

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE INGENIERÍA

Evaluación electroquímica de la corrosión atmosférica del acero, cobre, zinc y aluminio en la zona de Vallejo, CDMX.

TESIS

Que para obtener el título de Ingeniero Industrial

PRESENTAN

Hernández Salinas Julio César Martínez De Jesús Araceli

DIRECTOR DE TESIS

Dr. Miguel Ángel Hernández Gallegos



Ciudad Universitaria, Cd. Mx., 2016

AGRADECIMIENTOS

A la **Universidad Nacional Autónoma de México** por brindarme los conocimientos y experiencias académicas para desarrollarme profesional y personalmente, a través de la Facultad de Ingeniería.

Al Centro de Ingeniería de Superficies y Acabados (CENISA) del posgrado de ingeniería.

Al laboratorio de Corrosión de la Facultad de Química.

A la Secretaria del Medio Ambiente.

Al Director de la Dirección de Monitoreo Atmosférico **Armando Retama Hernández**, Calidad del Aire.

Al Centro de Diseño Mecánico e Innovación Tecnológica (CDMIT) y a la Unidad de Investigación y Asistencia Técnica en Materiales (UDIATEM) de la Facultad de Ingeniería, en especial al Ingeniero Jorge Luis Romero Romero.

El agradecimiento especial para el **Dr. Miguel Ángel Hernández Gallegos** y la **M. I.** Vianey Torres Mendoza por todo el apoyo, paciencia y dedicación a este proyecto.

DEDICATORIAS

A mis padres Pastor Hernández Quintero y Aucencia Salinas Hernández por darme su amor, apoyo, sacrificio y tiempo en todo momento. Gracias a ustedes pude llegar hasta aquí.

A mis hermanas Arianna, Miriam, a mi sobrina Camila y a mi cuñado Pedro por estar conmigo en los buenos y malos momentos siendo parte de mi vida e inspiración para superarme junto a ustedes.

A Ivone Martínez por todo el apoyo, motivación y comprensión a lo largo de mi vida académica.

> A Andrea Sanjinez por todo el apoyo y motivación.

A toda mi familia y en especial a mis tíos Gil Salinas y Pastora Salinas.

A mis amigos Javier Cerón, Adriana Hernández, Genaro Gómez I, Cesar Vaca, Gabriela Alvarado, Héctor Vázquez, Valerio Dávila y Luis Vargas personas que aprecio y comparto mi vida, las cuales me motivan a seguir adelante.

Sinceramente,

Julio Pésar Hernández Balinas

DEDICATORIAS

A mis padres

Lupita y Martín, quienes siempre han sido para mí un ejemplo de perseverancia. Admiro su lucha constante en la vida por salir adelante. Gracias infinitas por la paciencia, el amor y el apoyo incondicional en las decisiones que he tomado.

A mis hermanos

Silvia, Beatriz, Martín y Daniel. Este logro también es de ustedes. Siempre han estado en los momentos buenos y malos, apoyándome y siendo también mis amigos. Sigan adelante en sus proyectos, saben que siempre contarán con mi apoyo, los quiero mucho.

A mi abue Cándida.

Sé que estaría muy feliz de compartir este momento conmigo. Mujer fuerte, noble, de buen corazón y muy ingeniosa, siempre viendo la manera de solucionar las cosas de manera creativa. Desde el cielo sé que nos cuidas.

A Miguel Ángel Muñoz.

A pesar de las circunstancias, desde que te conozco has estado presente para brindarme tu apoyo, alegría, paciencia y cariño. Eres parte importante de mi vida, a la cual le agradezco el haber coincidido contigo.

A mis amigos

A los buenos amigos que conozco desde la preparatoria y las amistades que hice en la Universidad, con quienes compartí un mar de emociones; momentos de felicidad, estrés, cansancio, incertidumbre, pero sobre todo motivación e ilusión de llegar a ser ingenieros.

Y por supuesto, a mi hijo Alan Gael

La personita que me motiva y alegra mis días. Espero ser un ejemplo a seguir para ti; recuerda que todo lo que hago tiene un motivo y una razón de ser. Agradezco que mi vida se ilumine aún más con tu presencia, tus ilusiones y tu amor.

Araceli Martínez de Sesús

ÍNDICE

Objetivos	1
Introducción	2
1 ANTECEDENTES Y MARCO TEÓRICO	3
1.1 Corrosión	4
1.2 Tipos de corrosión	5
1.2.1 Corrosión de acuerdo a la Morfología	5
1.2.2 Corrosión Electroquímica	6
1.3 Técnicas de caracterización de la corrosión	10
1.3.1 Gravimetría	10
1.3.2 Alambre sobre tornillo	11
1.3.3 Ruido Electroquímico	13
2 DESARROLLO EXPERIMENTAL	15
2.1 Diagrama Experimental	16
2.2 Elaboración de las estaciones de monitoreo	17
2.3 Localización de las estaciones de monitoreo	18
2.4 Preparación de probetas planas	19
2.4.1 Proceso de corte	19
2.4.2 Acabado superficial	20
2.4.3 Retiro de impurezas y grasas	20
2.4.4 Determinación del peso inicial	21
2.4.5 Ciclo de lavado de las probetas	24
2.5 Probetas de alambre sobre tornillo	25
2.5.1 Preparación de las probetas de alambre sobre tornillo	25
2.5.2 Ciclo de lavado de las probetas	27
2.6 Elaboración de los sensores de Ruido Electroquímico	28
3 ANÁLISIS Y RESULTADOS	31
3.1 Resultados de gravimetría	31
3.1.1 Acero	33
3.1.1.1 Gravimetría	33
3.1.1.2 Difracción de rayos X	36

3.1.2 Aluminio	37
3.1.3 Cobre	40
3.1.4 Zinc	43
3.2 Análisis del alambre sobre tornillo - Clasificación de la atmósfera	44
3.2.1 Par galvánico aluminio - acero	47
3.2.2 Par galvánico aluminio - cobre	48
3.2.2 Par aluminio – teflón	49
3.3 Ruido electroquímico	50
3.3.1 Análisis de ruido electroquímico del acero	52
3.3.2 Análisis de ruido electroquímico del aluminio	63
3.3.3 Análisis de ruido electroquímico del cobre	76
3.3.4 Análisis de ruido electroquímico del zinc	81
3.4 Microscopio Electrónico de Barrido	89
3.4.1 Análisis del acero	89
3.4.2 Análisis del aluminio	91
3.4.3 Análisis del cobre	92
3.4.4 Análisis del zinc	93
4 CONCLUSIONES	95
5 BIBLIOGRAFÍA	97
ANEXOS	99

Objetivos

Objetivo General

Evaluar electroquímicamente el comportamiento del Acero, Cobre, Zinc y Aluminio en condiciones atmosféricas naturales en la zona de Vallejo de la Ciudad de México, con el propósito de determinar el grado de corrosividad de esta región y su incidencia en el deterioro (velocidad de corrosión) de estos metales.

Objetivos Particulares

Evaluar, mediante la técnica de ruido electroquímico, el comportamiento de la corrosión de los siguientes metales: acero, zinc, cobre y aluminio en condiciones medio-ambientales naturales de la zona de Vallejo de la Ciudad de México mediante un sensor de campo.

Correlacionar los datos electroquímicos extraídos en el punto anterior con las mediciones de la estación de monitoreo del Sistema de Monitoreo Atmosférico (SIMAT) con el propósito de encontrar el efecto de los parámetros medio-ambientales (SO₂, Temperatura y Humedad) que influyan sobre la velocidad de corrosión de los metales.

> Aplicar técnicas de evaluación electroquímicas complementarias (gravimetría y alambre sobre tornillo) para determinar el tipo de atmósfera de zona de Vallejo, así como el índice de agresividad de la zona.

Caracterizar morfológica y estructuralmente los productos de corrosión del Acero, Zinc, Cobre y Aluminio después del periodo de evaluación con las técnicas de Microscopia Electrónica de Barrido y Difracción de Rayos-X para observar la naturaleza desarrollada.

Introducción

El ser humano a través del tiempo ha buscado la forma de hacer la vida más sencilla mejorando su entorno. En la búsqueda por conseguirlo se ha sacrificado al ambiente al generar contaminantes mediante procesos industriales empleados para la obtención de una gran variedad de productos. Al verse afectado el ambiente, las condiciones climáticas también se han modificado, un ejemplo claro es el calentamiento global, la formación a nivel atmosférico de lluvia ácida, NOx, SO_x, cloruros, entre otros compuestos. Si bien, es cierto que en la actualidad existe una lucha constante por mejorar las condiciones ambientales, los daños ocasionados aún están presentes.

En diversos estudios se ha demostrado que la contaminación atmosférica toma un papel muy importante en cuanto a la velocidad de corrosión en los metales, sobre todo en zonas urbanas, industriales y marinas.

Para la evaluación de la corrosión atmosférica se utilizan técnicas como *gravimetría* por medio de probetas planas rectangulares que son expuestas al medio agresivo por un periodo de 1 año para la obtención de resultados; *alambre sobre tornillo*, la cual permite obtener resultados en un lapso de 3 meses y *ruido electroquímico* (EN por sus siglas en inglés) la cual se basa en registros de potencial y corriente de un sistema en constante evolución.

Es importante mencionar, que la finalidad de los estudios sobre la relación entre velocidad de corrosión y factores atmosféricos (meteorológicos y químicos) es de gran utilidad para obtener un panorama sobre el impacto de la agresividad o corrosión que sufren diversos materiales en determinada atmósfera, lo que puede encaminar a una correcta orientación para tomar las medidas adecuadas para preservar estructuras metálicas o elegir de manera acertada el tipo de recubrimiento a utilizar y el mantenimiento que se debe seguir, lo que también se traduce en reducción de gastos.

Es por ello que el presente trabajo a partir de la construcción de un pupitre de corrosión para evaluaciones de sistemas metálicos en la Ciudad de México ubicado específicamente en la zona de la colonia Nueva Vallejo, al norte de la ciudad, permitirá hacer evaluaciones electroquímicas de corrosión atmosférica en acero, zinc, cobre y aluminio.

En el primer capítulo se mencionan los antecedentes referentes a la corrosión. También se describe brevemente en qué consiste cada técnica (gravimetría, ruido electroquímico, alambre sobre tornillo) que se utilizó para la realización de este trabajo.

En el segundo capítulo se describe el desarrollo experimental que describe desde el acabado superficial de las placas de los cuatro metales empleados, hasta culminar con la instalación en la estación de monitoreo.

En el tercer capítulo se presentan los análisis y resultados que se realizaron después del tiempo estipulado para la exposición de las probetas a la atmósfera. Además de las técnicas utilizadas, también se realizaron estudios mediante el microscopio electrónico de barrido y de rayos X.

Finalmente, en el cuarto capítulo se exponen las conclusiones.

CAPÍTULO I. ANTECEDENTES Y MARCO TEÓRICO

1.1 Corrosión

La corrosión es la interacción fisicoquímica entre un metal con el ambiente reactivo lo que produce cambios en las características del metal provocando un deterioro o destrucción lo que da origen a cambios en sus funciones estructurales. El proceso de corrosión se atribuye a la predisposición del material a regresar a su estado de origen, es decir, reaccionará con el ambiente para volver a su forma mineral combinado con otros elementos como óxido, sulfuro, cloruro, sulfatos o carbonatos [1].

La corrosión es el proceso opuesto a la extracción del metal puro, por lo tanto los metales adoptan una tendencia para estabilizarse con el medio. Esta tendencia está relacionada con la energía empleada en el proceso de obtención del metal a partir de la forma mineral; esta energía puede ser térmica, eléctrica, etc., en cuanto mayor sea la energía empleada mayor será la tendencia a estabilizarse.

Los fenómenos de corrosión se pueden clasificar de acuerdo en diferentes criterios mostrados en la Figura 1.1.1.



Figura 1.1.1 Clasificación de los tipos de corrosión [2]

1.2 Tipos de Corrosión

1.2.1 Corrosión de acuerdo a la morfología

Corrosión uniforme: El ataque se extiende en forma homogénea sobre toda la superficie metálica y la penetración media es igual en todos los puntos. Esta es la forma más benigna de corrosión ya que permite calcular fácilmente la vida útil de los materiales corroídos.

Corrosión localizada: El ataque se localiza en puntos aislados de superficies metálicas pasivas, propagándose hacia el interior del metal en forma de canales cilíndricos. Este tipo de ataque, así como el intergranular, son las formas más peligrosas bajo las cuales se puede presentar la corrosión.

Corrosión intergranular: Se presenta como una franja estrecha de ataque que se propaga a lo largo de los límites de grano.





Figura 1.2.1.1 Diagrama de corrosión uniforme F

Figura 1.2.1.2 Diagrama de corrosión localizada



Figura 1.2.1.3 Diagrama de corrosión intergranular

La pérdida que sufre el material puede ser de manera uniforme o generalizada a lo largo y ancho de la superficie o bien de forma localizada; son las formas más típicas; sin embargo la corrosión localizada es la más perjudicial, ya que no involucra una gran pérdida de material, pero puede dejar el material inservible sin que éste cumpla con su periodo de vida útil para el que fue diseñado.

1.2.2 Corrosión Electroquímica

La corrosión electroquímica es un proceso espontáneo irreversible que está compuesta de reacciones de oxidación y reducción simultaneas. Se necesita siempre la existencia de una zona anódica (la que sufre oxidación o corrosión), una zona catódica (de reducción) y un electrolito, siendo imprescindible la existencia de estos tres elementos; además es necesaria una unión eléctrica entre ánodos y cátodos, para que este tipo de corrosión pueda llevarse a cabo.

La corrosión más frecuente siempre es de naturaleza electroquímica y resulta de la formación sobre la superficie metálica de multitud de zonas anódicas y catódicas; el electrolito es, en caso de no estar sumergido o enterrado el metal, el agua condensada de la atmósfera, para lo que la humedad relativa deberá ser mayor o igual a 80%.

El ánodo es aquella porción de una superficie metálica en la que tiene lugar la disolución (corrosión) del metal y en la cual se liberan electrones, como consecuencia del paso del metal en forma de iones al electrolito. En el ánodo la corriente sale del metal para entrar a la solución.

El cátodo es aquella porción de una superficie metálica en la cual los electrones producidos en el ánodo se combinan con determinados iones o moléculas de sustancias presentes en el electrolito. En el cátodo la corriente eléctrica sale del electrolito para entrar al metal, cerrándose el circuito eléctrico a través de un conductor metálico externo.

Los ánodos y cátodos involucrados en un proceso de corrosión se conocen como electrodos, que pueden consistir en dos tipos de metal, o bien en zonas diferentes sobre la superficie de un mismo metal. La solución que conduce la electricidad es un electrolito cuya capacidad para conducir electricidad es debida a la presencia de iones. [2-3]



Figura 1.2.2.1 Proceso de corrosión electroquímica [4]

1.2.3 Corrosión atmosférica [2]

La corrosión atmosférica es la causa más frecuente de la destrucción de los metales y aleaciones. Este tipo de corrosión resulta de la interacción entre una atmósfera natural y un material metálico expuesto en la misma. Por atmósfera natural debe entenderse tanto la propia del exterior como del interior de lugares bajo abrigo. Las características físicas más importantes de una atmósfera natural son la temperatura (T) y el grado de humedad relativa (HR).



Figura 1.2.3.1 Escultura de hierro en el Valle de México expuesta a la atmósfera que presenta evidente corrosión. [5]

Los factores que afectan principalmente a los materiales desde el punto de vista de su exposición a la atmósfera son los climáticos y químicos. Se llaman agentes agresivos a aquellos que producen la corrosión, éstos pueden ser: la atmósfera, el agua de mar, el aire húmedo, los vapores ácidos, contaminantes, etc.

El mecanismo de corrosión es de naturaleza electroquímica. El electrolito es una capa de humedad sobre la superficie del metal cuyo espesor varía desde capas muy delgadas (invisibles) hasta capas que mojan perceptiblemente el metal. La duración del proceso de corrosión depende sobre todo del tiempo durante el cual la capa de humedad permanece sobre la superficie metálica.

La corrosión atmosférica se clasifica de la siguiente manera:

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

La corrosión acuosa o electroquímica de los metales, es una oxidación que puede ocurrir por la presencia de un electrolito en contacto con la superficie del material metálico. Por ejemplo de manera sencilla a continuación se presenta la ecuación que regula el proceso para el caso del acero y el agua con oxígeno disuelto:

$$Fe \rightarrow Fe^{2+} + 2e$$
 Reacción anódica
 $\frac{1}{2} O_2 + H_2O + 2e \rightarrow 2OH$ Reacción catódica

La corrosión total experimentada por un material en la atmósfera generalmente no se presenta en forma continua sino de manera discreta a lo largo del tiempo, siendo la suma del producto de las velocidades de corrosión por el tiempo que la superficie permanece húmeda o mojada, esto equivale al tiempo de humectación de acuerdo con la siguiente expresión:

$$C_t = \sum_{i=1}^n v_i \tau_i$$

Donde:

Ct: corrosión total o pérdida de masa a lo largo del tiempo

v: velocidad de corrosión registrada en los intervalos de tiempo

T: tiempo de humectación de la superficie metálica

El tiempo de humectación es el parámetro más importante y este es la suma del número de horas (t) cuya humedad relativa es igual o mayor a 80% (HR > 80%) que es donde ocurre la corrosión significativa. De la siguiente forma:

$$\tau_i = \sum_{i=1}^n t_i$$

La climatología del lugar donde se encuentran expuestos los materiales es un factor fundamental en la corrosión atmosférica de los metales. Una clasificación muy utilizada es la de Koppen [6], que considera en su clasificación climática a la vegetación existente, la distribución estacional de los periodos de lluvia y de sequías, así como el grado de aridez, lo frío del lugar y la humedad relativa.

La contaminación atmosférica se puede definir como "la presencia en el aire de sustancias extrañas, sean éstas gaseosas, sólidas o la combinación de ambas, en cantidad y durante un tiempo de permanencia que pueden provocar efectos nocivos para la salud humana y un deterioro de los bienes de uso y del paisaje".

Los contaminantes atmosféricos de mayor importancia son: partículas suspendidas totales, ozono, monóxido de carbono (CO), óxido de nitrógeno (NO_x) y dióxido de azufre (SO₂).



Figura 1.2.3.2 Vista del norte de la Ciudad de México desde el Ajusco [7]

La intensidad del fenómeno corrosivo en la atmósfera está relacionada con la composición química de la misma. El SO₂ y el NaCl son los agentes corrosivos más comunes de la atmósfera. El NaCl se incorpora a la atmósfera desde el mar. Lejos de éste, la contaminación atmosférica depende de la presencia de industrias y núcleos de población, siendo el contaminante principal por su frecuencia de incidencia sobre el proceso corrosivo el dióxido de azufre (SO₂) proveniente de la combustión de sólidos y líquidos que contienen azufre.

El SO₂ es un contaminante comúnmente encontrado en atmósferas urbanas e industriales y presente en la IIuvia acida, siendo responsable de los altos niveles de corrosión encontrados en estos sitios en combinación con la humedad relativa o precipitación pluvial alta.

El impacto de la corrosividad varía de un lugar a otro debido a características del lugar de estudio; es por ello que habitualmente se clasifican estos entornos como rural, urbano, industrial y marino.

- Rural. Esta categoría es generalmente la menos corrosiva y normalmente no contiene contaminantes químicos, en cambio sí contiene partículas orgánicas e inorgánicas. Los principales factores a tener en cuenta son la humedad, oxígeno y dióxido de carbono, aunque este último en menor medida.
- Urbano. Al igual que en la anterior, en esta categoría también existe poca actividad industrial. Los contaminantes adicionales son SO_x y NO_x, que pueden ser generados por vehículos de motor y de las emisiones de combustibles domésticos.
- Industrial. Estos ambientes están asociados con instalaciones de fábricas industriales de gran magnitud y pueden contener concentraciones elevadas de dióxido de azufre, cloruros, fosfatos y nitratos.
- Marino. Los ambientes marinos son por lo general altamente corrosivos. Se caracterizan por la presencia de finas partículas de cloruro depositadas en las superficies de los metales. La agresividad de corrosión depende de la dirección y velocidad del viento, así como la distancia de donde se encuentra la costa.[3]

1.3 Técnicas de caracterización de la corrosión

1.3.1 Gravimetría

Las técnicas gravimétricas representan el método más simple y más implementado para la estimación de la corrosión. Consiste en el análisis de la pérdida de peso de las muestras o probetas, obteniendo una medida directa de la velocidad de corrosión en función de la variación de peso al inicio y al final de la exposición una vez que se han eliminado los productos de corrosión. El método de inmersiones sucesivas, aunque es lento, garantiza la eliminación de total de productos de corrosión y permite diferenciar la pérdida de masa del metal debida a la corrosión atmosférica de la debida al ataque por la solución empleada en la limpieza.

La velocidad de corrosión se obtiene mediante la ecuación:

$$V_{corr} = \frac{(m_i - m_f) \ k}{p \ A \ t}$$

Donde:

V_{corr:} Velocidad de corrosión (mm/año)

- m_i: Masa inicial (g)
- m_f: Masa final (g)
- Densidad del material (mg/mm³)
- A: Área de exposición (mm²)
- t: Tiempo de exposición (años)
- k: Constante de conversión

La limpieza de las probetas emplea disoluciones específicas para cada metal y los productos de corrosión se eliminan mediante ciclos sucesivos de limpieza en dichas soluciones por intervalos determinados de acuerdo a la norma ASTM G1 [8]. Este tratamiento de ciclos se repite hasta la completa eliminación de los productos de corrosión.



Figura 1.3.1.1 Probetas planas de gravimetría dispuestas sobe el pupitre de corrosión.

1.3.2 Alambre sobre tornillo [9-13]

La técnica de "alambre sobre tornillo" o ensayo CLIMAT por las iniciales en inglés ("Classification of Industrial and Marine Atmospheres") es una herramienta usada para el estudio de la corrosión galvánica de los metales en la atmósfera.

Consiste en la evaluación de la pérdida de peso que experimenta un alambre que ha estado expuesto durante 90 días a la atmósfera, enrollado firmemente en las roscas de un tornillo por lo común de comportamiento catódico (más noble) con respecto al alambre (ánodo) aunque también puede enrollarse en un tornillo de plástico.



Figura 1.3.2.1 Probetas de alambre sobre tornillo.

Los resultados de la técnica de alambre sobre tornillo se expresan a través del Índice de Corrosividad Atmosférica (I.C.A.), que es la pérdida de peso relativa, en tanto por ciento, que experimenta el alambre después de tres meses de exposición el arreglo Al-Teflón.

El nivel relativo de corrosividad marina puede determinarse utilizando el dispositivo AI – Fe y se denomina al Índice de Corrosividad Marina (I.C.M.) como a la pérdida de peso (en porcentaje) sufrida por el aluminio cuando se expone el mencionado par durante tres meses en una atmósfera marina. Así mismo, el nivel relativo de corrosividad industrial, Indice de Corrosividad Industrial (I.C.I.) se determina utilizando un par AI – Cu.

Los estudios realizados por Doyle y Gordard [14] evaluaron la corrosividad en distintas atmósferas determinando un rango de acción para cada una de ellas, como lo muestra la tabla 1.3.2.1 donde el parámetro I.C.A. alcanza sus valores más altos en atmósferas marinas y sus valores más bajos en atmósferas rurales.

Tipo de atmósfera	I.C.A.
Rural	0.0 - 0.3
Industrial	0.15 – 1.8
Marina	0.4 - 9.0

Tabla 1.3.2.1 Parámetros I.C.A utilizados para caracterizar una atmósfera

Así mismo, clasificaron arbitrariamente las atmósferas industriales y marinas, en cinco categorías de corrosividad de acuerdo con los índices I.C.I. e I.C.M., reportados en las tablas 1.3.2.2 y 1.3.2.3, respectivamente.

Clasificación de los niveles de corrosividad industrial (I.C.I.) Al – Cu								
I.C.I.	Clasificación	Significado						
0 – 1	Despreciable	Áreas rurales y suburbanas						
1 – 2	Moderada	Áreas urbanas						
2 – 4	Moderadamente severa	Áreas urbano – industriales						
4 – 7	Severa	Áreas industriales						
>7	Muy severa	Áreas muy industriales						

Tabla 1.3.2.2 Categorías para caracterizar una atmósfera Industrial

Clasificación de los niveles de corrosividad industrial (I.C.M.), para el par AI – Fe							
I.C.I.	Clasificación	Significado					
0 – 2	Despreciable	Áreas habitable					
2 – 5	Moderada	Zona costera					
5 – 10	Moderadamente severa	Zona costera y expuesta					
10 – 20	Severa	Zona expuesta					
>20	Muy severa	Zona muy expuesta, azotada por el viento y la arena					

Tabla 1.3.2.3 Categorías para caracterizar una atmósfera industrial

1.3.3 Ruido Electroquímico

La técnica de Ruido Electroquímico (Electrochemical Noise) aplicada a la corrosión surge a finales de los años 70 y principios de los 80, como un método de ensayo no destructivo para el estudio del proceso de corrosión de los metales.

La evolución de las técnicas de monitoreo de ruido electroquímico se revisa con relación al desarrollo de la medición del ruido electroquímico para la corrosión metálica y el análisis e interpretación de la respuesta del ruido percibido.

El término "ruido electroquímico" fue utilizado para describir las fluctuaciones espontáneas en el potencial con el tiempo. Esta terminología ha conducido inevitablemente a la interpretación errónea, ya que el "ruido" se mide generalmente a frecuencias relativamente bajas, y no es una señal acústica.

La mejora de las técnicas de medición dio como resultado la medición simultánea de señales de corriente y potencial asociados con los procesos de corrosión en evolución. Se descubrió que la respuesta observada en ciertas circunstancias podría ser analizada y correlacionada con otras técnicas electroquímicas tales como resistencia de polarización, impedancia electroquímica y análisis armónico. Esto ha llevado a una mayor aceptación y el uso de la técnica en los últimos años. [15].

Para el estudio del ruido electroquímico es necesario analizar las oscilaciones tanto de las señales de potencial como de corriente electroquímicas (Figura 1.3.3.1). El ruido electroquímico en potencial se define como las oscilaciones con magnitudes aleatorias, que varían con el tiempo, del potencial electroquímico de un electrodo respecto a otro electrodo de referencia.



Figura 1.3.3.1 Series de tiempo de la técnica de ruido electroquímico de potencial y corriente.

Características del Ruido Electroquímico

Las señales no son de tipo estacionario, ya que van cambiando a lo largo del tiempo; la mayor información se obtiene de las oscilaciones en baja frecuencia (menor de 10 Hz). Una característica importante es que la amplitud de las oscilaciones es pequeña. Para el ruido electroquímico en potencial las oscilaciones van de μ V a mV, mientras que para la corriente van de nA a μ A.

Medición de ruido electroquímico

Para realizar la medición de potencial y corriente se puede hacer de manera simultánea. Para medir el potencial se lleva a cabo mediante las oscilaciones del potencial de corrosión respecto a un electrodo de referencia. Al medir las oscilaciones entre dos electrodos idénticos o de un solo electrodo bajo un control potenciostático se obtiene el ruido en corriente.

El ruido electroquímico permite obtener información sobre la velocidad de corrosión, siendo posible la identificación del tipo de corrosión, ya sea uniforme, generalizada o localizada. De igual manera facilita información sobre los mecanismos de reacción.

Métodos de análisis

A continuación se mencionan algunos métodos utilizados para el análisis en Ruido electroquímico.

a) Series de tiempo

Este método consiste en examinar las series de tiempo para identificar detalles que son característicos de los tipos de corrosión particulares. Por ejemplo: movimientos transitorios de ruptura y repasivación así como oscilaciones relacionadas a resquicios o picaduras. Este método es el más simple y directo de análisis.

b) Métodos estadísticos

La varianza de una señal depende del rango de frecuencias y corresponde a la potencia del ruido. Teóricamente a mayor velocidad de corrosión la varianza de la corriente aumenta y la corrosión se hace más localizada, en cambio, la varianza de potencial disminuye a la par que la velocidad de corrosión aumenta; sin embargo, ésta incrementa cuando el ataque se hace más localizado.

La desviación estándar es un parámetro comúnmente utilizado y proporciona información sobre el ancho de la señal o de datos de dispersión de ruido. Este cálculo se obtiene con la raíz cuadrada de la varianza. La raíz cuadrática media se obtiene con la raíz cuadrada del valor promedio del cuadrado del potencial o corriente. Es importante calcular la raíz cuadrática media, varianza y desviación estándar, ya que las tres están relacionadas.

El sesgo es la medida de la simetría de la distribución. La medida de sesgo en corriente indica si es unidireccional cuando un solo electrodo está activo, en cambio si es bidireccional ambos lo están.

c) Dominio de la frecuencia

Para la estimación del espectro en potencia se utilizan dos métodos equivalentes: a) la Transformada de Fourier, el cual produce un espectro ruidoso y el b) método de máxima entropía que produce un espectro más liso,

Para aplicar este análisis es necesario que la señal sea estacionaria. Cuando esto no sucede se utiliza un artificio matemático realizando una regresión lineal [16].

CAPÍTULO II. DESARROLLO EXPERIMENTAL

2.1 Diagrama Experimental

El desarrollo de la tesis inició con la construcción e instalación de pupitres de corrosión atmosférica. Es importante comentar que este proyecto se llevó a cabo en una de las 16 delegaciones de la Ciudad de México; sin embargo, está proyectado para que un futuro se realice en cada una de ellas, para así cubrir las interacciones atmósfera – ambiente que existen en todo el territorio.

La investigación se llevó a cabo mediante varias etapas con sus respectivas actividades para lograr los objetivos planteados, las cuales se muestran en la figura 2.1.1. Esta estructura es la que se siguió para realizar las actividades. En algunas fases del proyecto se hicieron actividades simultáneamente. Todo este proceso se realizó mediante la estandarización que pide cada norma ISO para las técnicas aplicadas para de esta manera obtener resultados confiables y reproducibles.



Figura 2.1.1 Esquema del proceso del proyecto

2.2 Elaboración de las estaciones de monitoreo

La estación de ensayo se constituyó con dos pupitres de estructura metálica donde se colocaron las probetas planas y las probetas de alambre sobre tornillo colocadas sobre una madera. Se elaboró otro pupitre de madera para la exposición de los sensores de Ruido Electroquímico.

El diseño del pupitre fue tomado de los pupitres utilizados en el laboratorio de corrosión de la facultad de Química. El diseño está en función de las siguientes características: Número y dimensión de las probetas metálicas planas, ángulo de inclinación de 45° con la horizontal y distancia del suelo de 0.75 [m]. El ángulo de inclinación asegura los productos de corrosión y la altura garantiza que no exista una posible interferencia por las partículas del suelo. (Fig. 2.2.1).



Figura 2.2.1 Pupitre metálico a 80 [cm] de altura y panel a 45°

De acuerdo con los estudios de corrosión atmosférica, el tiempo mínimo para obtener resultados representativos, las muestras deben exponerse mínimo 1 año; por lo tanto, este estudio considera este tiempo. Se colocaron dos estaciones de ensayo en la ciudad, estratégicamente que éstas fueran las más representativas de cada zona: una se colocó al norte de la ciudad donde se tiene registro de mayor contaminación y la segunda en la parte sur de la ciudad, en donde se tienen registros de niveles de contaminación menores

Para la localización de los puntos de estudio se consideraron sólo los lugares en donde existe una estación de monitoreo atmosférico de la calidad del aire y contaminantes suspendidos.

Por lo anterior, se decidieron dos puntos de la Ciudad de México; se tomó en cuenta prioritariamente atmósferas contrastantes en el territorio de estudio, una en la zona urbana al norte de la ciudad y la segunda en una zona urbana con reserva ecológica al sur de la ciudad, en dónde se tienen los niveles más característicos de dichas zonas.

2.3 Localización de las estaciones de estudio



Estación Pedregal



La instalación se realizó en azoteas evitando el efecto apantallamiento y con orientación al norte de todas las probetas tomando en cuenta que los vientos entran por ese lado de la Ciudad de México [17] y de esta manera los contaminantes suspendidos en el aire se depositen en las probetas.

Para obtener los contaminantes en el momento y en el lugar se tomaron los datos de las estaciones de monitoreo atmosférico de la Ciudad de México para así obtener la relación exacta en cualquier momento. En estos puntos geográficos se caracterizó la zona de estudio con la ayuda de datos meteorológicos y la calidad del aire en el punto.

Las estaciones de ensayo se constituyeron por los siguientes ensayos:

- Probetas planas
- Alambre sobre tornillo
- Monitores de Ruido Electroquímico

2.4 Preparación de las Probetas planas

2.4.1 Proceso de corte

En el pupitre metálico se fijaron las probetas metálicas de cuatro materiales metálicos comerciales: Acero, Aluminio, Cobre y Zinc, las cuales se obtuvieron de láminas de 0.7 mm de espesor como mínimo para que fueran lo suficientemente rígidas. Se procedió a cortar las placas de forma rectangular como lo establece la norma ISO 9226, 50 mm de ancho x 100 mm de largo como mínimo, Figuras 2.4.1.1 y 2.4.1.2 [18].

Dimensiones de las probetas metálicas:

	Ancho [cm]	Largo [cm]	Espesor [mm]
Acero	9.73	6.53	0.7
Aluminio	9.74	6.57	0.9
Cobre	9.74	6.57	0.9
Zinc	9.74	6.57	0.8

Tabla 2.4.1.1 Dimensiones de las probetas metálicas utilizadas







Figura 2.4.1.2 Cizalla para corte de láminas metálicas

Proceso de corte

2.4.2 Acabado superficial

Teniendo las 20 placas de cada material para una estación experimental se limpiaron cada una de ellas con el siguiente procedimiento:

Se dio un acabado superficial de grano 600 con lija de carburo de silicio, pasando por 240, 320, 400, 500, lijando ambas caras y cantos; primero en el sentido de lijado horizontal y cambiando perpendicularmente; al cambiar la lija se hacía vertical y así sucesivamente (Fig. 2.4.2.1).



Figura 2.4.2.1 Lijado de las probetas planas

2.4.3 Retiro de impurezas y grasas

Se lavaron a "chorro de agua", se enjuagaron con agua destilada y se secaron con acetona.

Posteriormente se secaron con papel absorbente, se envolvieron en otra toalla para después resguardarlas en una bolsa hermética con silica-gel previamente rotulada para su identificación. Finalmente se colocaron en el desecador.

Las placas limpias se pesaron en una balanza analítica 3 veces cada placa y se obtuvo el promedio para tener el peso inicial m_i ; las placas se resguardaron nuevamente en el desecador hasta el momento de instalación en el rack.

2.4.4 Determinación del peso inicial

Se trasladaron las 80 placas a la estación de estudio en la Colonia Nueva Vallejo y se fijaron en el pupitre mediante un tornillo metálico aislado con un trozo de tubo de PVC, cerciorándonos de que las placas metálicas no hicieran contacto con algún otro metal, tanto con los tornillos y con el mismo rack (Fig. 2.4.4.1 a 2.4.4.3).



Figura 2.4.4.1 Rack con probetas de Aluminio y Cobre. Probetas de alambre sobre tornillo.



Figura 2. 4.4.2 Rack con probetas de Acero y Zinc.

Posteriormente a los 3, 6, 9 y 12 meses se retiraron 5 placas (3 de gravimetría, 1 para estudios de Difracción de Rayos X y 1 para otros estudios, Fig. 2.4.4.4 a 2.4.4.6). Las placas fueron llevadas al laboratorio para tomar fotos de los productos de corrosión más representativos una vez concluyendo el periodo de exposición. A la placa de DRX se le retiraron los productos de corrosión con una espátula y el polvo generado se resguardó para su posterior estudio.

ESTACIÓN NUEVA VALLEJO RACK 1

	1 Al/Fe	2 Al/	/Fe	3 Al/Fe	AI/	cu	2 Al/Cu	A	3)/Cu	1 AI/T	
	TESTIGO 1	TESTIGO 2	TESTIGO 3	DRX	OTRO ESTUDIO	TESTIGO 1	TESTIGO 2	TESTIGO 3	DRX	OTRO ESTUDIO	
3 MESES	1-Al	2-Al	3-Al	1-DRX-AI	1-OE-AI	1-Cu	2-Cu	3-Cu	1-DRX-Cu	1-OE-Cu	
6 MESES	4-Al	5-Al	6-Al	2-DRX-AI	2-OE-AI	4-Cu	5-Cu	6-Cu	2-DRX-Cu	2-OE-Cu	
9 MESES	7-Al	8-Al	9-Al	3-DRX-AI	3-OE-AI	7-Cu	8-Cu	9-Cu	3-DRX-Cu	3-OE-Cu	
12 MESES	10-Al	11-Al	12-Al	4-DRX-AI	4-OE-AI	10-Cu	11-Cu	12-Cu	4-DRX-Cu	4-OE-Cu	

RACK 2

	TESTIGO 1	TESTIGO 2	TESTIGO 3	DRX	OTRO ESTUDIO	TESTIGO 1	TESTIGO 2	TESTIGO 3	DRX	OTRO ESTUDIO
3 MESES	1-Zn	2-Zn	3-Zn	1-DRX-Zn	1-OE-Zn	1-Fe	2-Fe	3-Fe	1-DRX-Fe	1-OE-Fe
6 MESES	4-Zn	5-Zn	6-Zn	2-DRX-Zn	2-OE-Zn	4-Fe	5-Fe	6-Fe	2-DRX-Fe	2-OE-Fe
9 MESES	7-Zn	8-Zn	9-Zn	3-DRX-Zn	3-OE-Zn	7-Fe	8-Fe	9-Fe	3-DRX-Fe	3-OE-Fe
12 MESES	10-Zn	11-Zn	12-Zn	4-DRX-Zn	4-OE-Zn	10-Fe	11-Fe	12-Fe	4-DRX-Fe	4-OE-Fe

Figura 2.4.4.3 Esquema de la colocación de las probetas de alambre sobre tornillo y las probetas planas.



Fig. 2.4.4.4 Pupitres después de 90 días, primer retiro de probetas planas



Fig. 2.4.4.5 Pupitres después de 180 días, segundo retiro de probetas planas



Fig. 2.4.4.6 Pupitres después de 270 días, tercer retiro de probetas planas

2.4.5 Ciclo de limpieza de las probetas

Las tres placas de gravimetría se sometieron a la limpieza retirando los productos de corrosión para lo cual se utilizó el ciclo de limpieza de acuerdo a la norma ASTM G1 [8]:

- Se enjuagaron las placas con agua y se cepillaron para retirar polvo y productos de corrosión superficiales.
- Se enjuagaron con agua destilada y se secaron con acetona.
- Se pesaron 3 veces cada placa, obteniendo así m_f
- Después se inició con el 1er decapado con solución, tiempo y condiciones mostradas en la siguiente tabla para cada material. (Tabla 2.4.5.1)

Material	Solución	Tiempo	Condiciones
Acero	Ácido Clorhídrico HCI 500 [ml] + Hexametil Tetramina 3.5[g] Añadir agua hasta hacer 1000 [ml]	60 [s]	Temperatura ambiente
Aluminio	Ácido Fosfórico H_3PO_4 50 [ml] + Trióxido de Cromo CrO ₃ 20 [g] Añadir agua hasta hacer 1000 [ml]	30 [s]	90°C o punto de ebullición
Cobre	Ácido Clorhídrico HCI 500 [ml] Añadir agua hasta hacer 1000 [ml]	30 [s]	Desaireación de la solución con nitrógeno Temperatura ambiente
Zinc	Hidróxido de Amonio NH₄OH150 [ml] Añadir agua hasta hacer 1000 [ml]	30 [s]	Temperatura ambiente

Tabla 2.4.5.1 Solución decapante para cada material [8]

- En seguida del decapado se enjuagaron las placas con agua corriente, agua destilada y se secaron con acetona. Se pesaron nuevamente 3 veces.
- Se comparó el nuevo peso con el peso del ciclo de lavado anterior y si la variación entre éstos no era mayor a 0.001 [g] se detenían los ciclos de limpieza
- En caso contrario se debía seguir con los ciclos de limpieza sucesivamente hasta lograr que no existiera variación en el peso respecto al anterior (Fig. 2.4.5.1 a 2.4.5.3).



Fig. 2.4.5.1 Imagen del proceso de decapado de las probetas de Cobre con HCl aireado con Nitrógeno



Fig. 2.4.5.2 Imagen del proceso de decapado de las probetas de Aluminio con $H_3PO_4 + CrO_3 a 90 \ ^\circ C$





Fig. 2.4.5.3 Imagen del proceso de decapado de Acero con HCI + Hexametil tetramina (inhibidor)

2.5 Probetas de alambre sobre tornillo

2.5.1 Preparación de las probetas de alambre sobre tornillo

Los tornillos metálicos adquiridos se lavaron con agua y jabón; posteriormente se enjuagaron con agua destilada y se secaron con acetona y papel absorbente. Teniendo listos los tornillos fueron identificados cada uno con una bolsa hermética con silica-gel y se pesaron 3 veces cada uno para obtener su peso sin alambre.

El alambre de aluminio, de calibre 20 AWG con un diámetro de 0.81 [mm], se cortó en tramos de 90 [cm] y se limpiaron con un algodón humedecido con acetona. Luego de obtener los siete alambres se enrolló cada alambre a 3 tornillos de acero, tornillos de cobre y 1 tornillo de teflón con el sistema propuesto en la norma* (ASTM G116-99) mostrado en la Figura 2.5.1 y 2.5.2. [19].



Fig. 2.5.1 Sistema para enrollar el alambre de Aluminio a los tornillos [19]



Fig. 2.5.2 Tornillo con alambre instalado, después de 30 días.

Los tornillos con el alambre enrollado nuevamente se pesaron 3 veces y este peso es el del tornillo con alambre. Teniendo el peso del tornillo con alambre y el peso del tornillo se hizo una diferencia para así conseguir el peso inicial del alambre. Se resguardaron en el desecador hasta el momento de ser transportados para su instalación.

Los tornillos se instalaron a 45° respecto al suelo, por lo que se aprovechó el pupitre utilizado para las probetas planas y se colocaron en la parte superior, Fig. 2.5.3. Estos tornillos fueron expuestos a la atmósfera por un periodo de 90 días que representa la duración de cada estación del año.



Fig. 2.5.3 Probetas de alambre sobre tornillo, inicio de la exposición.

2.5.2 Ciclo de limpieza de los alambres de aluminio

Pasados los 90 días se retiraron del lugar de estudio y se transportaron al laboratorio en sus bolsas herméticas correspondientes. En el laboratorio de corrosión se retiró el alambre de cada tornillo para dar paso a los ciclos de limpieza de los alambres de aluminio basados en la norma ASTM G1 [8].

- Inicialmente se enjuagaron a chorro de agua y se cepillaron para retirar el polvo y productos de corrosión superficiales. Se enjuagaron nuevamente con agua destilada, se secaron con acetona y papel absorbente.
- Se pesó por triplicado cada alambre y se registró su peso promedio.
- Tras obtener el primer peso, se procedió al primer decapado, el cual consistió en sumergirlo en Ácido Fosfórico H₃PO₄ + Trióxido de Cromo CrO₃ 20 [g] a 90 °C por 30 segundos, Fig. 2.5.2.1.
- Nuevamente de enjuagó con agua, agua destilada y se secó con acetona y papel absorbente.
- Teniendo seco el alambre se volvió a pesar 3 veces y se obtuvo su nuevo peso.
- Se comparó el nuevo peso con el peso del ciclo de lavado anterior y si ya no existía variación mayor a 0.001 [g] se detenían los ciclos de limpieza.
- En caso contrario se continuaba con los ciclos de limpieza sucesivamente hasta lograr que no hubiera variación en el peso respecto al anterior.



Fig. 2.5.2.1 Decapado de los alambres de Aluminio con H_3PO_4 + CrO₃ a 90 °C

2.6 Elaboración de los sensores de Ruido Electroquímico

El estudio de ruido electroquímico se realizó con cuatro Monitores Electroquímicos de Corrosión Atmosférica (MECA) para cada estación. Se construyó un sensor por cada material utilizado en las probetas planas, por lo que basamos el diseño propuesto por González [17]

Cada sensor se construyó con nueve láminas de los materiales metálicos de estudio separadas a su vez por láminas de teflón como material aislante; éstas estuvieron alineadas y sujetadas por un tornillo de plástico y montadas en resina. Cuatro láminas actuaron como electrodo de trabajo [WE1], otras cuatro placas actuaron como contra electrodo [W2] y una placa como electrodo de referencia [RE], separadas por medio de las placas de teflón para aislarlas eléctricamente, Fig. 2.6.1 y 2.6.2.



Fig. 2.6.1. Dimensiones de los electrodos: 30 [mm] x 30 [mm] x 1.5 [mm].



Figura 2.6.2. Dimensiones de las placas de teflón: 35 [mm] x 35 [mm] x 1.6 [mm]



Figura 2.6.3. Arreglo de los electrodos: electrodo de trabajo [W1], electrodo de referencia [R] y contra electrodo [W2]

Para la realización del sensor fue necesario seguir el proceso que a continuación se describe:

Las placas se lavaron y se desengrasaron con agua y jabón, se enjuagaron con agua destilada, se secaron con acetona y papel higiénico. Cada placa se limpió de impurezas con ayuda de lijas de carburo de silicio de grano 240, 320, 400 y 600; posteriormente se lavaron con agua y se secaron con acetona. Las placas de teflón sólo se lavaron con agua y jabón, de igual manera se secaron con acetona y papel absorbente.

En la pestaña de cada placa metálica se hizo una perforación por el que se hicieron pasar los cables de calibre 22 contenidos en un cable multiconductor con malla e hilo dren de 12 vías y se soldó la conexión con soldadura de estaño – plomo en la pestaña de cada placa. Tras haber soldado se cubrió con esmalte (barniz) cada placa para tener otro aislante eléctrico y se dejó secar por 24 horas.

Se preparó la resina epóxica en una relación 1:5 con el catalizador. Identificando las conexiones y siguiendo el arreglo se prensaron con el tornillo de plástico las placas de teflón y las metálicas, cuidando de que no hubiera contacto entre las placas metálicas. Este arreglo se colocó en un molde de plástico previamente engrasado con vaselina, procurando que estuviera centrado, se le vacío la resina y se dejó secar por 24 horas, Fig. 2.6.4.



Figura 2.6.4. Esquema del sensor de Ruido Electro químico montado en resina.

Una vez fraguada la resina, ésta se desmontó y se procedió a hacer el desbaste grueso en la parte inferior del sensor hasta descubrir las placas metálicas que fueron el área de exposición a la atmósfera. Una vez teniendo expuesta la superficie de las placas metálicas, se procedió a pulir los cantos de las láminas que quedaron al descubierto con lijas de agua de grano 240, 320, 400 y 600 cambiando la dirección del lijado de forma perpendicular al momento de cambiar el número de lija. Finalmente se enjuagaron con agua destilada y se secaron con acetona. Se colocaron en el desecador hasta su transportación y su colocación en la caja de Faraday Fig. 2.6.5 – 2.6.6 en la estación de trabajo.



Figura 2.6.6. Imagen de los sensores de Ruido Electro químico terminados

Figura 2.6.5 Sensores de Ruido Electroquímico instalados en la estación de monitoreo dentro de la caja de Faraday

Para la obtención de datos se utilizó un potenciostato ACM Instruments GILL AC en donde se conectaron los cables del sensor de ruido electroquímico correspondiente de acuerdo al arreglo planteado en la figura 2.6.3. Los parámetros para realizar las pruebas de ruido electroquímico fueron: 2048 puntos cada 0.5 segundos con un periodo de tiempo de espera entre cada medición de 1 hora 43 minutos para obtener 24 mediciones en un día de monitoreo.

Tanto el potenciostato como los sensores de ruido electroquímico se aislaron mediante una jaula de Faraday de protección contra interferencias de campos magnéticos y/o eléctricos que pudieran afectar las señales y mediciones del experimento.
CAPÍTULO III. ANÁLISIS Y RESULTADOS

3.1 Resultados de gravimetría

Con base en los resultados de la pérdida de peso de las probetas se estimó la velocidad de corrosión de los distintos metales estudiados. Para obtener ésta, se empleó la siguiente ecuación:

$$V_{corr} = \frac{(m_i - m_f) k}{p A t}$$

Donde para el acero:

 m_i : 46.7704 [g] ρ : 7.86 [g/cm³]t: 2256 [horas] m_f : 46.6761 [g]A: 130.78 [cm²]k: 8.76x10⁷ [μ m/año]

$$V_{corr} = \frac{(46.7704[g] - 46.6761[g]) * 8.76x10^{7} [\frac{\mu m}{a \tilde{n} o}]}{7.86 [\frac{g}{cm^{3}}] * 130.78[cm^{2}] * 2256 [hrs]}$$
$$V_{corr} = 3.5621 [\frac{\mu m}{a \tilde{n} o}]$$

A manera de ejemplo se pone un cálculo representativo de cómo se obtuvo el promedio de la pérdida de peso para el acero:

Probeta 1Fe	Po (g)							P1 (g)
	46.7706	46.7248	46.6916	46.6839	46.6801	46.6795	46.6763	46.6762
	46.7700	46.7245	46.6916	46.6836	46.6801	46.6786	46.6765	46.6761
	46.7707	46.7243	46.6916	46.6838	46.6799	46.6785	46.6760	46.6760
Promedio	46.7704	46.7245	46.6916	46.6838	46.6800	46.6789	46.6763	46.6761
No. de ciclos		1	2	3	4	5	6	7
pérdida de masa		0.0459	0.0788	0.0867	0.0904	0.0916	0.0942	0.0943

A continuación se muestran las gráficas del comportamiento de la velocidad de corrosión finales y la imagen de cada metal a los 3, 6, 9 y 12 meses respectivamente por medio de la técnica de gravimetría.

3.1.1 Acero

3.1.1.1 Gravimetría



Fig. 3.1.1.1.1 Velocidad de corrosión del acero durante los 12 meses de exposición.

En el gráfico se puede observar que conforme pasa el tiempo, la tendencia de la velocidad de corrosión va en ascenso; aumentando la velocidad de corrosión hasta casi 3 veces por encima del valor obtenido a los 3 meses de exposición. Sin embargo, no sólo la tendencia indica un incremento en el deterioro del acero, sino los valores mismos indican una velocidad de corrosión cada vez mayor. La humedad relativa de la atmósfera y los contaminantes del medio generan una corrosión constante en ascenso en el acero de bajo carbono.

En las figuras siguientes se puede verificar el deterioro del material llegando a tener productos de corrosión voluminosos extendidos por toda la superficie del metal como se aprecia en la figura 3.1.1.1.5, tomada a los 12 meses de ensayo. Más aún, en estas mismas imágenes se aprecian tonalidades diversas de los óxidos de hierro, lo que quiere decir que posiblemente se tengan distintas composiciones de los productos de corrosión formados a lo largo del año de exposición.

Caracterizando la zona de estudio, de acuerdo a los rangos de clasificación de la norma ISO 9223:1992, le corresponde a una categoría C2 con una velocidad de corrosividad baja (ver anexo A).

La información de la corrosión se corrobora cuando se analiza de forma visual cada probeta metálica y al realizar el análisis de los productos de corrosión por difracción de rayos-X, en la que se identifica la fase llamada lepidocrocita (líneas rojas) y uno de los hidróxidos más comunes de la corrosión del acero que es el FeO(OH) – (líneas azules).

Para estas condiciones



Fig. 3.1.1.1.2. Probeta de acero. Después de 3 meses de exposición se puede apreciar que se comienza a formar una capa de óxido. En algunas partes se forma una capa de óxido al parecer de forma localizada.



Fig.3.1.1.1.3. Probeta de acero. Después de 6 meses de exposición la probeta presenta productos de corrosión sobre la mayor parte de la superficie. A diferencia de la probeta de 3 meses, en ésta se percibe una corrosión más homogénea. Los productos de corrosión se incrementaron de manera considerable.



Fig. 3.1.1.1.4. Probeta de acero. Después de 9 meses de exposición se aprecia mayor cantidad de óxido en toda la superficie respecto a la probeta de 6 meses. Se puede observar que en la parte baja la oxidación es aún mayor que en el resto de la placa.



Fig. 3.1.1.1.5. Probeta de acero. Después de 12 meses de exposición se observa prácticamente toda la superficie corroída. La parte central presenta mayor concentración de óxido.

3.1.1.2 Difracción de rayos X del acero



Figura 3.1.1.2.1.Difractograma obtenido para la muestra de óxidos de la placa de acero expuesta a a la atmósfera durante 90 días

La idea original era extraer los productos de corrosión de una probeta plana de cada metal (acero, aluminio, cobre y zinc) para realizar el estudio de Rayos X, sin embargo el único metal que presentó productos de corrosión de manera significativa fue el acero. Estos óxidos se retiraron con ayuda de una espátula y se resguardaron para su posterior estudio.

En la figura 3.1.1.2.1 como ya se comentó se identificó la presencia de diversos productos de corrosión tanto óxido como hidróxidos hidratados de hierro. De estos productos se identifican básicamente dos tipos de hidróxido de hierro; lepidocrocita (γ -FeOOH) y goetita (α -FeOOH) que son comunes en las herrumbres de todos los aceros.

Utilizando la ecuación descrita en el acero, se calculó la velocidad de corrosión de las probetas de aluminio y se obtuvo la siguiente gráfica (fig 3.1.2.1)



3.1.2. Aluminio

Fig. 3.1.2.1 Velocidad de corrosión del aluminio durante los 12 meses de exposición.

En la figura 3.1.2.1 es evidente que el comportamiento desciende la velocidad de corrosión a lo largo del año para el aluminio, el cual fue protegido por el óxido natural de origen (Al_2O_3) que corresponde a una capa protectora. La velocidad de corrosión a los 12 meses se redujo hasta un 75% respecto al obtenido para los 3 meses. De hecho en la figura 3.1.2.5 (pág. 39) correspondiente a los 12 meses de exposición, se puede apreciar una superficie prácticamente limpia con daños pequeños y muy puntuales. Por lo tanto, la corrosión atmosférica en esta zona de la Ciudad de México no afecta la integridad metálica del aluminio.

De acuerdo a la clasificación de la norma ISO 9223.1992 le corresponde una clasificación C2 con corrosividad baja (ver Anexo A).



Fig. 3.1.2.2 Probeta de aluminio después de 3 meses de exposición; en la probeta sólo se alcanzan a ver algunos puntos blancos en donde se tiene una corrosión localizada.



Fig. 3.1.2.3 Probeta de aluminio después de 6 meses de exposición; la probeta presenta manchas de manera generalizada, lo que indica una corrosión por picaduras en más puntos de la superficie.



Fig. 3.1.2.4 Probeta de aluminio después de 9 meses de exposición; la probeta ha cambiado de tono y se puede intuir que la corrosión es homogénea en toda la superficie.



Fig. 3.1.2.5 Probeta de aluminio después de 12 meses de exposición; la placa tiene una capa de productos de corrosión en la superficie la cual protege al material base y disminuye la corrosión del material. Por lo tanto es menor la pérdida de masa.

Haciendo el cálculo de la manera descrita con anterioridad se obtuvo la velocidad de corrosión para el caso del Cobre. A continuación se muestra la gráfica (Fig 3.1.3.1)



3.1.3 Cobre

Fig. 3.1.3.1 Velocidad de corrosión del cobre durante los 12 meses de exposición.

El cobre es un material que presenta óxido en forma de patinas. De acuerdo con su morfología protege al material base, aunque éste se sigue corroyendo paulatinamente con el tiempo como se aprecia en los resultados anteriores. A los tres meses la velocidad de corrosión fue del orden de 1.34 µm/año, mientras que a los 12 meses fue del orden de 4.8846 µm/año, lo que indica un incremento del 262.72 %. Este incremento tan grande se aprecia en las fotos siguientes en las que se evidencia el deterioro gradual pero constante de las placas hasta llegar a una condición de óxido negro a los 12 meses del ensayo, como lo muestra la figura 3.1.3.5.

La corrosividad para el cobre en este ambiente se encuentra en la categoría C5, por lo que la norma indica que es muy alta corrosividad (Anexo A). Lo anterior quiere decir que el efecto medio-ambiental en los materiales base cobre tiene mucho efecto sobre el deterioro o el aumento en la velocidad de corrosión.



Fig. 3.1.3.2 Probeta de cobre, después de 3 meses de exposición; la probeta muestra ataques de corrosión por picaduras además de impurezas en el material base (coloración beige).



Fig. 3.1.3.3 Probeta de cobre después de 6 meses de exposición; la probeta tiene productos de corrosión extendidos en la superficie y ya no tan localizados.



Fig. 3.1.3.4 Probeta de cobre después de 9 meses de exposición; la probeta presenta un tono oscuro debido a las patinas en la superficie. Se observa una corrosión homogénea en la superficie.



Fig. 3.1.3.5 Probeta de cobre después de 12 meses de exposición; la probeta está totalmente cubierta por las patinas de cobre; sin embargo, la corrosión sigue avanzando en el material base y por lo tanto hay mayor pérdida de masa.

En la figura 3.1.4.1 se presentan los valores de de velocidad de corrosión en función a la pérdida de peso del Zinc.



3.1.4 Zinc

Fig. 3.1.4.1 Velocidad de corrosión del zinc durante los 12 meses de exposición.

Para el caso del zinc se puede observar en la gráfica (Fig 3.1.4.1) que la velocidad de corrosión tuvo un comportamiento descendente y aparentemente variable al cabo de 12 meses de exposición, ya que la velocidad de corrosión calculada volvió a subir después de los 9 meses de ensayo. Como se analizará en la sección de ruido electroquímico, los productos de corrosión del zinc suelen ser protectores a medida que éstos se hacen voluminosos en toda la superficie. Sin embargo, el efecto de la lluvia o el viento, genera que los óxidos o bien se desprendan o bien se contaminen generando una reactivación del proceso corrosivo. En las imágenes tomadas a lo largo del año se observa una corrosión importante sobre todo en los bordes de la placa, en cambio, en el interior del material no se aprecia deterioro importante.

Para esta zona de estudio al zinc le corresponde una categoria C2, la cual dice que el material tiene una corrosividad baja (Anexo A).



Fig. 3.1.4.2. Probeta de zinc después de 3 meses de exposición; se aprecia levemente rastros de productos de corrosión en algunos puntos de la superficie.



Fig. 3.1.4.3. Probeta de zinc después de 6 meses de exposición; se aprecia que se ha generado oxidación localizada en algunos puntos de la probeta aunque aún no presenta una corrosión muy marcada.



Fig. 3.1.4.4 Probeta de zinc después de 9 meses de exposición; se aprecia que la corrosión no ha variado mucho respecto a la probeta con exposición de 6 meses. Se sigue presentado corrosión localizada y manchas debido a la lluvia.



Fig. 3.1.4.5 Probeta de zinc después de 12 meses de exposición; se puede apreciar el incremento de los productos de corrosión; sin embargo este incremento no se dio de manera elevada.

Con base en todos estos resultados se concluye que el efecto medio-ambiental tiene más incidencia en la velocidad de corrosión en el **acero** seguido por el **cobre**, el **zinc** y finalmente el **aluminio**.

3.2 Análisis del Alambre sobre tornillo – Clasificación de la atmósfera



Fig. 3.2.1 Imagen de las probetas de Alambre de sobre Tornillo después de 90 días de exposición.

En la siguiente tabla se muestran los resultados de la pérdida de masa de cada alambre de las probetas que fueron expuestas en la estación.

PÉRDIDA DE MASA DEL ALAMBRE DE ALUMINIO CON TORNILLO DE:							
Periodo de exposición [meses]	Tornillo	Acero	Promedio [g]	Cu	Promedio [g]	Teflón [g]	
	1	0.0096		0.0063			
0 – 3	2	0.0095	0.0089	0.0038	0.0042	0.011	
	3	0.0077		0.0027			
	4	0.0078		0.002			
4 – 6	5	0.0017	0.0036	0.0013	0.0020	0.0108	
	6	0.0014		0.0028			
	7	0.0028		0.0073			
7 – 9	8	0.0026	0.0032	0.0057	0.0052	0.0101	
	9	0.0044		0.0028			
	10	0.0014		0.0095			
10 – 12	11	0.0021	0.0023	0.0051	0.0073	0.0102	
	12	0.0036		0.0073			

Tabla 3.2.1 Pérdida de masa de cada alambre de Aluminio en cada periodo de 90 días

En el tornillo de acero la pérdida de masa del alambre en el primer trimestre fue mayor que en los demás periodos, a partir del segundo, mostró pérdidas menores y constantes, como lo muestra la tabla 3.2.1. En la misma tabla se puede apreciar que la pérdida de masa en el par Al-Cu fue variable en todos los periodos, presentándose la mayor pérdida en el último trimestre, mismo periodo en que el par galvánico Al-Acero mostró la menor pérdida.

Para el caso del tornillo de teflón las pérdidas fueron mayores en general, llegando a pérdidas de 0.011 gramos en el primer trimestre.

3.2.1 Par galvánico Aluminio – Acero.

La clasificación de la atmósfera se realiza con el cálculo en porcentaje de la pérdida de masa relativa a la masa inicial del alambre.

Después de calcular la pérdida de masa relativa de los 3 alambres en cada periodo de exposición ésta se promedió para obtener un solo valor por periodo de exposición y con este valor se obtuvo la clasificación de la atmósfera descrita en la tabla 1.3.2.3 en el apartado de alambre sobre tornillo (pág. 12). La masa relativa se calculó dividiendo el valor promedio para cada periodo de exposición entre la masa inicial del alambre de aluminio. Posteriormente ese valor de masa relativa ahora llamado "I.C.M.", se clasificó de acuerdo a la tabla 1.3.2.3 (pág. 12).



Figuras. 3.2.1.1 Imagen de las probetas de alambre de Aluminio sobre tornillos de Acero después de 90 días de exposición.

CLASIFICACION DE LOS NIVELES DE CORROSIVIDAD MARINA						
Devie de de eurosieién	Al – Acero					
[meses]	I.C.M.	Clasificación	Significado			
0 – 3	0.1826	Despreciable	área habitable			
4 - 6	0.2235	Despreciable	área habitable			
7 – 9	0.2008	Despreciable	área habitable			
10 – 12	0.1455	Despreciable	área habitable			

Tabla 3.2.1.1 Clasificación de Corrosividad Marina para cada periodo de exposición.

De acuerdo con el índice de corrosividad marina se puede apreciar en la tabla 3.2.1.1 que el grado de la agresividad de la atmósfera para el ensayo de alambre sobre tornillo de Al-Acero es despreciable para todos los periodos de exposición.

Estos resultados reflejan que es prácticamente nula la presencia de cloruros que puedan impactar sobre el proceso de corrosión en este metal.

3.2.2 Par galvánico aluminio – cobre

De igual manera que en el caso anterior, se obtuvo la pérdida de masa relativa de los 3 alambres de cada periodo de exposición, ésta se promedió para obtener un solo valor por periodo de exposición y con este obtener la clasificación de corrosividad industrial respecto a la tabla 1.3.2.2 descrita en el apartado de alambre sobre tornillo (pág. 12).





Figuras. 3.2.2.1 Imagen de las probetas de alambre de Aluminio sobre tornillos de Acero después de 90 días de exposición

CLASIFICACIÓN DE LOS NIVELES DE CORROSIVIDAD INDUSTRIAL.							
	Al – Cu						
PERIODO	I.C.I.	Clasificación	Significado				
1	0.0881	Despreciable	Áreas rurales y suburbanas				
2	0.0419	Despreciable	Áreas rurales y suburbanas				
3	0.0873	Despreciable	Áreas rurales y suburbanas				
4	0.1494	Despreciable	Áreas rurales y suburbanas				

Tabla 3.2.2.1 Clasificación de corrosividad Industrial para cada periodo de exposición.

El índice de corrosividad industrial Al-Cu indica que la clasificación también es despreciable asociándose a un área rural suburbana como se muestra en la tabla 3.2.2.1.

Los índices de corrosividad, marino e industrial son congruentes con las características del entorno de la estación de monitoreo ya que, si bien la zona industrial de Vallejo se encuentra próxima a la estación de monitoreo, en los alrededores existen edificios de oficinas, escuelas y negocios en los que se dispersan los agentes contaminantes haciendo que éstos se diluyan en todo el entorno, por ello la valoración cae en la clasificación de Área rural y suburbana.

3.2.3 Par Aluminio – Teflón

ÍNDICE DE CORROSIVIDAD ATMOSFÉRICA					
ESTACIÓN	Al — Teflón				
	I.C.A.				
	Índice	Clasificación			
1	0.2175	Rural – Industrial			
2	0.2163	Rural – Industrial			
3	0.2041	Rural – Industrial			
4 0.2128 Rural – Indus		Rural – Industrial			

Tabla 3.2.3.1 Clasificación de Corrosividad Atmosférica para cada periodo de exposición.

Finalmente, el Índice de Corrosión Atmosférica obtenido por el alambre de Aluminio enrollado en el tornillo de Teflón, indica que la atmósfera se puede clasificar como un entorno Rural – Industrial; debido a que es un entorno no tan agresivo y como antes se había mencionado, esta región se ve afectada por la zona industrial de Vallejo a su alrededor.

Con base en los resultados obtenidos, se aprecia que la atmósfera de la zona de Vallejo es un área con diversos contaminantes que inciden de forma diferente en los sistemas metálicos y por lo tanto es una condición desde el punto de vista electroquímico variable para los metales.

3.3 Ruido Electroquímico

En esta sección se presentan las series de tiempo de potencial y corriente obtenidas para cada día de monitoreo de ruido electroquímico del acero, aluminio, cobre y zinc en la estación Nueva Vallejo. Se analizará la primera y la última medición de las 12 realizadas a lo largo del día con la finalidad de tener la información al principio y al final del día de monitoreo.

Así mismo, se graficó el valor promedio de la corriente y del potencial a lo largo de todo el día para poder relacionar estos datos electroquímicos con los datos meteorológicos y contaminantes (SO₂ en partes por billón) de esa misma jornada.

Descripción de los parámetros medio – ambientales zona metropolitana de México

Uno de los factores involucrados en el proceso de la corrosión es la temperatura, ya que con la humedad relativa está en función de la temperatura y con ella acelerar o disminuir el proceso de corrosión. De acuerdo con la dirección de monitoreo atmosférico de la calidad del aire en la Ciudad de México, la temperatura anual promedio en la Ciudad de México es de 16.2 °C.





Como se puede observar las temperaturas más bajas son desde las 2:00 a.m. de la madrugada hasta la mañana aproximadamente las 7:00 a.m. Amaneciendo la temperatura se incrementa hasta llegar a sus niveles máximos aproximadamente de las 14:00 horas a las 17:00 horas. La temperatura juega un papel importante con la humedad relativa.

La humedad relativa es un factor que siendo mayor al 80% genera un proceso de corrosión significativo y es en esta condición cuando se tiene la mayor actividad óxido – reducción en los metales.



Fig. 3.3.2 Promedio anual de la humedad relativa a lo largo del día. Promedio mensual de la humedad relativa en el año 2013 [17]

Como se había mencionado anteriormente, la humedad relativa está inversamente relacionada con la temperatura, si en la madrugada tenemos bajas temperaturas, es el tiempo en el que la humedad relativa aumenta y viceversa durante el transcurso del día.

En el año 2013 el promedio de la humedad relativa fue del 54%; durante el primer semestre se tienen humedades relativas bajas, temporada seca, a diferencia del segundo semestre del año, temporada húmeda, se tienen valores por arriba del promedio anual.

Los niveles de dióxido de azufre (SO₂) y Cloruros (Cl-) son importantes para definir el grado de agresividad del entorno de los materiales. En la Ciudad de México el contaminante de mayor relevancia es el SO₂ teniendo los mayores valores al promedio anual en la parte noroeste de la Ciudad y disminuyendo la concentración gradualmente al sureste de la Ciudad.

Los valores de SO₂ son considerables a partir de 12 $[\mu g/m^3]$ o 4.5 [ppb] de acuerdo a la norma ISO 9223 [23], en nuestro entorno se obtuvieron concentraciones menores a este valor por lo que fue despreciable.

En la gráfica se puede apreciar que durante la madrugada hasta antes del mediodía se tienen las mayores concentraciones de S0₂.



3.3.3. Promedio anual de la concentración de SO₂ a lo largo del día.[17]

El monitoreo de ruido electroquímico se hizo después de un mes de instalados los sensores. Concretamente se obtuvo el primer registro al día 36 de experimentación.

3.3.1 Análisis de ruido electroquímico del acero.



Fig. 3.3.1.1 Series de potencial y corriente vs tiempo para el acero expuesto durante 36 días (medición 14 h)

Como se puede apreciar en la figura 3.3.3.1 la serie de tiempo de corriente para el acero al principio del ensayo muestra un comportamiento descendente; se observan pequeñas oscilaciones que tienden a desarrollar un comportamiento lineal. La variación de los valores de corriente fue muy pequeña con un valor promedio de -3.6x10⁻⁷ mA/cm².

En cuanto al comportamiento del potencial se muestra una tendencia prácticamente lineal sin cambio importante después de los 200 segundos de ensayo; lo que indica un sistema que sufre una corrosión muy discreta.



Fig. 3.3.1.2 Series de potencial y corriente vs tiempo para el acero expuesto durante 36 días y 22 horas (medición 10 h).

En la figura 3.3.1.2 se puede apreciar que para la serie de corriente se muestra un comportamiento prácticamente lineal con oscilaciones a lo largo de la jornada. Por otra parte en la serie de potencial se puede observar también un comportamiento lineal con algunos transitorios (picos) con alta amplitud, lo que indica una corrosión fuertemente localizada.



Fig. 3.3.1.3. Comportamiento promedio de la corriente y potencial del acero a lo largo de las 24 horas del monitoreo

Como se aprecia en la figura anterior, se observa una tendencia positiva en los valores de potencial que indica un estado menos activo (más noble); es decir, un sistema que con el paso del tiempo minimiza el fenómeno de corrosión, posiblemente por los productos de corrosión desarrollados en la superficie.



Fig. 3.3.1.4 Series de Temperatura, Humedad Relativa y SO₂ 23 de Julio de 2013 en el Laboratorio de Análisis Ambiental de la colonia Nueva Vallejo.

La gráfica anterior muestra que el nivel de SO₂ se mantuvo constante en valores muy por debajo de las 5 ppb (10.38 [μ g/m³]) salvo en las últimas medidas. La humedad relativa fue el parámetro que más osciló a lo largo del día llegando a tener condiciones del 80% en los mismos instantes que en la concentración de SO₂ se incrementó, lo que indica y sugiere que la corrosión desarrollada podría deberse a un efecto combinado entre humedad y SO₂. El caso de la temperatura fue constante.



Fig. 3.3.1.5 Series de potencial y corriente vs tiempo para el acero al día 50.

Como se puede apreciar en la figura 3.3.1.5 la serie de tiempo de corriente para el acero muestra un comportamiento prácticamente lineal durante toda la medición con transitorios de baja amplitud y alta velocidad de repetición, lo que se traduce en un sistema que está bajo el efecto constante de ataque localizado muy pequeño. Los patrones de señales que son representativos de los fenómenos de corrosión localizada, generalizada o mixta, están basados en lo reportado en la literatura [24-26].

En cuanto al comportamiento del potencial se muestra una tendencia ascendente con oscilaciones pequeñas de décimas de milivoltios, lo que representa un ataque superficial localizado (picaduras) muy pequeñas. Los valores de potencial sufren una variación anódica, lo que indica que desde el punto de vista electroquímico, el material sufre menos corrosión.



Fig. 3.3.1.6 Series de potencial y corriente vs tiempo para el acero expuesto tras 50 días con 20 horas (medición realizada a las 8:00 h)

En la figura 3.3.1.6 se puede apreciar para la serie de tiempo de corriente muestra un comportamiento lineal, a excepción del abrupto que se presenta entre los 500 y 600 segundos, mismo que no se ve reflejado en la serie de potencial, por lo que la causa de éste fue posiblemente debido a un agente externo. En cuanto al potencial se puede apreciar un comportamiento ascendente sin oscilaciones de gran relevancia, por lo que es un comportamiento anódico y sufre menos corrosión.

Respecto a los valores promedio de potencial y corriente, Fig. 3.3.1.7, se aprecia que el comportamiento del potencial presenta una corrosión dinámica, es decir, activa y pasiva ya que se observaron cambios en el valor de potencial constantemente. Los valores de corriente muestran un comportamiento lineal ascendente lo que corrobora la condición dinámica mostrada por el potencial.



Fig. 3.3.1.7. Comportamiento del acero a lo largo de las 24 horas del monitoreo



Fig. 3.3.1.8 Series de valores de Temperatura, Humedad Relativa y SO₂ del 05 Agosto de 2013 en el Laboratorio de Análisis Ambiental de la colonia Nueva Vallejo.

Como se puede observar, los valores de potencial durante las primeras 12 horas de medición la tendencia que muestra es de un comportamiento anódico; figura 3.3.1.7. Lo que indica una actividad constante provocando un proceso corrosivo sin la influencia directa de la humedad relativa y el dióxido de azufre figura 3.3.1.8.

Sin embargo en el último tercio de la jornada la concentración de SO₂ incrementó hasta llegar a un valor máximo de 17 ppb (35 [μ g/m³]) y al mismo tiempo se tienen humedades relativas mayores al 80%, por lo que en ese momento la tendencia del potencial se vuelve a incrementar, es decir se desarrolla un efecto combinado tanto de la humedad relativa y el SO₂ a partir de ese valor máximo.

La temperatura tuvo una tendencia prácticamente lineal por lo que no tiene gran influencia en el comportamiento electroquímico obtenido.



Fig. 3.3.1.9 Series de potencial y corriente vs tiempo para el acero expuesto a la atmósfera tras 64 días (medición a las 14:00 h)

Analizando los resultados del acero a los 64 días al principio del ensayo, se observa en la serie de tiempo en corriente, Fig. 3.3.1.9, que los resultados presentan un comportamiento prácticamente lineal y estable durante toda la medición, con amplitud constante y alta frecuencia de repetición. Este tipo de resultados darían la impresión de un proceso electroquímico activo pero si se observa la escala, los valores de corriente oscilan entre -2.3x10⁻⁸ a -2.8x10⁻⁸ mA/cm², lo que representa cambios muy pequeños. La serie de potencial en función del tiempo, presenta un comportamiento con tendencia ascendente con oscilaciones muy pequeñas del orden de milivoltios.



Fig. 3.3.1.10 Series de potencial y corriente vs tiempo para el acero tras 64 días y 22 horas de exposición a la atmósfera (medición a las 8:00 h)

Respecto a los resultados correspondientes a la última medición del día 64; se puede observar que la primera serie de tiempo en corriente, Fig. 3.3.1.10, muestra un comportamiento descendente con oscilaciones pequeñas. El potencial muestra una tendencia ascendente con valores negativos; este resultado indica que se activó la superficie todo el tiempo, generando mayor corrosión en un principio para dar paso a un sistema ligeramente menos activo.

A continuación se muestran los valores promedio de potencial y corriente para este día de exposición (Figura 3.3.1.10), así como los valores de humedad, dióxido de azufre y temperatura (Figura 3.3.1.11)



Fig. 3.3.1.10 Valores promedio de potencial y corriente para el acero del 19 de Agosto de 2013 a lo largo de 24 horas del monitoreo



Fig. 3.3.1.11 Serie de valores de temperatura, humedad relativa y concentración de SO₂ del 19 de agosto de 2013 obtenidos en el Laboratorio de Análisis Ambiental de la colonia Nueva Vallejo.

En la figura 3.3.1.10 se observa que el potencial promedio a lo largo de todo el día mostró un comportamiento muy irregular; en el sentido que los valores se encuentran entre una decena de milivoltios hasta 4000 mV, lo que indica que el valor promedio del potencial no es representativo de la situación real de las placas de acero; este tipo de comportamiento como indican fallo en el sensor. Basándonos en la figura 3.3.1.10, se puede concluir que el comportamiento del potencial fue catódico; es decir, tendencia a la corrosión seguramente influenciada por el efecto ascendente de la humedad relativa.

Los resultados de las mediciones meteorológicas indican que la cantidad de dióxido de azufre fue en todo momento prácticamente lineal y despreciable. La humedad presentó una tendencia nuevamente ascendente lo que representó una influencia directa en la transferencia de carga en el acero y por ende en los procesos de corrosión.

Respecto al primer resultado de la serie de corriente del acero para el día 78 (Fig. 3.3.1.12), se aprecia un comportamiento con tendencia descendente y oscilatorio durante toda la jornada. Se aprecia alta velocidad de repetición con valores negativos, lo que indica un comportamiento catódico. Mientras tanto en la serie de tiempo en potencial se ilustra una tendencia lineal con oscilaciones pequeñas de mV lo que indica una condición electroquímica con pequeños eventos de corrosión.



Fig. 3.3.1.12 Series de potencial y corriente vs tiempo para el acero expuesto tras 78 días de ensayo (medición 14:00 h)

Como se puede apreciar en la Fig. 3.3.1.13, la serie de tiempo de potencial para el Acero muestra que el comportamiento tiene una tendencia prácticamente lineal, en donde el movimiento fue oscilatorio con alta velocidad de repetición. Los valores de corriente presentan una tendencia descendente a lo largo de la jornada, las oscilaciones también se presentan de manera oscilatoria.



Fig. 3.3.1.13 Series de potencial y corriente vs tiempo para el acero expuesto durante 78 días y 22 horas. (medición 10 h)

.A continuación se muestran los valores promedio de potencial y corriente para este día de exposición (Fig. 3.3.1.14), así como los valores de humedad, dióxido de azufre y temperatura (Fig. 3.3.1.15)



Fig. 3.3.1.14 Comportamiento del acero el 02 de Septiembre de2013 a lo largo de las 24 horas del monitoreo.



Fig. 3.3.1.15 Series de valores de temperatura, humedad relativa y concentración de SO_2 del 02 de septiembre de 2013 obtenidas en el Laboratorio de Análisis Ambiental de la colonia Nueva Vallejo.

Los resultados de las mediciones meteorológicas indican que el contenido de SO₂ se mantuvo constante en todo momento y por debajo de 5 ppb (10.38 [μ g/m³]) por lo que es despreciable; la humedad relativa tuvo una tendencia ascendente a lo largo del día tal como se muestra en la figura 3.3.1.15 con medidas superiores al 80%. Estos resultados indican que el proceso de corrosión estuvo influenciado solamente por el efecto de la humedad.

Es importante mencionar que los días 17 de septiembre y 14 de octubre de 2013 el equipo sólo registró una medición, misma que no es representativa para determinar el comportamiento del potencial y corriente durante el día, esto fue provocado por fallas técnicas.



Aluminio – 39 días

3.3.2 Análisis de ruido electroquímico del Aluminio

Fig. 3.3.2.1 Series de potencial y corriente vs tiempo para el aluminio día 39.

El primer día de monitoreo del aluminio sólo se obtuvo una medición debido a fallas técnicas por lo que no se obtuvieron más registros. En la serie de tiempo en corriente (Fig. 3.3.2.1), se aprecia un comportamiento prácticamente lineal durante toda la medición con oscilaciones de mediana amplitud y mediana velocidad de repetición. En la serie de tiempo en potencial, en cambio, se refleja una tendencia ascendente y se nota en los valores de potencial una variación anódica; lo que indica que desde el punto de vista electroquímico, el material sufre menos corrosión. La serie presenta algunos picos que indica que la superficie se activó en ciertos momentos, lo que representa un mecanismo de corrosión de ataque localizado incipiente.

Respecto a los resultados del día 52, en la serie de corriente (Fig. 3.3.2.2), se aprecia un comportamiento prácticamente lineal durante toda la medición, salvo por la abrupto pico entre 250 y 450 segundos; lo que indica que la superficie en ese momento se activó. Sin embargo, ese cambio repentino no se refleja en la serie de tiempo de potencial lo que parece ser que esa señal se debió a un agente externo del sistema. El comportamiento del potencial se escalonado ascendente con muy pequeños transitorios con muy poca amplitud lo que quiere decir que se trata de un proceso electroquímico muy superficial generalizado.





Fig. 3.3.2.2. Series de potencial y corriente vs tiempo para el aluminio expuesto a la atmósfera tras 52 días (medición a las 14:00 h)

Como se puede apreciar en la Fig. 3.3.2.3, la serie de potencial muestra que el comportamiento tiene una tendencia ascendente con oscilaciones pequeñas de décimas de mV de alta periodicidad; lo que representa un ataque superficial localizado (picadura) más intenso que el comportamiento mostrado en la Fig. 3.3.2.2. Los valores de potencial sufren un comportamiento anódico, lo que indica que desde el punto de vista electroquímico. El material tiene una tendencia ligera a pasivarse por los productos de corrosión generados en la superficie.



Fig. 3.3.2.3 Series de potencial y corriente vs tiempo para el aluminio expuesto a la atmósfera tras 52 días y 22 horas (medición a las 10:00 h)



Fig. 3.3.2.4. Comportamiento del aluminio el 8 Agosto 2013 a lo largo de las 24 horas del monitoreo



Fig. 3.3.2.5 Series de temperatura, humedad relativa y concentración de SO₂ el 8 Agosto de 2013 obtenidas por el Laboratorio de Análisis Ambiental de la colonia Nueva Vallejo

A lo largo de todo el día 08 de Agosto se observa que la contaminación por dióxido de azufre tiene una tendencia a incrementarse a lo largo de la jornada (excepto las 4 primeras mediciones); lo que coincide en gran medida con la tendencia del potencial (Fig. 3.3.2.4) donde se observa que el comportamiento de éste con el paso del tiempo es de carácter catódico, mientras que la corriente muestra una tendencia ascendente, es decir, representa una superficie más activa.

Por otro lado, se puede apreciar que el comportamiento de la humedad relativa (HR) a lo largo del día presentó una tendencia ascendente lo que representa que hubo una capa de humedad sobre la superficie metálica sobre todo para las mediciones de la madruagada.. Esta situación induce a pensar que el metal genere capas de óxido que ayudan a proteger a la misma superficie. Las evaluaciones de SO₂ no influyen en la corrosión general ya que los valores estuvieron por debajo de 5 ppb (10.38 [μ g/m³]). La temperatura no aporta información relevante ya que prácticamente se mantuvo lineal durante toda la jornada de trabajo como se aprecia en la misma Fig. 3.3.2.5.



Fig. 3.3.2.6. Series de potencial y corriente vs tiempo para el aluminio expuesto a la atmósfera tras 66 días (medición 14:00 h)

En la serie de tiempo en corriente (Fig. 3.3.2.6) para el aluminio a 66 días de exposición; al inicio del ensayo, se aprecia un comportamiento prácticamente lineal y estable durante toda la medición; mientras que el potencial tiene una tendencia descendente con pequeñas oscilaciones de mV, lo que indica que la superficie está desarrollando una corrosión localizada de pequeña magnitud pero homogénea en toda la superficie. Esta tendencia descendente es catódica y representa una condición más favorable para el metal que desarrolla la actividad electroquímica estudiada.


Fig. 3.3.2.7. Series de potencial y corriente vs tiempo para el aluminio expuesto a la atmósfera tras 66 días y 22 horas (medición a las 10:00 h)

Respecto a los resultados del ensayo al final del día (después de 22 horas de monitoreo) para 66 días de exposición, se aprecia que en la serie de tiempo en corriente, Fig. 3.3.2.7, el comportamiento es lineal descendente, pero con oscilaciones mayores (décimas de mili amperios) que al principio del ensayo; lo que indica mayor actividad de transferencia de carga. Los resultados del potencial reflejan en primera instancia, un comportamiento lineal para después presentar una transición catódica importante (> 630 s). De hecho, si se compararan los segmentos después de este tiempo tanto en potencial como en corriente, se podrá apreciar que la corriente exhibe mayor amplitud de pico, lo que indica una condición más catódica.

En la figura 3.3.2.8 se muestran los resultados promedio de potencial y corriente durante el día. Se aprecia que el potencial, efectivamente, tiene un comportamiento promedio catódico muy claro; mientras que la corriente oscila con el paso de la jornada llegando a valores negativos; lo que coindice con el comportamiento del potencial.



Fig. 3.3.2.8 Comportamiento del aluminio el 22 Agosto 2013, a lo largo de las 24 horas del monitoreo



Fig. 3.3.2.9 Series de temperatura, humedad relativa y concentración de SO₂ del 22 Agosto de 2013 obtenidos en el Laboratorio de Análisis Ambiental de la colonia Nueva Vallejo

Respecto a los parámetros medio-ambientales presentados durante esta jornada se observa que la contaminación por dióxido de azufre no supera valores de 2 ppb (4.15 $[\mu g/m^3]$). La humedad fue ascendente todo el tiempo manteniéndose cerca del 80%, por lo que una vez más, sólo el efecto de la humedad interviene en el proceso de corrosión.



Fig. 3.3.2.10. Series de potencial y corriente vs tiempo para el aluminio expuesto durante 80 días a la atmósfera (medición a las 14:00 h)

Respecto a los resultados del mismo aluminio a los 80 días al principio del día de ensayo, se observa en la serie de corriente, Fig. 3.3.2.10, que los resultados presentan un comportamiento prácticamente lineal y estable durante toda la medición aunque con amplitud constante y alta frecuencia de repetición. La serie de potencial exhibe un comportamiento con tendencia ascendente con oscilaciones muy pequeñas del orden de mV. Ambas series de tiempo indican una superficie oxidada que se mantiene protegida pero con importante actividad electroquímica, es decir, los productos de corrosión o son porosos o bien irregulares de tal forma que permiten un ataque localizado muy pequeño.

Respecto a la serie de corriente de la última medición del día, la Fig. 3.3.2.11, presenta un comportamiento muy similar al caso anterior incluso hasta el los valores promedio de corriente ($\approx -3 \times 10^{-8} \text{ mA/cm}^2$). Sin embargo, el comportamiento del potencial es muy diferente, tanto en morfología como en valores de potencial; ya que para este momento del día los valores promedio fueron en torno a -14 mV mientras que al principio del ensayo fue aproximadamente de +127.5 mV. Esta diferencia tan drástica en los valores de potencial a circuito abierto indica un cambio electroquímico muy importante, ya que al tener valores alrededor de -10 a -18 mV indica una corrosión muy marcada.



Fig. 3.3.2.11. Series de potencial y corriente vs tiempo para el aluminio expuesto a la atmósfera durante 80 días y 22 horas (medición a las 8:00 h)

Analizando los valores promedio finales de todas las mediciones de potencial y corriente del día (Fig. 3.3.2.12) se observa que el sistema tiende a desarrollar una actividad más catódica con el paso del tiempo, con una disminución en la corriente de salida.



Fig. 3.3.2.12 Comportamiento del aluminio del 5 de Septiembre de 2013 a lo largo de las 24 horas del monitoreo

Para el caso de los contaminantes y factores medio ambientales, Fig. 3.3.2.13, se observa que para el día 5 de septiembre, la tendencia de concentración de SO_2 fue en todo momento menor a 2 ppb (4.15 [µg/m³]); es decir, la concentración de este compuesto no interviene en el proceso de corrosión, mientras que la humedad relativa afectó directamente. Este resultado es consistente con las señales de ruido electroquímico en el que el efecto de una elevada humedad genera una mayor actividad electroquímica en la superficie del aluminio.



Fig. 3.3.2.13 Series de valores de temperatura, humedad relativa y SO₂ del 05 de Septiembre de 2013 obtenidos en el Laboratorio de Análisis Ambiental de la colonia Nueva Vallejo

Aluminio – 95 días



Fig. 3.3.2.14. Series de potencial y corriente vs tiempo para el aluminio expuesto durante 95 días (medición 14:00 h)

Los resultados para el aluminio a los 95 días en la primera medición del día se presentan en la Fig. 3.3.2.14. Se puede observar en la serie de corriente que al principio del ensayo el comportamiento fue lineal, seguido por una caída súbita, después de los 50 segundos, para después mantenerse constante hasta el final del ensayo. Hay que hacer notar que el cambio repentino en corriente no se refleja en la serie de potencial, lo que parece indicar que esta señal se debió a un agente externo al sistema. El comportamiento de la serie de potencial muestra un comportamiento con tendencia descendente. Tanto la corriente registrada como los valores de potencial, presentan naturaleza catódica, lo que indica una fuerte actividad electroquímica en la superficie.

Por otro lado, los últimos resultados de medición registrados ese día (Fig. 3.3.2.15), indican condiciones similares a las ya descritas. Ambas señales muestran pequeñas oscilaciones de poca amplitud con un comportamiento casi lineal a lo largo de la medición. Los valores de corriente son más pequeños que al principio del ensayo, mientras que los valores de potencial son similares. Esta condición indica menor actividad de corrosión en la superficie del metal.



Fig. 3.3.2.15. Series de potencial y corriente vs tiempo para el aluminio expuesto durante 95 días y 22 horas a la atmósfera (medición 8:00 h)

A continuación se muestran (Fig. 3.3.2.16) los valores promedio finales de ambos parámetros registrados durante todo ese dia. Debido a las fallas en los equipos de monitoreo atmosférico no se tiene resultados meteorológicos.



Fig. 3.3.2.16 Comportamiento del aluminio para el 20 de Septiembre de 2013, a lo largo de las 24 horas del monitoreo

En la gráfica anterior se observa que las tendencias, tanto del potencial como de la corriente, son catódicas; lo que corrobora el comportamiento anteriormente descrito; es decir, una corrosión de pequeña magnitud (por el valor de la corriente) pero constante.



Aluminio – 122 días

A continuación se muestran los resultados para 122 días de exposición del aluminio (Fig. 3.3.2.17). Data Graph

Fig. 3.3.2.17. Series de potencial y corriente vs tiempo para el aluminio expuesto durante 122 días a la atmósfera (medición a las 14:00 h)

Respecto al primer resultado del día de la serie de corriente tras 122 días de ensayo, Fig. 3.3.2.17, se aprecia un comportamiento lineal durante toda la medición, con oscilaciones de media amplitud del orden de mili-amperios y alta velocidad de repetición; en cambio la serie de potencial, muestra una tendencia descendente con oscilaciones pequeñas de mV pero con un valor de potencial del orden de +115 mV. Estos valores tan altos de voltaje junto con los valores pequeños de corriente (del orden de -2.e×10⁻⁸ mA/cm²) indican una condición electroquímica anódica; es decir, ataque localizado que originan voluminosos productos de corrosión en la superficie.

Para el caso de la última medición del día, Fig. 3.3.2.18, se aprecia que la condición anódica ha disminuido; es decir, menor grado de protección, pero con una corrosión de pequeña magnitud por los valores de corriente mostrados. La descripción de las series de tiempo son las mismas que en los casos anteriores. Hay que hacer notar que existe una correlación directa entre los cambios de corriente con los registros en los valores de potencial, lo que indica que los fenómenos superficiales fueron del mismo metal, es decir, no hubo perturbación externa.



Fig. 3.3.2.18. Series de potencial y corriente vs tiempo para el aluminio expuesto durante 122 días y 22 horas a la atmósfera (medición a las 8:00)

A continuación se muestran los resultados promedio del potencial y la corriente a lo largo de todo el día de la medición, así como las mediciones meteorológicas.



Fig. 3.3.2.19. Comportamiento del aluminio el 17 de Octubre de 2013, a lo largo de las 24 horas del monitoreo



Fig. 3.3.2.20 Series de valores de temperatura, humedad relativa y SO₂ del 17 de octubre de 2013 obtenidos por el Laboratorio de Análisis Ambiental de la colonia Nueva Vallejo

El día 17 de octubre se registraron simultáneamente concentraciones altas de dióxido de azufre (en torno a 15 ppb (31.14 $[\mu g/m^3]$)) y de humedad relativa, ambos parámetros con tendencia ascendente, lo que quiere decir, que estos factores si participan en el proceso de corrosión. Estos resultados son consistentes con las oscilaciones en ruido electroquímico, en donde la tendencia final es una corrosión en aumento muy superficial más localizado como se aprecia en los valores de potencial y corriente de la Fig. 3.3.2.19.

Al finalizar los monitoreos del mes de octubre se hizo una evaluación de los valores obtenidos en las series de corriente y potencial, concluimos que los sensores estaban inservibles, registrando valores fuera del rango esperado, por lo que se decidió elaborar nuevos sensores y reemplazarlos

3.3.3 Análisis de ruido electroquímico del Cobre



Cobre - 38 Días

Fig. 3.3.3.1 Series de potencial y corriente vs tiempo para el cobre día 38 (medición 14:00 h)

Respecto a la serie de tiempo en corriente, Fig. 3.3.3.1, se aprecia un comportamiento lineal durante la medición salvo por el descenso y ascenso entre los 250 y 400 segundos; lo que indica que la superficie en ese momento se activó para luego entrar en un estado de equilibro. Este comportamiento resulta muy interesante dado que se evidencia claramente el efecto de una condición superficial que activa la transferencia de carga para luego dar paso a un sistema estable. Este comportamiento generalmente está ocasionado por la formación de productos de corrosión sobre esa zona atacada. El cambio repentino mostrado por la serie de corriente también se reflejó en la serie de potencial lo que indica que el fenómeno se desarrolló sobre la superficie y no fue producto de algún factor externo. Tomando en cuenta la magnitud de la corriente (10⁻⁶ mA/cm²) y del potencial anódico del sistema (+20 mV) el cobre se encuentra en un estado de oxidación importante, con la superficie parcialmente protegida.



Fig. 3.3.3.2. Series de potencial y corriente vs tiempo para el cobre día 38 y 20 horas (medición a las 8:00 h)

Respecto a la serie en corriente que corresponde a un tiempo de exposición de 38 días, Fig. 3.3.3.2, se aprecia un comportamiento prácticamente lineal durante toda la medición con oscilaciones pequeñas lo que significa que hay un ataque localizado constante. La serie de potencial para el cobre muestra que el comportamiento tiene una tendencia ascendente con medianas oscilaciones. Los valores de potencial sufren una variación anódica lo que indica que desde el punto de vista electroquímico, el material sufre menos corrosión que en el caso anterior sobre todo porque los valores de corriente son más pequeños (-10⁻⁷ mA/cm²) y el potencial al ser más anódico (+65 mV) refleja que el sistema es más noble (positivo).

La Fig. 3.3.3.3 muestra los valores promedio tanto de la corriente como del potencial a lo largo del día, en función del tiempo. Se aprecia que la tendencia del potencial es obtener un comportamiento catódico (negativo), es decir, un sistema que sufre con el paso del tiempo una corrosión constante; en cambio la corriente tiene una tendencia lineal, estable, lo que indica que los fenómenos de transferencia de carga (ataque localizado) se mantienen todo el tiempo en el mismo nivel.

Los valores promedio de potencial y corriente, Fig. 3.3.3.3, presentan un sistema con una tendencia catódica; que muestran, con el paso del tiempo un incremento en la corriente registrada.



Fig. 3.3.3.3. Comportamiento del cobre el 25 de Julio de 2013 a lo largo de las 24 horas del monitoreo



Fig. 3.3.3.4. Series de temperatura, humedad relativa y SO₂ del 25 de julio de 2013 obtenidos en el Laboratorio de Análisis Ambiental de la colonia Nueva Vallejo

La tendencia de potencial de la Fig. 3.3.3.3 en donde el sistema mostró siempre una constante actividad, se puede observar que el comportamiento de la humedad relativa a lo largo del día, se mantuvo constante alrededor del 80% hasta las 2:00 am, por lo que la actividad en la superficie se atribuye al efecto de la humedad relativa. El SO₂ se mantuvo por debajo de las 5 [ppb] (10.38 [μ g/m³]), siendo este un parámetro sin incidencia durante proceso, no obstante el sensor electroquímico es capaz de detectar el efecto de su presencia en la actividad electroquímica de la superficie del metal. La presencia de SO₂ se puede atribuir a las oscilaciones medianas mostradas en la figura 3.3.3.2.

A manera de ejemplo se resumen estos resultados para mostrar cómo se ven afectados el potencial y la corriente cuando un sensor de este tipo comienza a fallar. Los valores de potencial suelen fluctuar de un momento a otro en cientos de milivoltios mientras que la corriente suele oscilar de un rango de 10⁻⁶ [mA/cm²] a 10⁻⁹ [mA/cm²] de un momento a otro.

La razón por la cual fallan los sensores radica en que es el mismo sensor el que empieza a generar auto-corrosión por la presencia de resquicios importantes en la resina que permite que se generen celdas galvánicas. Este tipo de corrosión se suele conocer en inglés como corrosión por crevice. Cuando este tipo de corrosión aparece, entonces el efecto de la corrosión producto de los agentes atmosféricos se nulifica dando paso a la auto-corrosión y una forma de registrarlo en ruido electroquímico es precisamente por los abruptos cambios de las variables de un punto a otro.

En las figuras 3.3.3.4 a) y 3.3.3.4 b) se muestran las series de tiempo obtenidas con el sensor de cobre, en las que se muestran los valores que no corresponden a un sistema de ruido electroquímico normal.



Fig. 3.3.3.4 a) Series de tiempo de potencial y corriente con valores inusuales obtenidos durante el monitoreo



Fig. 3.3.3.4. b) Series de potencial y corriente con valores inusuales obtenidos durante el monitoreo

3.3.4 Análisis de ruido electroquímico del zinc

A continuación se presentan los resultados obtenidos para el sistema de Zinc:





Respecto a la serie de potencial para 38 días, Fig. 3.3.4.1, se aprecia que los valores van de los -100 a los 100 mV; sin embargo, a partir de los 200 segundos el comportamiento tiene una tendencia prácticamente lineal lo que indica que los eventos de corrosión sufrieron una inhibición y por lo tanto, el valor del potencial fue estable hasta el final del ensayo.

Respecto a la serie de corriente en la misma figura, se aprecia un comportamiento descendente; sin embargo, a partir de los 200 segundos va en ascenso hasta llegar a -2 x 10⁻⁷ micro-Amperios constante hasta el final del ensayo. Debido a que las señales en corriente y en potencial guardan relación entre ellas, se cerciora que los eventos electroquímicos registrados por las series de potencial y corriente corresponden efectivamente a la placa metálica y no a factores externos.

Fig. 3.3.4.1. Series de potencial y corriente vs tiempo para el zinc día 38 (medición a las 14:00 h)



Fig. 3.3.4.2. Series de potencial y corriente vs tiempo para el zinc día 38 y 22 horas (medición a las 8:00 h)

Como se puede apreciar en la Fig. 3.3.4.2, la serie de potencial al final del día, muestra que el comportamiento tiene una tendencia ascendente con oscilaciones pequeñas de décimas de mV de alta periodicidad; lo que representa un ataque superficial localizado (picadura) más intenso que el comportamiento mostrado en la Fig. 3.3.4.1. Los valores de potencial sufren un comportamiento anódico, lo que indica que desde el punto de vista electroquímico, el material tiene una tendencia a pasivarse por los productos de corrosión generados en la superficie.

A continuación se muestran los resultados promedio del potencial y la corriente a lo largo de toda la medición, así como las mediciones meteorológicas (Fig. 3.3.4.3 y Fig. 3.3.4.4, respectivamente).



Fig. 3.3.4.3. Comportamiento del 24 de Julio de 2013 a lo largo de las 24 horas del monitoreo.



Fig. 3.3.4.4 Series de temperatura, humedad relativa y SO₂ del 24 de julio de 2013 obtenidos en el Laboratorio de Análisis Ambiental de la colonia Nueva Vallejo.

A lo largo de todo el día se observa que la contaminación por dióxido de azufre tiene una tendencia prácticamente lineal a lo largo de la jornada con concentraciones menores a 5 ppb (10.38 [μ g/m³]), lo que indica que no participa en el proceso de corrosión. En la figura 3.3.4.3 se observa que el comportamiento del potencial es de carácter anódico con valores cada vez más pequeños de corriente. Por otro lado se puede apreciar que el comportamiento de la humedad relativa (HR) durante el día presentó una tendencia descendente con medidas superiores al 80%. La temperatura no aporta información

relevante ya que prácticamente se mantuvo lineal durante toda la jornada de trabajo, como se aprecia en la Fig. 3.3.4.3.



12:00 h)

Como se puede apreciar en la Fig. 3.3.4.5, la serie de potencial para el zinc al principio del ensayo, muestra que el comportamiento tiene una tendencia lineal hasta los 450 segundos; esta tendencia va en ascenso a partir de este tiempo. Los valores de potencial sufren una variación anódica, por lo que el material sufre menor corrosión.

Respecto a la serie de corriente, los resultados presentan un comportamiento prácticamente lineal y estable durante toda la medición; aunque con amplitud constante y alta frecuencia de repetición.



Fig. 3.3.4.6. Series de potencial y corriente vs tiempo para el zinc al final del día 51 y 22 horas (medición a 10:00 h)

En los resultados para el zinc a los 51 días se puede observar en la serie de corriente que el comportamiento fue lineal, a excepción de dos abruptos presentados entre los 300 y 400 segundos. Hay que hacer notar que el cambio repentino en corriente no se refleja en la serie de potencial, lo que parece indicar que esa señal se debió a un agente externo del sistema. El comportamiento de la serie en potencial muestra un comportamiento con tendencia descendente. El potencial muestra una tendencia de naturaleza catódica, lo que indica una fuerte actividad electroquímica en la superficie.

A continuación se muestran los valores promedio finales a lo largo del día de ambos parámetros; así como los resultados meteorológicos obtenidos directamente de la estación de monitoreo.



Fig. 3.3.4.7. Comportamiento del 06 de Agosto de 2013 a lo largo de las 24 horas del monitoreo.



Fig. 3.3.4.8. Series de valores de temperatura, humedad relativa y SO₂ del 06 de Agosto de 2013 obtenidos en el Laboratorio de Análisis Ambiental de la colonia Nueva Vallejo.

Los resultados de las mediciones meteorológicas, Fig 3.3.4.8, indican que el contenido de SO_2 está por debajo de 5 ppb (10.38 [µg/m³]) lo que indica que no participa en el proceso de corrosión del Zn, en cambio la humedad está cerca al 80% por lo que ésta fue la tuvo mayor incidencia en el proceso electroquímico.

En la figura 3.3.4.7 se puede observar que tanto el potencial como la corriente tuvieron una tendencia ascendente, lo que sugire que el proceso de corrosión fue menos activo (anódico). La humedad durante el día de ensayo se incrementó considerablemente, lo que favoreció precisamente a que el proceso de corrosión se desarrollara todo el tiempo. Los resultados meteorológicos y electroquímocos tienen consistencia entre sí.

Sin embargo, en las mediciones del día 65 se observa una notoria falla del sensor de zinc; ya que presenta valores incoherentes tanto de potencial como de corriente, situación similar por la que pasó el sensor de cobre.

Como se explicó anteriormente, esta falla se debe a la auto-corrosión que se genera en el sensor, por la presencia de resquicios de tamaño considerable que generan celdas galvánicas, mejor conocido como corrosión por crevice. Cuando este tipo de corrosión aparece, entonces el efecto de la corrosión producto de los agentes atmosféricos se nulifica dando paso al registro de la auto-corrosión del sensor y una forma de registrarlo en ruido electroquímico es precisamente por los abruptos cambios de las variables de un punto a otro.

En las figuras 3.3.4.9 a) y 3.3.4.9 b) se muestran las series de potencial y corriente obtenidas con el sensor de cobre, tras la falla, en las que se muestran los valores que no corresponden a un sistema de ruido electroquímico normal.



Fig. 3.3.4.9.a) Series de potencial y corrientes con valores inusuales obtenidos durante el monitoreo para el caso del zinc



Fig. 3.3.4.9 b) Series de potencial y corriente con valores inusuales obtenidos durante el monitoreo

3.4 Microscopio Electrónico de Barrido

Se muestran imágenes del sensor una vez terminado el experimento, sin someterlo al proceso de limpieza.



Fig. 3.4. Sensor de ruido electroquímico despues de la exposición.

En las siguientes imágenes se muestran los resultados por la técnica de microscopía electrónica de barrido (SEM) a diferentes magnificaciones. Se evaluó el sensor utilizado después del monitoreo de ruido electroquímico. A continuación se describe cada una de ellos.

3.4.1 Acero



Fig. 3.4.1.a Micrografía de la placa de Acero a 200x



Fig. 3.4.1.b Micrografía de la placa de acero 400x



Fig. 3.4.1.c Micrografía de la placa de acero a 800x

Figura 3.4.1.a En esta imagen (200x) se puede apreciar que la corrosión está presente con mayor intensidad en algunas zonas de la placa de acero, presentándose en forma circular. Algunas partes sufren corrosión muy marcada. Se puede decir que el tipo de corrosión que sufre está desarrollada en toda la superficie del acero.

Figura 3.4.1.b En la figura se tiene un acercamiento a 400x de la parte que presentó mayor corrosión, se observa una zona con mayor daño a su alrededor hay zonas con menor cantidad de óxido, dando una apariencia de que el óxido se fragmentó.

Figura 3.4.1.c Se muestra un acercamiento a 800x de la zona analizada en la figura anterior. En ésta se puede observar la gran porosidad que se generó en la superficie corroída. Con esta imagen se corrobora que efectivamente la corrosión es de naturaleza localizada.





Element	Weight%	Atomi <i>c</i> %		
СК	8.62	16.01		
ок	47.26	65.93		
sк	1.46	1.02		
FeK	42.66	17.05		

Figura 3.4.1.d Análisis químico de una ampolla de óxido formada en la placa de acero; micrografía, espectro de composición y la tabla de los elementos hallados.

De acuerdo al análisis de EDS, se tiene que la composición de los óxidos está compuesta mayoritariamente por hierro y oxígeno.

También se detecta la presencia de azufre que está relacionada con la composición atmosférica de la zona Nueva Vallejo.

3.4.2. Aluminio



Figura 3.4.2.a. Micrografía de la placa de aluminio a 200x



Figura 3.4.2.b. Micrografía de la placa de aluminio a 400x



Figura 3.4.2.c. Micrografía de la placa de aluminio a 800x

A continuación se describen las características más sobresalientes de los productos de corrosión del aluminio.

Figura 3.4.2.a. En esta magnificación (200x) se pueden apreciar diversos y puntuales productos de corrosión esparcidos sobre la superficie, aglutinados en ciertas zonas; sin embargo, en la mayor parte se aprecia el metal base limpio.

Figura 3.4.2.b. Con un mayor acercamiento (400x) se alcanzan a ver los productos de corrosión encima de la superficie. También se aprecia que en las líneas de mecanizado se depositan óxidos y algunas partículas de diverso tamaño.

Figura 3.4.2.c. A 800x se observan los óxidos sin forma específica encima de la superficie.

And and a state of the state of	(P 49	Element	Weight%	Atomic%
Spectrum 5		СК	50.14	66.18
		ОК	12.58	12.47
		AI K	35.35	20.77
		КК	0.31	0.13
	ê 9 9e	Fe K	1.62	0.46
Roman Jacks	0 2 4 6 8 1			
40µm Electron Image 1	Full Scale 211 cts Cursor: 0.000			

Figura 3.4.2.e. Análisis de una ampolla de óxido formada en la placa de aluminio; micrografía, espectro de composición y la tabla de los elementos hallados.

En el espectro de EDS del óxido de aluminio se obtiene una composición mayoritaria por óxidos de aluminio con presencia de gran cantidad de carbono depositado en el material. En este caso no se detectaron depósitos de azufre.

3.4.3. Cobre



Figura 3.4.3.a.Micrografía de la placa de cobre a 200x



Figura 3.4.3.b. Micrografia de la placa de cobre a 600x



Figura 3.4.3.c. Micrografía de la Placa de cobre a 800x

Figura 3.4.3.a. En esta imagen a 200 aumentos se aprecian las líneas de mecanizado del material y algunas partículas depositadas aleatoriamente sobre la superficie metálica. Aparentemente la corrosión es poca.

Figura 3.4.3.b. Con un mayor acercamiento (600x) se observa un producto de corrosión sin forma particular formado en la superficie del cobre. Así mismo, también se alcanza a apreciar que este óxido tiene alta porosidad y no es compacto ya que inclusive se observa el sustrato por debajo. También se observan depósitos de pequeñas partículas y óxidos no aglutinados alrededor de esta gran partícula, lo que indica que la corrosión fue distinta a lo largo de la superficie.

Figura 3.4.3.c. En la imagen a 800 aumentos se aprecian diversos cúmulos de productos de corrosión, corroborando que efectivamente se desarrolló una corrosión heterogénea sobre el material; además se observa la presencia de partículas que posiblemente sean el resultado de la deposición de elementos contaminantes del medio ambiente.



A continuación se muestra el análisis obtenido por el EDS.

Figura 3.4.3.e. Análisis de una ampolla de óxido formada en la placa de cobre; micrografía, espectro de composición y la tabla de los elementos hallados.

El espectro de EDS revela que la composición de estos productos de corrosión está formada mayoritariamente por óxido de cobre con algunas trazas de azufre. La presencia de azufre está directamente relacionada con la presencia de estos contaminantes en la atmósfera de la colonia Nueva Vallejo.

3.4.4. Zinc





Figura 3.4.4.a. Micrografía de la placa de zinc a 200x Figura 3.4.4.b. Micrografía de la placa de zinc a 400x



Figura 3.4.4.c.Micrografía de la placa de zinc a 800x

Figura 3.4.4.a. En la figura se tiene un acercamiento a 200 x. En ella se puede apreciar que los óxidos están presentes en la mayor parte de la superficie, a manera de cúmulos aislados. Así mismo, se observan líneas de mecanizado, provenientes de la última lija empleada (600) durante el proceso de desbaste mecánico, lo que quiere decir que la cantidad de productos de corrosión fue poca; ya que no alcanza a cubrir estar líneas.

Figura 3.4.4.b. En un acercamiento de 400 x se aprecia que a lo largo de la superficie se presentan cúmulos sin forma que sobresalen de las líneas de lijado. Se observan diferentes tamaños de partículas sobre toda la superficie.

Figura 3.4.4.c. Al realizar un acercamiento 800 x se observaron los óxidos aglomerados en cierto punto con partículas de tamaños de hasta 20 micras.

-				Element	Weight%	Atomic%
*Spectrum 2				O K	45.94	86.93
				Si K	3.94	4.25
	•			S K	3.03	2.86
	9			Cl K	0.42	0.36
				Zn K	54.45	25.22
	· · · ·					
	. ~ ~	.4	0			
20µm Pelectron Image 1 Full Sc	cale 211 d	nts Curs	or: 0.000		1	

Figura 3.4.4.d. Análisis de una ampolla de óxido formada en la placa de zinc; micrografía, espectro de composición y la tabla de los elementos hallados.

Los óxidos están compuestos mayoritariamente por oxígeno y zinc. Los otros elementos detectados por EDS forman parte del medio ambiente al que estuvo expuesto el metal.

Estos resultados son consistentes con los de velocidad de corrosión obtenida (de valor más bajo para el caso del zinc) ya que se obtuvieron pocos productos de corrosión al cabo de un mes.

Los análisis anteriores corroboran que los productos de corrosión formados sobre las placas corresponden mayoritariamente al óxido del metal base.

CAPÍTULO IV. CONCLUSIONES

Conclusiones

- El tiempo útil de un monitor MECA es finito de acuerdo al metal de estudio y la interacción con el entorno, para este estudio, el periodo de vida útil fue de 1 a 3 meses. Lo que es preciso monitorear a detalle la respuesta electroquímica para asegurarse que lo obtenido corresponde a los cambios electroquímicos de la superficie metálica y no a otro tipo de corrosión.
- Los resultados de ruido electroquímico indican que éste es sensible a los parámetros medio-ambientales del entorno. Se observó que la humedad fue el factor predominante que afecta el comportamiento electroquímico de los metales seguido en menor grado por la concentración de dióxido de azufre en esta zona de monitoreo. La incidencia del SO₂, aunque su concentración fue del orden de partes por billón, es de gran importancia y relevancia ya que el sensor electroquímico fue capaz de mostrar variación en el ataque superficial con el cambio de éste, lo que representa que el sensor en conjunto con la técnica de ruido electroquímico, pueden caracterizar el efecto de los contaminantes medio-ambientales en las superficies metálicas.
- El efecto del SO₂ en las señales de ruido electroquímico tuvo mayor incidencia en la placa de Cobre seguida por la de Aluminio, Zinc y Acero.
- En términos generales el tipo de mecanismo identificado por la técnica de ruido electroquímico en las cuatro placas fue de naturaleza localizada de manera generalizada, es decir, en toda la superficie metálica. En el caso particular del aluminio, éste mostró la corrosión más pequeña localizada de todos los metales estudiados. Esta corrosión se llevó a cabo en la capa de óxido del sustrato.
- De acuerdo con los análisis realizados por gravimetría se puede concluir que el efecto medio-ambiental tiene una alta incidencia en la velocidad de corrosión en el cobre teniendo una categoría C5 que corresponde a una corrosividad extrema. Para el caso del acero, el zinc y el aluminio les corresponde una categoría C2 con una corrosión baja, por lo que se recomienda que para la zona de Vallejo de la Ciudad de México, se debe asegurar que el cobre cuente con un sistema de protección adecuado.
- Con base en el análisis morfológico y composicional (EDS) se concluye que la formación de los productos de corrosión están básicamente conformados por el metal base junto con el oxígeno. Los otros elementos detectados probablemente sean resultado de la composición atmosférica e la zona (Nueva Vallejo) donde se realizó el ensayo.
- El análisis de los óxidos de hierro mediante difracción de Rayos-X mostraron que estos productos de corrosión son óxidos hidratados de diferente fase (α y γ), lo que indica que el efecto de la humedad de la zona tiene incidencia directa en la composición química de esta herrumbre.
- La evaluación de la corrosión en los metales por efecto de la corrosión atmosférica es y seguirá siendo muy importante para evaluar el grado de deterioro en una región determinada. Con esta evaluación se permitirá seleccionar y diseñar los materiales más adecuados de uso cotidiano evitando con ello accidentes de gran repercusión social y económica.

BIBLIOGRAFÍA

- 1) ISO, *Corrosion of metals and* alloys. Basics terms and definitions (ISO 8044:2015), 2015
- 2) Mariaca R. L., Genescá J., Uruchurtu Ch. J., Salvador L.H., **Corrosividad Atmosférica (MICAT – MÉXICO)**, Ed. Plaza y Valdés, Ciudad de México, 1999.
- K.L Money, Corrosion testing in the atmosphere, Metals Handbook, 9 ed, Vol 13, ASM International, Metals Park, 1987 pp 204-206.
- Mantenimiento Latino Americano, Corrosión y su control Parte I, Recuperado de: http://maintenancela.blogspot.mx, 20 de Abril de 2016.
- 5) Google, 2015, Escultura Hombre Industrial, Recuperado de https://www.google.com.mx/maps/, 20 de Abril de 2016.
- Garcia E., Modificaciones al sistema de clasificación climática de Köppen, Ed. UNAM, México, 5a edición, 2004.
- Archivo de la Dirección de Monitoreo Atmosférico, 2013, Calidad del aire en la Ciudad de México, Informe 2013, 2014.
- 8) ASTM G1-90, Standard Practice for Preparing, Cleaning, and Evaluation Corrosion Test Specimens, 1999.
- Elizarraras, D., Estimación de la corrosión atmosférica en la Ciudad de México por la Técnica de Alambre sobre Tornillo, Tesis de Licenciatura, UNAM 1995. pp 14 -17.
- 10)Ortiz J., Evaluación de la corrosividad atmosférica mediante la técnica del alambre sobre tornillo. Tesis de Licenciatura, UNAM 2008. Pp 36 - 40
- 11)Gallardo, E., Galicia, A., Lugo, G., Pérez, J., & Rosas, M. Evaluación de Corrosividad Atmosférica en la Ciudad de Tuxpan Veracruz, mediante el método CLIMAT. Ciencias de la Ingeniería y Tecnología Handbook T-VI: Congreso Interdisciplinario de Cuerpos Académicos. ECORFAN. 2014 (pp. 10-16)
- 12)Genescá, J. y Rodriguez C. (1992). Calibración de la agresividad de la atmósfera del suroeste de la ciudad de México. Rev. Int. Contam. Ambient. 8 (2), 1992, pp 81-90.
- 13) Torres V., Aplicación de la técnica de ruido electroquímico en atmósferas naturales. Tesis de Maestría, UNAM 2004.
- 14) Doyle D., Godard H., Nature, 200 (1963) 4. 912.
- 15) D.A Eden, **Electrochemical noise the first two octaves**, Integriti solutions Ltd, 7 Queens Garden, Scotland

- 16) http://www.labcorr.net/libro/RuidoElectroquimico.PDF J.M Malo Tamayo, J Uruchurtu Chavarín, **Instituto de Investigaciones eléctricas**. (9 de marzo 2016).
- 17) Retama A., Informe 2013, Secretaria del Medio Ambiente del Distrito Federal, México, 2014.
- 18)ISO, Corrosion of metals and alloys Corrosivity of atmospheres Determination of corrosión rate standard specimens for the evaluation of corrosivity. (ISO 9226:1992), 1992
- 19) ASTM G116-99, Standard Practice for Conducting Wire on Bolt Test for Atmospheric Galvanic Corrosion, pp 507-510 (1999).
- 20)González J.A, Otero E y Cabanas C, Recording polarization curves in thin electrolyte layers by electrochemical atmospheric corrosion monitor, Br corros, J. Vol 25 No. 2.
- 21)Genescá J., Avila J., Más allá de la herrumbre, La ciencia desde México No. 9, FCE, 1987.
- 22)Genescá Joan, **Más allá de la herrumbre III. Corrosión y medio ambiente,** Fondo de cultura económica, Colección la ciencia desde México, México, 1995.
- 23) ISO, Corrosion of metals and alloys Corrosivity of atmospheres Classification. (ISO 9223:1992), 1992
- 24) E. García., M. Hernández., F. J. Rodríguez., J. Genescá., F. J. Boerio. Oscillation and Chaos in Pitting Corrosion of Steel. Corrosion <u>59, 1 (2003) 50</u>
- M. Hernández., J. Uruchurtu, J. Genescá., A. Barba. Correlation between electrochemical impedance and noise measurements of waterborne coatings. Corrosion Science <u>51 (2009) 499</u>.
- 26) M. Hernandez, A. Covelo, C. Menchaca, J. Uruchurtu, J. Genesca. Characterization of the protective properties of hydrotalcite on hybrid organic-inorganic sol-gel coatings. Corrosion <u>70, 8 (2014) 828-841</u>. DOI: 10.5006/0909 Corrosion Journal (2014)

ANEXOS

Anexo A

Las categorías de corrosividad de acuerdo a la norma ISO 9223 estándar para el acero, zinc, cobre y aluminio, basados en los rangos de corrosión (C).

		Rangos de Corrosión				
Corrosividad	Categoría	Acero [µm/año]	Zinc [µm/año]	Cobre [µm/año]	Aluminio [g/ m²año]	
Muy baja	C ₁	≤1.3	≤ 0.1	≤ 0.1	Muy baja	
Baja	C ₂	1.3 – 25	0.1 – 0.7	0.1 – 0.6	≤ 0.6	
Media	C ₃	25 – 50	0.7 – 2.1	0.6 – 1.3	0.6 – 2	
Alta	C ₄	50 – 80	2.1 – 4.2	1.3 – 2.8	2 – 5	
Muy Alta	C_5	80 - 200	4.2 – 8.4	2.8 – 5.6	5 – 10	