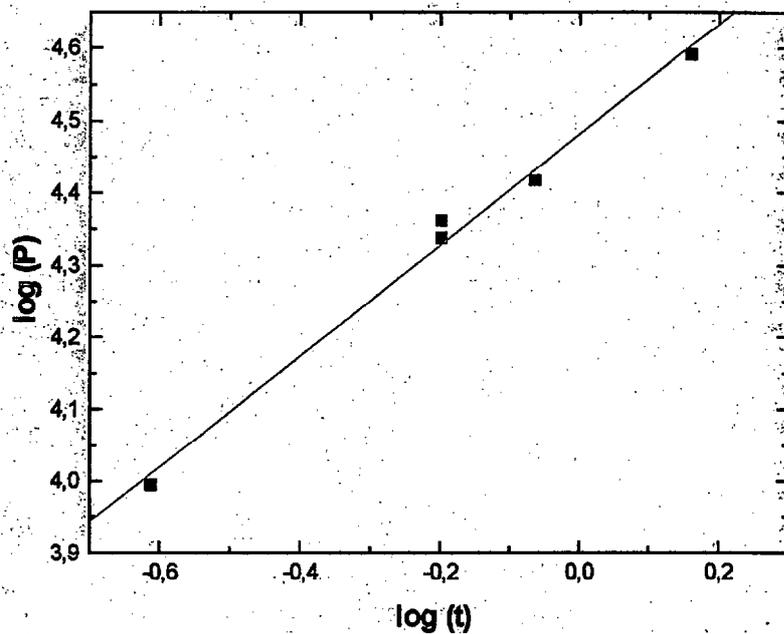
## ESTACIÓN N° 20: MOYA

Regresión lineal de la estación n° 20:

$$\log(P) = \log(k) + n \cdot \log(t)$$

Parámetro	Valor	sd
k	4,4807	0,0138
n	0,7678	0,0444

$$R^2 = 0,9900$$

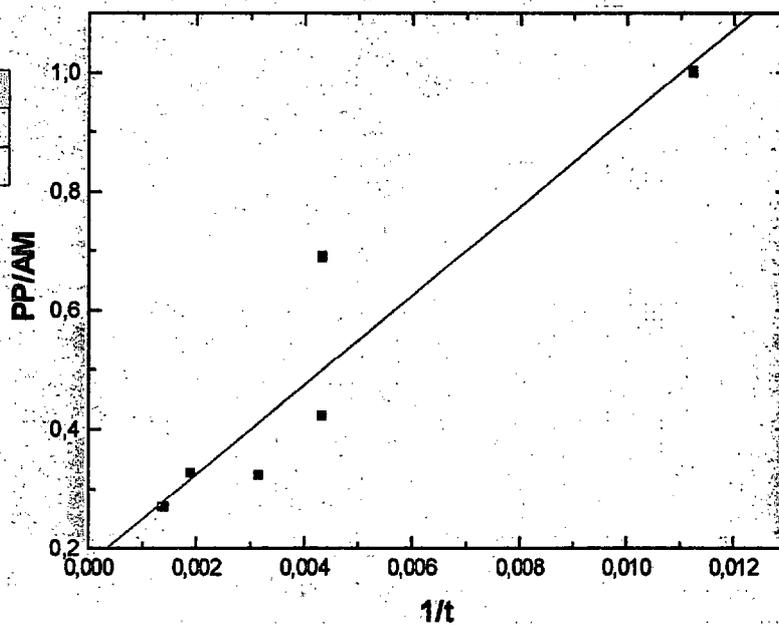


Regresión lineal de la estación n° 20:

$$\frac{PP}{AM} = a + \frac{b}{t}$$

Parámetro	Valor	sd
a	0,1750	0,0770
b	74,947	14,082

$$R^2 = 0,8760$$



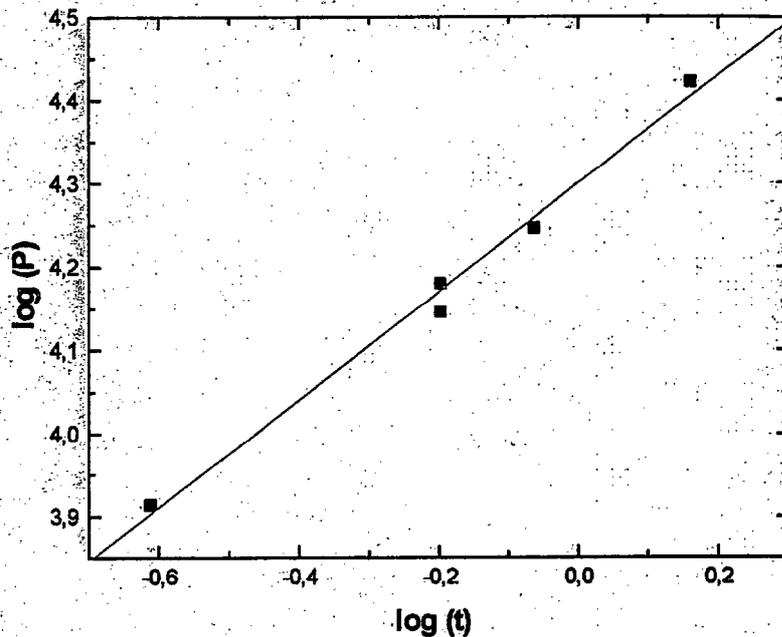
## ESTACIÓN N° 21: SANTA MARÍA DE GUÍA

Regresión lineal de la estación n° 21:

$$\log(P) = \log(k) + n \cdot \log(t)$$

Parámetro	Valor	sd
k	4,2999	0,0115
n	0,6478	0,0370

$$R^2 = 0.9903$$

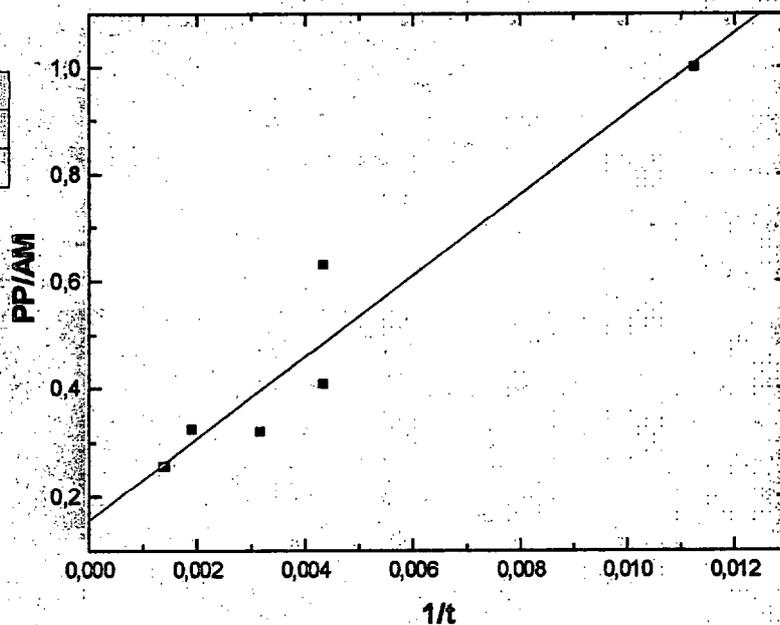


Regresión lineal de la estación n° 21:

$$\frac{PP}{AM} = a + \frac{b}{t}$$

Parámetro	Valor	sd
a	0,1570	0,0633
b	75,670	11,579

$$R^2 = 0.9143$$



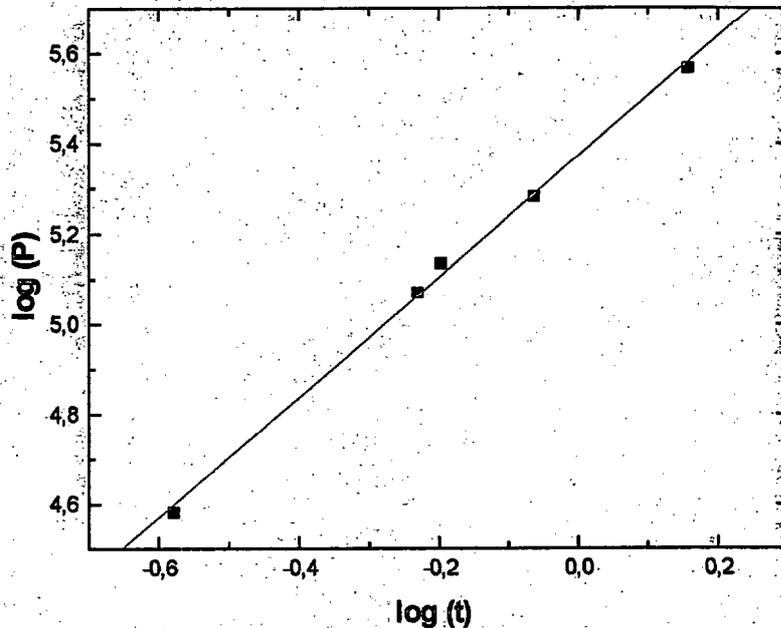
### ESTACIÓN N° 22: TALIARTE

Regresión lineal de la estación n° 22:

$$\log(P) = \log(k) + n \cdot \log(t)$$

Parámetro	Valor	sd
k	5,3712	0,0122
n	1,3324	0,0403

$$R^2 = 0,9973$$

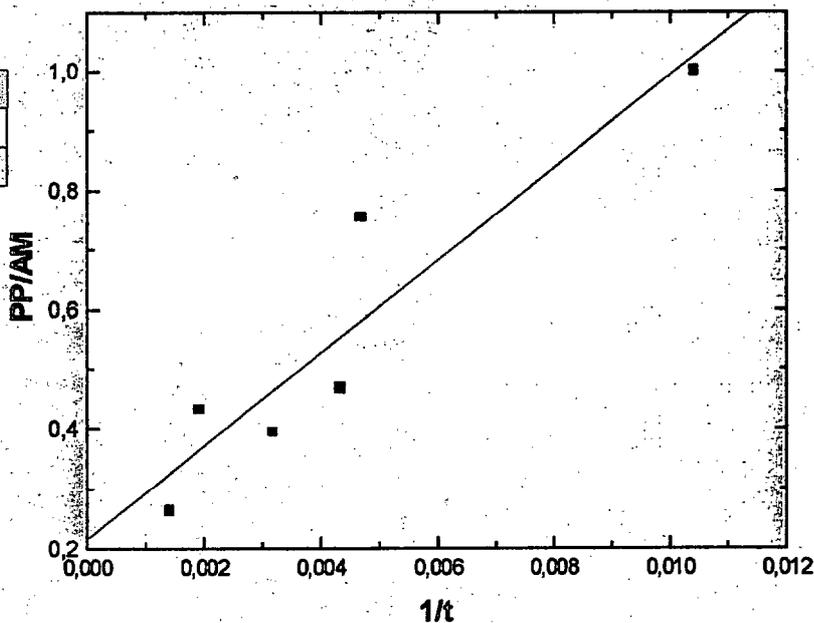


Regresión lineal de la estación n° 22:

$$\frac{PP}{AM} = a + \frac{b}{t}$$

Parámetro	Valor	sd
a	0,2167	0,0820
b	77,691	15,651

$$R^2 = 0,8603$$



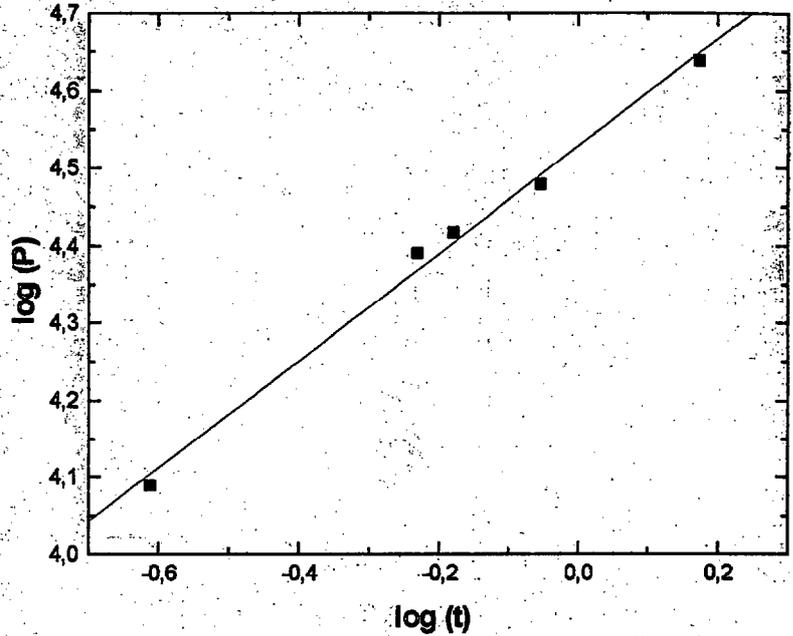
ESTACIÓN Nº 23: TELDE

Regresión lineal de la estación nº 23:

$$\log(P) = \log(k) + n \cdot \log(t)$$

Parámetro	Valor	sd
k	4,5282	0,0110
n	0,6922	0,0349

$$R^2 = 0,9924$$

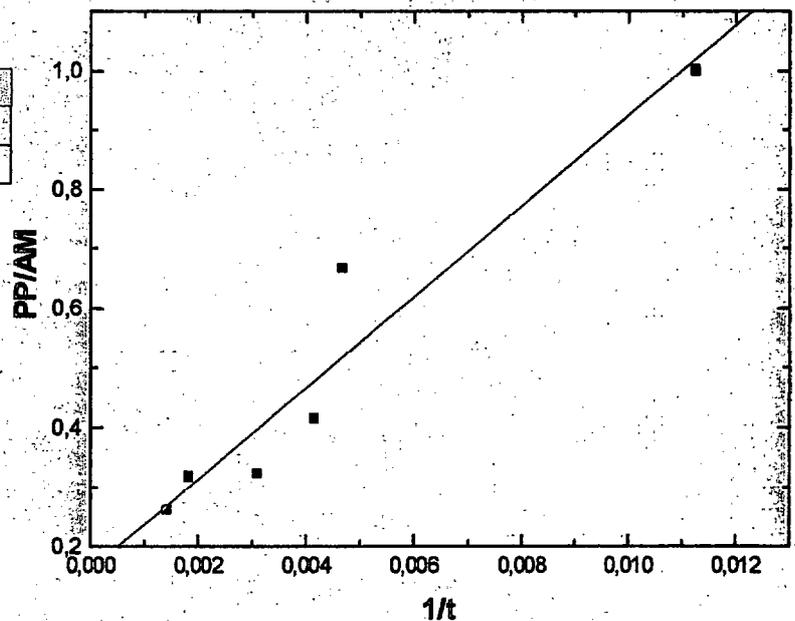


Regresión lineal de la estación nº 23:

$$\frac{PP}{AM} = a + \frac{b}{t}$$

Parámetro	Valor	sd
a	0,1614	0,0618
b	76,359	11,271

$$R^2 = 0,9198$$



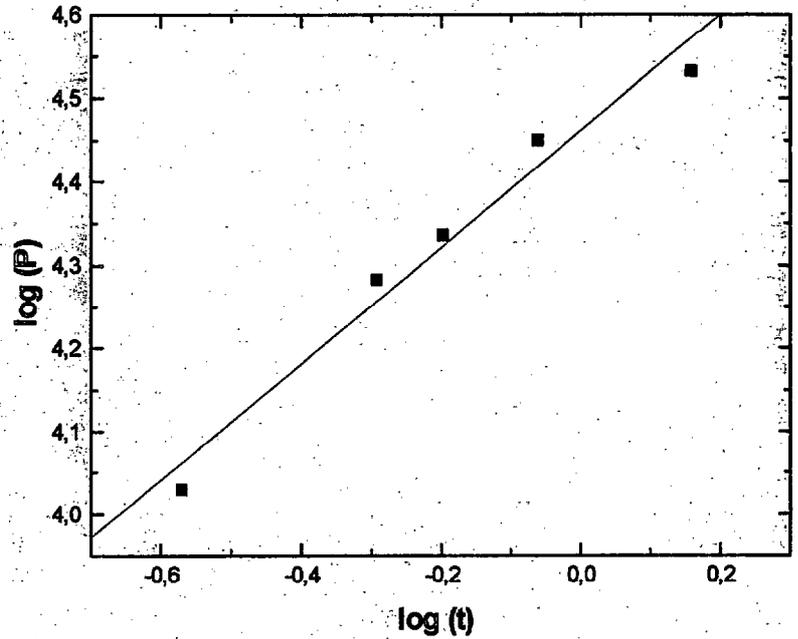
## ESTACIÓN Nº 24: SAN AGUSTÍN

Regresión lineal de la estación nº 24:

$$\log(P) = \log(k) + n \cdot \log(t)$$

Parámetro	Valor	sd
k	4,4615	0,0224
n	0,6990	0,0723

$$R^2 = 0,9689$$

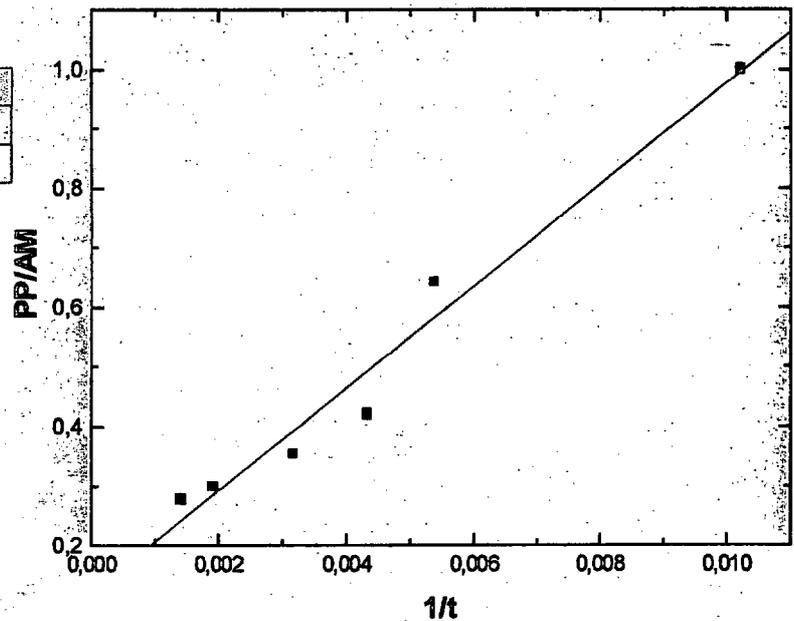


Regresión lineal de la estación nº 24:

$$\frac{PP}{AM} = a + \frac{b}{t}$$

Parametro	Valor	sd
a	0,1223	0,0400
b	85,596	7,5832

$$R^2 = 0,9695$$



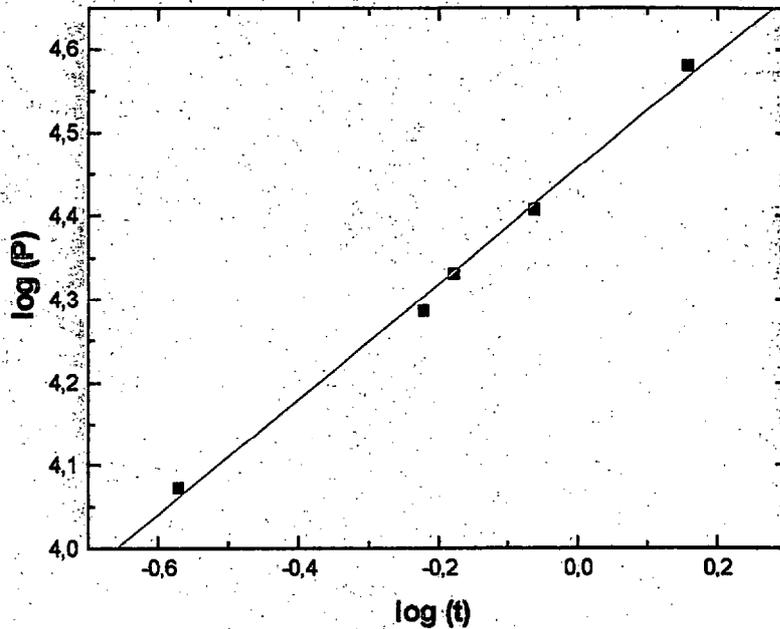
## ESTACIÓN N° 25: AEROPUERTO DE GANDO

Regresión lineal de la estación n° 25:

$$\log(P) = \log(k) + n \cdot \log(t)$$

Parámetro	Valor	sd
k	4,4567	0,0083
n	0,6923	0,0280

$$R^2 = 0,9951$$

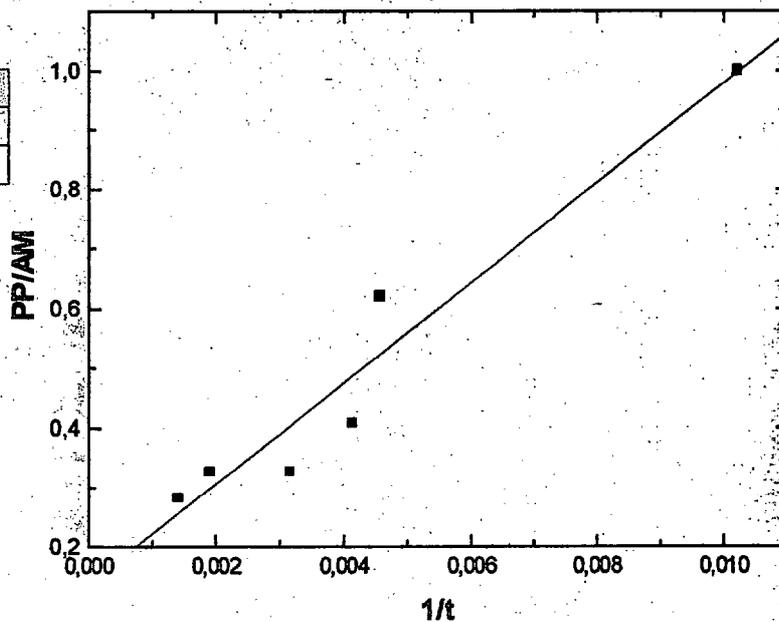


Regresión lineal de la estación n° 25:

$$\frac{PP}{AM} = a + \frac{b}{t}$$

Parámetro	Valor	sd
a	0,1377	0,0550
b	84,229	10,737

$$R^2 = 0,9389$$



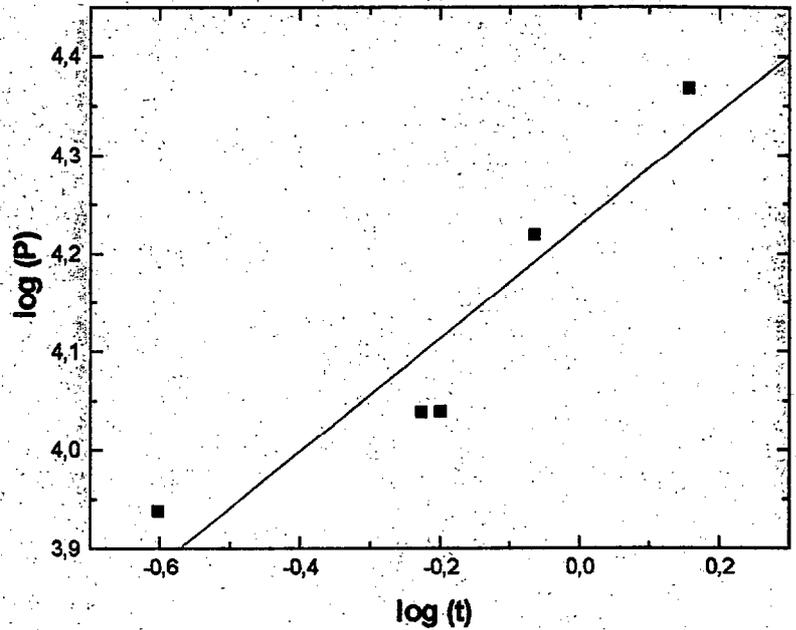
## ESTACIÓN Nº 26: SAN MATEO

Regresión lineal de la estación nº 26:

$$\log (P) = \log (k) + n \cdot \log (t)$$

Parámetro	Valor	sd
k	4,2287	0,0399
n	0,5742	0,1283

$$R^2 = 0,8697$$

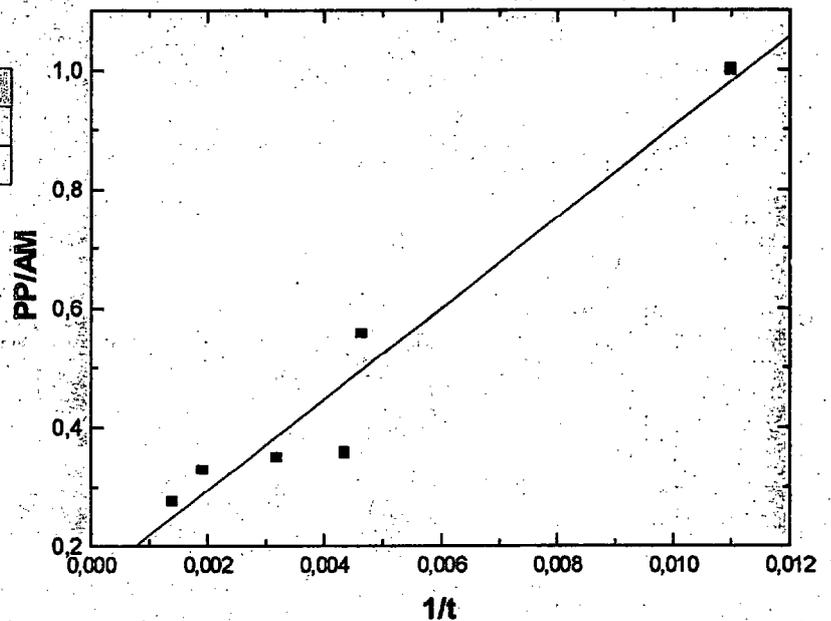


Regresión lineal de la estación nº 26:

$$\frac{PP}{AM} = a + \frac{b}{t}$$

Parámetro	Valor	sd
a	0,1425	0,0510
b	76,306	9,4045

$$R^2 = 0,9427$$



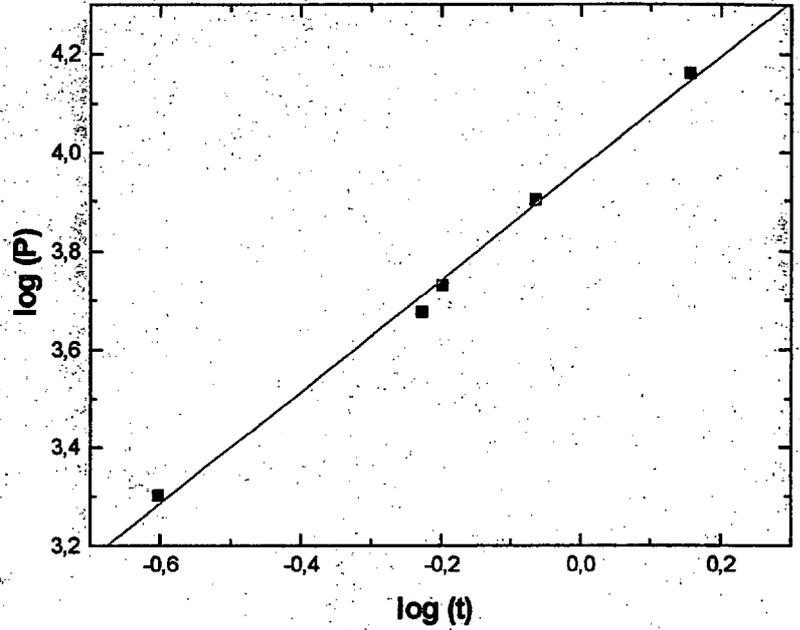
**ESTACIÓN N° 27: TEJEDA**

Regresión lineal de la estación n° 27

$$\log(P) = \log(k) + n \cdot \log(t)$$

Parámetro	Valor	sd
k	3,9673	0,0141
n	1,1335	0,0453

$$R^2 = 0,9952$$

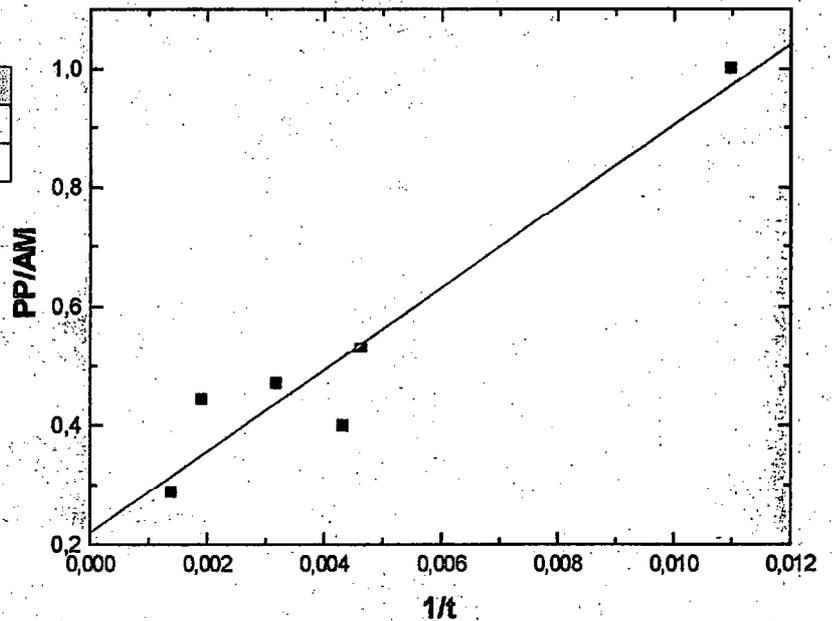


Regresión lineal de la estación n° 27:

$$\frac{PP}{AM} = a + \frac{b}{t}$$

Parámetro	Valor	sd
a	0,2200	0,0553
b	68,527	10,188

$$R^2 = 0,9187$$



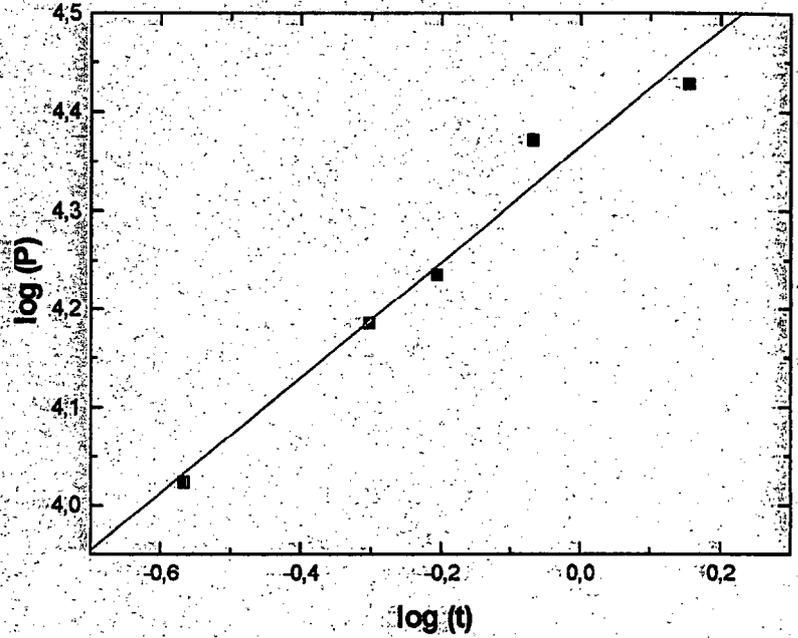
**ESTACIÓN N° 28: ARGUINEGUÍN**

Regresión lineal de la estación n° 28:

$$\log(P) = \log(k) + n \cdot \log(t)$$

Parámetro	Valor	sd
k	4,3647	0,0186
n	0,5865	0,0598

$$R^2 = 0,9698$$

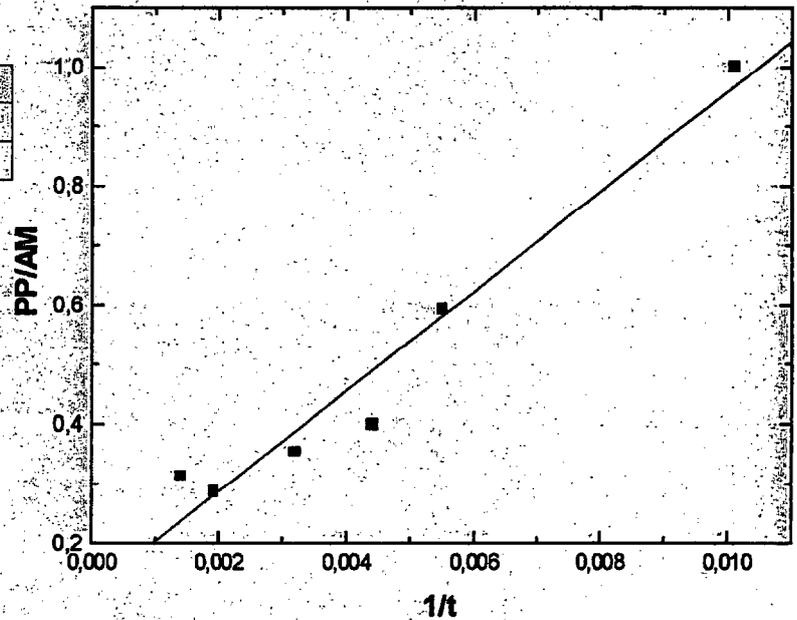


Regresión lineal de la estación n° 28:

$$\frac{PP}{AM} = a + \frac{b}{t}$$

Parámetro	Valor	sd
a	0,1192	0,0474
b	83,992	8,9630

$$R^2 = 0,9564$$



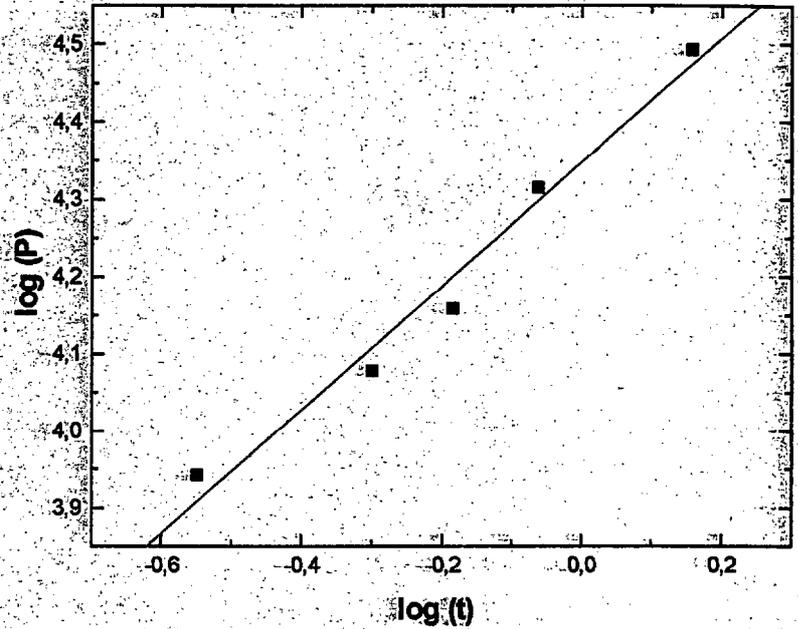
### ESTACIÓN Nº 29: SANTA LUCÍA

Regresión lineal de la estación nº 29:

$$\log (P) = \log (k) + n \cdot \log (t)$$

Parámetro	Valor	sd
k	4,3475	0,0218 <sup>2</sup>
n	0,7992	0,0722

$$R^2 = 0,9761$$

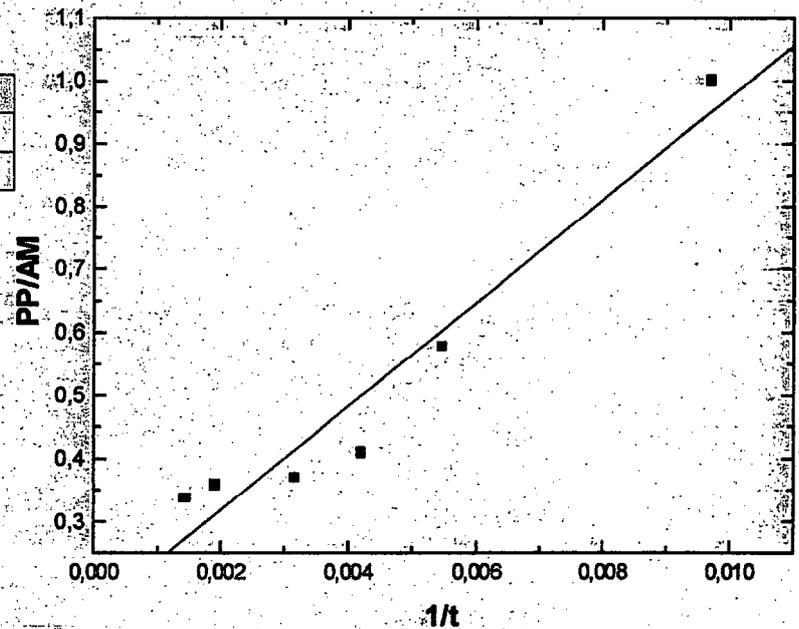


Regresión lineal de la estación nº 29:

$$\frac{PP}{AM} = a + \frac{b}{t}$$

Parámetro	Valor	sd
a	0,1553	0,0525
b	81,952	10,250

$$R^2 = 0,9411$$



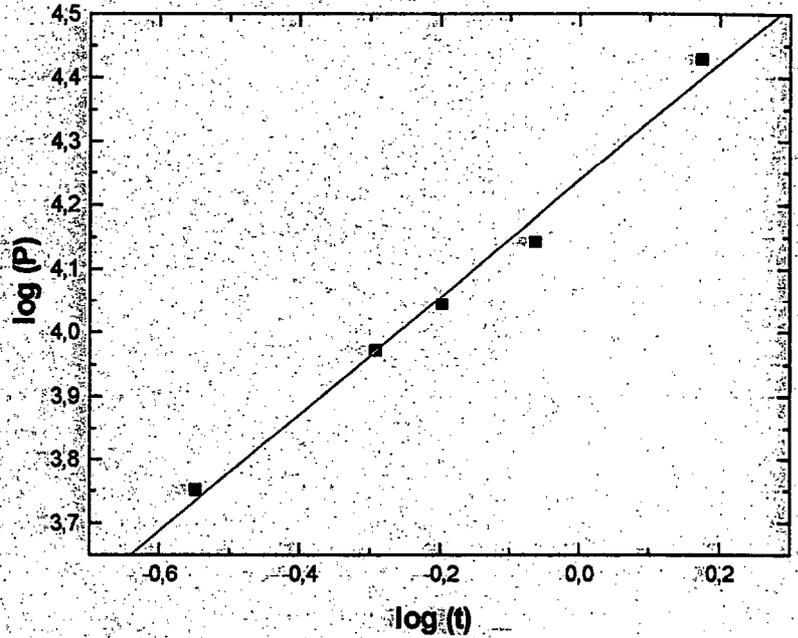
**ESTACIÓN Nº 30: MOGÁN**

Regresión lineal de la estación nº 30:

$$\log(P) = \log(k) + n \cdot \log(t)$$

Parámetro	Valor	sd
k	4,2388	0,0172
n	0,9171	0,0565

$$R^2 = 0.9887$$

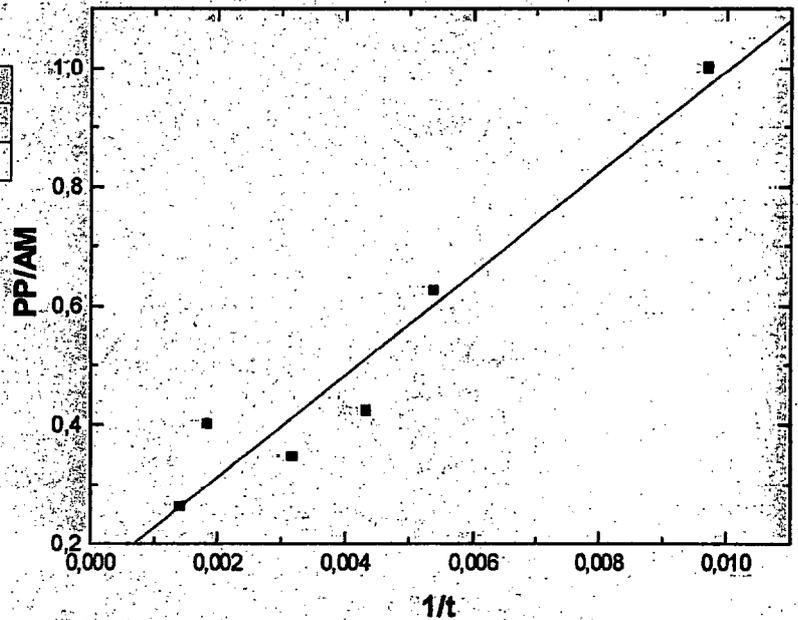


Regresión lineal de la estación nº 30:

$$\frac{PP}{AM} = a + \frac{b}{t}$$

Parámetro	Valor	sd
a	0,1424	0,0583
b	85,364	11,387

$$R^2 = 0.9335$$



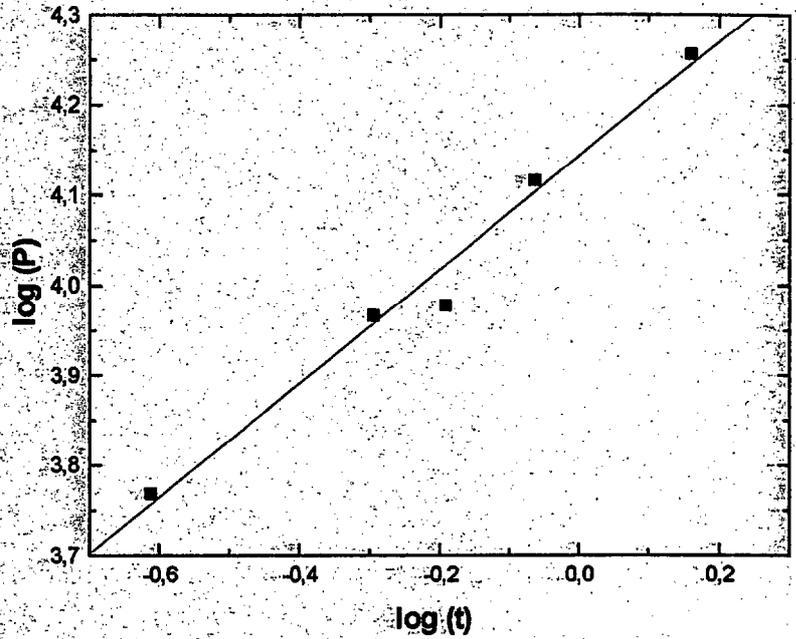
**ESTACIÓN Nº 31: AGAETE**

Regresión lineal de la estación nº 31:

$$\log(P) = \log(k) + n \cdot \log(t)$$

Parámetro	Valor	sd
k	4,1436	0,0163
n	0,6306	0,0500

$$R^2 = 0,9815$$

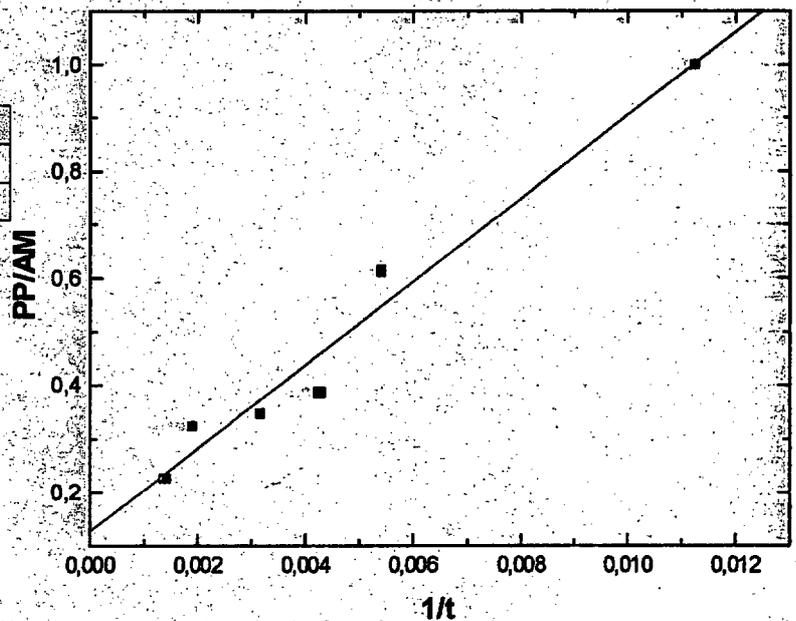


Regresión lineal de la estación nº 31:

$$\frac{PP}{AM} = a + \frac{b}{t}$$

Parámetro	Valor	sd
a	0,127	0,0397
b	77,869	7,0712

$$R^2 = 0,9680$$



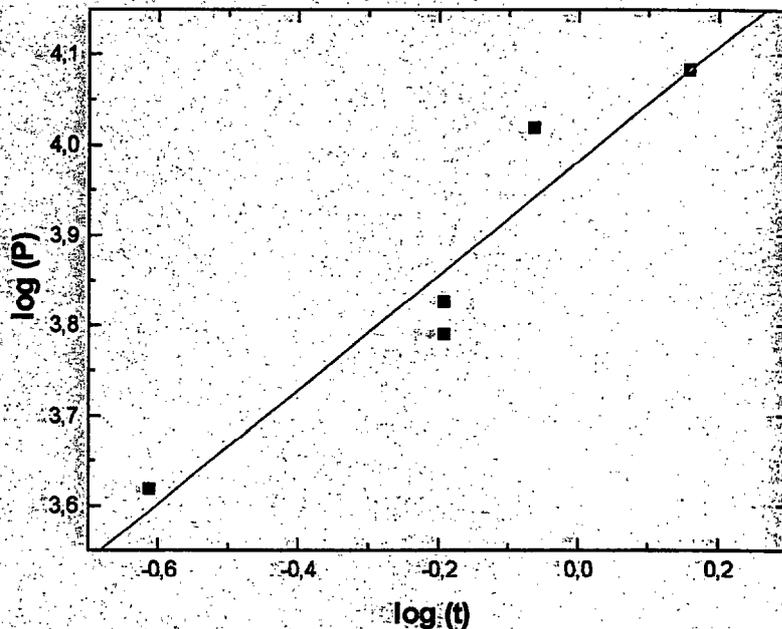
**ESTACIÓN N° 32: VALLE DE AGAETE**

Regresión lineal de la estación n° 32:

$$\log(P) = \log(k) + n \cdot \log(t)$$

Parámetro	Valor	sd
k	3,9813	0,0356
n	0,6319	0,1149

$$R^2 = 0.9098$$

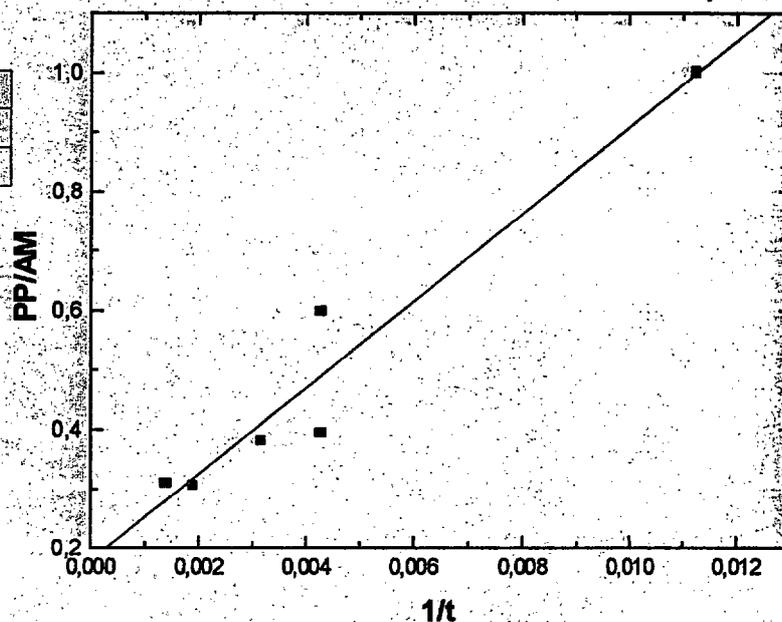


Regresión lineal de la estación n° 32:

$$\frac{PP}{AM} = a + \frac{b}{t}$$

Parámetro	Valor	sd
a	0,1788	0,0515
b	72,840	9,4431

$$R^2 = 0.9370$$



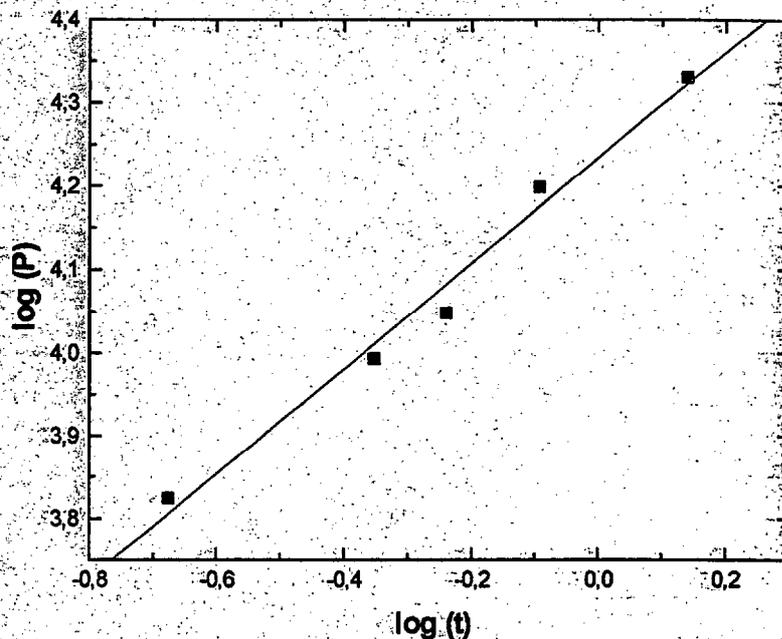
### ESTACIÓN N° 33: AGÜIMES

Regresión lineal de la estación n° 33:

$$\log(P) = \log(k) + n \cdot \log(t)$$

Parámetro	Valor	sd
k	4,2336	0,0168
n	0,6332	0,0460

$$R^2 = 0,9844$$

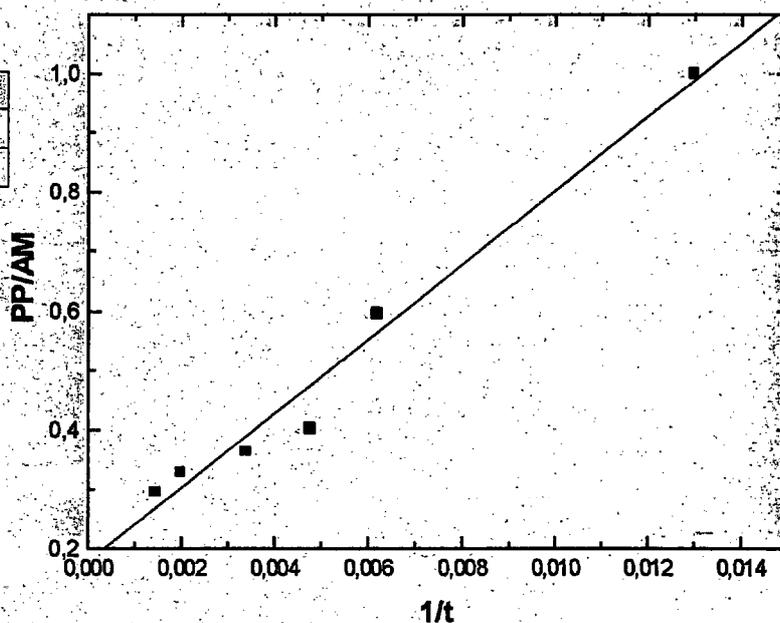


Regresión lineal de la estación n° 33:

$$\frac{PP}{AM} = a + \frac{b}{t}$$

Parámetro	Valor	sd
a	0,1781	0,0315
b	62,462	4,9101

$$R^2 = 0,9759$$



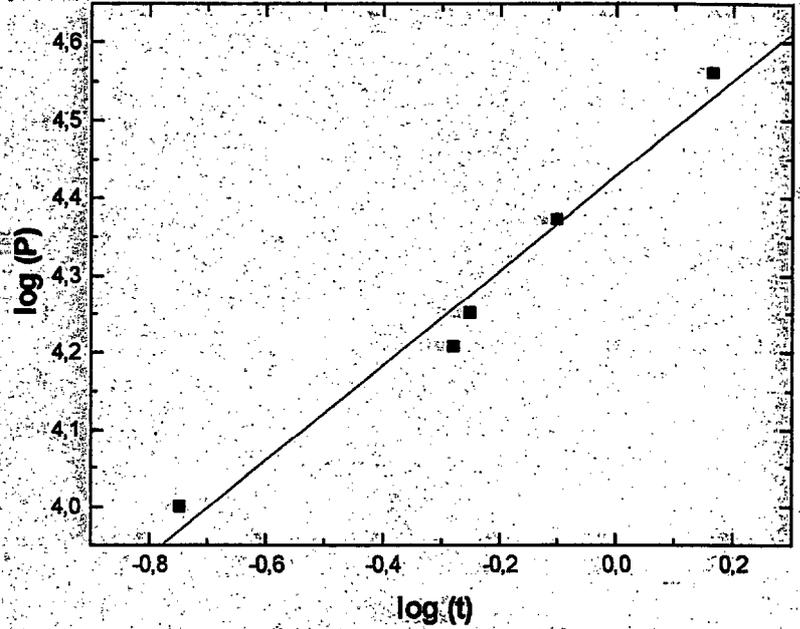
### ESTACIÓN Nº 34: LAS TORRES

Regresión lineal de la estación nº 34:

$$\log(P) = \log(k) + n \cdot \log(t)$$

Parámetro	Valor	sd
k	4,4285	0,0235
n	0,6133	0,061

$$R^2 = 0,9712$$

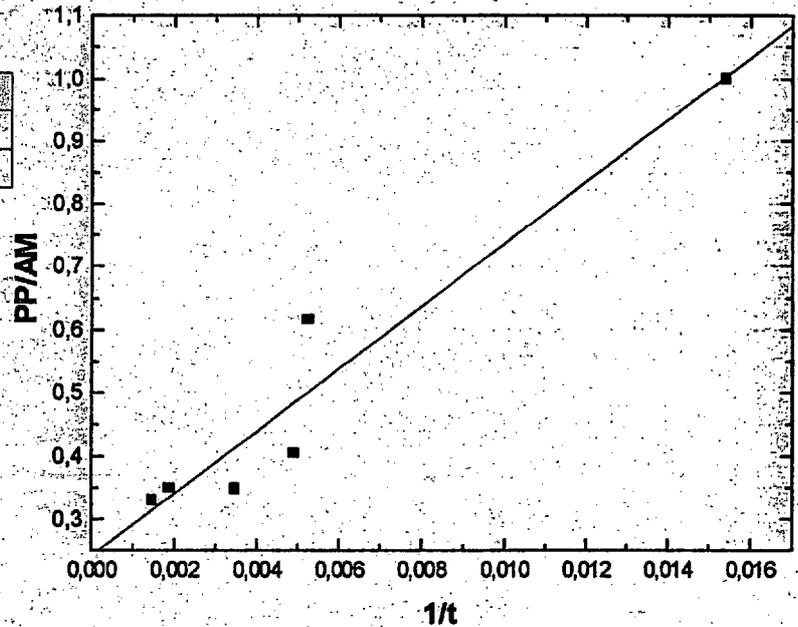


Regresión lineal de la estación nº 34:

$$\frac{PP}{AM} = a + \frac{b}{t}$$

Parámetro	Valor	sd
a	0,2421	0,0485
b	49,458	6,7904

$$R^2 = 0,9299$$



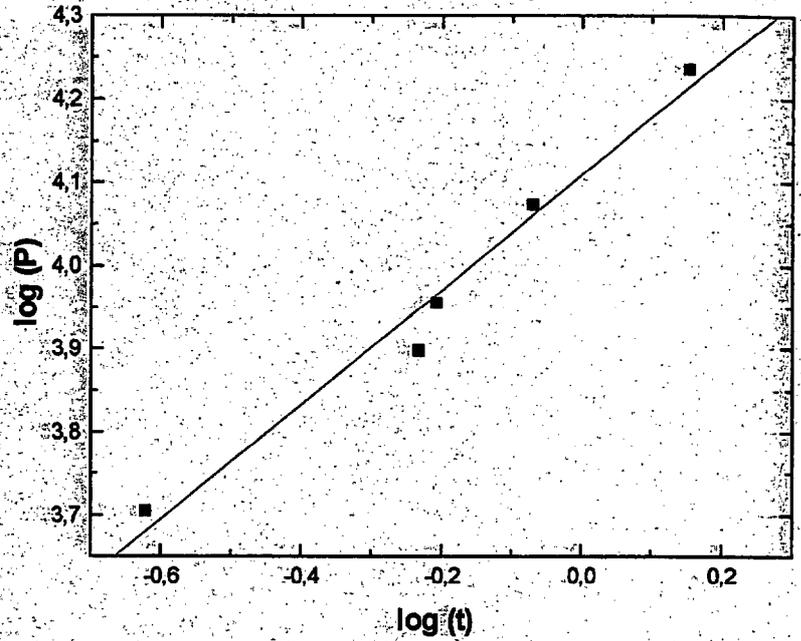
ESTACIÓN Nº 35: TEROR

Regresión lineal de la estación nº 35:

$$\log(P) = \log(k) + n \cdot \log(t)$$

Parámetro	Valor	sd
k	4,1091	0,0202
n	0,6896	0,0631

$$R^2 = 0,9755$$

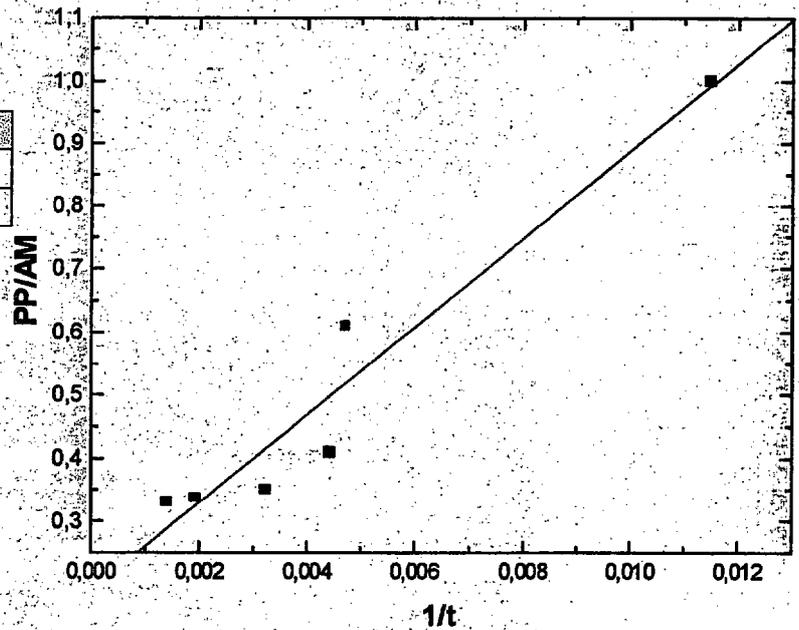


Regresión lineal de la estación nº 35:

$$\frac{PP}{AM} = a + \frac{b}{t}$$

Parámetro	Valor	sd
a	0,1905	0,0517
b	69,729	9,1961

$$R^2 = 0,9349$$



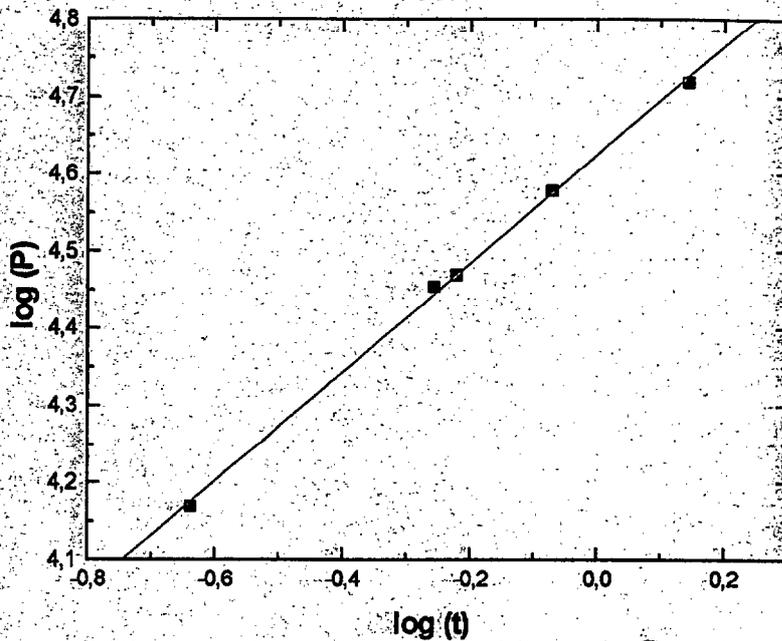
### ESTACIÓN Nº 36: JINÁMAR

Regresión lineal de la estación nº 36:

$$\log(P) = \log(k) + n \cdot \log(t)$$

Parámetro	Valor	sd
k	4,6247	0,0051
n	0,7046	0,0156

$$R^2 = 0,9985$$

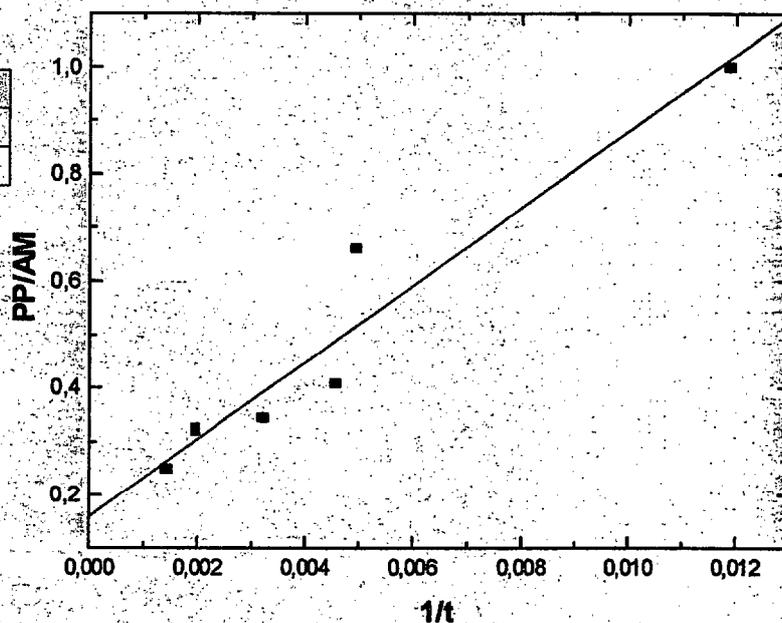


Regresión lineal de la estación nº 36:

$$\frac{PP}{AM} = a + \frac{b}{t}$$

Parámetro	Valor	sd
a	0,1601	0,0599
b	71,883	10,281

$$R^2 = 0,9243$$



© Universidad de Las Palmas de Gran Canaria. Biblioteca Digital. 2004

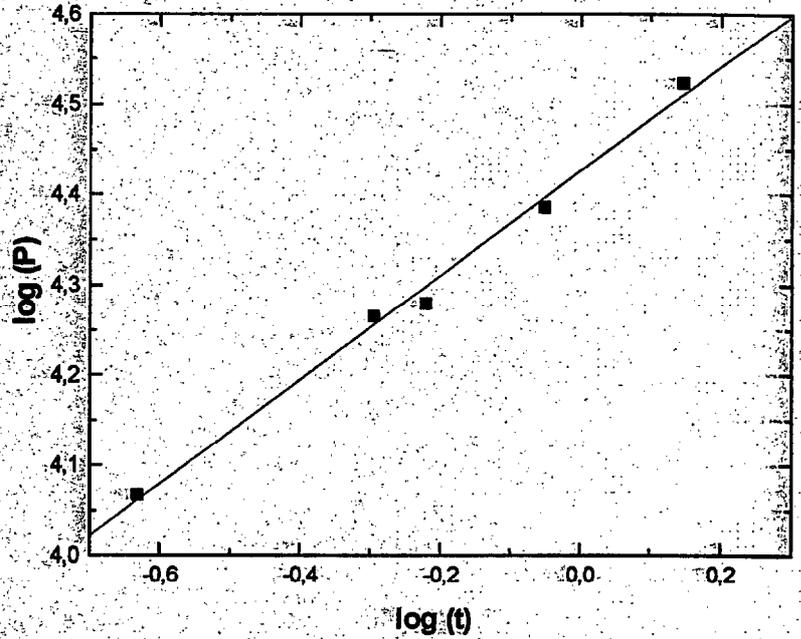
**ESTACIÓN N° 37: TAFIRA**

Regresión lineal de la estación n° 37:

$$\log(P) = \log(k) + n \cdot \log(t)$$

Parámetro	Valor	sd
k	4,4262	0,0092
n	0,5772	0,0276

$$R^2 = 0,9932$$

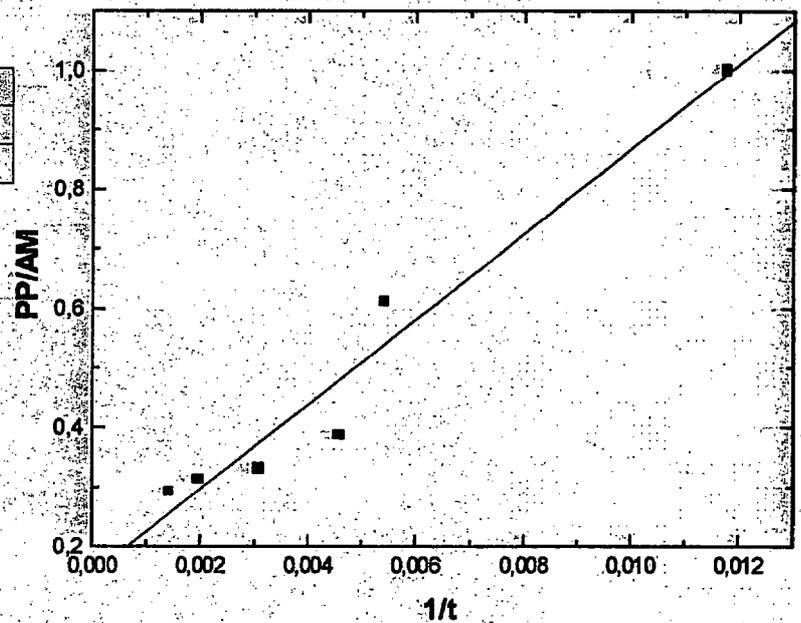


Regresión lineal de la estación n° 37:

$$\frac{PP}{AM} = a + \frac{b}{t}$$

Parámetro	Valor	sd
a	0,1539	0,0457
b	71,396	7,8357

$$R^2 = 0,9540$$



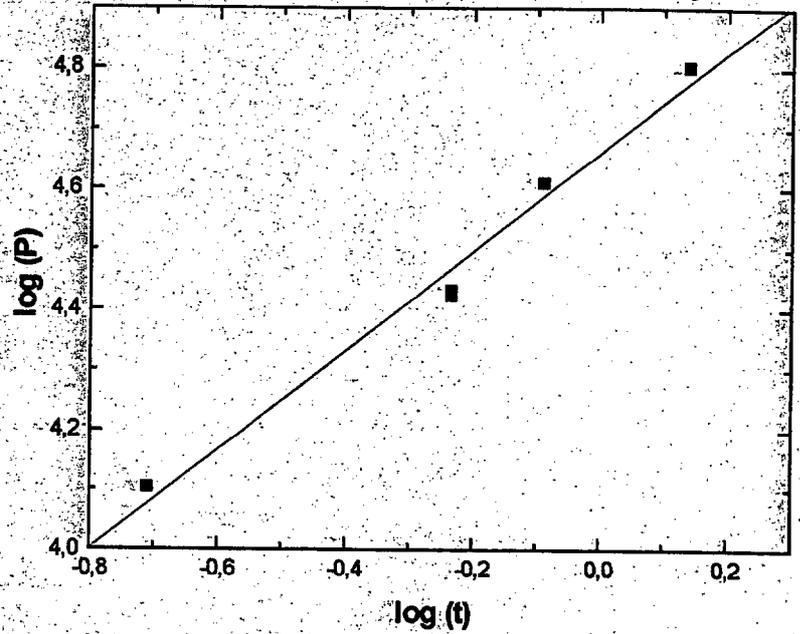
**ESTACIÓN N° 38: MUELLE DE LA LUZ**

Regresión lineal de la estación n° 38:

$$\log (P) = \log (k) + n \cdot \log (t)$$

Parámetro	Valor	sd
k	4,661	0,0236
n	0,8245	0,0657

$$R^2 = 0,9813$$

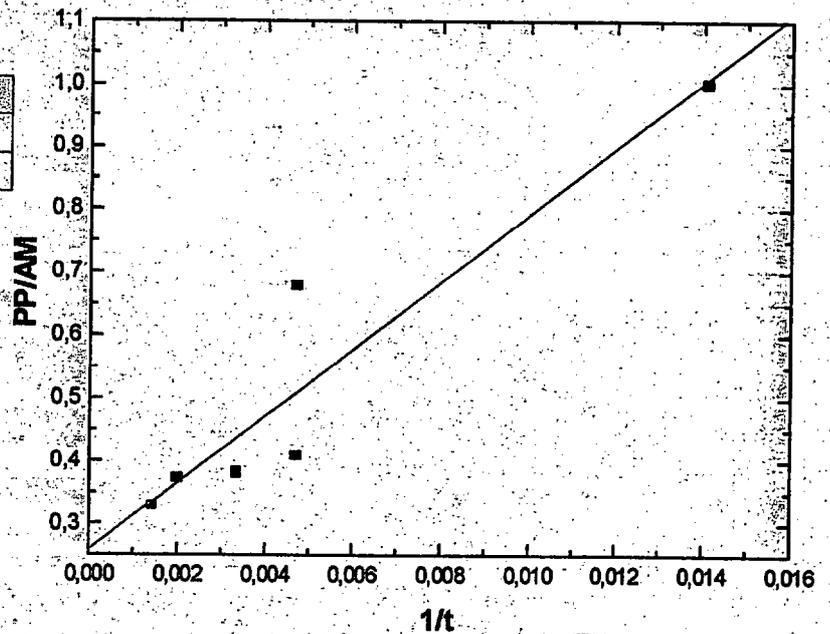


Regresión lineal de la estación n° 38:

$$\frac{PP}{AM} = a + \frac{b}{t}$$

Parámetro	Valor	sd
a	0,2589	0,065
b	53,214	9,8698

$$R^2 = 0,8790$$



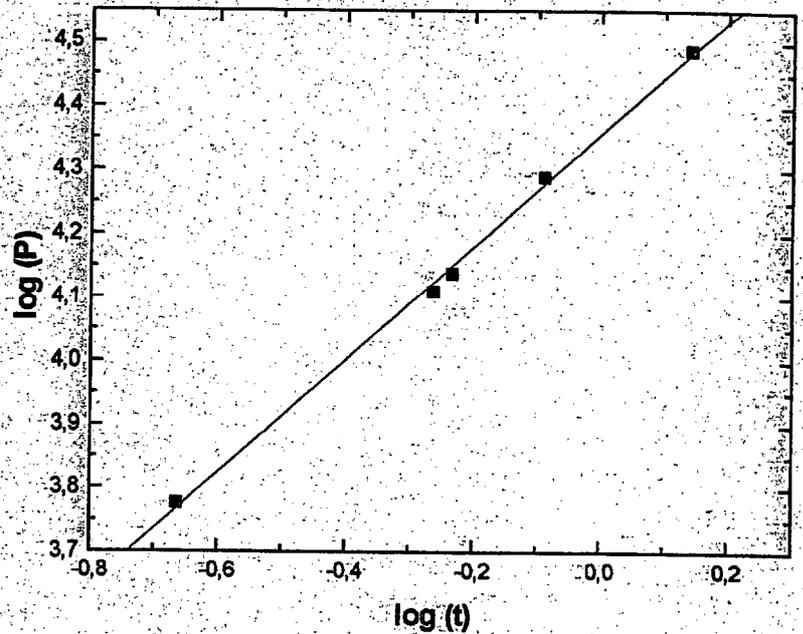
**ESTACIÓN N° 39: VALLESECO**

Regresión lineal de la estación n° 39:

$$\log(P) = \log(k) + n \cdot \log(t)$$

Parámetro	Valor	sd
k	4,3569	0,008
n	0,8870	0,0232

$$R^2 = 0,9979$$

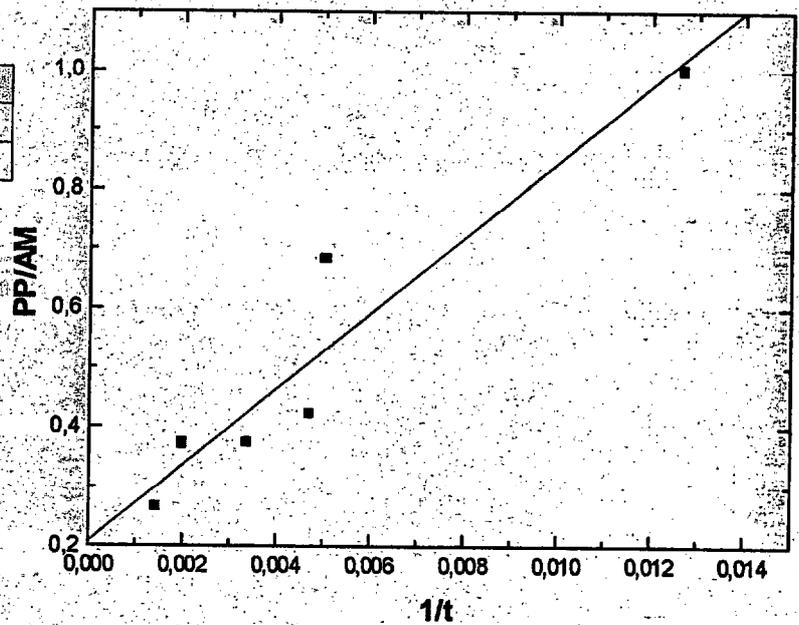


Regresión lineal de la estación n° 39:

$$\frac{PP}{AM} = a + \frac{b}{t}$$

Parámetro	Valor	sd
a	0,2089	0,0638
b	63,825	10,431

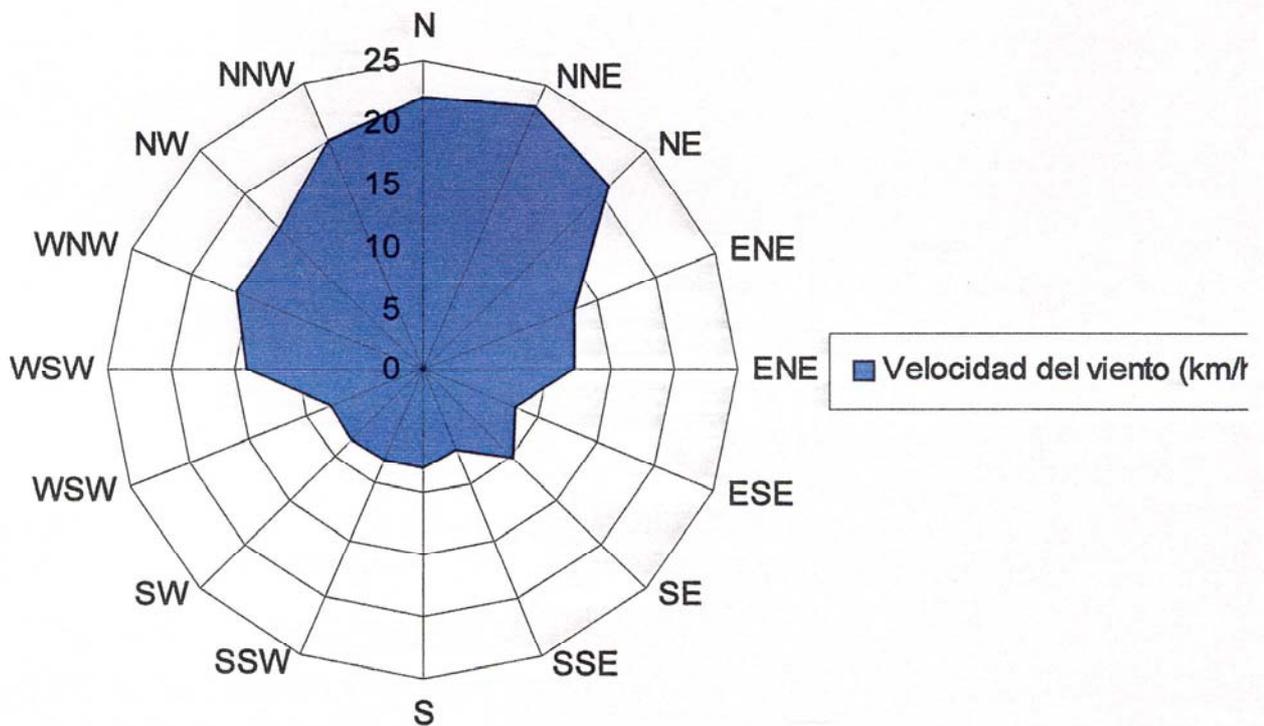
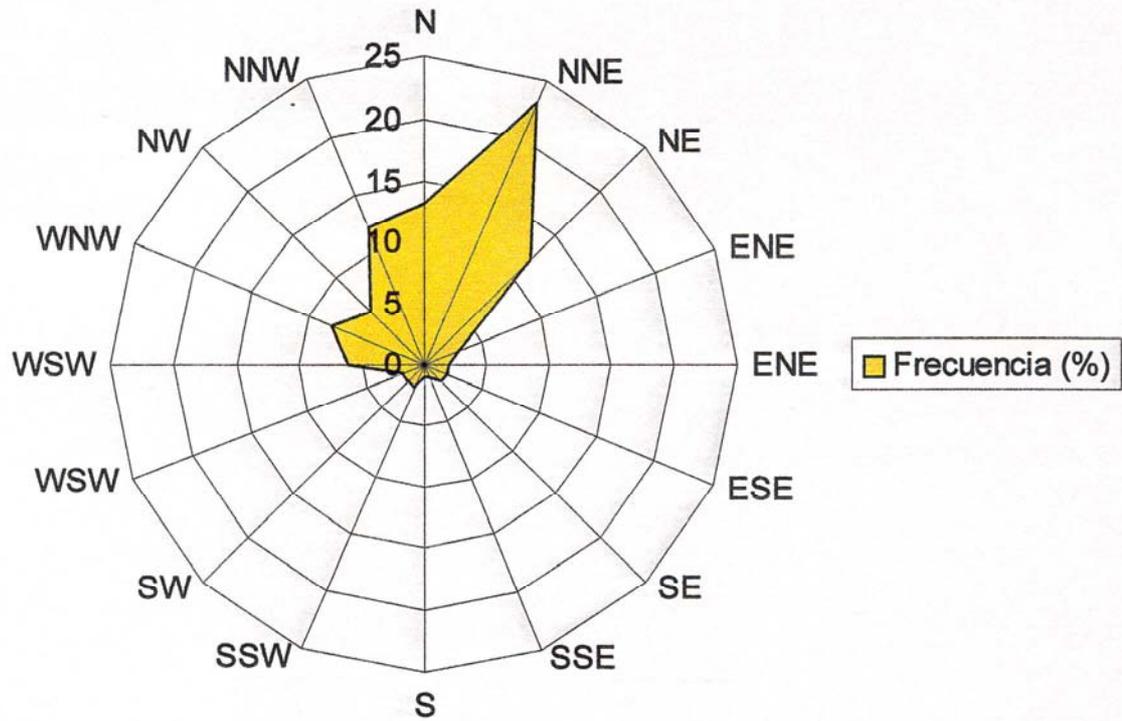
$$R^2 = 0,9035$$



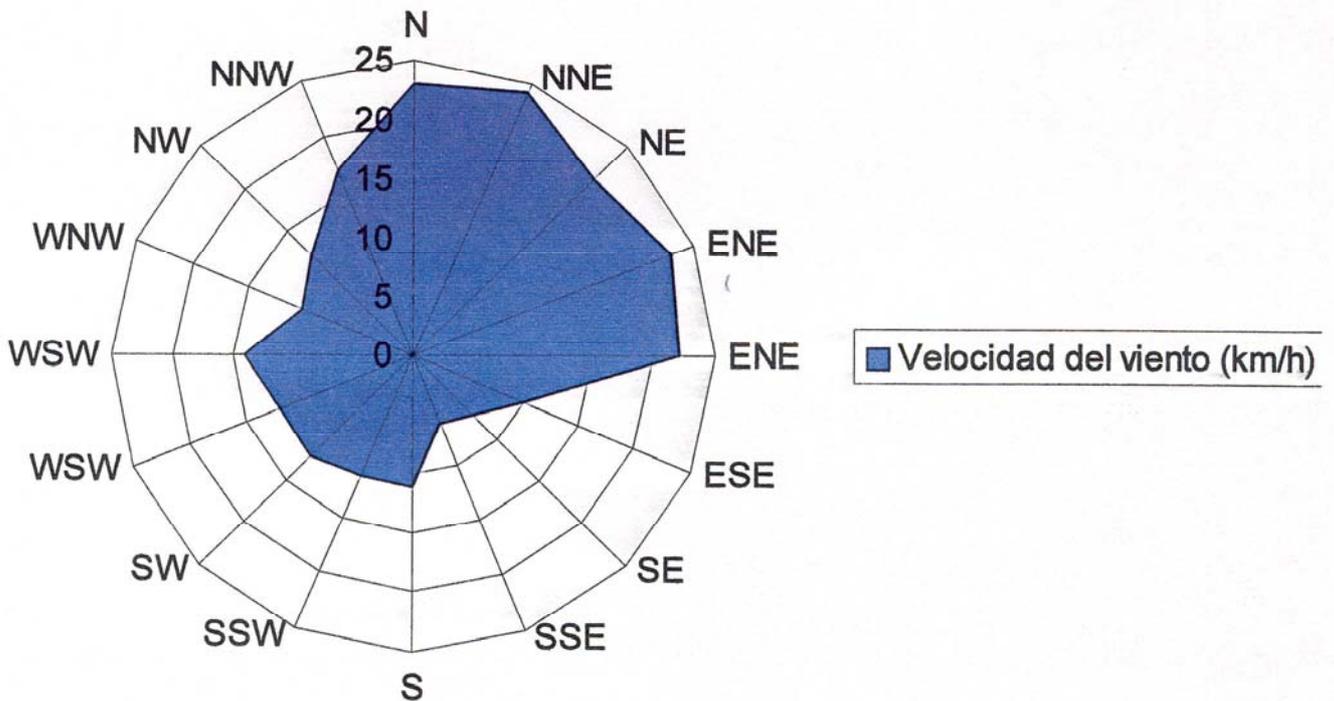
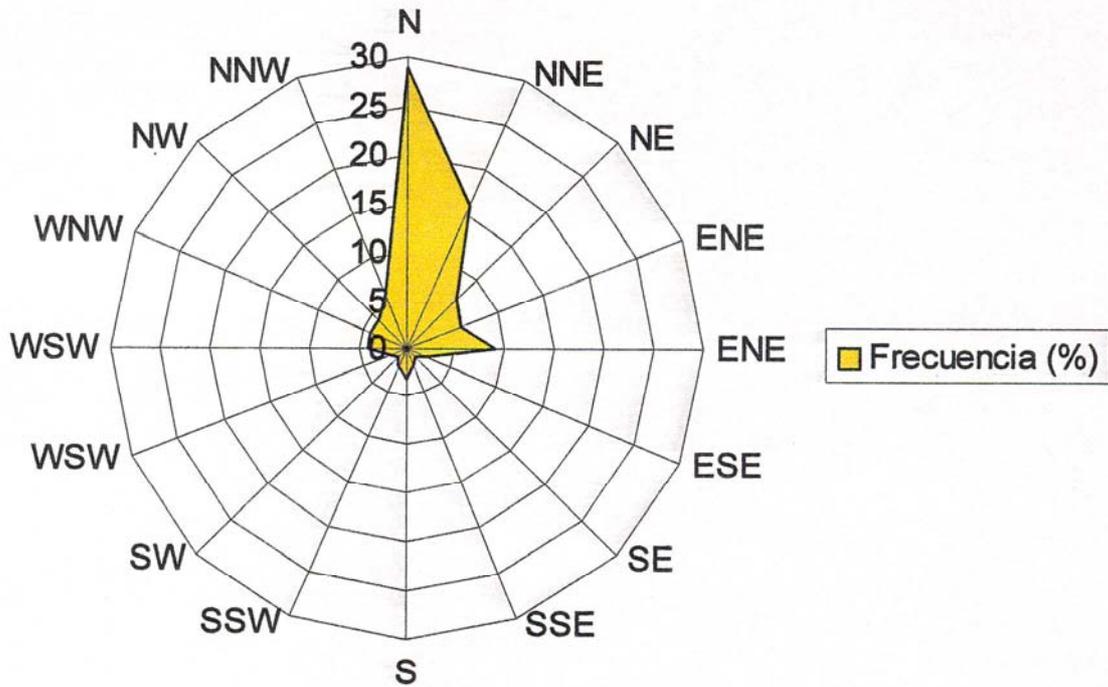
## ANEXO IV

**ROSA DE LOS VIENTOS DE LAS TRES ISLAS PARA EL  
PERIODO ENERO 1996/ DICIEMBRE 1997.**

1.- ROSA DE LOS VIENTOS CORRESPONDIENTE AL AEROPUERTO DE FUERTEVENTURA EN LOS AÑOS 96 Y 97.-

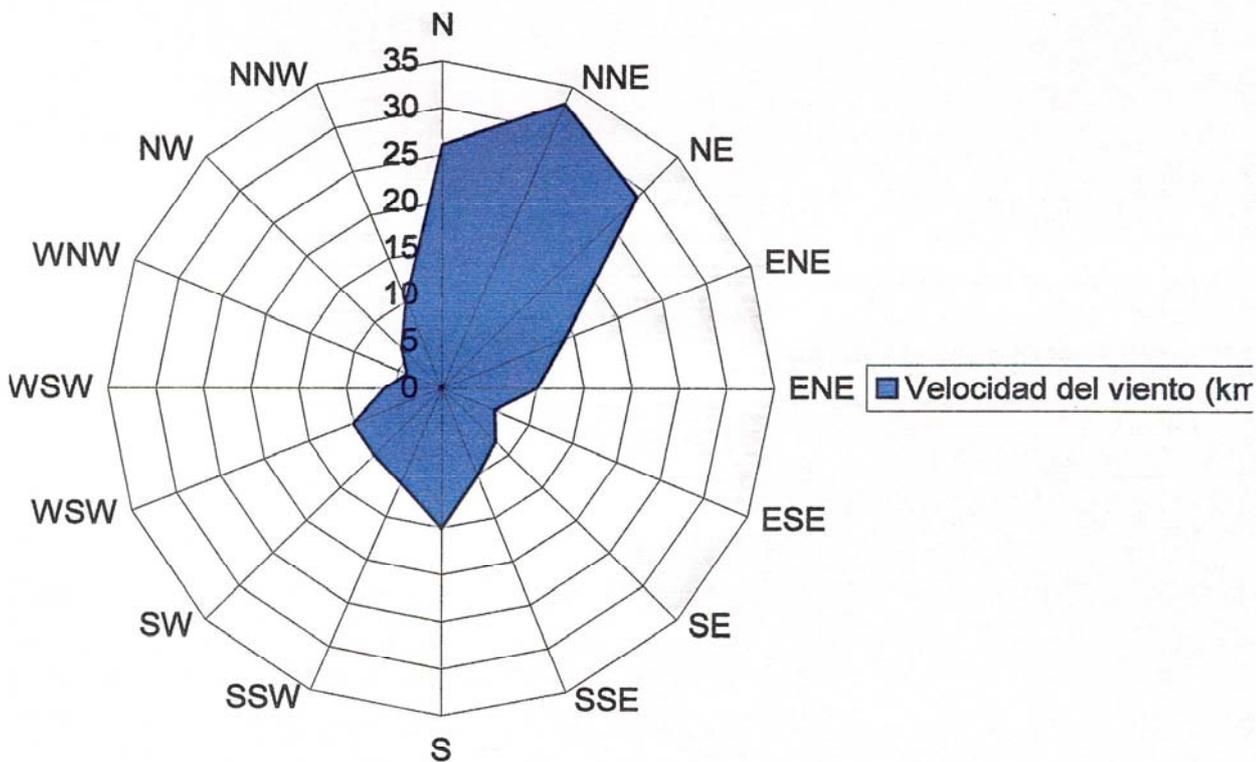
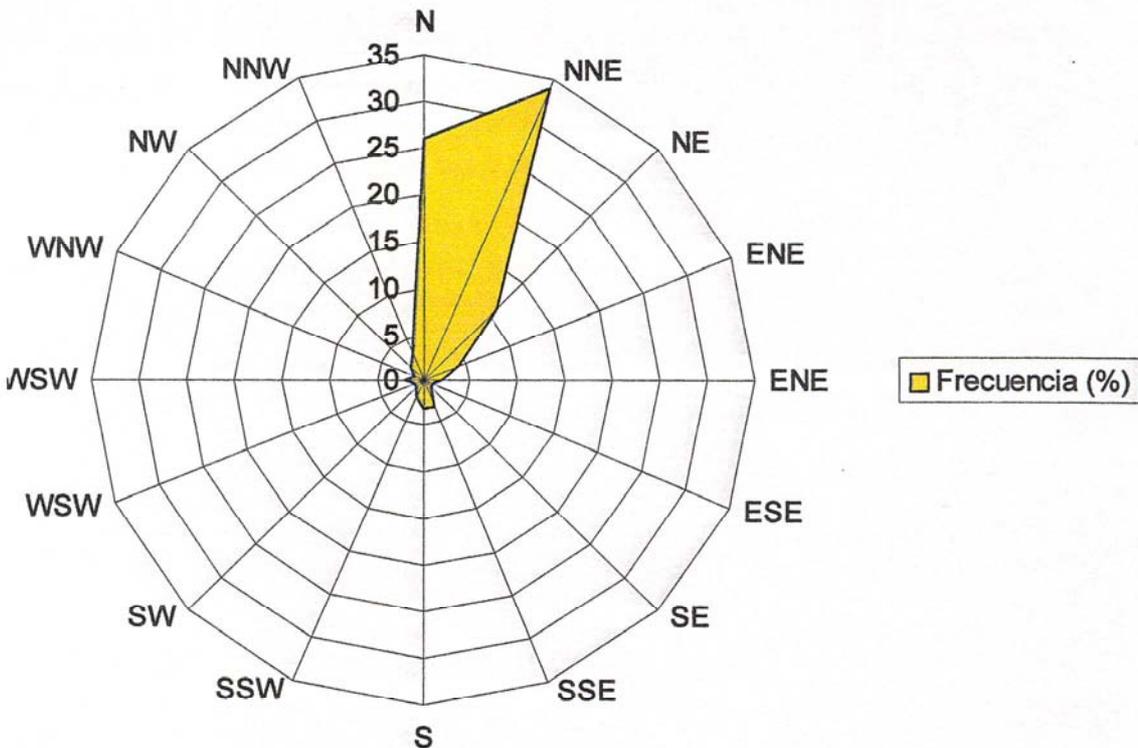


2.- ROSA DE LOS VIENTOS CORRESPONDIENTE AL AEROPUERTO DE LANZAROTE EN LOS AÑOS 96 Y 97.-

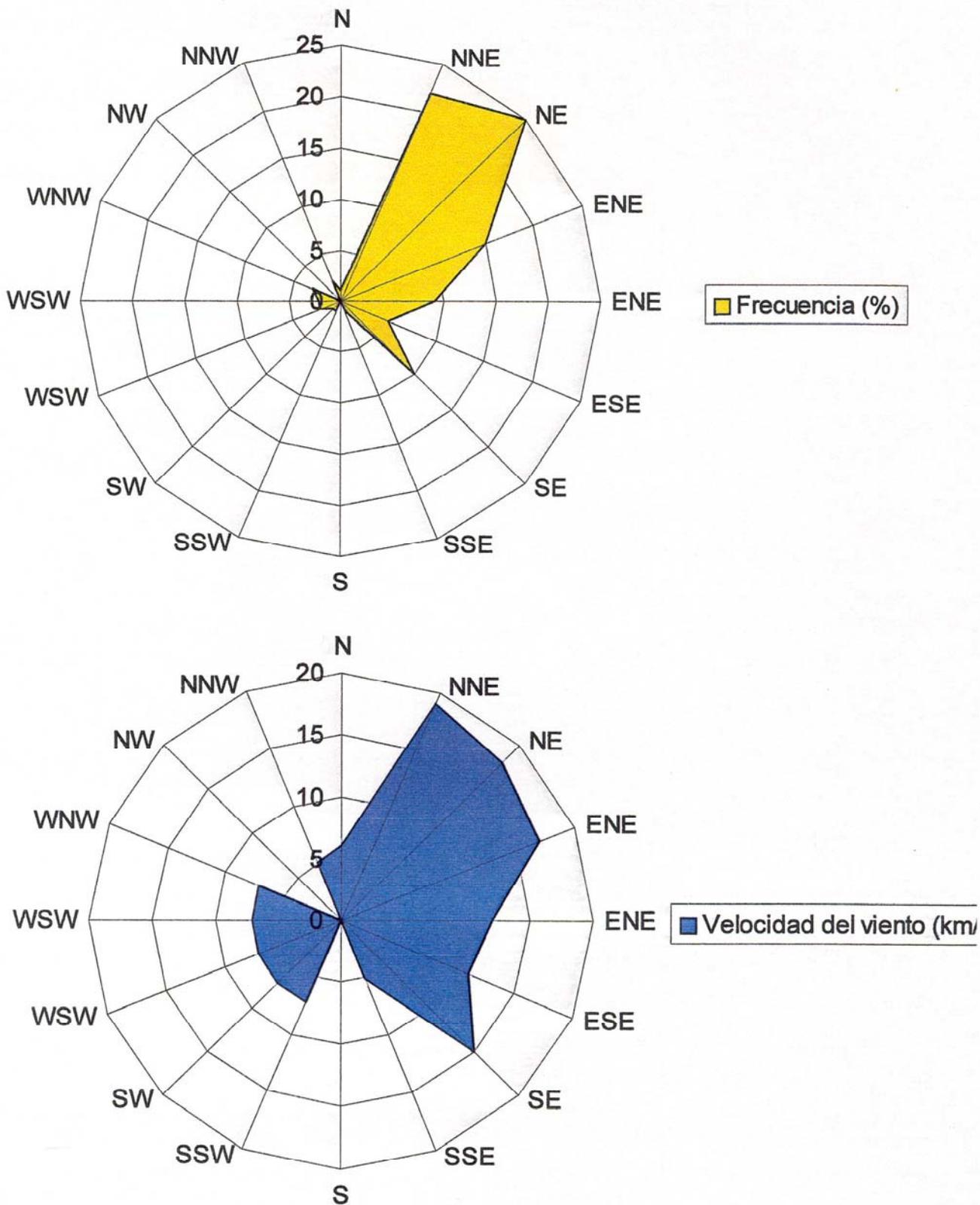


**3.- ROSA DE LOS VIENTOS CORRESPONDIENTES A LA ISLA DE GRAN CANARIA EN LOS AÑOS 96 Y 97.-**

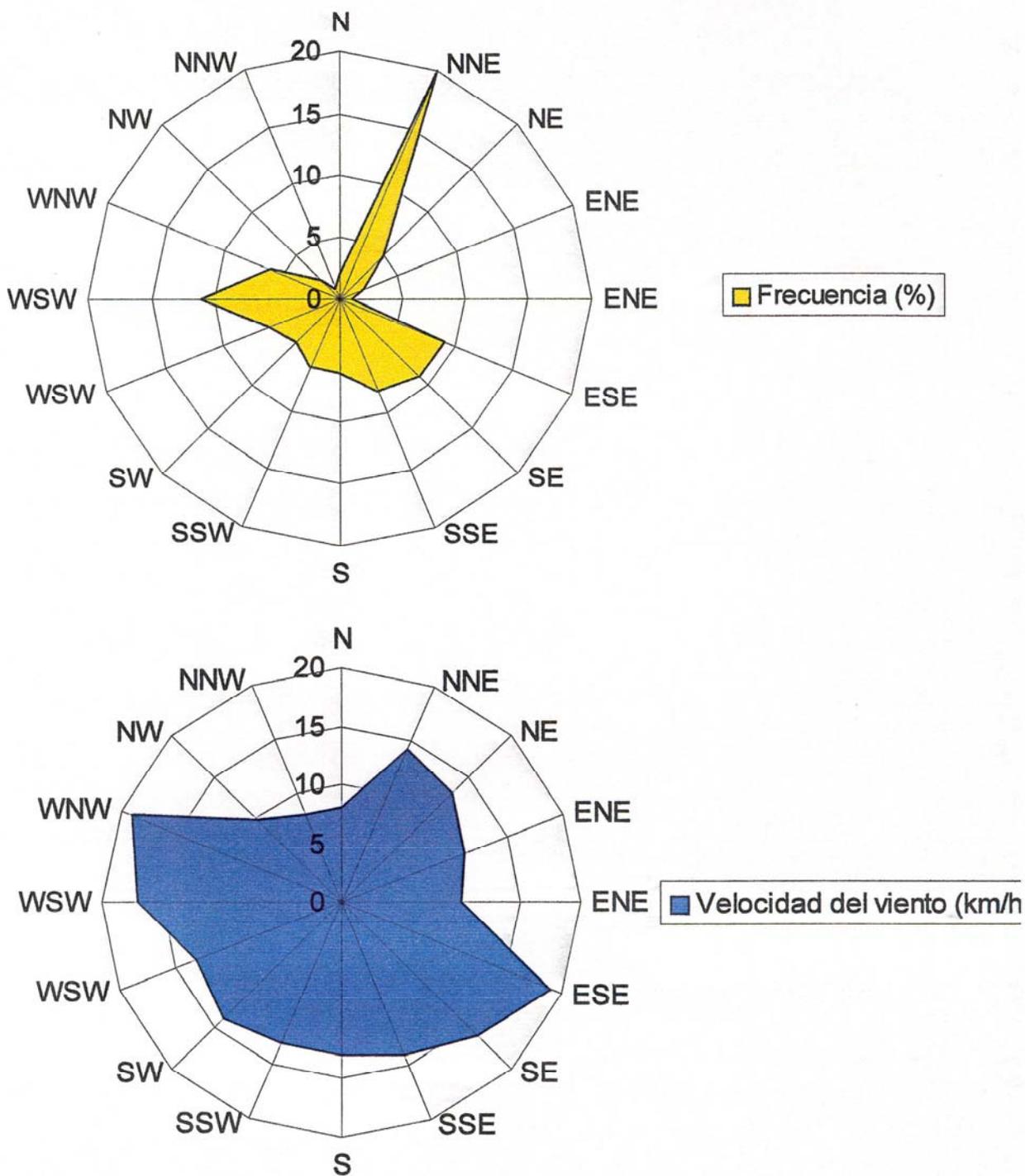
**3.1.- Zona del aeropuerto de gran Canaria.-**



3.2.- Zona de Guía.-



3.3.- Zona de Mogán.-



# ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 3.1:	Composición porcentual de las probetas de acero al carbono .....	56
Tabla 4.1:	Productos de corrosión del acero al carbono .....	85
Tabla 4.2:	Composición de las probetas de acero al carbono utilizadas en exposiciones atmosféricas .....	87
Tabla 4.3:	Composición de las probetas de acero al carbono utilizadas en estudios electroquímicos.....	88
Tabla 4.4:	Resultados obtenidos con las disoluciones de cloruro de sodio .....	100
Tabla 4.5:	Resultados obtenidos con las disoluciones de sulfato de sodio.....	101
Tabla 4.6:	Resultados obtenidos con las disoluciones mezcla de ambos contaminantes .....	102
Tabla 4.7:	Valores de los parámetros del circuito equivalente correspondientes a las medidas realizadas en NaCl .....	110
Tabla 4.8:	Valores de los parámetros del circuito equivalente correspondientes a las medidas realizadas en Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> .....	110
Tabla 5.1:	Clasificación del tiempo de humectación.....	114
Tabla 5.2:	Clasificación de la contaminación por sustancias que contienen azufre representadas por SO <sub>2</sub> .....	115
Tabla 5.3:	Clasificación de la contaminación por salinidad en el aire representada por los cloruros .....	117
Tabla 5.4:	Categorías de corrosividad de la atmósfera.....	118
Tabla 5.5:	Velocidades de corrosión ( $r_{\text{CORR}}$ ) para el primer año de exposición del acero al carbono para las diferentes categorías de corrosividad.....	119
Tabla 5.6:	Categorías de corrosividad estimadas de la atmósfera .....	120
Tabla 5.7:	Índices de corrosividad obtenidos para las distintas estaciones de corrosión de la isla de Fuerteventura.....	121
Tabla 5.8:	Índices de corrosividad obtenidos para las distintas estaciones de corrosión de la isla de Lanzarote .....	121
Tabla 5.9:	Índices de corrosividad obtenidos para las distintas estaciones de corrosión de la isla de Gran Canaria.....	122
Tabla 6.1:	Valores obtenidos para la isla de Fuerteventura.....	124
Tabla 6.2:	Valores obtenidos para la isla de Lanzarote .....	124

Tabla 6.3:	Valores obtenidos para la isla de Gran Canaria.....	125
Tabla 6.4:	Frecuencia de los intervalos de los índices de regresión.....	126
Tabla 6.5:	Valores de los parámetros del modelo matemático ensayado obtenidos para la isla de Fuerteventura.....	128
Tabla 6.6:	Valores de los parámetros del modelo matemático ensayado obtenidos para la isla de Lanzarote.....	128
Tabla 6.7:	Valores de los parámetros del modelo matemático ensayado obtenidos para la isla de Gran Canaria.....	129
Tabla 6.8:	Valores obtenidos mediante regresión múltiple para el modelo matemático correspondiente al índice de corrosividad C5.....	131
Tabla 6.9:	Valores obtenidos mediante regresión múltiple para el modelo matemático correspondiente al índice de corrosividad C4.....	131
Tabla 6.10:	Valores obtenidos mediante regresión múltiple para el modelo matemático correspondiente al índice de corrosividad C3.....	132
Tabla 6.11:	Valores obtenidos mediante regresión múltiple para el modelo matemático correspondiente al índice de corrosividad C2.....	133
Tabla 7.1:	Ecuaciones obtenidas para la isla de Fuerteventura.....	139
Tabla 7.2:	Ecuaciones obtenidas para la isla de Lanzarote.....	139
Tabla 7.3:	Ecuaciones obtenidas para la isla de Gran Canaria.....	140
Tabla 7.4:	Valores de los parámetros de la ecuación hiperbólica para las distintas categorías de corrosividad.....	143
Tabla 9.1:	Evolución de la $i_{corr}$ en función del tiempo total de inmersión: $t_1 = 45$ min, $t_2 = 90$ min y $t_3 = 135$ min.....	179

# **ÍNDICE DE FIGURAS**

Figura 1.1:	Corrosión del acero en presencia de partículas de NaCl en función de la humedad relativa (Preston y Sanyal, 1956).....	14
Figura 2.1:	Diagrama de energía libre para un proceso en general (diagrama a) y el de un metal con tendencia a corroerse (diagrama b) .....	32
Figura 2.2:	Diagrama de Pourbaix para el agua.....	36
Figura 2.3:	Diagrama de Pourbaix para el hierro en agua a 25 °C. En a) podemos apreciar las distintas zonas de pasividad, estabilidad y corrosión, así como las especies existentes en cada zona (b)) .....	38
Figura 2.4:	Diagrama potencial vs pH para el hierro en agua a 25 °C.....	39
Figura 2.5:	Diagrama de polarización, en coordenadas semilogarítmicas, para un electrodo mixto, con gran diferencia entre los potenciales de equilibrio de las reacciones parciales.....	45
Figura 2.6:	Circuito equivalente de Randles, cuyos elementos son: $R_e$ = resistencia del medio, $C_d$ = capacidad de la doble capa y $R_T$ = resistencia faradaica o de transferencia, que se opone a la reacción de corrosión y sirve para estimar su velocidad.....	47
Figura 2.7:	Respuesta en el plano complejo del circuito equivalente de Randles.....	49
Figura 3.1:	Distribución de las estaciones de corrosión en la Isla de Fuerteventura ...	53
Figura 3.2:	Distribución de las estaciones de corrosión en la Isla de Lanzarote .....	54
Figura 3.3:	Distribución de las estaciones de corrosión en la Isla de Gran Canaria ....	55
Figura 3.4:	Vista frontal de la estructura metálica y de las probetas objeto de estudio.....	58
Figura 3.5:	Vista trasera de la estructura metálica donde podemos apreciar el captador de cloruros (a la izquierda de la imagen) y la caseta de madera donde está ubicado el captador de SO <sub>2</sub> (a la derecha de la imagen).....	59
Figura 3.6:	Codificación de las probetas de acero al carbono para su correcta identificación .....	60
Figura 3.7:	Plan de colocación y recogida de las probetas de acero al carbono.....	62
Figura 3.8:	Detalle de los captadores de cloruros y de la caseta y captador de SO <sub>2</sub> ....	64
Figura 3.9:	Esquema del microscopio electrónico de barrido.....	69

Figura 4.1:	Difractograma correspondiente a una probeta de acero al carbono de la estación nº 3 (Central Térmica Las Salinas, Fuerteventura).....	82
Figura 4.2:	Difractograma correspondiente a una probeta de acero al carbono de la estación nº 15 (Central Térmica de Barranco de Tirajana, Gran Canaria)	83
Figura 4.3:	Difractograma correspondiente a una probeta de acero al carbono de la estación nº 22 (Taliarte, Gran Canaria) .....	84
Figura 4.4:	Celda electroquímica utilizada en las medidas electroquímicas realizadas con el acero al carbono donde se puede apreciar el electrodo de referencia, el contraelectrodo y el electrodo de trabajo .....	89
Figura 4.5:	Curva de polarización de un electrodo de acero al carbono en una disolución de cloruro sódico 0,05 M. En trazo continuo rojo se representa la curva de ajuste de los datos. Los datos obtenidos se muestran en la leyenda situada en la parte inferior del diagrama.....	90
Figura 4.6:	Curva de polarización del acero al carbono en NaCl 0,05 M.....	91
Figura 4.7:	Curva de polarización del acero al carbono en NaCl 0,2 M.....	91
Figura 4.8:	Curva de polarización del acero al carbono en NaCl 0,4 M.....	92
Figura 4.9:	Curva de polarización del acero al carbono en NaCl 0,75 M.....	92
Figura 4.10:	Curva de polarización del acero al carbono en NaCl 1 M.....	93
Figura 4.11:	Curva de polarización del acero al carbono en Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0,05 M.....	93
Figura 4.12:	Curva de polarización del acero al carbono en Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0,2 M.....	94
Figura 4.13:	Curva de polarización del acero al carbono en Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0,4 M.....	94
Figura 4.14:	Curva de polarización del acero al carbono en Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0,75 M.....	95
Figura 4.15:	Curva de polarización del acero al carbono en Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 1 M.....	95
Figura 4.16:	Curva de polarización del acero al carbono en Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0,05 M + NaCl 0,05 M.....	96
Figura 4.17:	Curva de polarización del acero al carbono en Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0,05 M + NaCl 0,2 M .....	96
Figura 4.18:	Curva de polarización del acero al carbono en Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0,05 M + NaCl 0,4 M .....	97

Figura 4.19: Curva de polarización del acero al carbono en Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0,05 M + NaCl 0,75 M.....	97
Figura 4.20: Curva de polarización del acero al carbono en Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0,05 M+ NaCl 1 M.....	98
Figura 4.21: Variación de la R <sub>p</sub> vs la concentración de NaCl.....	103
Figura 4.22: Variación de la I <sub>corr</sub> vs la concentración de NaCl.....	103
Figura 4.23: Variación de la R <sub>p</sub> vs la concentración de Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> .....	104
Figura 4.24: Variación de la I <sub>corr</sub> vs la concentración de Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> .....	104
Figura 4.25: Variación de la R <sub>p</sub> vs la mezcla de contaminantes (Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0,05 M +[NaCl]) .....	105
Figura 4.26: Variación de la I <sub>corr</sub> vs la mezcla de contaminantes (Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0,05 M + [NaCl]).....	105
Figura 4.27: Diagrama de impedancia obtenido con una disolución de NaCl 0,2 M..	106
Figura 4.28: Diagrama de impedancia obtenido con una disolución de NaCl 0,4 M..	107
Figura 4.29: Diagrama de impedancia obtenido con una disolución de NaCl 0,75 M	107
Figura 4.30: Diagrama de impedancia obtenido con una disolución de Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0,3M.....	108
Figura 4.31: Diagrama de impedancia obtenido con una disolución de Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0,4 M.....	108
Figura 4.32: Diagrama de impedancia obtenido con una disolución de Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0,75 M.....	109
Figura 4.33: Circuito equivalente empleado en la modelación de las medidas de impedancia.....	109
Figura 5.1: Clasificación de la corrosividad atmosférica según la norma internacional ISO 9223.....	111
Figura 7.1: Representación esquemática del mecanismo de corrosión atmosférica del hierro contaminado por SO <sub>2</sub> , según Kunze y de Evans y Taylor. ....	135
Figura 7.2: Variación de las concentraciones de goethita y lepidocrocita expresadas en por ciento en función del tiempo de exposición para dos ambientes distintos.....	137

Figura 7.3:	Variación del cociente PP/AM para las estaciones de la categoría C2. ..	141
Figura 7.4:	Variación del cociente PP/AM para las estaciones de la categoría C3. ..	142
Figura 7.5:	Variación del cociente PP/AM para las estaciones de la categoría C4. ..	142
Figura 7.6:	Variación del cociente PP/AM para las estaciones de la categoría C5. ..	143
Figura 7.7:	Variación del cociente PP/AM para las distintas categorías de corrosividad. ....	144
Figura 7.8:	Regresión lineal de la ley hiperbólica para la categoría C2 .....	144
Figura 7.9:	Regresión lineal de la ley hiperbólica para la categoría C3. ....	145
Figura 7.10:	Regresión lineal de la ley hiperbólica para la categoría C4. ....	145
Figura 7.11:	Regresión lineal de la ley hiperbólica para la categoría C5. ....	146
Figura 7.12:	Celda electroquímica utilizada para el estudio y caracterización de los productos de corrosión mediante impedancia electroquímica. ....	149
Figura 7.13:	Detalle de la conexión de la cuarta probeta (electrodo de trabajo) en la celda electroquímica utilizada. ....	150
Figura 7.14:	Diagrama de impedancia de los productos de corrosión de la estación nº 2 después de 12 meses de exposición. ....	151
Figura 7.15:	Diagrama de impedancia de los productos de corrosión de la estación nº 2 después de 24 meses de exposición. ....	151
Figura 7.16:	Diagrama de impedancia de los productos de corrosión de la estación nº 9 después de 12 meses de exposición. ....	152
Figura 7.17:	Diagrama de impedancia de los productos de corrosión de la estación nº 9 después de 24 meses de exposición. ....	152
Figura 7.18:	Diagrama de impedancia para de los productos de corrosión de la estación nº 15 después de 12 meses de exposición. ....	153
Figura 7.19:	Diagrama de impedancia para de los productos de corrosión de la estación nº 15 después de 24 meses de exposición. ....	153
Figura 7.20:	Imagen SEM de los productos de corrosión de una probeta de acero al carbono expuesta durante un año en la estación nº 2. ....	159
Figura 7.21:	Imagen SEM de los productos de corrosión de una probeta de acero al carbono expuesta durante dos años en la estación nº 2. ....	159

Figura 7.22: Imagen SEM de la goethita donde se puede apreciar la estructura tipo "mota de algodón". .....	160
Figura 7.23: Imagen SEM de la capa de productos de corrosión donde se puede apreciar una distribución uniforme y con aspecto esponjoso. ....	161
Figura 7.24: Imagen SEM de la capa de productos de corrosión donde se puede apreciar una distribución abrupta, correspondientes a una estación con categoría C4. ....	161
Figura 7.25: Imagen SEM de la capa de productos de corrosión donde se puede apreciar un ataque menos uniforme y más agresivo, correspondiente a una estación con categoría de corrosividad C4. ....	162
Figura 8.1: Mapa de corrosividad correspondiente a la isla de Fuerteventura. ....	166
Figura 8.2: Mapa de corrosividad correspondiente a la Isla de Lanzarote. ....	167
Figura 8.3: Mapa de corrosividad correspondiente a la isla de Gran Canaria .....	168
Figura 8.4: Mapa con las isolíneas de corrosividad correspondientes a la isla de Fuerteventura. ....	169
Figura 8.5: Mapa con las isolíneas de corrosividad correspondientes a las isla de Lanzarote .....	170
Figura 8.6: Mapa con las isolíneas de corrosividad correspondientes a la isla de Gran Canaria. ....	171
Figura 9.1: Diagramas de polarización obtenidos de las medidas realizadas en diversas concentraciones de NaCl utilizando como electrodo de trabajo acero al carbono. ....	173
Figura 9.2: Diagramas de polarización obtenidos de las medidas realizadas en diversas concentraciones de Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> utilizando como electrodo de trabajo acero al carbono. ....	174
Figura 9.3: Diagramas de polarización obtenidos de las medidas realizadas en diversas concentraciones de NaCl manteniendo cte. la concentración de Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , utilizando como electrodo de trabajo acero al carbono. ....	174
Figura 9.4: Variación de la $i_{corr}$ frente a la concentración de NaCl con una concentración fija de Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> . Los tiempos de inmersión son: $t_{icorr1} < t_{icorr2} < t_{icorr3}$ y están espaciados 45 minutos entre sí. ....	178