

Principales factores que influyen en el desarrollo de la corrosión atmosférica

Antonio R. Mendoza y Francisco Corvo.

Departamento de Corrosión, Dirección de Química, Centro Nacional de Investigaciones Científicas, Avenida 25 y 158, Playa, Apartado Postal 6990, Ciudad de La Habana, Cuba.

Recibido: 10 de septiembre de 1997. Aceptado: 30 de octubre de 1997.

Palabras clave: corrosión, corrosión atmosférica, contaminantes atmosféricos, iones cloruro, dióxido de azufre, tiempo de humectación.
Key words: corrosion, atmospheric corrosion, atmospheric pollutants, chloride ions, sulphur dioxide, time of wetness.

RESUMEN. El presente trabajo consiste en una revisión de los resultados obtenidos por investigadores de diversas latitudes con el objetivo de resumir lo más relevante, y de esta forma, contribuir al esclarecimiento del mecanismo de la corrosión atmosférica. En cuanto a la influencia de la composición química de la atmósfera se hace referencia principalmente a la acción de los iones cloruro y el SO_2 que son los contaminantes más extendidos e importantes en el desarrollo de la corrosión. Se hace alusión a la posibilidad de un efecto sinérgico entre algunos de los contaminantes de la atmósfera sobre la corrosión metálica; sin embargo, en otros casos se ha obtenido un efecto antagónico. A pesar del enorme trabajo realizado sobre esta temática, aún existen dudas sobre el papel de algunos contaminantes como es el caso del NO_2 . Se sugiere realizar una mayor profundización en el estudio de algunos aspectos que esclarecerían el fenómeno de la corrosión atmosférica, como es el efecto de la acción simultánea de varios contaminantes atmosféricos.

ABSTRACT. The results obtained by scientists all over the world about the mechanism of atmospheric corrosion of metals, as well as the influence of different atmospheric parameters on it, have been reviewed. In this work it is made emphasis in the influence of SO_2 and chloride ions on atmospheric corrosion, so that they are the most widely spread and important contaminants in the corrosion process. A synergistic effect of several agents in enhancing the corrosion is possible; however, an antagonistic effect has been obtained in some cases. In spite of the accumulated data and experience so far there are still many knowledge gaps in relation to the role of some contaminants, such as the NO_2 , which have to be taken into account as well. Another one is the simultaneous effect of the contaminants on atmospheric corrosion. All of this suggests that it is necessary a deeper study on these aspects in order to get a better understanding of the complex phenomenon of corrosion.

INTRODUCCION

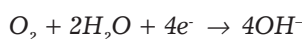
La corrosión atmosférica procede en un sistema relativamente complicado, constituido por el metal, los productos de corrosión, el electrolito superficial y la atmósfera. La naturaleza del proceso es electroquímica.¹⁻⁵

Bajo la capa de electrolito, durante ciclos de secado-humectación, el metal se corroe por medio del proceso catódico de reducción del oxígeno procedente del aire. Sólo en el caso de un alto grado de contaminación por productos ácidos adquiere

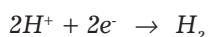
importancia la reacción de descarga de iones hidrógeno. El proceso anódico de corrosión del metal (Me) y los procesos catódicos pueden expresarse de modo simplificado por las reacciones:^{1,3,6,7}



proceso catódico normal:



proceso catódico por productos ácidos:



La reducción electroquímica del oxígeno es indudablemente el proceso catódico más importante en la corrosión atmosférica,^{1,3,6-8} siendo por lo general su difusión el paso controlador de la reacción. Sin embargo, los productos de corrosión que se forman como una nueva fase no deben ser ignorados, de modo que, hay que considerar la posibilidad de su participación en las reacciones catódicas. Justo⁹ manifiesta que para tiempos de secado largos, el control pasa a ser anódico por transferencia de carga.

En opinión de los autores, debe estudiarse con más profundidad el papel de la capa de productos de corrosión sobre la superficie metálica, ya que después de formada constituye el soporte del electrolito, con el cual indudablemente interactúa. Una de sus acciones fundamentales podría ser el mantenimiento de un pH determinado, la actuación de los productos de corrosión como semiconductores para la transferencia de carga o como centro de ocurrencia de reacciones químicas o electroquímicas colaterales a la fundamental de corrosión.

Desde un punto de vista práctico, la corrosión atmosférica puede considerarse un proceso discontinuo, ya que tiene lugar solamente cuando sobre la superficie metálica existe una capa de electrolito. Las propiedades de esta capa, así como su formación y destrucción están influidas principalmente por la composición química y las propiedades físicas de la atmósfera y las propiedades de los productos de corrosión

sólidos formados durante los procesos de corrosión. Ella puede ser extremadamente fina o alcanzar hasta varios milímetros; de pH aproximadamente igual a 7 o ligeramente bajo (o en condiciones excepcionales, ligeramente alto) y está en un continuo estado de cambio interno debido a las fluctuaciones de la humedad relativa (HR) y de la temperatura en la atmósfera.

La corrosión total, C , al cabo de m períodos de tiempo será entonces la suma de los efectos de la corrosión de cada período:¹⁻³

$$C = \sum_{i=1}^m \tau_i v_i \quad (1)$$

donde:

τ_i tiempo de humectación de cada período e incluye tanto los períodos de alta HR, como los de precipitación directa de lluvia, rocío, niebla y de condensación de humedad por cambios de temperatura. La suma de los tiempos parciales de humectación constituye el llamado tiempo de humectación, que no es más que el tiempo durante el cual la superficie metálica está cubierta por la capa de electrólito y va a depender de las variables meteorológicas y de la temperatura de la superficie metálica.

v_i velocidad de corrosión promedio durante el período τ_i .

Con fines prácticos τ se determina por medio del complejo temperatura-humedad, el cual no es más que el efecto combinado de la temperatura y HR sobre la corrosividad de la atmósfera.¹⁰ El período cuando la HR es mayor del 80 % a temperaturas superiores a los 0 °C es usado para la estimación de τ .¹¹ Sin embargo, puede ser que este no coincida con el tiempo real de humectación, el cual está influido por varios factores, como son: tipo de metal, la forma, masa y orientación del objeto, la cantidad de productos de corrosión, la naturaleza de los contaminantes depositados sobre la superficie, etcétera. La relevancia de τ disminuye con el grado de protección contra la lluvia,¹¹ así como para largos períodos de exposición,² siendo realmente importante cuando la capa de productos de corrosión no está completamente formada.¹² El tiempo de humectación puede, sin embargo, ser medido directamente por medio de sensores electroquímicos, lo que resulta más correcto, pero más complicado y costoso.

De modo que, la corrosión total en un período dado está determinada por el tiempo total de humectación y la composición del electrólito depositado sobre el metal y la duración de su acción sobre él, los cuales, junto con la temperatura, determinan la velocidad de corrosión.^{2,3,11,13-15}

INFLUENCIA DE LAS VARIABLES METEOROLÓGICAS

Entre las variables meteorológicas que influyen en mayor o menor medida en el proceso de corrosión se encuentran la HR, la duración y frecuencia de la lluvia, el rocío y la niebla y la temperatura del aire. De ellos depende la formación y destrucción de la película de electrólito sobre la superficie metálica.

La agresividad corrosiva de la atmósfera de una zona determinada no queda completamente definida por los valores medios anuales o mensuales de las variables mencionadas anteriormente, sino que depende también de cómo ellos varían relativamente el uno con respecto al otro con el tiempo.^{16,17}

Humectación de la superficie metálica

El concepto de humedad relativa es muy importante en la corrosión atmosférica, ésta da una medida de cuán alejada está la atmósfera del estado de saturación.³ Por debajo de una determinada HR no es probable la corrosión de forma significativa, pues no existe película apreciable de electrólito sobre el metal. Esta condición suele situarse entre el 60 y el 80 %, dependiendo del tipo de material, estado superficial, contaminantes, etc.^{6,18,19} Sin embargo, aún cuando la HR exceda ese valor, para que la velocidad de corrosión sea realmente importante, la atmósfera debe estar, además, contaminada.³ Así, por ejemplo, a concentraciones constantes de SO_2 , la velocidad de corrosión aumenta con el incremento de la HR.^{4,20}

La HR repercute en la frecuencia y duración de los períodos de lluvia, rocío y niebla, durante los cuales las superficies metálicas aparecen visiblemente mojadas, o sea, se forma una película acuosa.^{2,11}

El rocío es considerado una causa muy importante de la corrosión, especialmente en condiciones bajo techo, aunque se plantea también que su contribución a la corrosión total es considerable en climas húmedos. Su formación depende de la HR del aire y los cambios de tempe-

ratura. La formación de rocío ocurre cuando la temperatura de la superficie del metal está por debajo del punto de rocío de la atmósfera. Cuanto más seco esté el ambiente, tanto mayor ha de ser el descenso de temperatura que motive la condensación de humedad.³ El rocío no lava la superficie metálica, de modo que el contenido de contaminantes atmosféricos en él es grande, pudiendo ser más agresivo que una lluvia intensa.¹⁶

La lluvia afecta a la corrosión por la aparición de una capa de humedad que forma una fase independiente y por la adición de estimulantes de la corrosión como son los iones H^+ y SO_4^{2-} . Sin embargo, puede también lavar los contaminantes depositados sobre la superficie durante el precedente período seco y por tanto, disminuye la corrosión. El efecto neto dependerá de la calidad de la lluvia (o sea de su contenido de contaminantes) el cual aumenta con su duración y además, con su intensidad, así como también, de los productos de corrosión,¹⁶ como del efecto de lavado de la atmósfera y la superficie metálica. De esta forma, el efecto neto del rocío sobre la corrosión provocará siempre un incremento; mientras que en el caso de la lluvia su efecto dependerá de la suma de la corrosión que tiene lugar por la presencia del electrólito de la lluvia con sus contaminantes y de los cambios que provoca en el electrólito superficial y en la atmósfera.

En una atmósfera fuertemente contaminada, donde la deposición seca de los contaminantes es considerablemente más grande que la húmeda, predomina el efecto de lavado de la lluvia.

El pH de la lluvia parece ser de gran significado para metales cuya resistencia a la corrosión puede ser atribuida a una capa protectora de carbonatos básicos o sulfatos, como en el caso del cinc y el cobre. La importancia del pH con respecto a la corrosión metálica puede verse en los diagramas de Pourbaix, los cuales indican las estabilidades relativas de varios productos de corrosión en función de aquel.²¹

La adsorción de vapor de agua sobre la superficie también puede dar lugar a una fina capa de electrólito, lo cual puede ocurrir a baja HR.

Las capas de absorción se forman por la presencia de sales higroscópicas, depositadas o formadas por corrosión, las cuales absorben agua de la atmósfera (condensación química).²² Dicha absorción ocurre de for-

ma significativa sobre cierto valor de HR, la cual se denomina humedad relativa crítica y depende de la naturaleza del metal y de los contaminantes de la atmósfera.^{8,14,23} Se ha observado que la corrosión de los metales se hace apreciable solamente cuando la humedad del aire sobrepasa ese valor.^{2,24} La condensación capilar puede contribuir también a la formación de dichas capas.^{2,3,22} La cantidad de agua absorbida depende de la HR de la atmósfera y de las propiedades químicas y físicas de los productos de corrosión.

Otro aspecto al que en la actualidad no se le ha prestado gran atención es el régimen de humectación-secado.

La velocidad de corrosión varía apreciablemente entre una situación de humectación y otra de secado al cambiar las condiciones de intemperie a interiores. En este caso, la velocidad de corrosión disminuye notablemente, lo que puede deberse, además de a una disminución de la concentración de contaminantes, a la variación brusca del régimen humectación-secado.

Temperatura

La influencia de la temperatura sobre la corrosión atmosférica es compleja y no ha sido objeto de muchas investigaciones en corrosión. Parece, sin embargo, que la influencia de la temperatura sobre la corrosión atmosférica es mayor en el acero que, por ejemplo, en el cinc y el cobre.

Por un lado, un aumento de la temperatura estimula la corrosión por la intensificación de las reacciones electroquímicas y químicas, así como también, los procesos de difusión. De modo que bajo condiciones de humedad constante un aumento de la temperatura favorece la corrosión.⁴ Pero por otro lado, provoca una evaporación más rápida de la película de humedad creada sobre la superficie del metal y una disminución de la solubilidad del oxígeno y de los gases corrosivos y por lo tanto de sus concentraciones en el electrólito.^{2,3} Consecuentemente, el tiempo de humectación, es reducido y la velocidad de corrosión disminuye. Sin embargo, se plantea que la corrosión es mayor durante los estados finales del proceso de secado ya que se incrementa la acidez y la concentración iónica.²⁵

Además, es conocido que un aumento de temperatura provoca una caída en el valor de la HR, aunque se plantea que localmente puede

ocurrir lo contrario.¹⁸ Lobnig²⁶ observó que la velocidad de corrosión del aluminio aumentaba con el incremento de la HR y de la temperatura.

ACCION DE LOS PRINCIPALES CONTAMINANTES ATMOSFERICOS

La corrosión atmosférica es realmente significativa solamente cuando los contaminantes atmosféricos forman parte de la composición del electrólito, los cuales aumentan la actividad de la película acuosa y pueden disminuir la humedad relativa crítica.^{3,15,27} Las especies antropogénicas pueden favorecer el desarrollo de reacciones específicas o dar lugar a nuevas reacciones.²⁸

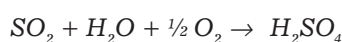
Los iones cloruro (NaCl) provenientes del mar y el SO₂ son los agentes corrosivos más comunes de la atmósfera.^{15,17,29} Una de las variantes para determinar la categoría de corrosividad de una zona (atmósfera) en particular, dada en la norma ISO 9223,¹¹ se basa precisamente en la concentración de estos contaminantes conjuntamente con el tiempo de humectación.

Debido a que la capa de humedad es muy fina, la concentración de las distintas especies en el electrólito tiende a ser muy alta.⁴ La deposición de SO₂ y NaCl sobre las superficies metálicas da lugar a productos de corrosión solubles en vez de los escasamente solubles que se forman en agua pura, por lo que la corrosión es acelerada.¹⁴

El retorno a la superficie de la tierra de los contaminantes atmosféricos puede ser por deposición seca, húmeda o ambas. La primera consiste en el retorno del contaminante en forma gaseosa o aerosol. La segunda se debe a la acción de la lluvia que arrastra los ácidos sulfúrico y nítrico, los cuales se forman como consecuencia de la oxidación de los óxidos de azufre y de nitrógeno que se encuentran en la atmósfera.¹⁵

Dióxido de azufre

Las impurezas en las regiones industriales y urbanas son diversas, pero el efecto más importante lo manifiesta el dióxido de azufre. Este compuesto es un gas extremadamente reactivo y constituye el estimulante más importante de la corrosión atmosférica.³⁰ A bajas y medianas concentraciones de SO₂ (<1 a 10 ppm) bajo condiciones atmosféricas ocurre la reacción siguiente:



Esta reacción es lenta y depende fuertemente del pH. Sin embargo, es catalizada por iones tales como los Fe²⁺.

La deposición de los compuestos de azufre sobre la superficie del metal puede ser por la adsorción de SO₂, SO₃, SH₂, mercaptanos, entre otros, impactación de sulfatos y arrastre de gas y aerosoles por precipitación.²³

Debido a su rápida oxidación, el SO₂ se fija a la superficie incluso a HR bajas durante períodos secos, tomando parte más tarde, en el proceso de corrosión cuando aumenta la HR.³

El mecanismo más difundido sobre el efecto acelerador del dióxido de azufre, se basa en su influencia sobre el proceso anódico y la formación de los productos de corrosión.^{1,9}

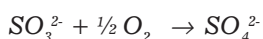
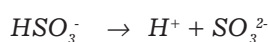
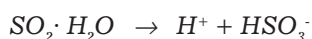
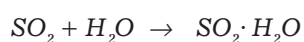
La velocidad de sorción depende de la humedad atmosférica y del tiempo, y aumenta con la presión parcial del agua y la HR.⁹ Esta dependencia con la humedad y el tiempo está relacionada con el concepto de HR crítica y la formación de los productos de corrosión, respectivamente.²³

La influencia del SO₂ en la corrosión atmosférica decae con el tiempo de exposición, como consecuencia de un mejoramiento de las propiedades protectoras de los productos de corrosión.^{16,31} Dicha influencia no debe relacionarse sólo con su concentración en la atmósfera, sino también, con su velocidad de deposición por unidad de área y tiempo, siendo afectada por la velocidad del aire y la posición de la superficie del metal respecto a la dirección del viento,^{16,17} y además, con la frecuencia de humectación de la superficie.²¹

Se ha demostrado que la sorción del SO₂ ocurre de manera diferente para cada metal.^{1,2,9} En el caso del hierro, por ejemplo, la herrumbre formada sobre la superficie hace la adsorción de SO₂ más fácil,^{2,3,9} promoviendo velocidades de adsorción intensas, y además que esta ocurra en áreas discretas, mientras que el zinc lo hace sobre toda la superficie.³² En cambio, los productos de corrosión del cinc, cobre y especialmente, aluminio la reducen.^{2,3} Cramer y McDonald³³ y Persson y Leygraf³⁴ observaron una mayor velocidad de deposición de SO₂ para el zinc que para el cobre, lo cual indica que los productos de corrosión del cobre tienen una menor afinidad por este contaminante que los del zinc.

El efecto acelerador del SO₂ no se debe a la cantidad de gas disuelto en el electrólito o a su acidificación, sino

a que involucra los hidroxilos adsorbidos y los iones sulfato (estimulantes de la corrosión) formados por la conversión del SO_2 .^{1,9,16} La absorción de SO_2 por la película de humedad sobre la superficie del metal y su oxidación a SO_4^{2-} con una reducción del pH en la disolución en presencia de varios óxidos, se considera el primer paso en el mecanismo de la corrosión atmosférica en presencia de SO_2 . Las reacciones que se reportan son:⁶



La segunda etapa sería la reducción del oxígeno disuelto o del hidrógeno en medio básico o ácido según las reacciones mostradas anteriormente y la tercera, la interacción anódica entre el metal en particular y los iones hidroxilo adsorbidos. No puede descartarse la posible reacción con productos de corrosión formados sobre el metal.

Cualquier gas de azufre se oxida a ión hidrógenosulfito,^{6,19,35} el cual se transforma en sulfato por el ozono, el peróxido de hidrógeno o la presencia de metales de transición. Los ambientes interiores raramente tienen grandes cantidades de sulfuros gaseosos, pero contienen sulfatos.

El efecto corrosivo de los sulfatos ha sido demostrado en varios laboratorios de investigación,^{6,9,16,30,36-39} por lo que debe tenerse en cuenta sobre todo, en zonas costeras. En ensayos de campo, sin embargo, el efecto no ha sido aún reportado. Con la implantación de esquemas de control de la contaminación en las últimas décadas, la concentración atmosférica de SO_2 ha disminuido notablemente, aunque este contaminante es el más extendido a nivel mundial, pues se obtiene como resultado de la quema de combustibles.

En opinión de los autores, debe esclarecerse más su papel en presencia de otros contaminantes como ocurre en atmósferas naturales, incluso otros compuestos de azufre como SH_2 , SO_3 y sulfatos. En el caso de Cuba, la presencia de estos últimos (sulfatos) debe ser bastante frecuente.

Iones cloruro

La importancia de los iones cloruro está restringida fundamentalmente a las zonas costeras, donde se

depositan como gotas o cristales formados por evaporación del aerosol que resulta arrastrado por el viento desde el mar. Este cotaminante resulta muy importante para Cuba dada su condición geográfica de isla larga y estrecha con numerosos islotes y cayos adyacentes. Su deposición usualmente disminuye fuertemente con la distancia a la costa, puesto que las gotas y cristales se van depositando por gravitación o pueden ser filtrados o retenidos cuando el viento pasa a través de la vegetación. A cientos de kilómetros de las costas, se han detectado cantidades no despreciables de partículas salinas finamente divididas, aunque por su pequeño tamaño no llegan a sedimentar. Se manifiesta que sólo las partículas con un tamaño mayor de los 10 μm son capaces de sedimentar y por ende, de causar la corrosión.¹⁻³

En el caso particular de Cuba, durante el invierno, hay un incremento de la salinidad en la atmósfera debido a la entrada de los frentes fríos, los cuales vienen acompañados de fuertes lluvias y marejadas, ocurriendo en ocasiones penetraciones del mar.

Aunque la acción estimulante de los iones cloruro es bien conocida, el mecanismo de su efecto no está aún muy esclarecido. La participación directa de estos iones en forma de especies higroscópicas (NaCl , CaCl_2 o MgCl_2), puede aumentar el tiempo de humectación²¹ y favorecer la formación del electrólito a HR relativamente bajas, siendo capaces de provocar la corrosión a humedades relativas que son consideradas demasiado bajas para que comience la corrosión inducida por SO_2 .⁴⁰ Estos iones son los principales causantes de la corrosión picadura en metales y aleaciones que se pasivan fácilmente, como es el caso del aluminio. Este ataque tiende a ser autocatalítico⁴ y se plantea que puede tener lugar la formación de un complejo con el metal y su posterior disociación, lo que facilita apreciablemente la disolución del metal.

Se ha reportado un efecto sinérgico de la acción combinada de cloruro de sodio y SO_2 a 90 % de HR.⁴⁰ También se expresa la posibilidad de fenómenos de adsorción competitiva entre los compuestos de azufre y los iones cloruro durante la corrosión atmosférica del acero.^{12,29}

Corvo y Haces⁴¹ han obtenido ecuaciones empíricas que relacionan la velocidad de corrosión con las variables meteorológicas. Feliú *et al.*¹⁷

incluyen, además, los contaminantes atmosféricos, fundamentalmente, el SO_2 y los iones cloruro. Otros autores sólo tienen en cuenta estos contaminantes.^{12,29} También se muestran en estas ecuaciones las interacciones entre las variables que muy probablemente interactúen entre sí.^{17,12}

Teniendo en consideración que el SO_2 es un contaminante muy extendido en condiciones naturales siempre estarán de forma conjunta los iones sulfato y cloruro, por lo que el estudio de la interacción de estos iones pudiera aclarar diversas facetas del proceso de corrosión atmosférica.

Acción simultánea de contaminantes atmosféricos

Existen otros contaminantes atmosféricos que hasta ahora han sido muy poco estudiados para esclarecer el mecanismo de su acción en el proceso corrosivo. Esto está dado o bien porque su influencia es insignificante en la corrosión atmosférica como, por ejemplo, CO_2 , NO_2 e iones amonio, o porque a pesar de que son especies extremadamente agresivas, como el cloro, el cloruro de hidrógeno y el sulfuro de hidrógeno -este último es capaz de reaccionar con casi todos los metales más empleados,- sus concentraciones en la atmósfera son muy bajas. También se reportan compuestos orgánicos, como el ácido acético y el formaldehído.^{42,43}

Estos contaminantes pueden participar en la formación de productos de corrosión secundarios o dar lugar a iones más agresivos. Ensayos de laboratorio han demostrado que el SO_2 prácticamente no afecta la corrosión del zinc a concentraciones superiores a 1 ppm, sin embargo, a concentraciones mucho más bajas, produce corrosión apreciable en atmósferas reales. Esta discrepancia en el caso del Zn puede ser por dos motivos. En primer lugar, en la atmósfera existen otras partículas y contaminantes gaseosos (por ej. polvo, humo, NO_2) que no son considerados en el ensayo de laboratorio. Es posible que estos contaminantes tengan un efecto sinérgico con el SO_2 de la atmósfera en aumentar la corrosión atmosférica del Zn.^{17,32} En segundo lugar, el SO_2 es oxidado a sulfato en la atmósfera por el O_3 y el H_2O_2 , siendo los oxidantes más importantes, pero las partículas de NaCl , Fe^{3+} y Mn^{2+} parecen actuar como catalizadores. Existe evidencia de que al menos que el pH de la llu-

via sea inusualmente alto, se necesita mucho tiempo para la oxidación efectiva del SO_2 en ausencia de catalizadores u oxidantes. Esta oxidación puede ser un requisito necesario para la subsecuente corrosión de los metales. En el laboratorio el SO_2 no es oxidado en estado gaseoso. Esto puede ocurrir fácilmente sobre la superficie del Fe catalizado por los iones Fe^{2+} , pero puede ser más difícil en el Zn.³²

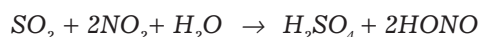
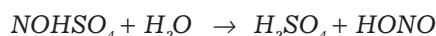
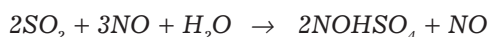
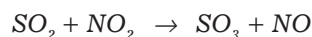
También se dice que el CO_2 tiene un papel catalítico en la corrosión del hierro,⁴⁴ y por otro lado que podría reducir el efecto del SO_2 sobre la corrosión del acero y el cobre, debido posiblemente a la naturaleza de los productos de corrosión formados, o sea carbonatos.¹⁴ En realidad el CO_2 es un contaminante siempre presente en el aire, así como los sulfatos del aerosol marino, por lo que deben sumarse al efecto conjunto de la presencia del SO_2 y de los iones cloruro.

Para que los ensayos de laboratorio sean lo más cercanos posible a lo que ocurre en un medio natural, deben tenerse en cuenta mezclas de gases o contaminantes, así como los períodos de secado y humectación. La exposición de metales a la acción de gases individuales pudiera no simular la corrosión atmosférica. Es por ello que en los últimos años se ha observado un interés creciente sobre el posible efecto simultáneo de mezclas de contaminantes. Este factor debe ser de gran importancia para el desarrollo de nuevos ensayos de corrosión atmosférica.

En algunos casos, se ha reportado un posible efecto sinérgico del NO_2 en presencia de SO_2 , en la corrosión atmosférica del acero,^{25,46} aunque se plantea que ello está limitado a facilitar la adsorción y conversión de SO_2 a H_2SO_4 .^{15,45} Sin embargo, otros investigadores afirman que el efecto del NO_2 en presencia del SO_2 es insignificante¹⁵ y que el único papel del NO_2 pudiera ser como especie acidificante.^{25,35} Tidblad⁴⁶ et al. afirman que a bajas HR se obtiene un fuerte efecto sinérgico entre el SO_2 y el NO_2 , pero a valores altos aparece un efecto antagónico. En el estudio de la corrosión del níquel y el cobre en una atmósfera donde estaban estos dos gases no se presentó sinergismo.⁴⁶ De todo esto se infiere que el mecanismo de acción de este contaminante aún no está totalmente esclarecido.⁴⁷

Se han propuesto varias reacciones alternativas en el caso de la mezcla de SO_2 y NO_2 , las cuales pudie-

ran representar un papel importante en el proceso de corrosión atmosférica.



El hecho del aumento de la corrosión de los metales en presencia de una mezcla de NO_2 y SO_2 lleva a algunos investigadores a plantear la hipótesis de que los compuestos de S IV son probablemente oxidados más fácilmente a SO_4^{2-} por la presencia del NO_2 disuelto o como resultado de condiciones básicas creadas en las zonas catódicas, las cuales pueden ayudar al proceso de oxidación por un aumento del pH. Por otra parte, se cree que cambios en las propiedades higroscópicas de la capa de productos de corrosión inducidos por los productos de corrosión del NO_2 podrían aumentar la velocidad de deposición de SO_2 .⁴⁷

Por otro lado, Svensson y Johansson⁴⁸ demostraron que en presencia de moderadas a altas concentraciones superficiales de NaCl, el SO_2 disminuye la corrosión del Zn. Ellos le asignaban esta débil acción inhibidora del SO_2 a la formación del hidroxiclورو sulfato de Zn y Na. En cambio, el NO_2 en presencia de pequeñas cantidades de NaCl aceleraba la velocidad de corrosión atmosférica del Zn, pero no a altas concentraciones. Se propone que el NO_2 es reducido catódicamente por el Zn en presencia de NaCl. La combinación de NO_2 y SO_2 en presencia de NaCl a 70 % de HR no mostró ningún efecto sinérgico en la velocidad de corrosión del Zn, aunque no hubo formación de nitrito, sino de pequeñas cantidades de nitrato, lo cual puede ser debido al bloqueo de las zonas catódicas por sulfatos insolubles.

Un paso importante hacia la obtención de resultados más concordantes con la realidad sería el estudio de la acción conjunta de contaminantes naturales y antropogénicos a diferentes concentraciones.

CONCLUSIONES

La corrosión total durante un período de exposición dado está determinado por el tiempo total de humectación y la composición del elec-

tro. A continuación se muestran algunas de las reacciones propuestas.⁴⁷

trólito depositado sobre la superficie del metal. El primero va a depender de las variables meteorológicas y de la temperatura de la superficie metálica y el segundo, de la composición de la atmósfera. Una mejor comprensión del mecanismo de corrosión atmosférica permitiría un mejor diseño de los ensayos de corrosión a corto plazo.

La acción del SO_2 no es efectiva a humedades relativas inferiores al 70 %, mientras que se incrementa a valores superiores, hecho que no ocurre otros contaminantes.

Aunque el nivel de conocimientos actuales permite el pronóstico aproximado de la resistencia de diferentes metales a la atmósfera, existen aspectos que deben esclarecerse con mayor profundidad, tales como:

- el papel de los productos de corrosión como soportes activos del electrolito superficial;
- la influencia del régimen humectación-secado en la velocidad de corrosión;
- la acción aceleradora de los iones cloruro en el proceso de corrosión atmosférica y de corrosión en general.

Con vistas a un enfoque más realista del proceso de corrosión atmosférica es imprescindible el estudio de la acción combinada de varios contaminantes a diferentes condiciones de humectación. Aunque se consideran como contaminantes más importantes el SO_2 y los iones cloruro, existen otros que se encuentran presentes en casi todas las ocasiones, como es el CO_2 del aire y los iones sulfato en zonas costeras. Aún existen aspectos dudosos en relación con la corrosión atmosférica en general, como es el efecto de algunos contaminantes, tales como los óxidos de nitrógeno. Existen diferencias significativas en cuanto al efecto de un mismo contaminante sobre distintos metales, así como en la presencia de más de un contaminante

sobre un mismo metal. Es posible un efecto sinérgico de algunos contaminantes sobre la corrosión, aunque también se ha apreciado un efecto inhibidor entre otros, dependiendo de la naturaleza del metal.

BIBLIOGRAFIA

- Barton K. Protection Against Atmospheric Corrosion, Ed. John Wiley & Sons, Ltd., 20-60, 1976.
- Kucera V. and Mattsson E. Atmospheric corrosion. Corrosion mechanisms, Ed. F. Mansfeld, Marcel Dekker, Inc, New York, 211-284, 1987.
- Morcillo M. y Feliú S. Mapas de España de corrosividad atmosférica, Programa CYTED, 1993.
- Tullmin M. and Roberge P.R. Tutorial corrosion of metallic materials, **IEEE Transactions on reliability**, **44**, 271, 1995.
- Zhang S.H. and Lyon S.B. The Electrochemistry of Iron, Zinc and Copper in Thin Layer Electrolytes. **Corrosion Science**, **35**, 713, 1993.
- Dehri I. *et al.* The effects of SO₂ and NH₃ on the atmospheric corrosion of galvanized iron sheet, **Corrosion Science**, **36**, 2181, 1994.
- Jack T. R. *et al.* External Corrosion of Line Pipe - A Summary of Research Activities. **Materials Performance**, **35**, 18, 1996.
- Lognig R.E. *et al.* Atmospheric Corrosion of Zinc in the Presence of Ammonium Sulfate Particles. **Journal of the Electrochemical Society**, **143**, 1539, 1996.
- Justo M.J. The Corrosion of Mild steel in simulated SO₂ containing atmospheres. **Corrosion Science**, **29**, 1353, 1989.
- ISO 9225:1992, Corrosion of metals and alloys - Corrosivity of atmospheres - Measurement of pollution.
- ISO 9223:1992, Corrosion of metals and alloys - Corrosivity of atmospheres - Classification.
- Corvo F, Betancourt N. and Mendoza A. The influence of airborne salinity on the atmospheric corrosion of steel. **Corrosion Science**, **37**, 1889, 1995.
- Sereda P.J. Weather factors affecting corrosion of metals, **ASTM STP 558**, 7-22, 1974.
- Guttman H. Atmospheric and weather factors in corrosion testing, **Atmospheric Corrosion**, Ed. John Wiley & sons, Inc., 51-68, 1982.
- Arroyave C., Lopez F.A. and Morcillo M. The early atmospheric corrosion stages of carbon steel in acidic fogs, **Corrosion Science**, **37**, 1751, 1995.
- Ericsson R. and Sydberger T. Influence of SO₂, periodical wetting and corrosion products on the atmospheric corrosion of steel, **Werkstoffe und Korrosion**, **31**, 455, 1980.
- Feliú S., Morcillo M. and Feliú S., Jr. The prediction of atmospheric corrosion from meteorological and pollution parameters- I. Annual corrosion. II. Long-term forecasts. **Corrosion Science**, **34**, 403, 1993.
- Schikorr G.. Atmospheric corrosion resistance of zinc, **American Zinc Institute**, New York and Zinc Development Association, London, 1965.
- Graedel T.E. Corrosion Mechanisms for Aluminum exposed to the Atmosphere. **Journal of the Electrochemical Society**, **136**, 4, 1989.
- Ericsson R., Heimler B. and Vannerberg N.-G. The Influence of Carbone Particles on the Corrosion of Iron in a Humid, Sulphur Dioxide-Containing Atmosphere. **Werkstoffe und Korrosion**, **24**, 207, 1973.
- Lipfert F.W. Effects of acidic deposition on the atmospheric deterioration of materials, **CORROSION '86**, Paper 105, NACE, 12-19, 1986.
- Tomashov N.D. Theory of Corrosion and Protection of Metals, Mac Millan Co., Nueva York, 370-375, 1966.
- Mikhailovskii I.N. Atmospheric corrosion of metals and protection methods. "Metalurgii", Moscow, 1989.
- Lobnig R.E. *et al.* Mechanism of Atmospheric Corrosion of Copper in the Presence of Submicron Ammonium Sulfate Particles at 300 and 373 K. **Journal of the Electrochemical Society**, **141**, 2935, 1994.
- Graedel T.E. and Frankenthal R.P. Corrosion Mechanisms for Iron and Low Alloy Steel Exposed to the Atmosphere. **Journal of the Electrochemical Society**, **137**, 8, 1990.
- Lobnig R.E. *et al.* Atmospheric Corrosion of Aluminum in the Presence of Ammonium Sulfate Particles. **Journal of the Electrochemical Society**, **143**, 1175, 1996.
- Spence J.W. *et al.* Atmospheric Corrosion Model for Galvanized Steel Structures. **Corrosion**, **48**, 1009, 1992.
- Cramer S. D. and McDonald L.G. Atmospheric Factors Affecting the Corrosion of Zinc, Galvanized Steel, and Copper. **ASTM STP 1000**, 241-259, 1990.
- Corvo F. e León I. Sobre el papel de los iones sulfato en la corrosión atmosférica del acero en atmósfera salina húmeda. Pronóstico de la corrosión para zonas industriales y urbanas en la cercanía de las costas, **Rev. Iber. Corros. y Prot.**, **19**, 291, 1988.
- Vannerberg N.G. and Sydberger T. Reaction between SO₂ and wet metal surfaces, **Corrosion Science**, **10**, 43, 1970.
- Sydberger T. and Ericsson R. Laboratory Testing of the Atmospheric Corrosion of Steel. **Werkstoffe und Korrosion**, **28**, 154, 1977.
- Walter G.W. Laboratory Simulation of Atmospheric Corrosion by SO₂ - II. Electrochemical Mass Loss Comparisons. **Corrosion Science**, **32**, 12, 1353, 1991.
- Cramer S. D. and McDonald L.G. Atmospheric Factors Affecting the Corrosion of Zinc, Galvanized Steel, and Copper. **ASTM STP 1000**, 241-259, 1990.
- Persson D. and Leygraf C. Initial Interaction of Sulfur Dioxide with Water Covered Metal Surfaces: An *In Situ* IRAS Study. **Journal of the Electrochemical Society**, **142**, 1479, 1995.
- Graedel T.E. Corrosion Mechanisms for Zinc exposed to the Atmosphere, **Journal of the Electrochemical Society**, **136**, 193C, 1989.
- Ericsson R. and Sydberger T. Corrosion products formed on copper exposed to humid SO₂ - containing atmospheres, **Werkstoffe und Korrosion**, **28**, 755, 1977.
- Muller C.O. Multiple contaminant gas effects on electronic equipment corrosion, **Corrosion**, **47**, 146, 1991.
- Betancourt N. y Corvo F. Influencia de la interacción de los contaminantes en la corrosión del cobre, Proceedings del I Simposio Internacional de Corrosión-Protección y Tropicalización. Quimindustria '90, 40-43. La Habana, Cuba, 1990.
- Svensson J.E. and Johansson L.G. A laboratory study of the initial stages of the atmospheric corrosion of zinc in the presence of NaCl; influence of SO₂ and NO₂, **Corrosion Science**, **34**, 721, 1993.
- Ericsson R. The Influence of Sodium Chloride on the Atmospheric Corrosion of Steel. **Werkstoffe und Korrosion**, **29**, 400, 1978.
- Corvo F. y Haces C. La corrosión atmosférica del acero CT-3 en Cuba. Parte 1, **Revista CENIC de Ciencias Químicas**, **9**, 1, 1978.
- Fukuda Y. *et al.* Indoor corrosion of copper and silver exposed in Japan and ASEAN countries, **Journal of the Electrochemical Society**, **138**, 5, 1991.
- Persson D. and Leygraf C. Metal carboxylate formation during atmospheric corrosion of Cu, Zn, and Ni, **Journal of the Electrochemical Society**, **142**, 1468, 1995.
- McIntire G. *et al.* The effect of dissolved CO₂ and O₂ on the corrosion of iron, **Corrosion**, **46**, 2, 91-95, 1990.
- Baboian R. Chemistry and corrosivity of the automotive environment, **CORROSION 91**, Paper 371, NACE, 1991.
- Tidblad J., Leygraf C. and Kucera V. Acid Deposition Effects on Materials: Evaluation of Nickel and Copper, **Journal of the Electrochemical Society**, **138**, 3592, 1991.
- Arroyave C. and Morcillo M. The effect of nitrogen oxides in atmospheric corrosion of metals, **Corrosion Science**, **37**, 293, 1995.
- Svensson J.E. and Johansson L.G. A laboratory study of the initial stages of the atmospheric corrosion of zinc in the presence of NaCl; influence of SO₂ and NO₂, **Corrosion Science**, **34**, 721, 1993.