

UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA

**Estudio de la corrosión atmosférica del cinc
y el acero galvanizado**

Autor: Díaz Rodríguez, Francisco Miguel

**Directores: José Morales Marino
y Sergio González González**

Departamento de Química Física



DEPARTAMENTO DE QUÍMICA FÍSICA
UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA
Calle Astrofísico Francisco Sánchez s/n
Campus de Anchieta
38071 La Laguna; Error! Marcador no definido.
Tenerife (España)

TEL: 34 922 31.80.10
FAX: 34 922 31.80.02

**JOSÉ MORALES MARINA, PROFESOR TITULAR DEL
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA FÍSICA DE LA
UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA.**

INFORMA: Que la presente Memoria titulada “Estudio de la Corrosión atmosférica del Cinc y el Acero Galvanizado”, presentada por el *Lcdo. D. Francisco Miguel Díaz Rodríguez* para optar al grado de Doctor en Química por esta Universidad ha sido realizada en las dependencias de este Departamento bajo mi dirección y la del *Dr. D. Sergio González González*.

Y para que conste firmo el presente informe en La Laguna a 28 de septiembre de 2001.

Fdo: José Morales Marina



DEPARTAMENTO DE QUÍMICA FÍSICA
UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA
Calle Astrofísico Francisco Sánchez s/n
Campus de Anchieta
38071 La Laguna; Error! Marcador no definido.
Tenerife (España)

TEL: 34 922 31.80.10
FAX: 34 922 31.80.02

**SERGIO GONZÁLEZ GONZÁLEZ, CATEDRÁTICO DEL
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA FÍSICA DE LA
UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA.**

INFORMA: Que la presente Memoria titulada “Estudio de la Corrosión atmosférica del Cinc y el Acero Galvanizado”, presentada por el *Lcdo. D. Francisco Miguel Díaz Rodríguez* para optar al grado de Doctor en Química por esta Universidad ha sido realizada en las dependencias de este Departamento bajo mi dirección y la del *Dr. D. José Morales Marina*.

Y para que conste firmo el presente informe en La Laguna a 28 de septiembre de 2001.

Fdo: Sergio González González



DEPARTAMENTO DE QUÍMICA FÍSICA
UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA
Calle Astrofísico Francisco Sánchez s/n
Campus de Anchieta
38071 La Laguna; Error! Marcador no definido.
Tenerife (España)

TEL: 34 922 31.80.10
FAX: 34 922 31.80.02

**SERGIO GONZÁLEZ GONZÁLEZ, CATEDRÁTICO Y
DIRECTOR DEL DEPARTAMENTO DE QUÍMICA FÍSICA DE
LA UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA.**

INFORMA: Que la presente Memoria titulada “Estudio de la Corrosión atmosférica del Cinc y el Acero Galvanizado”, presentada por el *Lcdo. D. Francisco Miguel Díaz Rodríguez* para optar al grado de Doctor en Química por esta Universidad ha sido realizada en las dependencias de este Departamento bajo la dirección de los *Drs. D. José Morales Marina* y *D. Sergio González González* y autorizo con esta fecha su presentación..

Y para que conste firmo el presente informe en La Laguna a 28 de septiembre de 2001.

Fdo: Sergio González González

*Es mi deseo expresar mi más sincero agradecimiento a los directores de esta memoria; **Dr. D. José Morales Marina** y **Dr. D. Sergio González González** por su inestimable ayuda durante el desarrollo de la misma.*

*Mi reconocimiento a los profesores **Dr. D. Roberto Salvareza**, **D. Víctor Cano Fernández** y **Dr. D. Pedro Esparza Ferrera** por sus sugerencias y apoyo.*

*Por la atención prestada en el estudio mediante Difracción de Rayos X es mi deber reconocer y agradecer la labor del **Dr. D. Pedro Nuñez Coello** y el **Licenciado Antonio Diego Lozano Gorrín**.*

*También deseo mostrar mi gratitud a todos y cada uno de los miembros del **Departamento de Química Física** y en particular a los **Doctores Luis Fernández Merida** y **Juan Carlos Ruíz Morales**, a los **Licenciados Miguel Rojas Morales** y **Francisco J. Hernández Medina** y a **D. Manuel Valencia Hernández**.*

*Destacar la colaboración del **Vicerrectorado de Investigación y Relaciones Internacionales** por la concesión de una beca para postgraduados que realizan Tesis Doctorales en colaboración, primeramente con el **Banco Santander** y actualmente con **Caja Canarias**.*

*Agradecer el esfuerzo financiero de la empresa **UNELCO S.A.** en los diferentes proyectos para el estudio de la corrosión.*

*Y por último quiero recordar y agradecer, a quien además de iniciarme en el estudio de la corrosión fue un buen amigo, **Doctor Santiago Martín Krijer**.*

*A MIS PADRES
A SANTI
A NATALIA*

ÍNDICE

§ ÍNDICE

§ CAPÍTULO 1.

INTRODUCCIÓN.....	1
1.1 LA CORROSIÓN ATMOSFÉRICA.....	2
1.2 FACTORES QUE DETERMINAN LA VELOCIDAD DE CORROSIÓN.....	3
1.3 CLASIFICACIÓN DE LAS ATMÓSFERAS CORROSIVAS NATURALES	14
1.4 PREDICCIONES EN CORROSIÓN ATMOSFÉRICA.....	16
1.5 PROGRAMACIÓN DE LOS ENSAYOS DE CORROSIÓN ATMOSFÉRICA.....	21

§ CAPÍTULO 2.

EL CLIMA EN CANARIAS.....	27
2.1 LA DINÁMICA ATMOSFÉRICA REGIONAL.....	28
2.2 PRINCIPALES TIPOS DE VIENTOS EN LAS ISLAS CANARIAS	31
2.3 EFECTOS DE LA OROGRAFÍA.....	32
2.4 EL RÉGIMEN TÉRMICO	33
2.5 RÉGIMEN PLUVIOMÉTRICO	35
2.6 ACCIÓN DE LOS FACTORES METEOROLÓGICOS.....	37

§ CAPÍTULO 3.

ASPECTOS TERMODINÁMICOS DE LA CORROSIÓN DEL CINC.....	49
3.1 DESCRIPCIÓN TERMODINÁMICA DE LA CORROSIÓN DE UN METAL.....	50
3.2 DIAGRAMA DE POURBAIX PARA EL SISTEMA CINC-AGUA	56
3.3 FUNDAMENTOS DE LA CORROSIÓN ATMOSFÉRICA DEL CINC.....	60

§ CAPÍTULO 4.

PROGRAMACIÓN DE LOS ENSAYOS Y RESULTADOS OBTENIDOS.....	63
4.1 DESCRIPCIÓN DEL TRABAJO	64
4.2 PLANIFICACIÓN.....	64
4.3 PRUEBAS.....	73
4.4 RESULTADOS OBTENIDOS	86

§ CAPÍTULO 5.

ÍNDICES DE CORROSIVIDAD DE LAS ATMÓSFERAS DE LA PROVINCIA DE SANTA CRUZ DE TENERIFE, SEGÚN LA NORMA ISO 9223	104
5.1 ALCANCE DE LA NORMA	106
5.2 DEFINICIONES	106
5.3 CLASIFICACIÓN DEL TIEMPO DE HUMECTACIÓN.....	107
5.4 CLASIFICACIÓN DE LAS CATEGORÍAS DE LOS CONTAMINANTES.....	108
5.5 ÍNDICES DE CORROSIVIDAD DE LAS ATMÓSFERAS	109
5.6 CLASIFICACIÓN DE LA CORROSIVIDAD.....	110
5.7 ÍNDICES DE CORROSIVIDAD EN LA PROVINCIA DE S/C DE TENERIFE	111
5.8 MAPAS DE DISTRIBUCIÓN DE LOS ÍNDICES DE CORROSIVIDAD.....	117

§ CAPÍTULO 6.**ESTUDIO ESTADÍSTICO 126****6.1 INTRODUCCIÓN 127****6.2 RESULTADOS Y TRATAMIENTO MATEMÁTICO 136****§ CAPÍTULO 7.****RESISTENCIA AL PICADO DE MUESTRAS DE ZN EXPUESTAS A
LA ATMÓSFERA. ESTUDIO ELECTROQUÍMICO 147****7.1 INTRODUCCIÓN TEÓRICA 148****7.2 ASPECTOS EXPERIMENTALES 155****7.3 RESULTADOS EXPERIMENTALES 156****§ CONCLUSIONES****§ BIBLIOGRAFÍA**

CAPÍTULO 1.

INTRODUCCIÓN

1.1 LA CORROSIÓN ATMOSFÉRICA.

1.2 FACTORES QUE DETERMINA LA VELOCIDAD DE CORROSIÓN.

1.2.1 Humedad relativa del aire.

1.2.2 Humectación de las superficies.

1.2.3 Tiempo de humectación.

1.2.4 Acción de los contaminantes.

1.2.5 Efecto de la temperatura.

1.3 CLASIFICACIÓN DE LAS ATMÓSFERAS CORROSIVAS NATURALES.

1.4 PREDICCIONES EN CORROSIÓN ATMOSFÉRICA.

1.4.1 Criterios para la elaboración de mapas de corrosión.

1.4.2 Relaciones empíricas.

1.5 PROGRAMACIÓN DE LOS ENSAYOS DE CORROSIÓN ATMOSFÉRICA.

1.5.1 Objetivos.

1.5.2 Metodología.

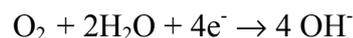
1.5.3 Pruebas

1.1 CORROSIÓN ATMOSFÉRICA.

La corrosión atmosférica es el proceso electroquímico de deterioro de un metal por la acción de factores atmosféricos, tanto meteorológico como químicos. Como en cualquier otro proceso corrosivo, la reacción anódica de la pila de corrosión es el proceso de disolución del metal,



cuya magnitud depende de la combinación de los factores que promueven la corrosión atmosférica. Mientras que el proceso catódico complementario, que tiene lugar bajo la película de electrolito, suele ser la reducción del oxígeno:



Únicamente cuando existe un alto grado de contaminación por ácidos tiene importancia la reacción complementaria de descarga de los protones:



Como cualquier otro proceso de corrosión electroquímica, la corrosión atmosférica tiene su origen en el funcionamiento de micropilas electroquímicas [1], que se forman siempre que entre dos puntos del metal existe una diferencia de energía libre, originada por cualquier asimetría del sistema; la corriente eléctrica produce una electrólisis que causa modificaciones químicas en la superficie de metal. Entre las

heterogeneidades que pueden dar lugar a procesos corrosivos [2], se encuentran, entre otras, las siguientes:

- Anisotropía de los granos cristalinos que componen el metal.
- Segregaciones, debidas a precipitaciones puntuales de elementos aleantes.
- Efectos de borde de grano que pueden dar lugar a concentraciones de impurezas más altas.
- Defectos reticulares en los granos.
- Presencia de partículas extrañas, debidas a procesos de mecanizado o transporte.
- Uniones bimetálicas.
- Deformaciones en frío que ocasionan numerosos defectos en los retículos cristalinos.
- Rotura o discontinuidades en las capas superficiales por desprendimiento (casquilla de laminación) o por rotura (en zonas sometidas a tracción).

Puesto que, para que se produzca un proceso corrosivo, debe formarse una pila electroquímica, la superficie del metal tiene que estar en contacto con un electrólito, que puede ser desde una película de humedad extremadamente delgada (originada por condensación de la humedad atmosférica), hasta una película acuosa (cuando el metal aparece perceptiblemente mojado). Se puede por tanto afirmar que, para que el proceso corrosivo tenga lugar, la superficie del metal debe estar humedecida. Por contrario, a temperatura ambiente y en atmósfera perfectamente seca, la corrosión metálica progresa a velocidad infinitesimal y a efectos prácticos, puede ser ignorada.

1.2 FACTORES QUE DETERMINAN LA VELOCIDAD DE CORROSIÓN.

A parte de factores, como condiciones de exposición, composición del metal, propiedades de los óxidos formados, etc., cuya participación es secundaria, la intensidad del fenómeno de corrosión atmosférica viene determinada principalmente por la humedad relativa del aire (HR), el número de días en que ocurren precipitaciones acuosas (lluvia, nieve, niebla...) y duración de las mismas, la contaminación del aire con gases, vapores ácidos y aerosoles del agua de mar, la presencia de partículas sólidas en el aire y la temperatura ambiente.

1.2.1 Humedad relativa del aire.

La Humedad Relativa (HR) sirve de referencia para saber lo cerca o lejos que está una atmósfera del estado de saturación y puede expresarse como la relación (en tanto por ciento) entre la presión parcial de vapor de agua en el aire (P_{H_2O}) y la presión de saturación del aire en vapor de agua (P_s) a la misma temperatura; esto es,

$$HR = 100 \frac{P_{H_2O}}{P_s}$$

La HR ejerce un papel decisivo en la corrosión atmosférica. Por debajo de un determinado nivel de humedad relativa, *humedad relativa crítica*, no existe película apreciable de electrolito sobre el metal y la corrosión es despreciable. En el caso del hierro, Schikoor [3] ha demostrado que la velocidad de corrosión es grande cuando su superficie se haya visiblemente mojada o queda expuesta a una HR del 95%, pero que tiende a disminuir rápidamente conforme disminuye la HR, de modo que por debajo de 60-80%, la corrosión es insignificante, en una atmósfera libre de contaminantes.

La presencia de contaminantes rebaja considerablemente el % de HR necesario para que tenga lugar el proceso corrosivo, al mismo tiempo que acelera la velocidad. Así, por ejemplo:

Con 1 ppm de SO_2 , a 30 °C, Barton y Bartonova [4] han encontrado que la humedad relativa crítica está comprendida entre el 81,5 y el 85,5%.

Con 100 ppm de SO_2 , Vernon [5] encontró que la humedad relativa crítica está entre el 60 y el 70%,

Con 0,3% de SO_2 , según Sanyal y Bhadwar [6], la humedad relativa crítica es del HR 60-80%.

La dependencia entre la velocidad de corrosión y la HR fue establecida por Burton y Bartonova [4], quienes establecieron que, una vez que se alcanza un régimen cuasiestacionario, la velocidad de corrosión se relaciona con la HR a través de una ley del tipo:

$$V_{C_x} = V_{C_{100}} \left(\frac{H_x H_C}{H_{100} - H_C} \right)^2$$

donde V_{C_x} es la velocidad de corrosión a una HR por encima de la crítica, $V_{C_{100}}$ es la velocidad de corrosión cuando la HR es del 100%, H_x es la HR ambiental y H_C es la humedad relativa crítica (humedad que una vez sobrepasada provoca un notable aumento en la velocidad de corrosión).

1.2.2 Humectación de las superficies metálicas.

De acuerdo con Barton, Bartonova y Beranek [7], la película superficial de electrólito formada sobre el metal, en una atmósfera con 86% de HR, puede ser de 0.01 g/m^2 ($0.01 \text{ }\mu\text{m}$), en aire saturado de humedad es de 1 g/m^2 ($1 \text{ }\mu\text{m}$).

En condiciones de precipitación directas (lluvia, nieve...), o de bruma, las capas de humedad sobre las superficies poseen, a menudo, espesores de $10\text{-}50 \text{ }\mu\text{m}$. En superficies horizontales son posibles espesores de hasta $150 \text{ }\mu\text{m}$ y excepcionalmente de hasta $200 \text{ }\mu\text{m}$. En superficies inclinadas [8], las capas de humedad no pueden alcanzar espesores superiores a $100\mu\text{m}$, ya que tienden a escurrir.

Aparte de las precipitaciones directas, una parte considerable de los daños ocasionados por corrosión a estructuras y equipos expuestos a la atmósfera exterior, se debe a la condensación de humedad durante el enfriamiento periódico del aire (rocío), en las que se supera sin dificultad los 10 g/m^2 ($10 \text{ }\mu\text{m}$). Para un tiempo de actuación igual, la acción del rocío puede ser más perjudicial que la de la lluvia, ya que las pequeñas gotas del rocío no escurren de la superficie metálica, a diferencia de las de lluvia que ejercen una acción de lavado y arrastre de los contaminantes depositados sobre la placa.

En atmósferas relativamente secas también puede producirse la condensación del agua sobre la superficie del metal causada por condensación capilar y/o condensación química. La condensación capilar ocurre siempre que las superficies metálicas estén cubiertas por productos de corrosión, por depósitos de partículas sólidas, o polvo, que formen poros o resquicios capilares. La condensación química se debe a las propiedades higroscópicas que pueden tener algunas sustancias contaminantes depositadas sobre las superficies metálicas e incluso sobre los productos de corrosión.

La difusión de oxígeno a través de las capas acuosas visibles suele ser el factor controlante de la velocidad de corrosión. En estas condiciones, las uniones de las gotitas individuales dan lugar a capas de electrolito relativamente gruesas que dificultan la difusión del oxígeno y reducen la velocidad del ataque corrosivo. Conforme disminuye el espesor de la capa acuosa, aumenta el ataque corrosivo, alcanzándose un valor máximo para un espesor intermedio de la capa de humedad [9]. Posteriormente, la velocidad de corrosión se hace menor puesto que una excesiva disminución del espesor de la capa de humedad, no sólo hace que aumente la resistencia óhmica, sino que se dificulten las reacciones de ionización y disolución del metal [9,10]. De todo lo anterior, puede concluirse, que es posible que, a lo largo de un determinado intervalo de tiempo en el que se alternen periodos de secado y humectación, la corrosión global supere la que hubiera experimentado el metal si hubiera permanecido mojado en una atmósfera saturada de humedad, ya que en el primer caso, la velocidad de difusión del oxígeno es mayor y es precisamente la reacción catódica, la que controla el proceso global de corrosión. La Figura 1 muestra los resultados obtenidos por Tomashov [11], quien ha comprobado que la velocidad de corrosión pasa por un máximo al final del periodo de secado.

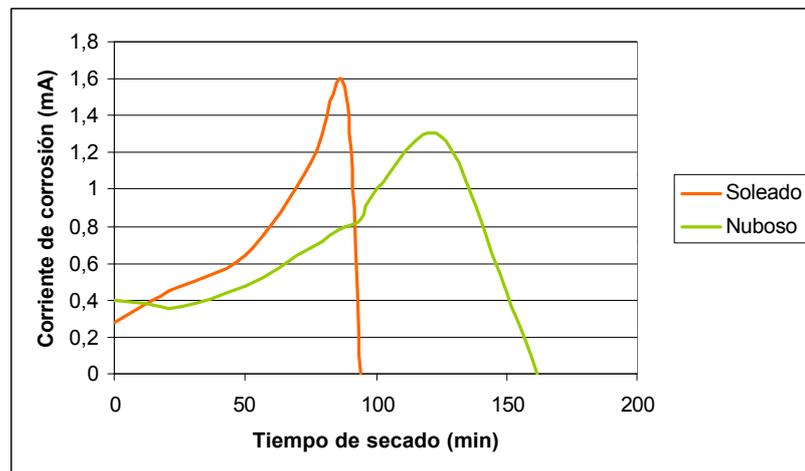


Figura 1.1: Representación de la variación de la corriente de corrosión con el tiempo de secado posterior a una precipitación de lluvia.

Por otra parte, es importante destacar los resultados de Dearden [12] y Schikorr [3] que ponen de manifiesto que la corrosión atmosférica es mucho más importante cuando la superficie está visiblemente mojada que cuando está expuesta a una atmósfera húmeda sin precipitación, aún cuando la HR alcance valores tan altos como el 80-90%.

De acuerdo con esta conclusión está el hecho comprobado por Stanners [13] de que la intensidad de corriente de una pila bimetálica de Fe-Cu es considerablemente mayor cuando se haya mojada por la lluvia, niebla o rocío, que en ausencia de depósito acuoso, lo que ha sido confirmado por González a partir de medidas de velocidad instantánea de corrosión atmosférica [14].

1.2.3 Tiempo de humectación.

El proceso de corrosión atmosférica es la suma de los procesos parciales (individuales) que tienen lugar cada vez que se forma la capa de electrólito sobre el metal. Si τ_i es la duración de cada periodo individual de humectación superficial y v_i la velocidad media de corrosión en ese periodo, de acuerdo con Barton y Bartonova [4], la corrosión total al cabo de n periodos será:

$$c = \sum_{i=1}^n v_i t_i$$

Los valores de τ_i incluyen tanto periodos de alta HR, como los de precipitación directa de lluvia, rocío, niebla, etc. El valor de v_i puede cambiar mucho, según las circunstancias, a causa de los diferentes grados posibles de humectación y contaminación atmosférica.

Para largos periodos de tiempo la corrosión del metal se puede suponer, de forma simplificada, como el resultado del producto de dos factores: el tiempo global de humectación o tiempo de humectación (TDH), definido como la suma de los tiempos parciales de humectación, durante el cuál es posible la corrosión metálica, y la velocidad media de ataque, $v_{(media)}$:

$$c = TDH \cdot v_{(media)}$$

Para la determinación rigurosa del TDH se puede recurrir a registrar minuciosamente la duración de los fenómenos meteorológicos, lluvia, rocío o niebla, teniendo en cuenta que la corrosión no ocurre exclusivamente durante las precipitaciones sino que, con posterioridad a estas, también durante el tiempo de secado. Otra posibilidad para determinar el TDH es utilizar detectores de humectación que dan idea del tiempo en que la superficie metálica está mojada. Por último, cabe la posibilidad de estimar el TDH, de forma indirecta, en función de datos de la HR de la atmósfera. En

efecto, se ha encontrado que existe una buena correlación entre el TDH y el tiempo en que la HR supera un determinado nivel de humedad, por lo general, superior al 80% [9,15]. Esto nos da pie a definir el TDH como el número de horas al año durante las cuáles la HR es superior al 80 % y la temperatura superior a 0 °C (por debajo de 0°C el agua se hiela y no existe electrólito). De acuerdo con el TDH se han construido mapas de corrosividad de algunos países o regiones [16].

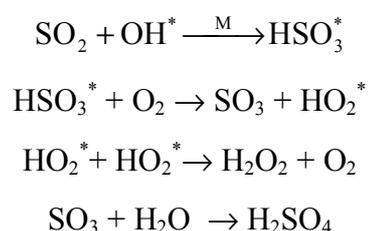
1.2.4 Acción de los contaminantes

De los contaminantes atmosféricos, el NaCl y el SO₂ son los agentes corrosivos más estudiados, ya que son los que aumentan considerablemente más la intensidad del proceso corrosivo al aumentar la conductividad del electrólito.

a) SO₂:

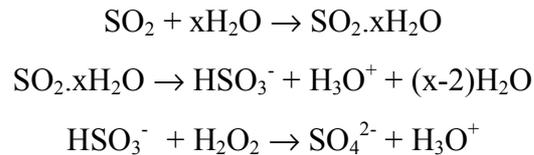
El SO₂ es, sin lugar a dudas, el más importante de los agentes gaseosos que inciden en la corrosión atmosférica. Su origen es básicamente antropogénico (generado por la acción del hombre). Es un producto de la combustión de carbones y otros combustible que contienen azufre en industrias tales como las metalúrgicas, papeleras, petroquímicas y centrales térmicas. También puede proceder del mar o de actividades microbianas (aunque no esté en forma de SO₂, sino de sulfuros y sulfatos). Su concentración también puede ser elevada en las atmósferas urbanas, como consecuencia de la acumulación de humos procedentes de vehículos, calderas de calefacciones, instalaciones de agua caliente, etc. En 1969, en el Reino Unido, la emisión total de azufre proveniente de la quema de combustibles fósiles, expresada en términos de SO₂, fue de 6,06x10⁶ toneladas [17].

Dependiendo del medio, existen diversos caminos posibles para la oxidación del SO₂, algunos de los cuales se resumen seguidamente. En fase gaseosa, el SO₂ puede oxidarse de acuerdo a [18]:



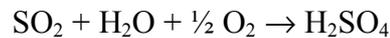
donde M indica cualquier otra molécula gaseosa (por ejemplo, O₂ o N₂) que colisiona con la molécula generada de HSO₃^{*} y le quita parte del exceso de energía liberada.

En fase acuosa el mecanismo de oxidación del SO₂ de acuerdo con Robbin [19] es el siguiente:



Todos los metales (el aluminio en menor proporción) pueden adsorber el SO₂ desde la atmósfera. Los depósitos de SO₂ sobre las superficies metálicas pueden acelerar la corrosión, si dan lugar a productos solubles, en lugar de los productos escasamente solubles que se forman en el caso del agua pura.

La capa de herrumbre sobre el acero adsorbe el SO₂ casi cuantitativamente incluso en el caso del aire seco a 0°C [18]. Bajo condiciones de humedad se forma ácido sulfúrico:

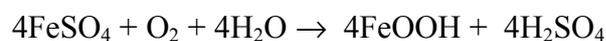


Esta oxidación de S(IV) a S(VI), que en fase acuosa transcurre muy lentamente, es catalizada por los metales y los óxidos metálicos.

Schikorr [20] ha propuesto que la corrosión del hierro transcurre a través de lo que él denomina *ciclo de regeneración del ácido*. El ácido sulfúrico formado por la oxidación del SO₂, ataca al acero de acuerdo a la reacción global:



y se regenera por un proceso de hidrólisis:



Para algunos metales no férreos, como cobre, plomo y níquel, el ataque por el ácido sulfúrico es, probablemente, directo, con formación de sulfatos:

- El sulfato de plomo es poco soluble y proporciona una buena protección.
- Los sulfatos de níquel y de cobre son delicuescentes pero se convierten de forma gradual [20] en sulfatos básicos insolubles, por ejemplo, $\text{Cu}\{\text{Cu}(\text{OH})_2\}_3\text{SO}_4$. Es decir, los metales Cu y Zn, después de un periodo de corrosión activa en presencia de ácido sulfúrico, quedan protegidos.
- Para el cinc y el cadmio el ácido sulfúrico actúa probablemente disolviendo la película protectora de carbonato básico.

b) NaCl:

El NaCl, junto con el SO_2 , es el contaminante que ha sido probablemente objeto de mayor número de estudios, referentes a sus efectos sobre la corrosión. Al igual que otros iones, incrementa la conductividad eléctrica del agua, de forma que se facilita el flujo de corrientes de corrosión. Reduce también la efectividad de las películas protectoras naturales, las cuales pueden ser permeables a los iones pequeños. El efecto del cloruro sobre los aceros inoxidable es un ejemplo extremo, pero efectos similares se han encontrado, aunque en menor grado, en otros metales.

Dado el carácter higroscópico de estas sales se necesitará un menor nivel de humedad relativa para que pueda tener lugar el proceso corrosivo. A este respecto existen estudios como el efectuado por St. Preston y Sanyal [21] donde demuestran que bajo un depósito de partículas de NaCl sobre la superficie del hierro la corrosión empieza

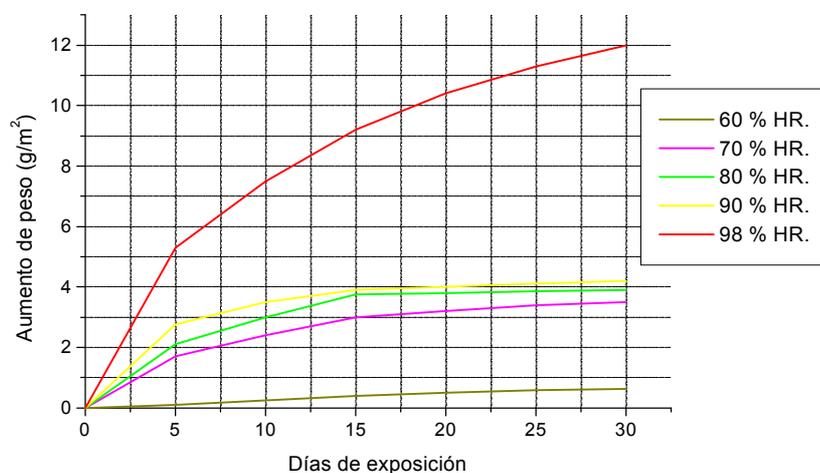
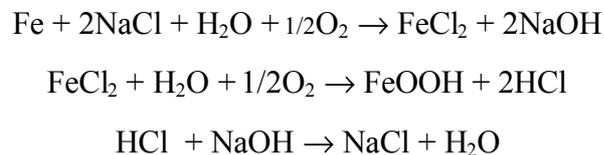


Figura 1.2: Corrosión del acero, en presencia de partículas de NaCl como función de la humedad relativa.

a notarse cuando la HR alcanza el 70 %, acelerándose notablemente a mayores humedades relativas (Figura 1.2).

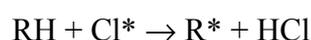
En estudios de campo se ha demostrado que la salinidad se deja sentir muy notablemente en la corrosión al ser la humedad atmosférica del 80 % de HR, hecho que corrobora el que hayamos escogido como nivel mínimo para determinar el tiempo de humectación el 80% de HR.

El NaCl se incorpora a la atmósfera desde el mar. Sus efectos son muy acusados cerca de la orilla, donde el aire transporta grandes cantidades de sal y se produce una continua pulverización del agua. Esta formación de aerosoles de agua marina y su arrastre por los vientos, hace que los cloruros estén presentes a distancias considerables de la costa. El mecanismo de ataque es similar al del SO₂. En el caso concreto del acero al carbono, el FeCl₂ que se forma en la reacción de corrosión, se hidroliza para formar óxidos, generándose ácido clorhídrico que reacciona con la sosa formada en el proceso de corrosión para dar, de nuevo, NaCl. Las reacciones pueden resumirse como sigue:



Otra fuente de iones cloruro en la atmósfera se tiene en la proveniente de la descongelación de carreteras, de los incineradores municipales y de las emisiones de HCl, gas que al ser muy soluble en agua, acidula fuertemente la fase acuosa.

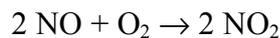
El Cl₂ es emitido en procesos industriales, como pueden ser, el blanqueo de pulpa de papel, la producción de algunos metales, o la fabricación de detergentes. La molécula de cloro es fotodisociada a radicales cloro, que pueden posteriormente reaccionar con compuestos orgánicos (RH) y formar HCl de acuerdo a:



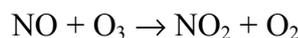
c) Otros contaminantes químicos:

Otros contaminantes que son frecuentes encontrar en la atmósfera son el dióxido de carbono (CO₂) y, en menor medida, el ácido sulfhídrico (H₂S). Ambos pueden tener su origen tanto en fuentes naturales (volcanes, tremedales o pantanos), como en fuentes antropogénicas (vertidos a la atmósfera en industria de pulpa y papel, catalizadores de los motores de los vehículos, plantas de drenaje de purificadoras, basureros, establos, etc.).

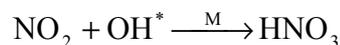
Los óxidos de nitrógeno, el monóxido de nitrógeno (NO) y el dióxido de nitrógeno (NO₂), se forman principalmente en procesos de combustión a alta temperatura en centrales térmicas, vehículos, etc. En la combustión de gases, la fracción de NO es mucho mayor que la de NO₂, pero aquel se transforma rápidamente en NO₂, según la reacción:



Lejos de la fuente de emisión, el NO puede también transformarse es NO₂ a través de:



El NO₂ se puede oxidar a ácido nítrico de acuerdo a:



El H₂S se oxida rápidamente a SO₂ y los NO_x tienen un relativamente insignificante efecto sobre la corrosión del Cinc. Circunstancias que se reflejan en la poca bibliografía relativa a su influencia en la corrosión atmosférica de los metales.

El CO₂ se absorbe en la capa del electrolito en forma de bicarbonato (HCO₃⁻) y en algunas ocasiones, como es el caso del cinc, aparece formando parte de los productos de corrosión. Su presencia, en cambio, disminuye los efectos nocivos que ejerce el SO₂ en la corrosión de aceros y de Cu.

d) Partículas sólidas:

Es también importante considerar los efectos que sobre la corrosión puede tener, la presencia de partículas sólidas en el aire, debido a los siguientes mecanismos:

- a) Creación de zonas capilares por deposición sobre las superficies metálicas, con influencia, ya comentada, en el valor de HR crítica.
- b) Carácter higroscópico de estas partículas (cementos, yesos, etc..)
- c) Posible actividad química de las partículas.
- d) Aumento en la conductividad eléctrica (partículas de hollín).
- e) Efecto de granalla sobre la superficie metálica.

Por otra parte, las lluvias ácidas, ocasionadas fundamentalmente en zonas muy industrializadas dan lugar a un aumento de la corrosión, ya que en general la disminución del pH ocasiona la disolución de las capas protectoras originadas por la precipitación de los productos de corrosión.

Como se ve claramente, son múltiples los factores que pueden influir en la corrosión atmosférica, pero es que además la concurrencia simultánea de varios de ellos ocasiona frecuentemente fenómenos sinérgicos. Así, la coincidencia de SO₂ y Cl⁻ hace que el efecto resultante sea superior a la suma de éstos por separado. Meethan, Ambler y Bain, Sanyal y otros han mostrado que la oxidación del hierro se acelera enormemente en presencia de partículas sólidas en una atmósfera húmeda con SO₂.

1.2.5 Efecto de la temperatura.

Como cualquier proceso químico, la velocidad del proceso de corrosión aumenta con la temperatura. Así, por ejemplo, las velocidades de corrosión del acero al carbono, en una atmósfera con HR del 86% y un contenido en SO₂ del 0,3%, son, 65, 135 y 175 mg/dm²· día a temperaturas de 10, 30 y 40°C, respectivamente [22]. Sin embargo, no todos los factores que inciden sobre la corrosión se ven favorecidos con la temperatura.

Así, por ejemplo, la HR disminuye conforme aumenta la temperatura, de forma que un incremento de temperatura hace disminuir sensiblemente el tiempo de humectación [22]. Por otra parte, para temperaturas inferiores a 0°C, el proceso de corrosión se paraliza, al solidificarse el electrolito, lo que se pone de manifiesto en las bajas velocidades de corrosión que se observan en las regiones árticas [23].

1.2.6 Efecto de la orientación del metal.

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

Existen estudios donde queda patente la importancia que tiene la inclinación de las probetas, aunque no se llega a una unificación de criterios en cuanto a la importancia de este factor en la corrosión atmosférica. Así, por ejemplo, de acuerdo con Copson [24] el ángulo de exposición puede modificar la velocidad de ataque en un 25 - 40 %, dato que tal vez sirva de orientación general acerca de la magnitud de los efectos previsibles.

1.3 CLASIFICACIÓN DE LAS ATMÓSFERAS CORROSIVAS NATURALES.

Los principales factores que determinan la velocidad de corrosión son: la humedad relativa, la temperatura y los contaminantes atmosféricos. En función de los mismos, las atmósferas a las que están expuestos los metales en servicio, se han clasificado en los siguientes grupos:

- Rural.
- Urbana.
- Industrial.
- Marina.
- Tropical.

Una atmósfera rural está libre de contaminación, si bien no se excluye del uso general de este término a aquellas zonas con muy ligera contaminación originada por los productos de combustión doméstica o a la difusión de contaminantes desde otras zonas.

Una atmósfera típicamente urbana tiene una contaminación mucho más intensa debido a los productos de combustión doméstica y del transporte, que se manifiesta principalmente por un aumento importante en la concentración de anhídrido sulfuroso (SO₂) y suciedad y un ligero aumento en las de dióxido de carbono (CO₂) y cloruro (Cl).

Las atmósferas industriales son frecuentemente similares a las atmósferas urbanas, pero pueden ser más perjudiciales, ya que en los casos especiales de proximidad a zonas de trabajos químicos, la contaminación puede variar de carácter.

Las atmósferas marinas se caracterizan por la presencia de cantidades importantes de cloruros, estando, en general estas zonas, limitadas a las franjas costeras.

La atmósfera tropical se caracteriza por las elevadas temperaturas coincidentes con altas humedades relativas.

Es frecuente la existencia de zonas en las que se producen simultáneamente la presencia de los elementos que caracterizan a más de un tipo de atmósferas. Las más agresivas son las de los tipos:

- Urbana-marina.
- Industrial-marina.
- Tropical-marina
- Tropical-industrial

La dirección del viento puede tener un marcado efecto sobre la distribución de la corrosión en las estructuras, incluso en las áreas urbanas. En el mar y en las áreas rurales próximas al mar, debe esperarse, naturalmente, atmósferas marinas, pero si el viento dominante es hacia afuera de la costa, o si la localidad en consideración está protegida del viento dominante por tierras altas, la atmósfera puede entonces ser más rural que marina, a pesar de la proximidad al mar. Por otra parte, si el viento predominante es del

mar, el área de tierra en la que se experimentan las condiciones marinas puede ser muy extensa y además, las estructuras metálicas pueden verse mucho más gravemente corroídas del lado que mira al mar que del lado que mira hacia la tierra.

El efecto de termostato del mar, que mantiene una temperatura más elevada durante la noche, probablemente constituye otro factor importante dentro de las condiciones severas que se dan en las regiones costeras.

Aunque en las atmósferas de ciudades del interior puede encontrarse algo de cloruro (proveniente de la combustión de productos que los contienen) las atmósferas urbano-marinas e industrial-marinas está limitadas a las regiones costeras.

1.4 PREDICCIONES EN CORROSIÓN ATMOSFÉRICA.

Las pérdidas directas e indirectas motivadas por la corrosión atmosférica son enormes [11,15,25], por lo que se comprende el interés que tiene poder predecir el comportamiento de los metales en un medio determinado, con vistas a la elección del más idóneo. Sin embargo esta predicción constituye un problema complejo, puesto que en la predicción, según Berustshtis y Klark [22], inciden múltiples factores:

- 1.- *Factores externos* como son los meteorológicos y de contaminación.
- 2.- *Condiciones de exposición* diferentes: que exista, o no, libre acceso del medio corrosivo a la superficie metálica expuesta a la atmósfera. Que haya, o no, humectación del metal por precipitaciones acuosas. En caso de almacenado bajo abrigo ventilado, que el metal se humidifique únicamente por el rocío o que pueda existir, accidentalmente, contacto con gotas de agua.
- 3.- *Factores de construcción*: situación de la superficie que se corroee, drenaje del agua, acumulación de agua en algunas secciones, masa de las partes metálicas que influye tanto en el tiempo que tarda en alcanzarse el tiempo de rocío, como en evaporarse la humedad.
- 4.- *Factores internos*, como la naturaleza, tratamiento mecánico y/o térmico a que ha sido sometido el metal, así como las características de los productos de corrosión.
- 5.- *Factores de operabilidad*: tipo de servicio al que está sometida la estructura, lo cuál puede provocar otros tipos de procesos corrosivos (corrosión por erosión en cañerías, etc...).

Las predicciones de corrosividad o agresividad de las atmósferas permitirían, a la hora de planear la construcción de estructuras metálicas, elegir el metal o aleación más adecuado, conocer el tipo y las características del recubrimiento protector a utilizar (si es que se elige alguno), así como disponer de orientaciones respecto a las medidas protectoras a adoptar en la conservación de la estructura. Se comprende, por tanto, el interés de los llamados *mapas de corrosión* de países y áreas geográficas que informen directamente acerca de los riesgos de corrosión. La gran variedad de metales y aleaciones, y las diferentes formas de exposición, de condiciones atmosféricas, de tratamientos de superficies, etc., que hay que tener en cuenta en las investigaciones de corrosión ambiental, ponen en evidencia las dificultades de encontrar expresiones que, de forma empírica o teórica, relacionen la velocidad de corrosión (o la vida de un recubrimiento protector) con los factores atmosféricos (meteorológicos y químicos). Para que los datos que se obtengan en estas investigaciones tengan más alcance que el referido, exclusivamente, a las condiciones concretas de realización de unos ensayos (lo que limitaría en sumo grado la utilidad de las investigaciones sobre corrosión ambiental) las experiencias están estandarizadas en lo que se refiere a la metodología a utilizar, de forma que puedan establecerse relaciones entre climatología y contaminantes, por un lado, y la magnitud de los daños producidos, por otro, lo que ofrece la posibilidad de hacer predicciones sobre la intensidad de la corrosión en otros lugares cuya climatología y contaminación sean también conocidas. Claro está que estas estimaciones no serán más que meras aproximaciones, pero con un innegable valor práctico a falta de datos directos.

1.4.1 Criterios para la elaboración de mapas de corrosión.

En la elaboración de los mapas, pueden seguirse estrategias muy distintas. Veamos a continuación distintos enfoques empleados en la construcción de estos mapas:

- a) Medida directa de la corrosividad de las atmósferas a través de su efecto sobre ciertos metales típicos (acero al carbono, cinc, cobre, aluminio, etc.), que se exponen en múltiples lugares representativos de una región geográfica.
- b) Estimación de la corrosión atmosférica en una determinada región geográfica a partir de datos ambientales disponibles y de su efecto en los materiales mediante experiencias de laboratorio.

c) A partir del conocimiento de las funciones reales dosis/respuesta que existen entre corrosión atmosférica y parámetros ambientales en una determinada región geográfica. Estas funciones pueden desempeñar un papel importante en la predicción de la vida de servicio de los materiales en la atmósfera y pueden ser usadas también como herramienta para la confección de mapas de corrosividad atmosférica a diferentes niveles (micro, meso y macro).

El primer método obliga a disponer de una vasta red de estaciones de corrosión, que cubra prácticamente la superficie en estudio. Si esta área es grande (por ejemplo un país) pueden hacer falta miles de estaciones de exposición y, aún así, puede resultar que sea arriesgado generalizar algunas de sus conclusiones. Este método ha sido utilizado por la Construction Industry Research and Information Association (C.I.R.I.A) en el Reino Unido y la Rust-Oleum Corporation en EE.UU. para construir los mapas de corrosión de sus respectivos países [26]. También ha sido utilizado por el programa MICAT, consistente en obtener el Mapa de Corrosión Iberoamericano [27]. El método también ha sido utilizado por King y colb. [28] para obtener, mediante ordenador, a base de contornos de isocorrosión, el mapa de la corrosión del área de Melbourne,.

El método B ha sido seguido por Rychtera [29] para la elaboración de atlas tecnoclimáticos de diferentes continentes.

Para la aplicación del método C hay que disponer primeramente de las funciones dosis/respuesta, y ello presenta grandes dificultades. En primer lugar, las debidas a la propia complejidad del proceso de corrosión de los metales en la atmósfera. Hasta ahora, la mayoría de las funciones dosis/respuesta existentes son funciones lineales en las que intervienen sólo unas pocas variables ambientales ($C = f(HR, TDH, SO_2, Cl)$). Los análisis estadísticos, a partir de los cuáles se han obtenido ecuaciones de regresión lineal múltiple entre corrosión y parámetros ambientales para un área geográfica determinada, han ayudado notablemente a simplificar el número de combinaciones posibles entre los distintos factores, permitiendo hacer generalizaciones de un modo objetivo [30]. Por ejemplo, gracias a este tratamiento se ha podido elaborar la norma ISO 9223 para la clasificación de la corrosividad de las atmósferas [31].

1.4.2. Relaciones empíricas.

Desde los primeros estudios sobre corrosión, se ha pretendido poder calcular con cierta rapidez la magnitud de sus efectos, con vistas a poder pronosticar la duración de una pieza determinada expuesta en un medio concreto, sus dimensiones para poder garantizar una vida mínima, el material más indicado para su construcción, el tipo de medidas anticorrosivas, etc. Los datos bibliográficos son abundantes y existe gran variedad de modelos matemáticos que tratan de predecir el valor de la corrosión en función del tiempo.

Como sabemos, el proceso de corrosión es la suma de los procesos individuales que tienen lugar cada vez que se forma la capa de electrólito sobre el metal. El cálculo de la corrosión, c , corresponde a la siguiente expresión:

$$c = V_c \cdot \tau$$

donde V_c es la velocidad media de corrosión y τ el tiempo de humectación.

Tabla 1.1: Ecuaciones propuestas para la corrosión del acero al carbono.

ECUACIONES	VARIABLES
1.- $c = a \cdot \log(t_{\text{exp}}) + b$	c = pérdida de peso,
2.- $c = a \cdot t_b + b$	t_{exp} = tiempo de exposición,
3.- $c = a \cdot t_b + b \cdot \text{SO}_2 + c$	t_b = tiempo de humectación,
4.- $c = (a \cdot \text{SO}_2 + b) \cdot t_{\text{exp}}$	SO_2 = concentración de SO_2 ,
5.- $c = \log(t_b) + a \cdot \text{CO}_2 + b \cdot T_{\text{pr}}$	T_{pr} = temperatura de la muestra,
6.- $c = 9 \cdot T_{\text{sr}}' + b \cdot W_{\text{sr}}' + c \cdot \text{LDD} + d \cdot F_{\text{opad}} + e \cdot (\text{SO}_2 + \text{Cl})$	T_{sr}' = temperatura media del entorno,
7.- $c = \delta \cdot (\text{SO}_2 + \text{Cl})$	W_{sr}' = humedad relativa media,
8.- $c = a \cdot S_w + b \cdot T_w + c \cdot T_w^2 + d \cdot t_{\text{exp}} \cdot t_b + e \cdot t_{\text{exp}}^2 \cdot t_b^2 + f$	LDD = n° de días en los que se registraron precipitaciones,
9.- $c = \sum_1^n t_b \cdot V_k$	F_{opad} = lluvia relacionada con el tiempo de humectación,
10.- $\log(c) = \log C_{\text{kr}} + \hat{a} \cdot \left \frac{(W - W_{\text{kr}})}{(100 - W_{\text{kr}})} \right $	Cl = concentración de cloruros,
11.- $c = C \cdot t_{\text{exp}}^n$	S_w, T_w = Concentración media y T^a media,
	V_k = corrosión para tiempos de humectación dados,
	C_{kr} = Velocidad de corrosión a la humedad crítica,
	b = coeficiente normalizado de corrosión,
	C, a, b, c, d, e, f = constantes

Con objeto de determinar la evolución de la corrosión de los diversos metales, se han propuesto un gran número de ecuaciones empíricas y semi-empíricas. En la Tabla 1.1, se muestran algunas expresiones ensayadas para el acero al carbono.

A continuación, Tabla 1.2, se muestran algunas ecuaciones obtenidas para regiones concretas, como las dadas por Stanners para diversas ciudades y en los EE.UU. [32]. En la expresión para los Estados Unidos, el efecto del TDH viene introducido a través de la HR media anual y en la fórmula de Tokyo, además por la cantidad de lluvia. Las restantes ecuaciones toman directamente en consideración la variable TDH.

Tabla 1.2: Ecuaciones empíricas propuestas por Stanners para la corrosión del acero al carbono en diversas ciudades y en EE.UU.

ECUACIONES	VARIABLES
<u>Tokio (1 mes de exposición)</u> $p = (-1,63 + 0,028 \cdot HR + 0,066 \cdot R + 0,083 \cdot S_1) \cdot t$	p = Corrosión, μm HR = Humedad media relativa, %
<u>Sheffield (1 año de exposición)</u> $p = (0,035 + 0,70 \cdot S) \cdot t$	R = Lluvia, $\text{mm} \cdot \text{día}^{-1}$ S_1 = SO_3 recogido (PbO_2), $\text{mg} \cdot \text{dm}^{-2} \cdot \text{día}^{-1}$
<u>EE.UU. (1 y 2 años)</u> $p = 325 \cdot \sqrt{\frac{t}{365}} \cdot e^{2,75 \cdot S \cdot \left(\frac{163,2}{H}\right)}$	S = SO_2 en el aire, $\text{mg} \cdot \text{m}^{-3}$ t = tiempo de exposición.

Estas ecuaciones permiten conocer el efecto del tiempo de humectación y de la HR media sobre la corrosión del acero al carbono. Sin embargo son muy simplificadas, ya que no se consideran la totalidad de variables que influyen y, en consecuencia, sus determinaciones son aproximadas.

El proceso de corrosión de las probetas expuestas a la atmósfera pasa por diferentes fases. Al comienzo, mientras los metales están limpios, la velocidad está determinada por una reacción de superficie. Después, una vez creada la capa protectora de herrumbre, el proceso está controlado por el transporte de especies reaccionantes a través de dicha capa, y la velocidad de corrosión sigue una ley parabólica,

$$V_c = K \cdot t^n$$

Siendo K una constante expresada en las mismas unidades que la V_c , y donde el exponente $n = 0.5$ para el acero. Si la herrumbre es poco adherente y pierde continuidad n toma valores inferiores a 0.5. Si, por el contrario, la capa de productos de corrosión se hace cada vez más compacta, la corriente de difusión disminuye con el tiempo y n se desvía hacia valores superiores a 0.5. En la última fase, después de un prolongado periodo de exposición, es posible que la capacidad de los productos de corrosión de restringir la llegada de especies reaccionantes permanezca constante, en cuyo caso la velocidad de reacción se mantiene constante. Teniendo en cuenta esta amortiguación de la corrosión y dado que los factores climáticos tienen prácticamente una media anual constante, se han propuesto modelos para conocer la corrosión al cabo de t años (c_t), que tienen la siguiente forma,

$$c_t = c_1 t^n$$

siendo c_1 la corrosión en el primer año, t el tiempo de exposición expresado en años y n un coeficiente cuyo valor, que oscila entre 0.5 y 1, depende de la naturaleza del material expuesto.

Las determinaciones obtenidas con estos modelos matemáticos serán tanto más fiables en la medida en que el cálculo de los coeficientes sea más exacto, lo que se consigue a base de realizar experiencias de larga duración en atmósferas naturales.

1.5 PROGRAMACIÓN DE LOS ENSAYOS DE CORROSIÓN ATMOSFÉRICA.

Los ensayos de corrosión atmosférica pueden ser de laboratorio, en servicio y de campo. Los primeros tienen por objeto el estudio teórico o el control rápido de un material, mientras que los últimos incorporan las probetas en los dispositivos de trabajo o simplemente exponen los materiales en un medio real.

No es fácil dar una sistemática general de ensayos de corrosión atmosférica, pero hay una serie de procedimientos de reconocida utilidad para valorar la bondad de un material destinado a una aplicación específica.

Para abordar con cierta seguridad un proyecto de corrosión atmosférica hay que programar el trabajo teniendo en cuenta:

- a) Los objetivos
- b) La metodología, y
- c) Las pruebas

A continuación, se comentan brevemente estas etapas, conducentes a establecer un proyecto de estudio de la corrosión atmosférica.

1.5.1 Objetivos

Los objetivos del proyecto constituyen los fines específicos a los que está dirigido el trabajo, y definen los materiales que interesa estudiar y los ensayos a realizar, así como la manera de llevarlos a cabo. Estos incluyen la selección de muestras y sus características, en cuanto a tamaño, forma y orientación, la localización de los ensayos y la duración de las muestras.

Tabla 1.3: *Definición de objetivos.*

<i>Objetivo específico:</i>	
<i>Materiales:</i>	
	A ensayar
	De comparación
	Para control
<i>Ensayos::</i>	
	Muestras:
	Tamaño
	Forma
	Orientación
	Localización
	Atmósfera rural
	Atmósfera urbana
	Atmósfera industrial
	Atmósfera marina
	Duración de los ensayos

La localización de la exposición de las muestras es función del tipo de atmósfera que importa ensayar, ya sea rural, urbana, marina o industrial, incluida la ubicación específica, y si interesa una exposición a cielo abierto o resguardada. En esta fase inicial es interesante revisar la normativa disponible referente a los ensayos [33] y fijar claramente los términos de cada apartado, consultando, si hace falta, la nomenclatura correspondiente [34,35]. La Tabla 1.3 recoge, en forma sucinta, la definición de objetivos de un proyecto de estudio de la corrosión atmosférica.

1.5.2 Metodología

La elección de la metodología adecuada tiene mucha importancia para llevar a buen fin el proyecto. Las recomendaciones existentes [36] pueden ser un punto de partida en esta etapa del proyecto. Comprende la selección de los lugares de exposición, la programación de las exposiciones, los tiempos y tipos de ensayos, su modelado y demás detalles. En esta etapa hay también que prever la instrumentación a utilizar, tanto para las mediciones de corrosión como para las determinaciones meteorológicas y para el análisis de contaminantes. En la Tabla 1.4 se recogen los distintos apartados a considerar en esta etapa del proyecto al establecer la metodología del mismo.

Tabla 1.4: Selección de la Metodología.

Lugares de exposición:	
	Estaciones existentes
	Estaciones nuevas
Programa de exposiciones:	
	Tiempos de ensayo
	Tipo de exposición
	Por intervalos
	Con o sin sustituciones
Modelos de ensayo:	
	Replicación
	Diseño
	Factorial
	secuencial
Instrumentación:	
	Determinación de la corrosión
	Medidas meteorológicas
	Análisis de contaminantes

La selección de los lugares de exposición depende de la atmósfera que interesa estudiar y de las facilidades disponibles. Se puede optar por estaciones ya existentes, por estaciones nuevas o recurrir a la contratación del uso de estaciones de otras entidades.

Dependiendo de la información que se desee obtener, hay que establecer el programa de exposiciones, es decir, la duración del ensayo y el tipo de exposición. Así, si interesa conocer la corrosividad del lugar de exposición se puede optar por el

procedimiento de iniciar la exposición de todas las muestras al mismo tiempo y proceder a la retirada en tiempos distintos, según un programa previamente establecido. Si interesa conocer la corrosividad del lugar de exposición y la resistencia a la corrosión del material, se procede a realizar ensayos por intervalos, es decir, exponer a la atmósfera durante periodos de tiempo diferentes y a intervalos distintos una serie de muestras metálicas idénticas. Por ejemplo:

Cuatro muestras metálicas A, B, C y D sometidas al siguiente programa: la muestra A se mantiene expuesta durante un año, la muestra B durante los primeros nueve meses, la muestra C durante los primeros tres meses y la muestra D durante los últimos tres meses.

Respecto a la corrosividad de la muestra se puede establecer lo siguiente: si la medida de la corrosión de A menos la medida de la corrosión de B es igual a la medida de la corrosión de D, la corrosividad de la muestra es constante, si es mayor la corrosión de la muestra disminuye y, si es menor, aumenta.

Respecto a la corrosividad de la atmósfera, si la corrosión de C es igual a la de D, la corrosividad de la atmósfera es constante, si es menor disminuye y, si es mayor, aumenta

También hay que decidir el número de muestra a estudiar de cada material en cada ensayo. Conviene efectuar los ensayos por triplicado o, al menos, por duplicado, tanto a efectos de comparación, como para evitar la pérdida de datos ante el eventual extravío de muestras durante los largos periodos de exposición a que están sometidas. Cuando existen varios factores de libre elección, como la composición de una aleación o de un recubrimiento, los ensayos requieren un diseño estadístico, por ejemplo, un modelo factorial.

Finalmente hay que prever la instrumentación necesaria para las medidas de corrosión y control de las variables meteorológicas y determinación de los contaminantes del lugar de exposición.

1.5.3 Pruebas

A partir de las decisiones en la etapa anterior se procederá a la planificación de las pruebas a desarrollar. Esta planificación no es precisamente sencilla, pues requiere resolver problemas muy variados cuya solución no se puede improvisar. En la Tabla 1.5 está recogidos los distintos apartados a considerar durante la planificación.

En primer lugar hay que diseñar el tipo de probetas de los materiales a ensayar, elegir un sistema de sujeción fuerte que permita a su vez una manipulación fácil y fijar un sistema de codificación para la posterior identificación. Con respecto a la identificación, y dado que las probetas han de estar expuestas a la intemperie durante largos periodos de tiempo, es preferible un sistema de muescas o perforaciones al de etiquetado o troquelado. También hay que prever todas las operaciones de laboratorio a que deben someterse las probetas, que incluyen, la limpieza, medición y pesada, para cuyas operaciones se seleccionará el procedimiento más adecuado al programa, de acuerdo con la normativa disponible [37].

Cada punto seleccionado para la exposición de materiales constituye una estación de corrosión. La estación dispone de un pupitre para la exposición de las probetas, una garita para alojar los instrumentos de medición de las variables meteorológicas y los dispositivos para determinar los niveles de los contaminantes que interesen.

Asimismo hay que planificar con detalle la recolección de datos. Esta planificación comprende las rutas a seguir, las inspecciones y las recogidas (y sustitución en su caso) de las probetas. Este apartado requiere una programación minuciosa, en particular cuando la investigación comprende un número no despreciable de estaciones, donde el coste de los viajes constituye una parte importante del presupuesto. También hay que tener en cuenta el mantenimiento de las estaciones y prevenir posibles daños por vientos, fuego, robo o vandalismo. Estas precauciones corresponden a las medidas de seguridad de que deben estar dotadas las estaciones.

Tabla 1.5: *Planificación de las Pruebas*

<i>Probetas:</i>	
	Codificación
	Limpieza
	Medición y pesada
<i>Estaciones</i>	
	Pupitre (bastidor)
	Codificación
	Diseño
	Construcción
	Sujeción de probetas
	Dispositivos auxiliares
	Meteorología
	Capatadores de SO ₂
	Capatadores de Cl ⁻
	Otros
	Inspección y mantenimiento
	Seguridad
	Otras previsiones
<i>Recolección de datos:</i>	
	Rutas
	Inspecciones
	Recogida y sustitución
<i>Operaciones de laboratorio:</i>	
	Determinación de la corrosión
	Análisis de contaminantes
	Otros
<i>Estadillos e informes:</i>	
	Corrosión
	Meteorología
	contaminantes

Finalmente, hay que prever la práctica de las operaciones de laboratorio, tanto para determinaciones de corrosión como para análisis de contaminantes.

No hay que olvidar la confección de estadillos para los resultados de corrosión y los parámetros climáticos, en especial los datos que hay que anotar a pie de estación, donde la pérdida de los mismos es irreparable.

CAPÍTULO 2.

EL CLIMA EN CANARIAS.

2.1 LA DINÁMICA ATMOSFÉRICA REGIONAL.

2.2 PRINCIPALES TIPOS DE TIEMPO EN LAS ISLAS CANARIAS.

2.3 EFECTOS DE LA OROGRAFÍA.

2.4 EL RÉGIMEN TÉRMICO.

2.5 RÉGIMEN PLUVIOMÉTRICO.

2.6 ACCIÓN DE LOS FACTORES METEOROLÓGICOS.

Como quedó expuesto en el Capítulo 1, la HR tiene un papel decisivo en el deterioro de los metales expuestos a la atmósfera, dado que la corrosión se inicia (o se detiene) a partir de un determinado nivel de HR que, dependiendo de la naturaleza del metal, su estado superficial, la concentración de contaminantes y otras circunstancias, se sitúa entre el 60 y el 80%. Los contaminantes actúan únicamente cuando la superficie metálica alcanza un cierto grado de humectación, por consiguiente, cuando se quieren establecer los riesgos en una determinada atmósfera, el primer paso es determinar las posibilidades de humectación de los metales expuestos a ella. Dada la importancia que la climatología tiene en la corrosión de metales expuestos a la atmósfera, en el presente capítulo se hace, en primer lugar, un resumen sobre aspectos climatológicos de las islas de la provincia de Santa Cruz de Tenerife y posteriormente una recopilación y análisis de los diferentes puntos de las islas de la provincia de Santa Cruz de Tenerife donde se han instalado las estaciones, con objeto de tener una información, lo más exhaustiva posible, acerca de la duración del tiempo de humectación durante el cual es posible la corrosión.

2.1 LA DINÁMICA ATMOSFÉRICA REGIONAL.

El clima de la zona en que se sitúa el Archipiélago Canario es el resultado de la interacción de dos conjuntos de factores que actúan a distinta escala y que confieren a las Canarias unos rasgos climáticos específicos:

- a) La dinámica atmosférica propia de las latitudes subtropicales, y
- b) La influencia que proporciona el hecho de ser, en general, islas con un relieve abrupto, próximas a un continente y bañadas por una corriente oceánica fría.

La circulación atmosférica sobre el Archipiélago Canario se caracteriza por el establecimiento, durante el invierno, de una célula anticiclónica sobre la isla de Madeira, en torno a los 33° de latitud, separada de otra más occidental por una vaguada y de otros dos centros de altas presiones situados, uno sobre el Sahara y otro sobre la Península Ibérica.

Durante el paso de la situación dinámica de invierno a la de verano, el anticiclón se alterna con vaguadas de aire frío en altura, lo que hace que los meses de primavera sean muy heterogéneos en lo que se refiere al tiempo.

En verano, el anticiclón queda centrado en Azores mientras que sobre el Sahara y la Península Ibérica existen bajas presiones. Este desplazamiento del anticiclón hacia el Norte deja a las Canarias en el centro de una región afectada por vientos que salen del flanco Este del anticiclón y que se conocen como alisios.

En otoño el anticiclón de las Azores se sitúa más al Sur y, lo mismo que ocurre en primavera, se producen desplazamientos de aire fríos del norte, lo que da lugar a un tiempo muy cambiante.

Los alisios poseen una variación estacional muy marcada: durante los meses de verano alcanza un porcentaje del 90 al 95 %, en cambio en invierno su frecuencia desciende hasta el 50% [38]. El predominio de estos vientos proporciona un tiempo estable, con cielos muy nubosos en los sectores de medianías y costas de las vertientes septentrionales, con nubes del género de los estratocúmulos, y cielos despejados en las zonas situadas a sotavento.

Un hecho fundamental dentro del régimen de alisios es la estratificación de la troposfera en dos capas: una superficial, húmeda y fresca, frente a otra en altura seca y cálida que coincide con una inversión térmica, alrededor de los 1500 m de altitud. Si se observa esta masa nubosa desde un punto más elevado, da la impresión de ser un mar; de ahí que se le denomine *mar de nubes*. En la formación del mar de nubes juega un papel fundamental la capa inferior de los alisios. Se trata de una corriente de aire oceánico frío y cargado de humedad y al descender la temperatura con la altura aumenta su humedad

relativa hasta los 1500 m donde se encuentra la segunda capa de los alisios, más seca y cálida, que actúa a modo de tapadera.

El relieve juega un papel fundamental en la formación del mar de nubes, y son las islas de más elevada orografía las que se ven afectadas por este fenómeno. Este relieve abrupto supone un obstáculo en el recorrido de los alisios, que se ven forzados a elevarse, sufriendo un enfriamiento adiabático, llegando incluso a condensar si la altitud es suficiente. A causa de la inversión térmica, estas nubes no se pueden desarrollar verticalmente y, por tanto, se extienden horizontalmente. Una vez que se ha elevado y ha alcanzado las cimas de las Islas el aire, que ha perdido casi la totalidad de su vapor de agua y, aumentado ligeramente su temperatura, por cesión al medio del calor latente de condensación, comienza a descender por las laderas de sotavento con un calentamiento adiabático.

Existe una considerable variación estacional en el mar de nubes. En los meses de verano es cuando se alcanza su máxima frecuencia, aunque no su mayor espesor; en cambio, en el invierno representa un porcentaje mínimo, pero posee una mayor potencia.

También registra una importante variación diurna. Durante todo el año, su máxima frecuencia se produce a las 12 horas y su mínima a las 6 horas. La explicación de ese fenómeno radica en el hecho de que las brisas de tierra a mar, durante la noche, obligan a las nubes a alejarse de la costa, formándose alrededor de cada una de las islas que presentan alturas elevadas una especie de cerco totalmente despejado. Durante el día, por el contrario, el mecanismo actúa de forma inversa: las brisas soplan de mar a tierra y se crean corrientes que ascienden por las vertientes, ayudadas por el calentamiento superficial que provoca ascensiones turbulentas del aire húmedo.

Ahora bien, hay que dejar bien claro que no todas las nubes que se forman en la zona de Canarias son producidas por los alisios, ya que existen otras, de mayor desarrollo vertical, que proceden de las irrupciones de aire polar y que, en este caso, se observan tanto en las vertientes de barlovento como de sotavento.

2.2 PRINCIPALES TIPOS DE TIEMPO EN LAS ISLAS CANARIAS.

El rasgo fundamental del Archipiélago Canario, desde el punto de vista de la climatología, es la estabilidad bajo el dominio de los alisios. Sin embargo, además de esta situación dominante, se suceden diferentes y numerosos tipos de tiempo:

- Invasión de aire sahariano.
- Perturbaciones oceánicas.
- Invasiones de aire polar.
- Borrascas de SW.
- Depresiones frías (gota fría).

La invasión de aire sahariano, denominado *tiempo sur*, en contraposición con el tiempo dominante en Canarias, del Norte, se manifiesta, preferentemente y de forma más clara, en las áreas de altitudes medias de las islas que tienen mayor relieve. El aire procedente del Sahara se humedece y refresca en contacto con las aguas oceánicas, aumentando su densidad y actuando a modo de *colchón* sobre el cual avanza un aire continental seco y muy cálido. Conforme evoluciona dicha situación, el aire cálido va aumentando su densidad, al mezclarse con el aire superficial, y comienza a descender por las laderas hasta dejarse sentir en las costas. Las características más notables a que dan lugar las invasiones cálidas se pueden resumir en las siguientes:

- Aumentan las temperaturas, que pueden llegar a los 40°C, e incluso superarlos.
- La humedad relativa desciende hasta valores insignificantes.
- El aire se enturbia debido a la *calima* o polvo fino en suspensión, lo que motiva una disminución en la visibilidad.
- La dirección dominante del viento es del Este, Sudeste y Sur. Su velocidad varía ampliamente, aunque con frecuencia se establecen auténticas calmas.
- Su duración suele oscilar entre los 3 y 15 días y casi siempre, un número de días impar.

Las situaciones de perturbaciones oceánicas, invasiones de aire polar, borrascas del SW y depresiones frías (gota fría), tienen su origen en las latitudes medias y altas del Hemisferio Norte y suelen producirse, fundamentalmente, desde finales del otoño hasta principios de la primavera, como consecuencia de una circulación atmosférica en sentido de los meridianos que permite el descenso latitudinal de masas de aire frías.

2.3 EFECTOS DE LA OROGRAFÍA.

El papel que juega la orografía en los fenómenos de la dinámica atmosférica y en los valores normales climáticos es fundamental. Las islas de la provincia de Santa Cruz de Tenerife poseen cimas suficientemente elevadas como para constituir verdaderas barreras en cuanto a la trayectoria de las masas de aire que, al chocar con las montañas, crean una serie de variantes locales muy marcadas:

a) El relieve tiene importancia en el momento de producirse las invasiones de aire sahariano, puesto que estas se dejan notar primeramente y con mayor potencia a partir de los 600 m de altitud.

b) La distribución y escalonamiento de las precipitaciones, con el máximo pluviométrico en las altitudes medias de las vertientes de barlovento, para descender en las cumbres como consecuencia de la inversión térmica. De no existir este relieve presentarían unos índices pluviométricos tan bajos como el de las islas más orientales.

c) El relieve produce el estancamiento de una importante masa nubosa en las laderas, que no se puede desarrollar verticalmente por la tapadera que supone la existencia de una capa de aire cálido en la parte superior. Este estancamiento provoca la existencia de un ambiente saturado en las medianías que puede dar lugar a fuertes condensaciones de gotas que constituyen la nube sobre el relieve, que se ha venido a llamarse *lluvia horizontal*. Esta precipitación supone un porcentaje importante en el volumen total de agua captada.

2.4 EL RÉGIMEN TÉRMICO.

Uno de los rasgos esenciales del clima de las islas Canarias es, sin lugar a dudas, la suavidad de las temperaturas, así como su moderada amplitud.

Las temperaturas se caracterizan por su homogeneidad porque, a pesar de que se produce un claro descenso en función de la altitud, no llegan a alcanzar los límites que le corresponden debido a la inversión térmica existente.

Los tres factores que influyen de una forma más clara en la diferente distribución termométrica de las islas son: el relieve, la mayor o menor proximidad al mar y la orientación. Así, de dos puntos situados a la misma altura, pero uno en la vertiente Norte y otro en la Sur, siempre será más caliente el segundo.

Teniendo como base un estudio termométrico del Instituto Meteorológico de las Canarias Occidentales, se han obtenido las temperaturas medias anuales de los puntos de la provincia de Santa Cruz de Tenerife que figuran en la Tabla 2.1, en el que se indica la franja altitudinal donde se encuentran los citados puntos, así como la altitud de sus respectivos emplazamientos.

Tabla 2.1: *Temperaturas medias anuales*

LOCALIDAD	ALTITUD (m)	Tª MEDIA (°C)
<i>Costa</i>		
S/C de Tenerife (TF)	36	20.8
Puerto de la Cruz (TF)	180	19.3
Güimar (TF)	120	19.1
S/C de la Palma (LP)	70	20.3
Los Cangrejos (H)	34	19.0
Punta de Horchilla (H)	110	20.8
Faro de San Cristóbal (G)	75	20.9
Vallehermoso (G)	212	18.8
<i>Medianías</i>		
Los Rodeos (TF)	617	15.1
Los Llanos de Aridane (LP)	350	18.3
Buenavista (LP)	400	16.8
<i>Cumbre</i>		
Izaña (TF)	2367	9.5

Un índice del moderado margen de variación de las temperaturas que se registra en las islas Canarias lo proporciona el análisis de los valores más altos y más bajos que se observan en cada una de las estaciones termométricas y las diferencias que entre ellos existen, cuyos valores figuran en la Tabla 2.2.

Conocidos los márgenes máximos de variación de las temperaturas y su amplitud, queda por definir cómo y cuándo varían las temperaturas a lo largo del año. El primer indicador es la amplitud térmica media que es igual a la diferencia entre la temperatura media del mes más cálido y la del mes más frío. Sus valores, en los once puntos de la provincia de Santa Cruz de Tenerife que estamos considerando, figuran en la Tabla 2.3.

Tabla 2.2: Temperaturas máximas (TM) y mínimas (Tm) absolutas y amplitud térmica absoluta (AA) en °C.

LOCALIDAD	TM	Tm	AA
Costa			
S/C de Tenerife (TF)	42.6	8.1	34.5
Puerto de la Cruz (TF)	33.5	8.5	25.0
Güimar (TF)	38.0	8.0	30.0
Los Cangrejos (H)	32.0	8.0	24.0
Punta de Horchilla (H)	42.0	8.8	33.2
Faro de San Cristóbal (G)	38.4	10.5	27.9
Vallehermoso (G)	36.0	9.0	27.0
Medianías			
Los Rodeos (TF)	41.2	3.2	38.0
Los Llanos de Aridane (LP)	46.0	5.5	40.5
Buenavista (LP)	37.6	5.8	31.8
Cumbre			
Izaña (TF)	28.6	-8.2	36.8

En general, el mes más cálido es agosto y el más frío enero, salvo en algunos sectores costeros que poseen un segundo mínimo en febrero. El hecho de que el máximo térmico se produzca en agosto y no en julio, se debe a que agosto tiene mayor frecuencia de invasiones de aire sahariano que elevan las medias. Durante el mes de julio, por el contrario, hay más posibilidades de que se produzcan invasiones frescas de las latitudes templadas. El retraso a septiembre en algunas costas isleñas está motivado por las influencias marítimas.

En el caso de la estación invernal, la homogeneidad de las temperaturas entre los meses de enero y febrero se debe, al retraso en el enfriamiento de las aguas oceánicas.

La amplitud térmica media no es en ningún caso muy importante. Oscila entre los 13.5°C en las zonas de mayor altitud y los 5.5°C en las costas.

Tabla 2.3: *Temperaturas medias del mes más cálido y del mes más frío y amplitud térmica media, en °C.*

LOCALIDAD	MES MÁS CÁLIDO	MES MÁS FRÍO	AMPLITUD MEDIA
<i>Costa</i>			
S/C de Tenerife (TF)	Ag (24.9)	En(17.2)	7.7
Puerto de la Cruz (TF)	Ag, Sp (22.4)	En(16.2)	6.2
Güimar (TF)	Ag (22.8)	En(15.8)	7.0
S/C de la Palma (LP)	Ag (23.3)	En, Fb (17.9)	5.4
Los Cangrejos (H)	Sp (22.2)	En, Fb (16.8)	5.4
Punta de Horchilla (H)	Sp (24.1)	En, Fb (18.0)	6.1
Faro de San Cristóbal (G)	Ag (25.2)	En(17.6)	7.6
Vallehermoso (G)	Sp (22.1)	En, Fb (16.3)	5.8
<i>Medianías</i>			
Los Rodeos (TF)	Ag (19.4)	En(12.2)	7.2
Los Llanos de Aridane (LP)	Ag (22.3)	En(15.0)	7.3
Buenavista (LP)	Ag (20.3)	En(14.4)	5.8
<i>Cumbre</i>			
Izaña (TF)	Jl,Ag (17.5)	En(4.0)	13.5

2.5 RÉGIMEN PLUVIOMÉTRICO

Para el estudio de las precipitaciones, en contraposición de que ocurre con las temperaturas, el Instituto Meteorológico de las Canarias Occidentales dispone de mayor número de estaciones utilizables, con series más amplias que permiten realizar una labor más detallada.

En general, las precipitaciones se reparten, principalmente, en función del relieve y la orientación. El sector que recibe más lluvias es el de medianías, especialmente en la vertiente norte, ya que son los que están más expuestos a la llegada de vientos cargados de humedad tras su recorrido sobre el océano. Las precipitaciones medias anuales oscilan entre los 300 y los 600 mm.

En las costas, las precipitaciones son de menor importancia; éstas giran entre los 50 y los 500 mm. Existe una notable diferencia entre aquellos sectores que están abiertos a la llegada de vientos húmedos del Nornordeste (Santa Cruz de La Palma, 513.8 mm) y

los situados a sotavento o en la vertiente Sur propiamente dicha, donde se presenta una verdadera indigencia en las precipitaciones, ya que difícilmente se sobrepasan los 200 mm (Punta Rasca, Tenerife, con 95.7 mm).

Las cumbres de las islas se sitúan en el término medio de los casos anteriores, con precipitaciones medias anuales entre 550 y 660 mm. Este descenso respecto a las zonas de altitud media se debe, de forma primordial, a que la capa de humedad *choca* con las islas que presentan un relieve abrupto, y descarga entre los 600 y 1000 m, no afectando a las áreas que se sitúan por encima. La inversión térmica se opone a la ascendencia y a la formación de nubes de gran desarrollo vertical, que proporcionarían lluvias en los sectores más elevados.

Las precipitaciones medias anuales de diversos puntos de las islas de la provincia de Santa Cruz de Tenerife, así como el número medio de días con precipitación superior a 0.1 mm, se recogen en la Tabla 2.4.

Tabla 2.4: *Precipitación media anual y número de días con precipitación superior a 0.1 mm*

LOCALIDAD	mm	Días
Costa		
S/C de Tenerife (TF)	243.5	50.8
Punta Rasca (TF)	95.7	10.8
S/C de la Palma (LP)	413.8	75.2
Punta de Horchilla (H)	175.7	28.8
Golfo Merese (H)	374.1	41.7
Sabinosa (H)	318.9	67.8
Faro de San Cristóbal (G)	496.6	22.5
Hermigua (G)	583.3	34.1
Vallehermoso (G)	392.4	65.8
Medianías		
Los Rodeos (TF)	661.2	85.2
lcod de los Vinos (TF)	449.0	71.3
Los Llanos de Aridane (LP)	400.9	39.8
Las Tricias (LP)	595.1	62.9
San Andrés y Sauces (LP)	575.6	42.0
Fuencaliente (LP)	530.4	33.8
Guarazoca (H)	289.1	49.8
Taibique (H)	502.7	31.2
Alajeró (G)	329.9	32.0
Cumbre		
San Andrés	603.5	48.0
Izaña (TF)	532.6	45.7

La humedad relativa tiene un papel decisivo en el deterioro de metales expuestos a la atmósfera ya que, para que funcionen las innumerables micropilas responsables de la corrosión metálica, la superficie debe estar humedecida. La corrosión se inicia (o se detiene) a partir de un determinado nivel de HR que, dependiendo de la naturaleza del metal, su estado superficial, la concentración de contaminantes y otras circunstancias, se sitúa entre el 60 y el 80 % de HR.

Los periodos de lluvia, la condensación de rocío y la exposición a la niebla, contribuyen de forma muy importante al tiempo total de humectación de las superficies expuestas a la intemperie. Este tiempo de humectación (tiempo en el cual hay una capa de humedad visible sobre la superficie del metal) se relaciona con la velocidad de corrosión, la cual aumenta con la presencia de contaminantes como el SO₂ y los cloruros.

Dada la importancia que la climatología tiene en la corrosión de metales expuestos a la atmósfera, es conveniente hacer un resumen sobre aspectos climatológicos de las islas de la provincia de Santa Cruz de Tenerife.

2.6 ACCIÓN DE LOS FACTORES METEOROLÓGICOS.

Como se ha comentado en el Capítulo 1, el proceso de corrosión es la suma de los procesos individuales que tienen lugar cada vez que se forma la capa de electrólito sobre el metal. El cálculo de la corrosión, c , corresponde al producto entre la velocidad media y el tiempo de humectación:

$$c = TDH \cdot V_{(media)}$$

Con objeto de determinar la evolución de la corrosión de los diversos metales expuestos a la atmósfera, se han propuesto un gran número de ecuaciones empíricas y semi-empíricas. Desde el punto de vista práctico, estas ecuaciones, tienen gran interés, aunque sus predicciones suelen ser muy aproximadas ya que, al no considerar la totalidad de las variables que influyen en el proceso de corrosión, son necesariamente muy simplificadas. En las ecuaciones propuestas, algunas de las cuales se recogen en la

Tabla 1.1, suelen aparecer factores meteorológicos como la humedad relativa (HR) o el TDH.

En la HR repercuten, la frecuencia y duración de los periodos de lluvia, rocío y niebla, durante los cuales las superficies metálicas aparecen visiblemente mojadas y en los que las micropilas de corrosión desarrollan plenamente su actividad. No está claro, sin embargo, que tipo de relaciones pueden establecerse entre la HR media anual y los tiempos totales de lluvia, rocío y niebla, al año. El problema es extraordinariamente complicado, debido al gran número de variables a tener en cuenta para explicar, por ejemplo, que dos poblaciones con igual HR media anual, difieran considerablemente en el número de días de lluvia o rocío. De todas formas, parece lógico admitir que cuanto mayor sea la HR media de un determinado lugar tanto mayor debe ser la probabilidad de que se manifieste alguno de los fenómenos mencionados. Por tratarse de un dato de extraordinaria importancia y fácil de obtener, la HR del aire es uno de los datos más manejados en los estudios de corrosión.

En numerosos trabajos experimentales se ha comprobado que la corrosión avanza, principalmente, durante los periodos de humectación visible de la superficie metálica. A menudo, se admite que existe un paralelismo entre el número de horas de humectación y el grado de corrosión. Por tanto, tiene una enorme importancia conocer el tiempo en que la superficie del metal está cubierta por una capa visible de humedad. El tiempo de humectación puede conocerse de diversas maneras:

- Una primera posibilidad es su determinación directa por medio de equipos especiales que detectan la presencia de la capa de humedad. Estos equipos se basan en determinar el tiempo durante el cual la corriente fluye a través de un pila electroquímica en la que el electrólito es la capa de humedad superficial, originada por la precipitación o la condensación atmosférica. Para la construcción de estos *detectores de humedad* se utilizan diversos pares galvánicos como Pt-Fe, Pt-Zn, Fe-Cu, Fe-Zn, Fe-Al, Cu-Al.

- Otra posibilidad estriba en sumar los tiempos en los que ha existido precipitación de lluvia, rocío, escarcha y niebla, incrementando el resultado con los periodos de secado de las superficies mojadas. Por lo general, el único tiempo conocido de acción de

aquellos meteoros, si es que se conoce alguno, es el correspondiente a la lluvia. Por lo que respecta a las islas de la provincia de Santa Cruz de Tenerife, desgraciadamente, a partir de los datos que suministra el Instituto Meteorológico de las Canarias Occidentales, no se puede obtener el tiempo de humectación, ya que éstos se refieren, por lo general, a la temperatura y la HR. Sólo en puntos muy concretos, las *estaciones principales* (sede del Instituto Meteorológico, aeropuertos de los Rodeos y Reina Sofía y centro meteorológico de Izaña) se miden las veces en que se produce lluvia, escarcha, rocío o niebla, pero sin determinar la duración de tales fenómenos.

- A falta de estos datos precisos sobre el tiempo de humectación, y no disponiéndose de *detectores de humedad*, cabe el recurso de estimar indirectamente el tiempo de humectación, sirviéndose de medidas de la HR media. En efecto, tal como han demostrado diversos autores como Guttman y Sereda [39], se puede relacionar el tiempo de humectación con el número de horas en que la HR supera un determinado nivel crítico. En nuestro caso hemos aceptado que, la superficie metálica estará recubierta de humedad, cuando la $HR \geq 80\%$. Con los datos obtenidos directamente por nosotros de la lectura de las bandas de los termohidrógrafos de estaciones del Instituto Meteorológico y de este Proyecto se han elaborado las Tablas 2.5, 2.6 y 2.7.

En las cinco primeras columnas de la Tabla 2.5 se indican, además de la numeración y nombre de las estaciones, las horas durante las que, en cada uno de los años de realización de este Proyecto (1996, 1997, 1998 y 1999), la HR de las atmósferas donde están instaladas las estaciones, ha sido superior al 80%, es decir la superficie metálica ha estado recubierta por una película de humedad. La sexta columna muestra la suma de todas estas horas. En las Tablas 2.6 y 2.7 se recoge los mismos datos, referidos, respectivamente, a HR comprendidas entre el 70 y el 80% e inferiores al 70%,. Con los datos de la sexta columna de la Tabla 2.5, expresados en horas, se han construido mapas de las islas de la provincia de S/C de Tenerife (Figuras 2.1, 2.2 y 2.3), en los que aparecen las isólineas del tiempo de humectación con $HR \geq 80\%$, expresado en horas por año.

Tabla 2.5: Horas de Humedad Relativa mayor del 80% durante los años de exposición.

ESTACIÓN		1996	1997	1998	1999*	HORAS TOTALES
1	Meteorológico	994	2122	987	310	4413
2	Policía Local S/C de Tfe	994	2122	987	310	4413
3	Oceanográfico	1576	1576	1504	320	4976
4	Montaña Ofra	5122	5112	5084	1752	17070
5	Química	5122	5112	5084	1752	17070
6	Pajalillos	4804	3514	4420	2130	14868
7	Isamar	5136	5582	6490	2712	19920
8	Garimba	6054	5016	5226	1364	17660
9	Ayto. Puerto de la Cruz	3504	3396	4072	426	11398
10	Botánico	4204	6106	2442	558	13310
12	Buenavista	3600	850	3890	730	9070
14	Las Raíces	4998	5230	4322	1842	16392
15	Izaña	404	418	492	238	1552
16	Unelco Caletillas	2876	3498	4238	1154	11766
17	La Planta	2876	3498	4238	1154	11766
18	La Oficina	2876	3498	4238	1154	11766
19	El Bueno	5071	5071	2956	1068	14166
20	Unelco Granadilla	2230	1756	2794	416	7196
21	Los Cristianos	2230	1756	2794	416	7196
23	Cueva del Polvo	3214	4306	3434	998	11952
24	Guía de Isora	3108	1756	1898	366	7128
25	San Sebastián - Gomera	3038	2564	2716	430	8748
26	Valle Granrey - Gomera	3038	2564	2716	430	8748
27	El Cedro - Gomera	5542	6322	5124	894	17882
28	Valverde - El Hierro	7472	6258	6364	1342	21436
29	Aerpto. El Hierro	4282	4194	5286	1058	14820
30	Aerpto. La Palma	2536	1770	3982	838	9126
31	El Paso - La Palma	2826	3128	2916	696	9566
32	Pto. Naos - La Palma	2548	3336	3393	267	9544
33	Los Llanos - La Palma	5548	3178	3260	678	12664
34	Fuencaliente - La Palma	5152	5042	3652	812	14658
35	San Andrés y Sauces (LP)	2300	4738	4370	300	11708

* De este año sólo se tienen datos de los primeros 4 meses.

Tabla 2.6: Horas de Humedad Relativa entre el 70 y el 80% durante los años de exposición.

ESTACIÓN		1996	1997	1998	1999*	HORAS TOTALES
1	Meteorológico	1866	2480	2144	693	7183
2	Policía Local S/C de Tfe	1866	2480	2144	693	7183
3	Oceanográfico	3258	3258	3134	932	10582
4	Montaña Ofra	1212	904	826	410	3352
5	Química	1212	904	826	410	3352
6	Pajalillos	2010	1760	2134	444	6348
7	Isamar	1952	1724	736	66	4478
8	Garimba	1248	1330	1616	462	4656
9	Ayto. Puerto de la Cruz	3106	2814	2364	416	8700
10	Botánico	2340	1906	2415	666	7327
12	Buenavista	2326	1876	2572	854	7628
14	Las Raíces	756	848	812	224	2640
15	Izaña	98	196	198	76	568
16	Unelco Caletillas	1582	1776	2404	1016	6778
17	La Planta	1582	1776	2404	1016	6778
18	La Oficina	1582	1776	2404	1016	6778
19	El Bueno	814	814	900	346	2874
20	Unelco Granadilla	1546	1424	1548	320	4838
21	Los Cristianos	1546	1424	1548	320	4838
23	Cueva del Polvo	1550	1978	2264	1040	6832
24	Guía de Isora	1250	1424	1276	388	4338
25	San Sebastián - Gomera	2222	2772	2352	216	7562
26	Valle Granrey - Gomera	2222	2772	2352	216	7562
27	El Cedro - Gomera	992	936	758	134	2820
28	Valverde - El Hierro	742	892	908	236	2778
29	Aerpto. El Hierro	2204	1926	2090	1210	7430
30	Aerpto. La Palma	2826	2314	2768	874	8782
31	El Paso - La Palma	1090	1252	1286	284	3912
32	Pto. Naos - La Palma	2342	2764	2402	470	7978
33	Los Llanos - La Palma	1722	1944	1732	474	5872
34	Fuencaliente - La Palma	1755	1454	1934	568	5711
35	San Andrés y Sauces (LP)	2502	2160	1996	308	6966

* De este año sólo se tienen datos de los primeros 4 meses.

Tabla 2.7: Horas de Humedad Relativa menor del 70% durante los años de exposición.

ESTACIÓN		1996	1997	1998	1999*	HORAS TOTALES
1	Meteorológico	5924	4158	5629	1877	17588
2	Policía Local S/C de Tfe	5924	4158	5629	1877	17588
3	Oceanográfico	3926	3926	4122	1628	13602
4	Montaña Ofra	2450	2744	2850	718	8762
5	Química	2450	2744	2850	718	8762
6	Pajalillos	1970	3486	2206	306	7968
7	Isamar	1672	1454	1534	102	4762
8	Garimba	1482	2414	1918	1054	6868
9	Ayto. Puerto de la Cruz	2150	2550	2324	2038	9062
10	Botánico	2240	748	3903	1656	8547
12	Buenavista	2858	6034	2298	1296	12486
14	Las Raíces	3030	2682	3626	814	10152
15	Izaña	8258	8146	8070	2566	27040
16	Unelco Caletillas	4326	3486	2118	710	10640
17	La Planta	4326	3486	2118	710	10640
18	La Oficina	4326	3486	2118	710	10640
19	El Bueno	2875	2875	4904	1466	12120
20	Unelco Granadilla	4984	5580	4418	2144	17126
21	Los Cristianos	4984	5580	4418	2144	17126
23	Cueva del Polvo	3996	2476	3062	842	10376
24	Guía de Isora	4402	5580	5586	2126	17694
25	San Sebastián - Gomera	3500	3424	3692	2234	12850
26	Valle Granrey - Gomera	3500	3424	3692	2234	12850
27	El Cedro - Gomera	2226	1502	2878	1852	8458
28	Valverde - El Hierro	546	1610	1488	1302	4946
29	Aerpto. El Hierro	2274	2640	1384	612	6910
30	Aerpto. La Palma	3398	4676	2010	1168	11252
31	El Paso - La Palma	4868	4380	4558	1900	15706
32	Pto. Naos - La Palma	3870	2660	2965	2143	11638
33	Los Llanos - La Palma	1514	3638	3768	1728	10648
34	Fuencaliente - La Palma	1877	2264	3174	1500	8815
35	San Andrés y Sauces (LP)	3958	1862	2394	2272	10486

* De este año sólo se tienen datos de los primeros 4 meses.

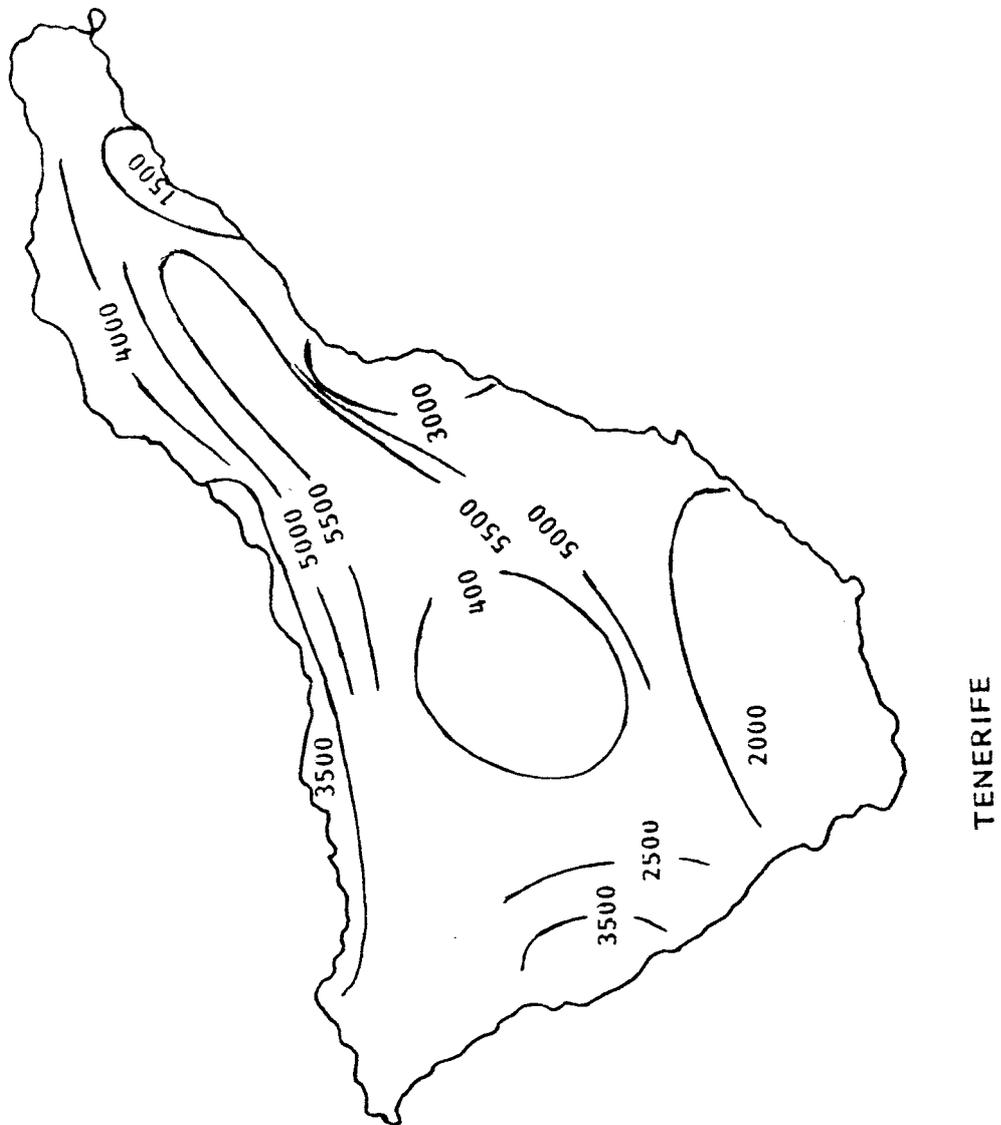
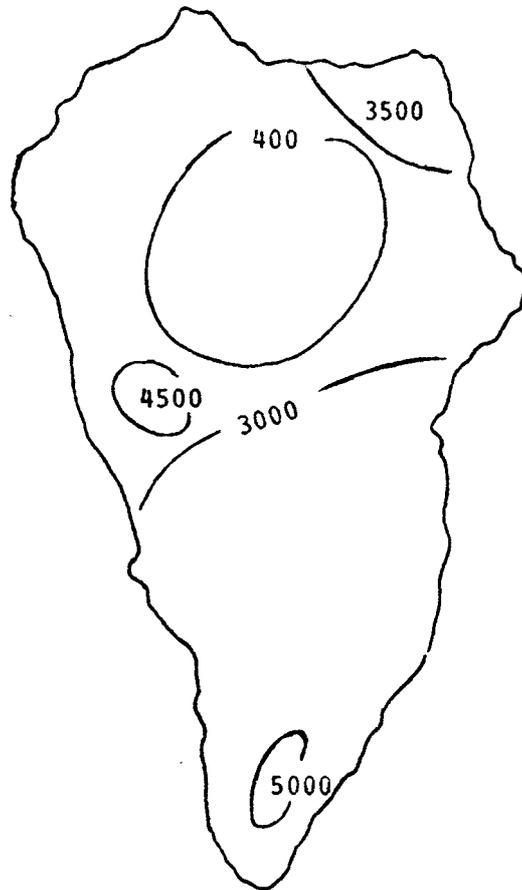
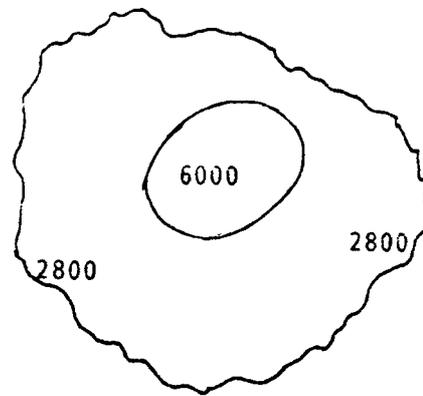


Figura 2.1: Isla de Tenerife: Isolíneas del tiempo de humectación con $HR \approx 80\%$, expresado en horas por año.

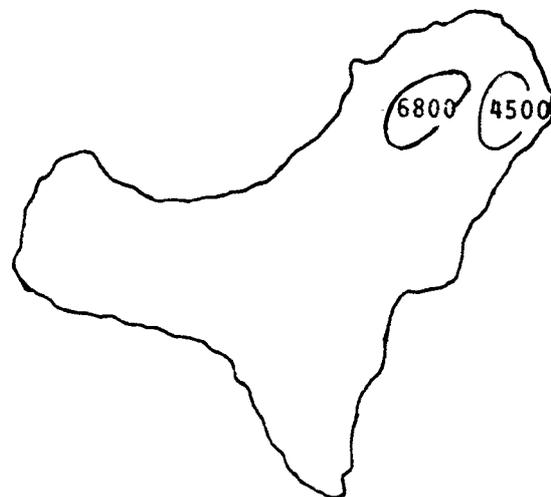


LA PALMA

Figura 2.2: *Isla de La Palma: Isolíneas del tiempo de humectación con HR 38%, expresado en horas por año.*



GOMERA



HIERRO

Figura 2.3: *Islas de Gomera y Hierro: Isolíneas del tiempo de humectación con HR \geq 38%, expresado en horas por año.*

A efectos puramente comparativos la Tabla 2.8 muestra, para muchas ciudades españolas, las horas en las que han coincidido, durante el año 1973, $HR \geq 80\%$ y $T > 0^\circ\text{C}$. Los valores de HR que se obtienen en la provincia de Santa Cruz de Tenerife son del orden de los obtenidos en otros puntos de España, a excepción del caso de Valverde en El Hierro cuya humedad relativa supera incluso la de lugares tan húmedos como Oviedo y Ceuta. Los datos de corrosión por pérdida de peso que se obtienen en este punto están en concordancia con esta observación respecto a la HR.

Tabla 2.8: *Número de horas anuales en que han coincidido Humedades Relativas iguales o superiores al 80%, durante 1973.*

POBLACIÓN	HR \geq 80 %	POBLACIÓN	HR \geq 80 %
Albacete	3265	Logroño	4175
Alicante	4175	Lugo	6045
Almería	5640	Madrid	3155
Ávila	3025	Málaga	4580
Badajoz	3985	Menorca	5135
Barcelona	2825	Melilla	4960
Bilbao	5910	Murcia	4465
Burgos	4305	Orense	3955
Cáceres	3040	Oviedo	6255
Cádiz	4210	Palencia	5175
Castellón de la Plana	2430	Palma de Mallorca	3815
Ceuta	7170	Pamplona	4690
Ciudad Real	4525	Salamanca	4375
Córdoba	4305	Santander	5660
Cuenca	4095	Segovia	3220
Gerona	4405	Sevilla	5070
Granada	2785	Soria	3940
Guadalajara	3735	Tarragona	3985
Huelva	4000	Teruel	4170
Ibiza	4990	Toledo	3250
Jaén	1590	Valencia	3400
La Coruña	5740	Valladolid	3875
Las Palmas de G.C.	4020	Vitoria	5745
León	3890	Zamora	3805
Lérida	3320	Zaragoza	2840

A partir de los datos de HR de la Tabla 2.5, 2.6 y 2.7, se han construido los *diagramas anuales de variación de HR*, siguiendo el modelo utilizado por Rozenfeld [40]. La principal ventaja que presentan estos diagramas estriba en que ofrecen una visión de conjunto de los niveles de HR predominantes en un determinado lugar, en efecto, basta con echarles una ojeada para percatarse los meses y horas en que las humedades medias mensuales toman valores peligrosos por su probable repercusión en la corrosión; en cuanto mayor sea el predominio de las regiones de los tonos del color azul (correspondientes a las horas en la que la HR supera el 80% y está entre el 70 - 80 %, respectivamente) mayor posibilidad de que se produzca corrosión. Como especialmente nocivos debe clasificarse los valores de humedad media mensual superior al 80%. También serán peligrosas las áreas con HR dentro del intervalo del 70-80%, ya que al basarse en valores medios mensuales, es posible que incluyan periodos de tiempo particularmente propicios al proceso corrosivo.

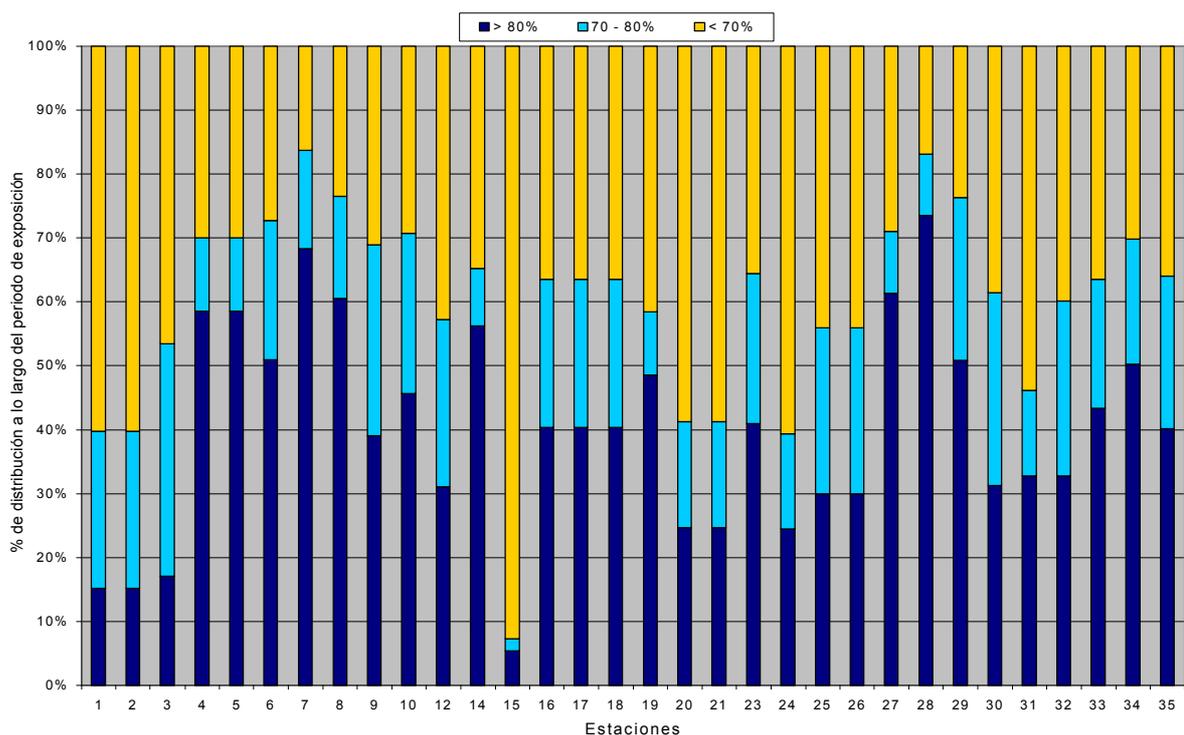


Figura 2.4: Distribución del total de Horas de Exposición en función de los valores de la Humedad Relativa alcanzada.

En la figura 2.4 se muestra un diagrama en el que se puede observar cual ha sido la variación de la Humedad Relativa a lo largo de todo el período de exposición de las muestras (1996- abril de 1999).

Los diagramas anuales de variación de HR permiten, a su vez, establecer rápidas comparaciones en cuanto a distribuciones y frecuencias de los periodos húmedos y secos y obtener conclusiones respecto a la corrosividad de las diferentes atmósferas. En efecto, el examen de estos diagramas sugiere conclusiones como las siguientes:

- 1.- Las condiciones atmosféricas en Izaña son las menos corrosivas de toda la provincia.
- 2.- Las condiciones atmosféricas de Santa Cruz de Tenerife, Los Cristianos, o San Sebastián de La Gomera son menos corrosivas que las de La Laguna, El Botánico del Puerto de la Cruz o El Bueno en Arico.
- 3.- Igualmente se desprende que las estructuras metálicas a la intemperie en lugares como Valverde de El Hierro o el monte de El Cedro en La Gomera, están, la mayor parte del año, expuestas a $HR \geq 80\%$.
- 4.- Abundan en la provincia lugares como Santa Cruz, Buenavista del Norte, Valle Güimar o Guía de Isora, en que sólo durante unos pocos meses la HR media alcanza el nivel del 80%, y durante muchos otros no llega ni al 70%.
- 5.- Normalmente, los mayores niveles de HR de la atmósfera se observan durante las primeras y últimas horas del día. Por ejemplo, en La Laguna se suele sobrepasar durante casi todo el año el 80% de HR media mensual en las horas que van desde las 20 horas a las 8 horas de la mañana.

CAPÍTULO 3.

ASPECTOS TERMODINÁMICOS DE LA CORROSIÓN DEL CINC.

3.1 DESCRIPCIÓN TERMODINÁMICA DE LA CORROSIÓN DE UN METAL.

3.1.1 Reacciones que involucran al disolvente.

3.1.2 Reacciones que involucran a un metal genérico.

3.2 DIAGRAMA DE POURBAIX PARA EL SISTEMA CINC - AGUA.

3.3 FUNDAMENTOS DE LA CORROSIÓN ATMOSFÉRICA DEL CINC.

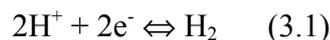
3.1 DESCRIPCIÓN TERMODINÁMICA DE LA CORROSIÓN DE UN METAL.

Desde el punto de vista práctico interesa saber si un metal, en un determinado medio, es estable o se corroe, si la estabilidad o la corrosión es, o no, función del pH del medio, si sobre la superficie del metal pueden aparecer óxidos o hidróxidos, si en unas determinadas condiciones el material es estable, y, en caso de que no sea así, que modificaciones hay que introducir en el medio para minimizar el deterioro del material.

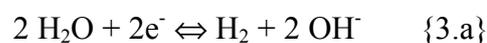
La termodinámica proporciona los criterios para conocer la evaluación espontánea de un sistema en un medio, por ejemplo, un metal en una disolución acuosa a un pH determinado. Como cualquier otro proceso espontáneo, a presión y temperatura constantes, la corrosión implica una disminución en la energía libre del sistema.

3.1.1 Reacciones que involucran al disolvente.

En el sistema (metal/disolución acuosa de iones) se presenta la posibilidad de diferentes procesos químicos y electroquímicos. En primer lugar las reacciones que involucran al propio disolvente (el agua). En medio ácido el hidrógeno reacciona según la ecuación,



mientras que en medios neutro o alcalino se cumple que,

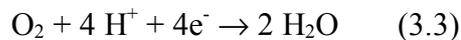


Ambas reacciones son equivalentes ya que si hay presente suficientes OH^- en (3.1) se obtiene {3.a}. Las llaves { } se utilizan para indicar que esta reacción y otras se incluirán en los diagramas de Pourbaix. Para ambas ecuaciones se cumple que:

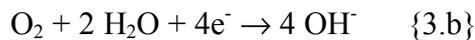
$$E_{\text{H}^+/\text{H}_2} = E_{\text{H}^+/\text{H}_2}^0 - 0.059 \text{pH} \quad (3.2)$$

La ecuación (3.2) muestra, para ambas reacciones, la dependencia del potencial de la semipila con el pH. En la Figura 1 se representa dicha ecuación en un diagrama potencial/pH (diagrama de Pourbaix). La ecuación {3.a} muestra claramente que la reacción electroquímica del hidrógeno supone la descomposición del agua. Para un potencial más negativo que el correspondiente al potencial de la semipila, $E_{\text{H}^+/\text{H}_2}$, el agua es termodinámicamente inestable y se desprende hidrógeno.

A potenciales más positivos es posible, termodinámicamente, otra reacción que involucra al agua:



De forma similar a lo que ocurría en el caso del hidrógeno, en medios neutros y alcalinos, se produce la reacción,



que es equivalente a la (3.3). Si $p_{\text{O}_2} = 1 \text{ atm.}$ (fugacidad del oxígeno igual a la unidad) la ecuación de Nernst para la ecuación (3.3) es:

$$E_{\text{O}_2/\text{OH}^-} = E_{\text{O}_2/\text{OH}^-}^0 + \frac{0.059}{4} \log a_{\text{H}^+}^4 = 1.226 - 0.059 \text{pH} \quad (3.4)$$

En la Figura 3.1 se representa la ecuación (3.4) en un diagrama potencial/pH (diagrama de Pourbaix). A potenciales más positivos que 1.226 V, a cualquier pH, el agua es inestable por oxidación a O_2 . A pH = 0, por debajo de 1.226 V el agua es estable y si hay presente oxígeno, éste se reduce a agua.

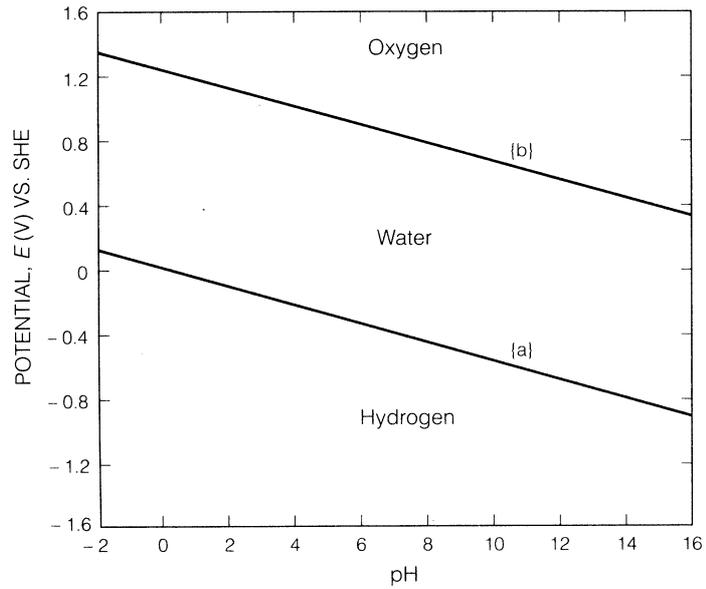
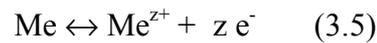


Figura 3.1: Diagrama potencial/pH mostrando las condiciones de estabilidad del agua y sus productos de descomposición (oxígeno e hidrógeno).

Como se observa en la Figura 3.1, en el intervalo de pH entre 0, y 14, el plano E/pH queda dividido, por las líneas de equilibrio de los electrodos de hidrógeno y oxígeno, en tres regiones: en la superior, región (I), el agua puede ser electrolizada anódicamente a oxígeno gas. En la región inferior (III) el agua es electrolizada catódicamente a hidrógeno gas. En la zona intermedia (II) el agua es estable y no puede electrolizarse.

3.1.2 Reacciones que involucran a un metal genérico.

La reacción global de corrosión de un metal Me, que produce iones Me^{z+} (donde z representa el número de cargas por ion), es:



Cuya ecuación de Nernst es:

$$E_{Me/Me^{z+}} = E_{Me/Me^{z+}}^0 + \frac{RT}{zF} \log a_{Me^{z+}} \quad (3.6)$$

El potencial reversible de esta semi-reacción, $E_{\text{Me}^{z+}/\text{Me}}$, es independiente del pH y su representación en el diagrama E/pH es una línea recta paralela al eje de abscisas, línea (1) de la Figura 3.2. A potenciales mayores que $E_{\text{Me}^{z+}/\text{Me}}$ la forma estable es la iónica (Me^{z+}), mientras que a potenciales menores lo es el metal. De acuerdo con la ecuación de Nernst, la ubicación de esta línea recta será más baja (potenciales más negativos) cuanto mayor sea la concentración de los iones Me^{z+} en la disolución.

Un metal en un medio acuoso puede formar óxidos metálicos a través de una reacción de oxidación-reducción tal como:



que involucra un intercambio de electrones y formación de protones y del hidróxido. La ecuación de Nernst para la reacción (3.7) es:

$$E = E^\circ + \frac{2.303RT}{2F} \log a_{\text{H}^+}^2 = E^\circ - 0.059 \text{ pH} \quad (3.8)$$

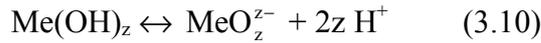
Como se puede ver, el potencial depende del pH y la representación de E como función del pH es una recta de pendiente 0.059, cuya ubicación dependerá del valor de E° . La línea define también, en este caso, la región en la cual es estable el Me_2O_z o la forma Me.

Los iones metálicos pueden reaccionar con el agua para formar óxidos o hidróxidos (óxidos hidratados):



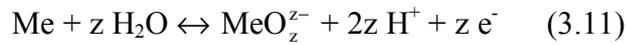
Esta reacción corresponde al equilibrio químico $\text{Me}^{z+}/\text{Me}(\text{OH})_z$ (sin transferencia de carga). Su representación en el diagrama E-pH es la recta (2) de la Figura 3.2.

El óxido puede reaccionar posteriormente para formar oxianiones del metal, como se muestra en la ecuación:



La reacción (3.10) representa el equilibrio químico $\text{Me(OH)}_z / \text{MeO}_z^{z-}$. Su representación en el diagrama E-pH es también una recta (línea 3 de la Figura 3.2), independiente del potencial, que delimita la estabilidad del óxido y que depende de la concentración de los iones.

Finalmente, son posibles, reacciones de disolución anódica de los metales, especialmente a pH altos, de acuerdo con reacciones del tipo:



Cuya ecuación de Nernst es:

$$E = E^\circ + \frac{2.303RT}{zF} \cdot \log a_{\text{MeO}_z^{z-}} \log a_{\text{H}^+}^{2z} = E^\circ + \frac{2.303RT}{zF} \log a_{\text{MeO}_z^{z-}} - 0.1180 \text{pH} \quad (3.12)$$

La línea (5) de la Figura 3.2 corresponde a esta reacción y define las zonas de estabilidad e inestabilidad correspondiente.

Resumiendo, aparecen tres tipos diferentes de procesos: unos (procesos electroquímicos) dependen del potencial de equilibrio Me/Me^{z+} y son independientes del pH, otros (equilibrios químicos) son independientes del potencial y dependientes del pH y un tercer tipo de proceso (de oxidación-reducción) que dependen tanto del potencial como del pH:

- | | |
|------------------------------------|---|
| (I) Depende de E pero no del pH: | $\text{Me} \leftrightarrow \text{Me}^{z+} + z \text{e}^-$ |
| (II) Depende del pH pero no de E: | $\text{Me}^{z+} + z \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{Me(OH)}_z + z \text{H}^+$ |
| (II') Depende del pH pero no de E: | $\text{Me(OH)}_z \leftrightarrow \text{MeO}_z^{z-} + z \text{H}^+$ |
| (III) Depende de E y del pH: | $\text{Me} + z \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{Me(OH)}_z + z \text{H}^+ + z \text{e}^-$ |
| (III') Depende de E y del pH: | $\text{Me} + z \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{MeO}_z^{z-} + 2z \text{H}^+ + z \text{e}^-$ |

Las representaciones de los distintos equilibrios en diagramas del potencial frente al pH se conocen como diagramas de Pourbaix. En la Figura 3.2 se muestra un diagrama de Pourbaix genérico.

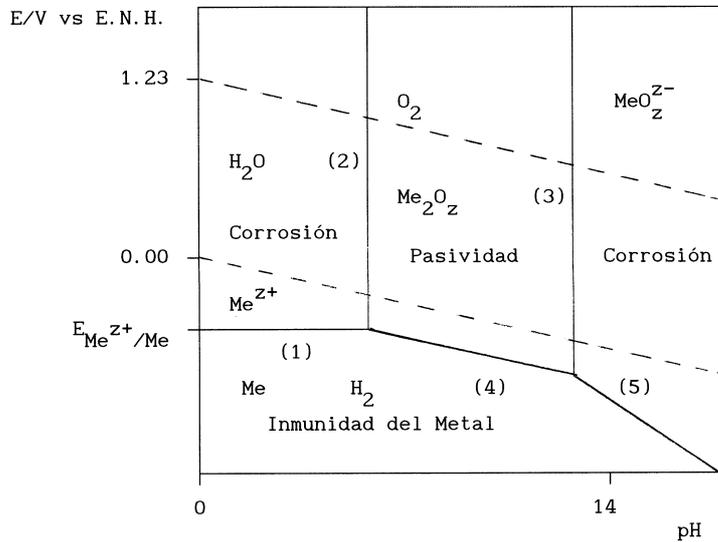


Figura 3.2: Diagrama de Pourbaix genérico.

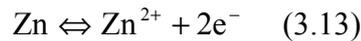
Frente al problema concreto del uso de un material para un uso concreto, la primera pregunta es conocer su estabilidad desde el punto de vista termodinámico. La termodinámica de la corrosión es bien conocida y está muy sistematizada. Los diagramas de Pourbaix para un gran número de sistemas metálicos se encuentran recogidos en el *atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions* [41] del que es autor el propio Marcel Pourbaix.

Es importante tener siempre presente que los diagramas de Pourbaix proporcionan únicamente información sobre la termodinámica del proceso y no sobre su cinética, por lo que deben manejarse teniendo siempre en cuenta este hecho. Así, un metal en un medio corrosivo puede ser termodinámicamente inestable, pero su velocidad de corrosión puede ser tan pequeña que se justifique el empleo de ese material con fines prácticos. Así, en una disolución de ácido sulfúrico a $pH = 0$ el diagrama de Pourbaix indica que a un potencial mayor que 0.4 V el hierro se corroe. A 0.2 V una chapa de 1 mm se desintegra en unas dos horas pero, si se aplica un potencial de 1.0 V, la vida útil de esa chapa puede extenderse a unos 100 años. En un acero inoxidable en la misma

disolución de ácido sulfúrico a pH = 0, la estabilidad del Cr desaparece por encima de – 0.9 V, pero, a 1.0 V, una chapa de ese material podría ser útil más de 6000 años.

3.2 DIAGRAMA DE POURBAIX PARA EL SISTEMA CINC-AGUA.

En presencia de agua, los equilibrios y reacciones donde interviene el cinc son los siguientes:



proceso redox, cuya ecuación de Nernst es

$$E = E_{\text{Zn/Zn}^{2+}}^0 + \frac{0.059}{2} \log[\text{Zn}^{2+}] = -0.763 + \frac{0.059}{2} \log[\text{Zn}^{2+}] \quad (3.14)$$

Las actividades del ion disuelto pueden oscilar entre 1 (cuando la corrosión es muy intensa) y 10^{-6} equiv.gramo/litro (cuando la corrosión es despreciable). Cuando $[\text{Zn}^{2+}] = 1\text{M}$ el valor del potencial es $E = -0.763\text{ V}$, mientras que cuando $[\text{Zn}^{2+}] = 10^{-6}\text{ M}$ el valor del potencial es $E = -0.940\text{ V}$. En los casos intermedios los valores del potencial estarán comprendidos entre esos valores extremos.

Los iones Zn^{2+} pueden reaccionar con el agua, sin cambio en su estado de oxidación, de acuerdo a la ecuación:



cuya constante de equilibrio es

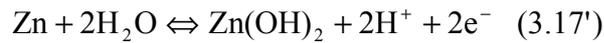
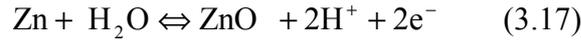
$$K_c = \frac{[\text{H}^+]^2}{[\text{Zn}^{2+}]} = 10^{-10.96} \quad (3.15)$$

de donde,

$$\text{pH} = 5.45 - \frac{1}{2} \log [\text{Zn}^{2+}] \quad (3.16)$$

Cuando $[Zn^{2+}] = 1M$ el valor del pH es 5.45, mientras que para $[Zn^{2+}] = 10^{-6} M$ el valor del pH 8.46. En los casos intermedios los valores del pH estarán comprendidos entre esos valores extremos.

El cinc metálico puede reaccionar con el agua para formar óxido o el hidróxido (óxido hidratado) de cinc, de acuerdo a:



La reacción (3.17) es un proceso redox cuya ecuación de Nernst es:

$$E = E_{Zn/ZnO}^0 + \frac{0.059}{2} \log[H^+]^2 = -0.439 - 0.059 \text{ pH} \quad (3.18)$$

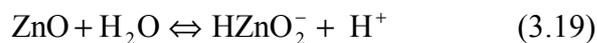
Cuando $[H^+] = 1M$ el valor del potencial es $E = -0.439 V$, mientras que cuando $[H^+] = 10^{-6} M$ el valor del potencial es $E = -0.793 V$. En los casos intermedios los valores del potencial estarán comprendidos entre esos valores extremos.

Por su parte, la reacción (3.17') es también un proceso redox cuya ecuación de Nernst es:

$$E = E_{Zn/Zn(OH)_2}^0 + \frac{0.059}{2} \log[H^+]^2 = -0.400 - 0.059 \text{ pH} \quad (3.18')$$

Cuando $[H^+] = 1M$ el valor del potencial es $E = -0.400 V$, mientras que cuando $[H^+] = 10^{-6} M$ el valor del potencial es $E = -0.754 V$. En los casos intermedios los valores del potencial estarán comprendidos entre esos valores extremos.

El óxido de cinc puede reaccionar con el agua, sin modificar su estado de oxidación, para formar oxianiones (cincato o cincato ácido):



Para el proceso (3.19) la constante de equilibrio es:

$$K_c = [\text{HZnO}_2^-] \cdot [\text{H}^+] = 10^{-16.68} \quad (3.20)$$

de donde,

$$\log[\text{HZnO}_2^-] = -16.68 + \text{pH} \quad (3.21)$$

Cuando $[\text{HZnO}_2^-] = 1M$ el valor del pH es 16.68, mientras que, el valor del pH es 10.68, cuando $[\text{HZnO}_2^-] = 10^{-6}M$. En los casos intermedios los valores del pH estarán comprendidos entre esos valores extremos.

Para el proceso (3.19') la constante de equilibrio es:

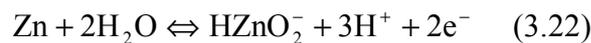
$$K_c = [\text{HZnO}_2^-] \cdot [\text{H}^+] = 10^{-15.37} \quad (3.20')$$

de donde,

$$\log[\text{HZnO}_2^-] = -15.37 + \text{pH} \quad (3.21')$$

Cuando $[\text{HZnO}_2^-] = 1M$ el valor del pH es 15.37, mientras que, el valor del pH es 9.37, cuando $[\text{HZnO}_2^-] = 10^{-6}M$. En los casos intermedios los valores del pH estarán comprendidos entre esos valores extremos.

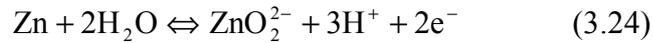
Por último tenemos que considerar la reacción del cinc con el agua para la formación de oxianiones:



para la cual se cumple que

$$E = 0.054 - 0.0886 \text{pH} + 0.0295 \log[\text{HZnO}_2^-] \quad (3.23)$$

y la reacción,



para la que,

$$E = 0.441 - 0.1182 \text{pH} + 0.0295 \log[\text{ZnO}_2^{2-}] \quad (3.25)$$

En la Figura 3.3, que corresponde al diagrama de Pourbaix para el cinc, se incluyen líneas relacionadas con concentraciones comprendidas entre 10^0 M (1 M) y 10^{-6} M y están representadas las ecuaciones de Nernst de las diversas reacciones y numeradas en la misma secuencia anterior. Como puede verse en la Figura 3.3, el cinc es un metal base que no tiene dominio de estabilidad común con el agua (el metal no es estable en disoluciones acuosas). En el dominio designado con Zn(OH)_2 y ZnO , se puede esperar una protección, más o menos efectiva, por la presencia de una película de óxido o de hidróxido de cinc, mientras que la corrosión ocurre en las condiciones que corresponden a los dominios designados con Zn^{2+} (donde son estables los iones solubles Zn^{2+}) y con HZnO_2^- y ZnO_2^{2-} (donde son solubles los aniones cincato).

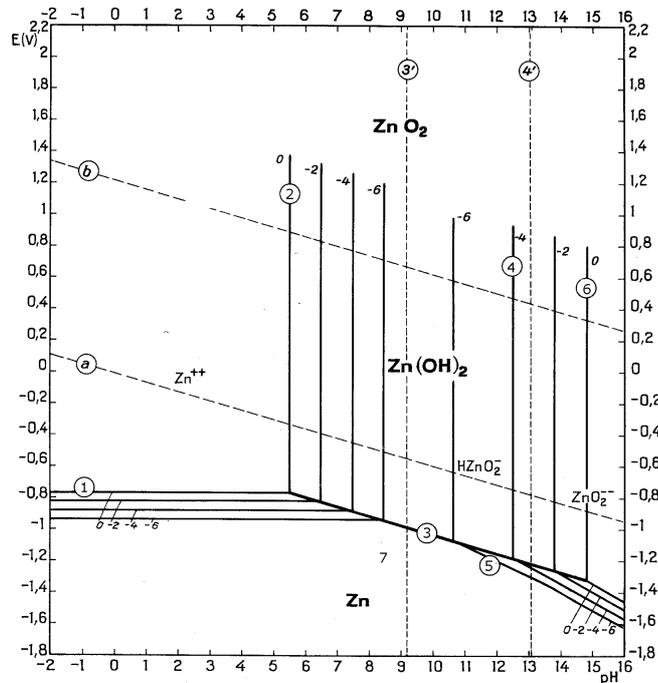


Figura 3.3: Diagrama de Pourbaix para el sistema cinc-agua.

3.3 FUNDAMENTOS DE LA CORROSIÓN ATMOSFÉRICA DEL CINC.

El cinc expuesto a la atmósfera, aparte del agua, está en contacto con otras especies químicas (CO_2 , SO_2 , NO , NO_2 , Cl^- , etc.) que pueden reaccionar con el metal oxidado, dando como resultado diversos productos de corrosión.

En el sistema $\text{Zn-CO}_2\text{-H}_2\text{O}$, los dominios de estabilidad de las diversas especies que contienen cinc, se muestran en la Figura 3.4.

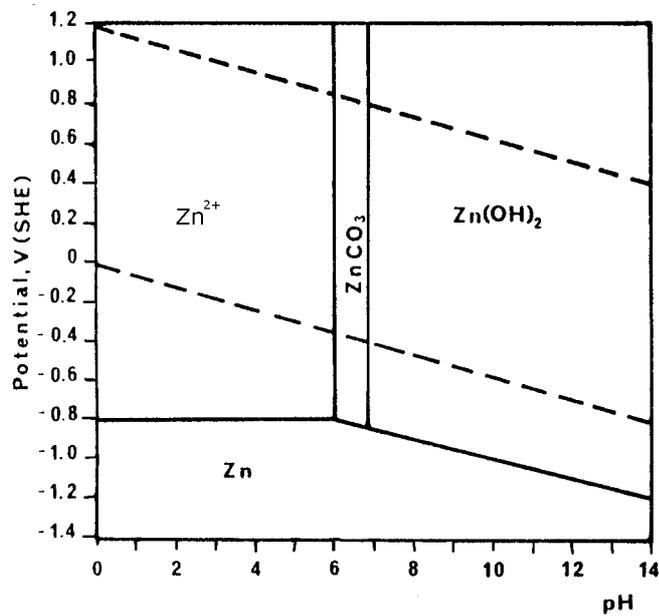


Figura 3.4: Diagrama potencial - pH para el sistema $\text{Zn-H}_2\text{O-CO}_2$.
 25°C ; 10^{-1}M Zn^{2+} ; $10^{-5} \text{M H}_2\text{CO}_3$.

El diagrama, que corresponde a un contenido total de H_2CO_3 en la película de humedad de 10^{-5} moles/litro, esto es, una disolución en equilibrio con la cantidad de CO_2 contenido en las atmósferas exteriores (alrededor de 0.03%), muestra que hay un dominio de estabilidad para el ZnCO_3 en el intervalo de pH comprendido entre 6 y 7.

El diagrama suplementario de la Figura 3.5 (a) muestra como la anchura del dominio de estabilidad del ZnCO_3 varía con la concentración de H_2CO_3 . De acuerdo con este diagrama, que se ha construido basándose en constantes de estabilidad del ZnCO_3 seleccionadas por Hogfeldt y Sillén [42], no hay dominio de estabilidad para el carbonato de cinc básico. La línea discontinua, que representa el equilibrio entre el $(\text{H}_2\text{CO}_3)_{\text{total}}$ en la película de humedad y el CO_2 presente en la atmósfera exterior, indica que el ZnCO_3 es el producto de corrosión estable. Sin embargo, Grauer y Feitknecht [43] han construido

el diagrama de la Figura 3.5 (b) seleccionando valores un tanto más altos para el producto de solubilidad del $ZnCO_3$. Dicho diagrama muestra que puede existir un dominio de estabilidad para el carbonato de cinc básico, $[Zn(OH)_{1.2}(CO_3)_{0.4}]$; la línea de trazos indica que, en contacto con las atmósferas exteriores, esta especie es el producto de corrosión estable.

Las Figuras 3.5 (a) y 3.5 (b) son también diferentes con respecto a la variante de $Zn(OH)_2$ presente: en la Figura 3.5 (a) se considera la existencia de ϵ - $Zn(OH)_2$, mientras que en la Figura 3.5 (b) se postula el $Zn(OH)_2$ amorfo, que tiene un producto de solubilidad mayor que el ϵ - $Zn(OH)_2$ y es evidentemente metaestable. Los dominios de estabilidad del sulfato y el cloruro de cinc se muestran, respectivamente, en las Figuras 3.5 (c) y 3.5 (d).

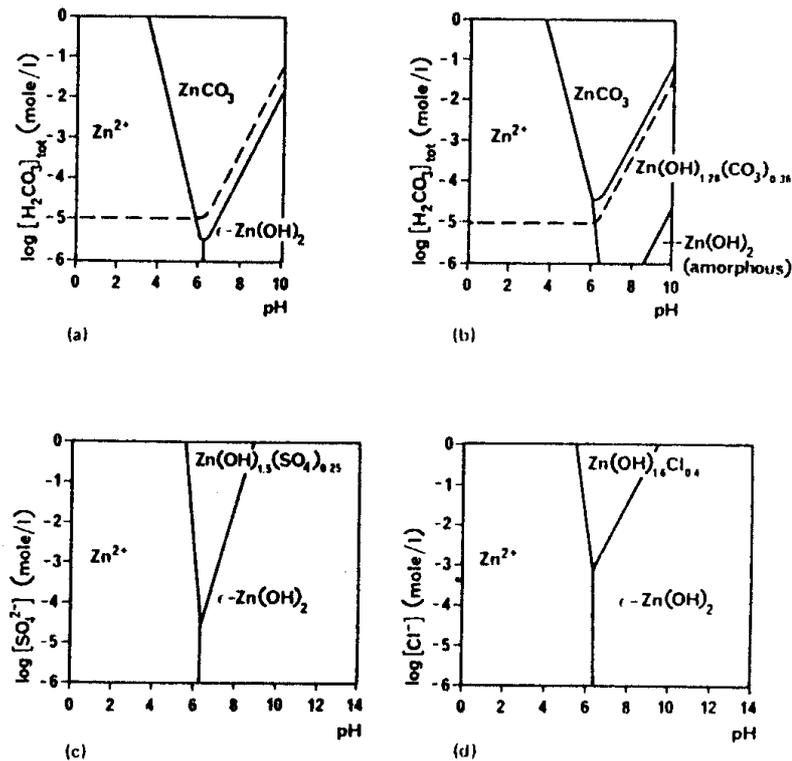


Figura 3.5 Dominios de estabilidad del carbonato de cinc (a), carbonato básico de cinc (b), sulfato básico de cinc (c) y cloruro básico de cinc (d), en disolución acuosa aireada variando el contenido de anión; 25°C y $10^{-1}M$ de Zn^{2+} .

La naturaleza de los productos de corrosión encontrados sobre la superficie de cinc después de una exposición prolongada a la atmósfera:

- Óxido de cinc, (ZnO).
- Hidróxidos de cinc, ϵ -Zn(OH)₂ y β -Zn(OH)₂.
- Carbonato de cinc [ZnCO₃], y
- Carbonatos básicos ZnOH(CO₃)_{0.5}, Zn(OH)_{1.2}(CO₃)_{0.4} y Zn(OH)_{1.2}(CO₃)_{0.25}

está, en gran parte, de acuerdo con la anterior descripción termodinámica.

CAPÍTULO 4.

PROGRAMACIÓN DE LOS ENSAYOS Y RESULTADOS OBTENIDOS.

4.1 DESCRIPCIÓN DEL TRABAJO.

4.2 PLANIFICACIÓN.

4.2.1 Definición de objetivos:

- a) Materiales a ensayar.*
- b) Probetas.*
- c) Localización de las exposiciones.*
- d) Duración de los ensayos.*

4.2.2 Selección de la Metodología:

- a) Lugares de exposición.*
- b) Programa de exposiciones.*
- c) Instrumentación.*

4.3 PRUEBAS

4.3.1 Probetas:

- a) Codificación.*
- b) Limpieza.*

4.3.2 Estaciones.

- a) Estructura*
- b) Datos meteorológicos.*
- c) Captadores.*

4.3.3 Velocidad de corrosión por pérdida de peso de las placas expuestas.

4.3.4 Análisis de los contaminantes atmosféricos.

- a) Dióxido de azufre.*
- b) Cloruros.*

4.3.5 Análisis de los productos de corrosión.

4.4 RESULTADOS OBTENIDOS

4.4.1 Velocidad de Corrosión del Cinc y el Acero Galvanizado.

4.4.2 Datos de Contaminantes Atmosféricos. Cloruros y Dióxido de Azufre.

4.4.3 Datos de Difracción de Rayos X.

4.1 DESCRIPCIÓN DEL TRABAJO.

El presente trabajo, que se incluye en el Mapa de la corrosión de Canarias, tiene por objeto el estudio de la corrosión atmosférica del cinc y del acero galvanizado en la provincia de Santa Cruz de Tenerife.

4.2 PLANIFICACIÓN.

4.2.1 Definición de objetivos.

a) Materiales a ensayar. El cinc (que junto con el acero al carbono, el cobre y el aluminio, es uno de los metales habitualmente estudiado en este tipo de trabajos) y el acero galvanizado (dado el interés que presenta desde el punto de vista práctico).

b) Probetas. Las probetas de cinc, suministradas por la casa *ITURRINO* de Madrid, fueron placas de 10 x 4 cm² de superficie y 3 ó 4 mm de espesor (3 mm en el caso de exposiciones de 1 ó 2 años y 4 mm para más de 2 años de exposición), cuya composición está reflejada en la Tabla 4.1,

Tabla 4.1: *Composición de las placas de Cinc y Acero Galvanizado.*

PLACAS	Zn	Fe	Cu	Ti	Al
Cinc	99.995%	0%	0.1-0.2%	0.02-02%	max 0.006%
A. Galvanizado	10%	90%	-	-	-

Corresponde a las normas DIN 17770-90 y NF A 55-201-B4. Las placas utilizadas presentan las siguientes propiedades físicas expuestas en la Tabla 4.2:

Tabla 4.2: *Propiedades Físicas de las placas de Cinc y Acero Galvanizado.*

PLACAS	DENSIDAD	PUNTO DE FUSIÓN	TEMPERATURA DE RECRISTALIZACIÓN	COEFICIENTE DE DILATACIÓN	CONDUCTIVIDAD TÉRMICA	CONDUCTIVIDAD ELÉCTRICA
Cinc	7,2 g/cm ³	420°C	300°C	22x10 ⁻⁶ K ⁻¹	110 W.m ⁻¹ .K ⁻¹	27 & LACS
A. Galvanizado	6,51g/cm ³	-	-	-	-	-

Al objeto de tener la máxima insolación, las placas se dispusieron orientadas hacia el sur con una inclinación de 45°, muy próxima a la latitud de las islas.

c) Localización de las exposiciones. Ha interesado realizar un estudio, lo más representativo posible, de las diversas atmósferas (rurales, urbanas, industriales y marinas) que existen en las islas de la Provincia de Santa Cruz de Tenerife.

d) Duración de los ensayos. La duración de las exposiciones ha sido de tres años, tiempo mínimo para poder realizar el estudio con cierta fiabilidad. El número total de recogidas ha sido de siete en el caso del acero galvanizado y de cinco en el del cinc.

4.2.2 Selección de la Metodología.

a) Lugares de exposición. La elección de los lugares de exposición se ha realizado teniendo en cuenta los siguientes requisitos:

1º.- La representatividad del punto geográfico con vistas a realizar un estudio lo más representativo de las diferentes atmósferas presentes en las islas.

2º.- La disponibilidad de datos meteorológicos, relativos a ese punto geográfico, suministrados por el Instituto Meteorológico Nacional, y

3º.- La posibilidad de colocar las estaciones en un lugar con vigilancia (colegio público, ayuntamiento, finca de ICONA, etc.) para evitar robos y actos vandálicos.

En la Tabla 4.3 se recogen los 35 lugares de exposición en la provincia de Santa Cruz de Tenerife. Su distribución por islas se muestra en las Figuras 4.1 a 4.4.

Tabla 4.3 Lugares de exposición

<p>Tenerife</p> <p>01. Santa Cruz de Tenerife: Instituto Meteorológico de las Canarias Occidentales. 02. Santa Cruz de Tenerife: Comisaría de Policía. 03. Santa Cruz de Tenerife: Instituto Oceanográfico de Canarias. 04. Montaña de Ofra: Antena de Radio de Club de Tenerife. 05. La Laguna: Facultad de Química. 06. Tejina: Finca "Pajalillos Cherches". 07. El Boquerón: Instituto de Investigación Agrarias. 08. Valle de Guerra: Finca "Garimba" 09. Puerto de la Cruz: Ayuntamiento. 10. Puerto de la Cruz: Jardín Botánico. 11. Garachico: Casa Forestal de la Montañeta. 12. Buenavista: Ayuntamiento. 13. Buenavista: Colegio Público de El Palmar. 14. Las Raíces: Hogar Escuela. 15. Izaña: Instituto de Meteorología. 16. Candelaria: Central de Unelco. 17. Güimar: Finca La Planta. 18. Güimar: polígono Industrial. 19. Arico: Finca "El Bueno" 20. Granadilla: Central de Unelco. 21. Los Cristianos: Puesto de la Cruz Roja. 23. Santiago del Teide: Finca "Cueva del Polvo". 24. Guía de Isora: Instituto de Bachillerato.</p>
<p>La Gomera</p> <p>25. San Sebastián de La Gomera: Central de Unelco. 26. Valle Gran Rey: Potabilizadora. 27. Parque Nacional de Garajonay: Vivero.</p>
<p>El Hierro</p> <p>28. Valverde: Oficinas de Unelco. 29. Aeropuerto de El Hierro.</p>
<p>La Palma</p> <p>30. Mazo: Aeropuerto de La Palma. 31. El Paso: Casa Forestal. 32. Puerto Naos: Hotel Sol La Palma. 33. Los Llanos de Aridane: Oficinas de Unelco. 34. Fuencaiente: Centro de Acogida de Las Caletas. 35. San Andrés y Sauces: Ayuntamiento.</p>

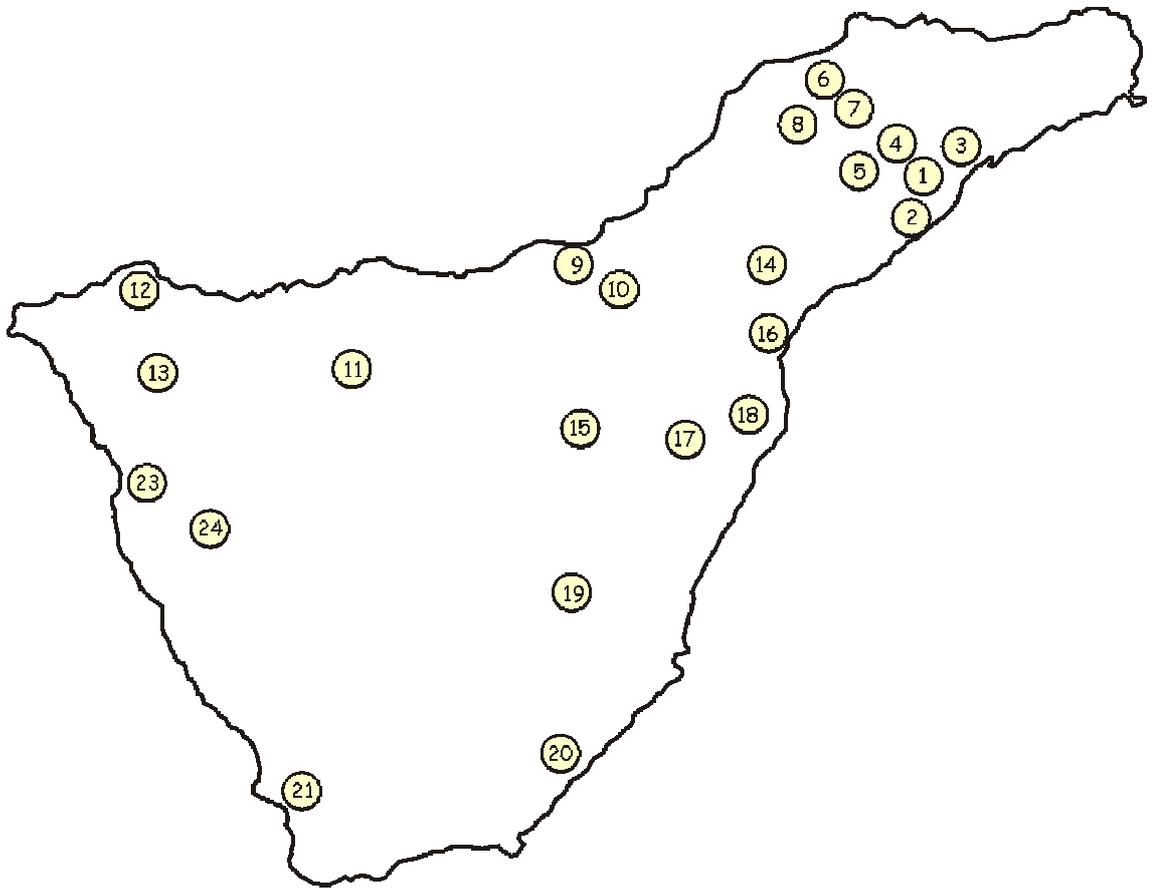


Figura 4.1 *Distribución de las estaciones de la isla de Tenerife.*

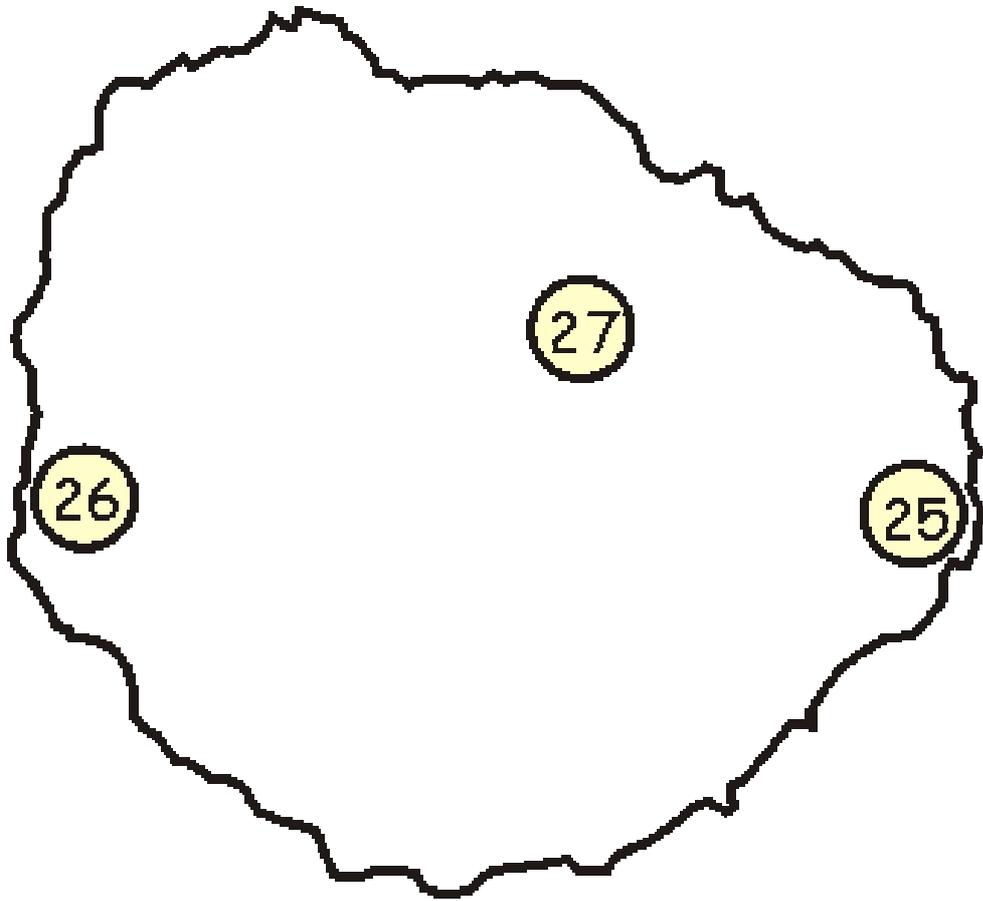


Figura 4.2 *Distribución de las estaciones de la isla de La Gomera*

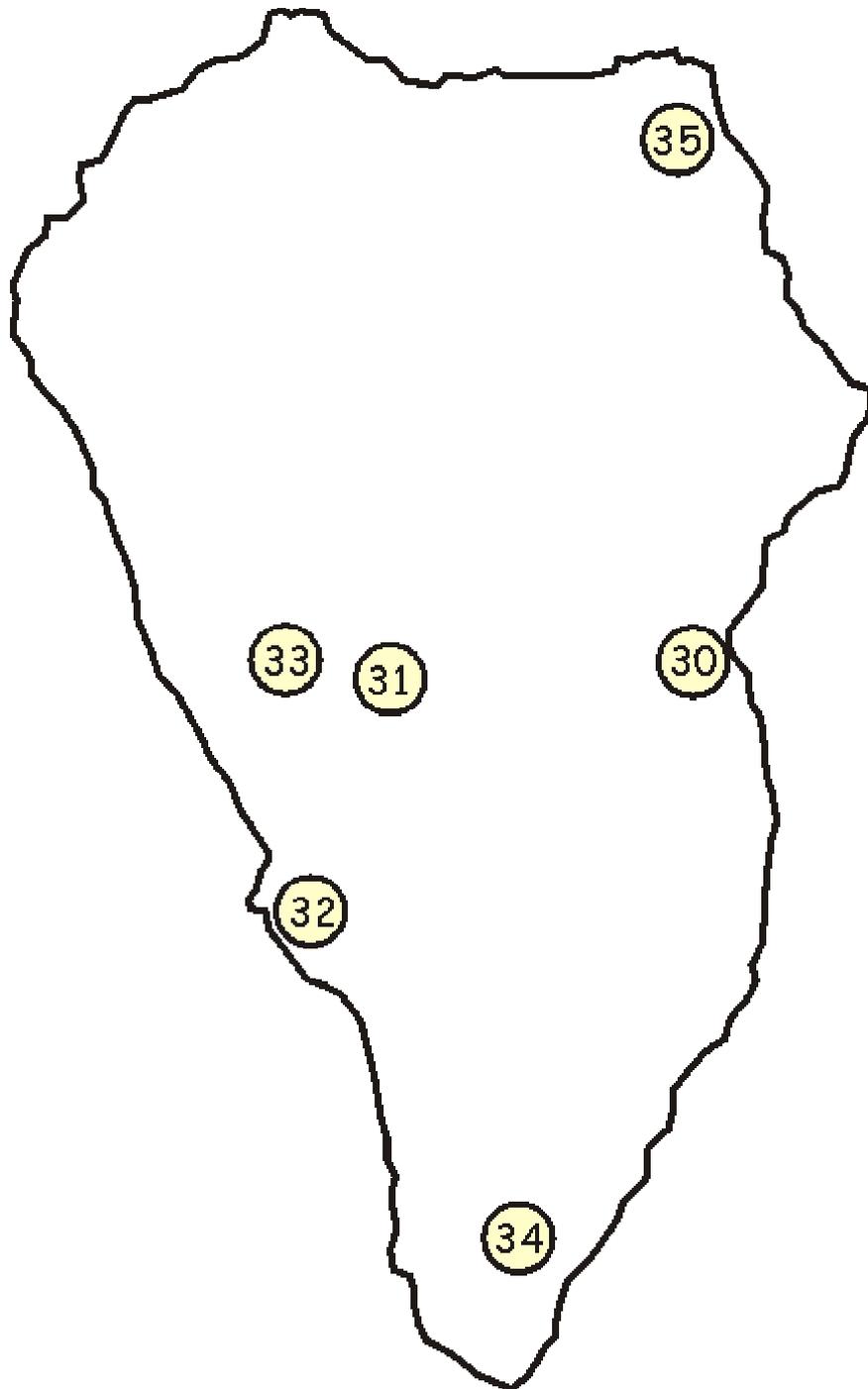


Figura 4.3 *Distribución de las estaciones de la isla de La Palma.*



Figura 4.4 Distribución de las estaciones de la isla de El Hierro.

b) Programa de exposiciones. La totalidad de las placas se colocaron, en las 35 estaciones, al comienzo de los ensayos y se fueron retirando, a lo largo de los tres años de duración del proyecto, de acuerdo con el siguiente programa:

Acero galvanizado, retiradas a los 3, 6, 9, 12, 18 y 24 meses y a los 3 años, correspondientes a la recogida 1, 2, 3, 4, 5, 6 y 7.

Cinc, retiradas a los 6, 12, 18 y 24 meses y a los 3 años.

Para cada recogida, el número de probetas de cinc expuestas fue de cuatro: tres para determinar la velocidad de corrosión por pérdida de peso, y una cuarta para determinar la naturaleza de los productos de corrosión y realizar, en su caso, experiencias electroquímicas de laboratorio. En el caso del acero galvanizado únicamente se expusieron tres placas, ya que no se realizaron análisis de sus productos de corrosión. El total de placas expuestas fue de 2.450 distribuidas de la siguiente forma:

Placas de cinc: 1190

Placas de acero galvanizado: 1260

c) Instrumentación. Para determinar, por pérdida de peso, la velocidad de corrosión de las placas de cinc expuestas a la atmósferas, es preciso disponer de una balanza con precisión de, al menos, 0.1 mg, en nuestro caso ha sido una *SARTORIUS mod. BP 210S*.

Cuando interesó hacer exposiciones de placas en puntos geográficos, de los que no se disponía de datos meteorológicos suministrados por el Instituto Nacional de Meteorología, fue preciso disponer de estaciones propias. Las estaciones utilizadas fueron unos Registradores Panorámico-Compactos *AMBIANTS*, de la firma *J.R.I., mod. 16352.41*.

La concentración de dióxido de azufre y de cloruros disueltos en el aire, así como la velocidad con que se depositan, son requerimientos básicos a la hora de clasificar la agresividad de las atmósferas. Para la determinación de la velocidad de depósito del SO_2 se ha elegido el método de Husy [44], mientras que en el caso del cloruro se optó por el método de la candela húmeda [45].

La naturaleza de los productos de corrosión del cinc se ha determinado usando la difracción para polvo de rayos X [46]. Esta poderosa técnica de investigación utiliza radiación monocromática de rayos X y una muestra a analizar finamente pulverizada, pero, a diferencia del método de polvo fotográfico, la información se almacena en un ordenador. Se ha usado un difractómetro automático *PHILIPS X'PERT* (Figura 4.5), que está controlado por un excelente software que permite el almacenamiento y análisis de los datos obtenidos, que se pueden imprimir con una simple impresora que esté conectada al ordenador. Para cada probeta, los resultados son analizados por el ordenador, comparándolos con los que posee en su base de datos, obteniéndose una lista de posibles productos presentes en la muestra. De esta lista se descartan aquellos productos que, atendiendo a la naturaleza del metal y de la atmósfera en que ha estado expuesto, no es posible que estén presentes.

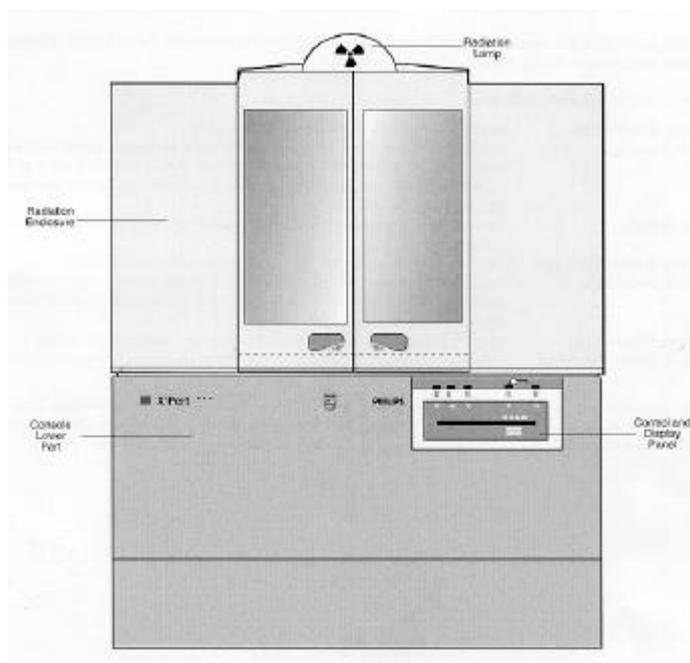


Figura 4.5 Frontal del difractómetro PHILIPS X'PERT.

Las superficies de las probetas se examinaron con una lente binocular *OLYMPUS SZ-Tr* dotada de zoom. La capacidad de aumentos es de 14x a 40x al estar equipada con un ocular opcional G20x. La iluminación de las muestras se realiza haciendo uso de un transiluminador *OLYMPUS TGHM*. Se ha usado también un microscopio metalográfico *NIKON mod. Optiphot*, dotado de cuatro objetivos con aumentos de 100x, 200x, 400x y 1000x. La iluminación de las muestras se realiza a través del propio objetivo. El microscopio dispone de un tubo con una lente trinocular a través del cual se puede acoplar una cámara fotográfica o una cámara de vídeo *HITACHI KPC 501* unida a un monitor de imagen *SONY KX 14CO1* y un videoprinter *SONY VY 150E* que permite obtener directamente fotografía de las muestras. También se ha realizado inspección microscópica de la superficie de las probetas y de los productos de corrosión presentes en ellas mediante el Microscopio de Barrido Electrónico (SEM) *JEOL, modelo JSM 5310*.

4.3 PRUEBAS

4.3.1 Probetas.

Las placas fueron perforadas con un agujero de 12 mm de diámetro con objeto de sujetarlas al bastidor. Para evitar el contacto entre las placas y la estructura metálica de la estación, en un tornillo plástico se insertaron (por este orden) una arandela de teflón, la placa metálica y un cilindro hueco de nylon de 15 mm de longitud y 20 mm de diámetro, uno de cuyos extremos está rebajado a 12 mm para que la placa metálica quede bien acoplada. El conjunto se fijó a la estación mediante una arandela y una rosca de plástico. En la Figura 4.6 se muestra el aspecto de unas placas fijadas a una estación y algunas de las piezas utilizadas para la sujeción de las mismas.



Figura 4.6: *Aspecto de unas placas fijadas en una estación.*

a) Codificación. Para su posterior identificación, de forma inequívoca, se diseñó un código de identificación, que se muestra en la Figura 4.7, que permite conocer, en cualquier instante, la estación a la que pertenece la placa y el tiempo de exposición. Como se ve, la placa puede considerarse dividida en dos partes: la izquierda se utiliza

para identificar la estación, mientras que la derecha, dividida en cuatro, nos indica la muestra en cada recogida. Para designar los tiempos de exposición de cada una de las placas, se han utilizado los números del 1 al 11 de acuerdo al siguiente criterio:

R1.... 3 meses	R4..... 12 meses	R7..... 03 años	R10.. 08 años
R2.... 6 meses	R5..... 18 meses	R8..... 04 años	R11.. 10 años
R3.... 9 meses	R6..... 02 años	R9..... 06 años	

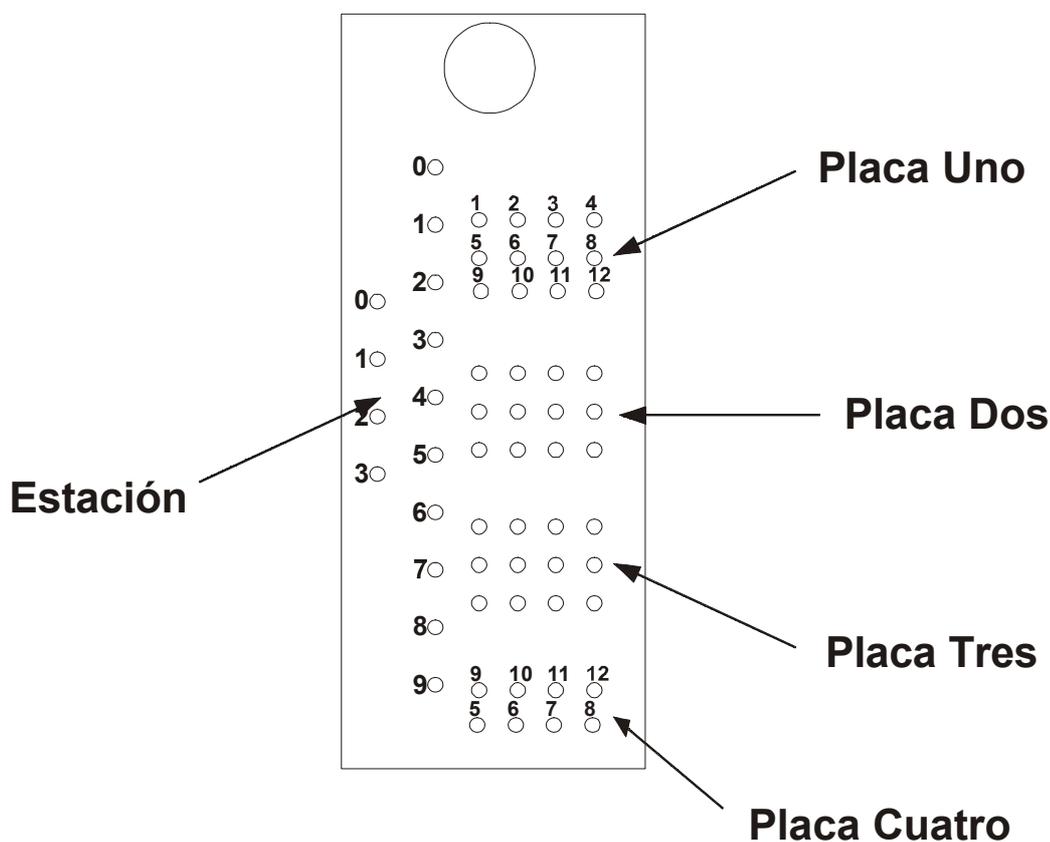


Figura 4.7: Código utilizado para identificar las placas.

b) Limpieza. Una vez troqueladas las placas, se procedió a sumergirlas en abundante agua jabonosa y a lavarlas con una esponja. Para eliminar las capas de óxidos presentes en las placas, una vez secas se procedió a su decapado. Las placas fueron sumergidas en acetona, agua destilada, líquido decapante, agua destilada fría, agua destilada hirviendo, acetona y posteriormente secadas en estufa. De acuerdo a normas ISO [47], como líquidos decapantes para cinc y acero galvanizado se utilizó una disolución de 150 ml de amoníaco y agua hasta 1 l.

Una vez decapadas, secas y frías, las placas fueron pesadas con precisión de la diezmilésima del gramo, envueltas en bolsas de plástico e identificadas con etiquetas. Para facilitar su colocación, las probetas de cada una de las estaciones se prepararon a la vez y se almacenaron juntas.

4.3.2 Estaciones.

a) Estructura. Las estaciones constan de un pupitre en el que se dispone un bastidor donde se colocan las probetas metálicas y una caseta (similar a las utilizadas en meteorología) que contenía los captadores de contaminantes cloruro y dióxido de azufre y, en su caso, la estación meteorológica. Las Figuras 4.8 y 4.9 muestran los esquemas de la estación y de la caseta protectora, mientras que la Figura 4.10 muestra una de las estaciones utilizadas. Las estructuras metálicas, de acero galvanizado, se pintaron con pintura blanca Palmcolor de acuerdo a un programa suministrado por la propia empresa consistente en:

- 1.- Imprimación en las soldaduras.
- 2.- Imprimación en el galvanizado.
- 3.- Imprimación antioxidante.
- 4.- Capa de Alumastic (pintura a base de aluminio).
- 5.- Acabado con pintura blanca de poliuretano.

Las casetas protectoras de los captadores de SO₂ y Cl⁻ se pintaron con pintura blanca, igualmente Palmcolor, de acuerdo al siguiente programa:

- 1.- Imprimación con barniz tapaporos.
- 2.- Acabado con pintura blanca de poliuretano.

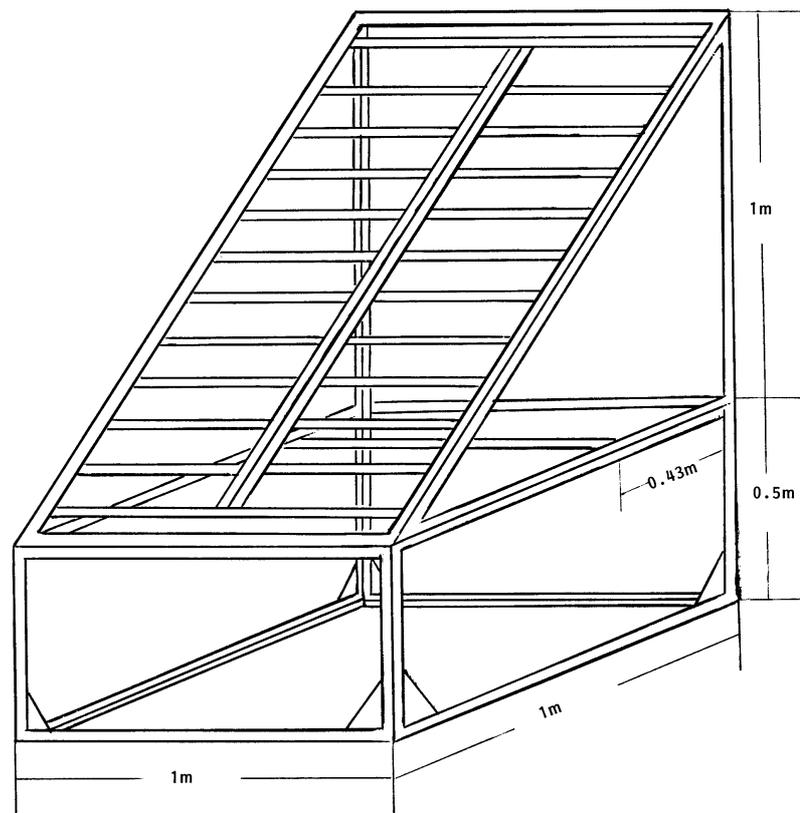


Figura 4.8: Esquema de una estación.

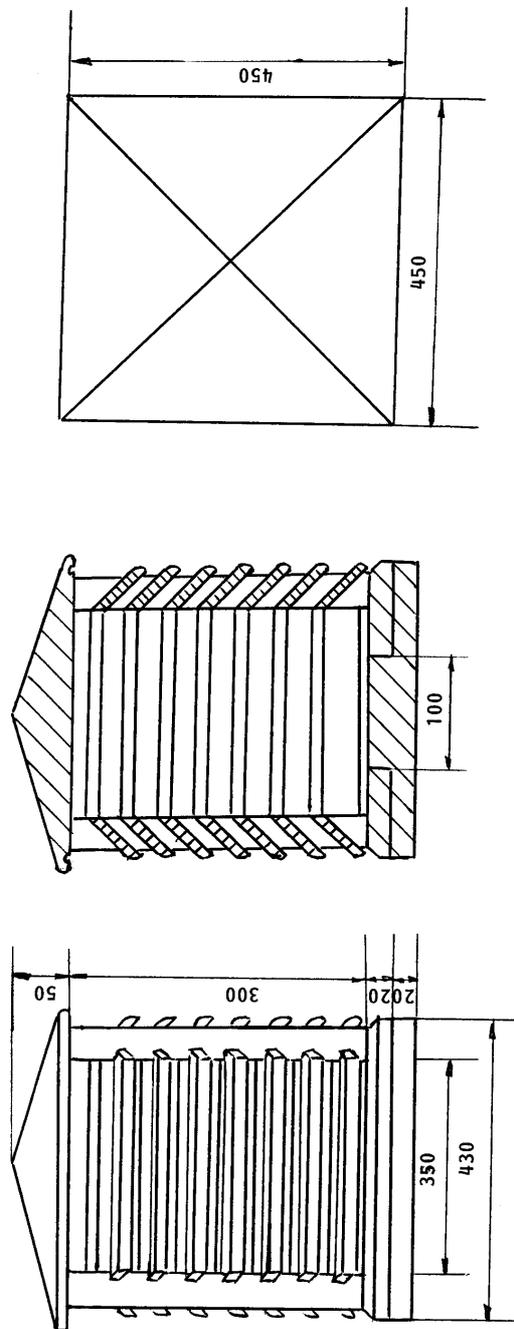


Figura 4.9: Esquema de las casetas protectoras de los captadores de contaminantes y, en su caso, de la estación meteorológica (cotas en mm).



Figura 4.10: *Aspecto de una de las estaciones utilizadas.*

b) Datos meteorológicos. Dado lo extenso de la red de colaboradores del Instituto Nacional de Meteorología, únicamente ha sido necesario instalar estaciones propias, en los siguientes puntos:

09 Puerto de la Cruz: Ayuntamiento
12 Buenavista del Norte: Ayuntamiento
16 Candelaria: Central de UNELCO
20 Granadilla: Central de UNELCO
24 Guía de Isora: Instituto de Bachillerato
27 Valle Gran Rey: Potabilizadora.
32 Puerto Naos: Hotel Sol La Palma
33 San Andrés y Sauces: Ayuntamiento

c) Captadores de contaminantes. Los *captadores de dióxido de azufre* se han preparado siguiendo el método de Husy [44] que implica las siguientes operaciones:

En el fondo de una placa de Petri plástica de 50 ó 60 mm de diámetro se pone un poco de acetona, se coloca un disco de papel de filtro del mismo diámetro de la placa y se presiona con una varilla de vidrio hasta que el papel quede pegado al fondo de la placa, dejando evaporar la acetona.

En vaso de 1 litro se disponen 3.5 g de goma de tragacanto y 900 ml de agua destilada. Durante 2 horas se mezcla, a baja velocidad, haciendo uso de un agitador magnético.

En un matraz de 1 litro se ponen 350 ml de esta disolución, se añaden 3.5 g de pasta de papel y se agita, a velocidad moderada, hasta que la pasta aparezca uniforme. En este momento se añaden 400 ml de la disolución acuosa de goma de tragacanto y se tiene unos minutos a velocidad moderada. Cuando la mezcla esté bien homogeneizada, se adicionan 112 g de dióxido de plomo y se agita a velocidad baja hasta que se mezclen bien todos los componentes.

Haciendo uso de una pipeta, en cada una de las placas de Petri de 5 mm se disponen 10 ml de la mezcla de dióxido (si la placa de Petri tiene 6 mm de diámetro, se pipetea 15 ml).

Las placas se colocan en una estufa y se calientan entre 40 y 50°C durante 20 horas, transcurridas las cuales se tapan y se preservan hasta su utilización antes de que se cumplan los 4 meses desde su preparación. En cada tanda de captadores que se prepara hay que guardar, al menos, 3 placas para ser utilizadas como referencia.

La determinación de la cantidad de cloruro, en las distintas atmósferas, se ha determinado por el método de la *candela húmeda* [45], esto es, una superficie textil húmeda, protegida de la lluvia y de área conocida, expuesta al ambiente durante un tiempo determinado. La cantidad de cloruro depositado se determina mediante análisis químicos y el resultado se expresa en mg de cloruro por m² y día.

La candela húmeda está formada por una mecha insertada en la tapa de una botella. La mecha está constituida por un tubo central de unos 25 mm de diámetro, de material inerte, sobre el que se enrolla una doble capa de venda de gasa quirúrgica. La superficie de la mecha expuesta a la atmósfera es de unos 100 cm² y debe conocerse con exactitud.

La botella (en nuestro caso botes de poliuretano de 1 litro de capacidad) debe tener una tapa rígida en la que se hacen tres agujeros, uno central en el que se inserta la mecha y dos laterales, mas pequeños, a través de los cuales se pasan los extremos de la gasa que deben llegar al fondo de la botella.

La botella contiene 200 ml de disolución acuosa de glicerina al 20% en volumen. La disolución se prepara mezclando 200 ml de glicerina y adicionando hasta 1000 ml agua destilada, a la que se añaden 20 gotas de ácido caprílico (octanoico) por litro, con el fin de prevenir la formación tanto de hongos como de *Aspergillus Niger*.

En la Figura 4.11 se muestran captadores de cloruro y dióxido de azufre colocados en una de las estaciones instaladas.



Figura 4.11: *Captadores de cloruro y dióxido de azufre.*

4.3.3 Velocidad de corrosión por pérdida de peso de las placas expuestas.

La velocidad de corrosión por pérdida de peso se determina conociendo la cantidad de metal que se ha oxidado durante el periodo en que la placa ha estado expuesta, para lo cual, eliminados por vía química los productos de corrosión y, una vez limpias y secas, se pesan las placas. Como quiera que se conoce el peso de la placa antes de ser expuesta a la atmósfera, la diferencia de peso nos da la masa de metal corroído durante el tiempo de exposición. Aunque la velocidad a la que se produce el ataque corrosivo frecuentemente no tiene una dependencia lineal con el tiempo, se suele expresar como si lo fuera, en unidades mdd (mg por dm^2 y por día) para pérdida de peso y en mpa (milipulgadas por año) para variaciones de espesor.

Para la eliminación de los productos de corrosión de las placas expuestas se han seguido normas de la International Organization for Standardization [47].

a) Cinc. Las capas de productos de corrosión de las placas de cinc se han eliminado utilizando en primer lugar la norma ISO C.9.4, utilizada para el acero galvanizado. En aquellos casos en que este procedimiento no fue del todo efectivo, se utilizó la norma C.9.2 que consiste en introducir las placas, de 2 a 5 minutos, en una disolución de 100 g de NH_4Cl y agua destilada hasta 1 l, calentada a 70°C .

b) Acero galvanizado. Para eliminar los productos de corrosión de las placas de acero galvanizado se ha utilizado la norma ISO C.9.4, dada para el cinc, que consiste en introducir las placas unos 15 segundos en una disolución de 85 ml de HI ($\rho = 1.5 \text{ g/ml}$) y agua destilada hasta 1 litro. La experiencia se realiza a 25°C . En aquellas placas aparentemente más alteradas se han eliminado los óxidos de hierro cepillando. Una vez eliminados los productos de corrosión, se lavan con agua jabonosa y esponja, se lavan con acetona y se secan en estufa entre 40 y 50°C .

4.3.4 Análisis de los contaminantes atmosféricos

a) Análisis de cloruros. La cantidad de cloruro en las muestras de las candelas se ha determinado utilizando un electrodo sensible al cloruro y por valoración mercurométrica, utilizando como indicador una mezcla difenil carbazona-azul de bromofenol. El punto final de la valoración se indica por la formación, en el intervalo de pH comprendido entre 2.3 y 2.8, de un complejo, azul-violeta, de mercurio difenil-carbazona.

b) Análisis del dióxido de azufre. El dióxido de azufre al reaccionar con el PbO_2 (dióxido de plomo) del captador se transforma en PbSO_4 (sulfato de plomo), que se extrae con Na_2CO_3 (carbonato sódico), el sulfato se precipita en forma de BaSO_4 , adicionando BaCl_2 , y se analiza utilizando el método de la turbidimetría. Este método consiste en medir, a 500 nm, la turbidez de una disolución en la que ha precipitado bario. La cantidad de sulfato se obtiene por extrapolación en una recta de calibrado. La

cantidad de dióxido de azufre capturado, se expresa normalmente en unidades de mg de SO₂ por m² y por día.

4.3.5 Análisis de los productos de corrosión

En general, con vistas al análisis difractométrico, la muestra en estudio se reduce a polvo que se coloca en un portamuestra (o, simplemente, porta) (Figura 4.12) llenado a ras. En nuestro caso, las probetas expuestas a las diferentes atmósferas son de dos tipos:

- a) Aquellas que poseen un volumen de productos de corrosión que permiten operar como se ha explicado anteriormente, y
- b) Aquellas que poseen una capa de productos de corrosión tan delgada, que éstos no pueden ser reducidos a polvo. En este caso se coloca directamente en el porta la probeta expuesta, ya que no se produce errores significativos.



Figura 4.12: *Portamuestra del difractómetro.*

El instrumento está construido de tal forma que, cuando se sitúa en posición la muestra a analizar, gira según la trayectoria de un haz colimado de rayos X, mientras que un detector de estos rayos, montado sobre un brazo, gira a su alrededor para captar las señales difractadas de rayos X, utilizando para ello la llamada *Geometría de Bragg-Brentano* (Figura 4.13). Cuando el instrumento se sitúa en posición cero, el haz de rayos X es paralelo al porta y pasa directamente al detector. El porta y el tubo contador se mueven mediante engranajes distintos, de tal manera que mientras el porta gira un ángulo ϕ , el detector gira 2ϕ . Si la muestra ha sido preparada de forma adecuada, habrá millares

de partículas pequeñísimas en el porta en todas las orientaciones. Como ocurre en el método de polvo, todas las reflexiones posibles ocurren al mismo tiempo; pero, en vez de registrarlas todas al mismo tiempo en una película, el detector de rayos X mantiene la relación geométrica apropiada para recibir separadamente cada máximo de difracción. Si un plano atómico tiene un espaciado d que refleje con $\phi = 2\theta$, no aparece evidencia de esta reflexión hasta que el tubo contador a girado 2ϕ , es decir 4θ .

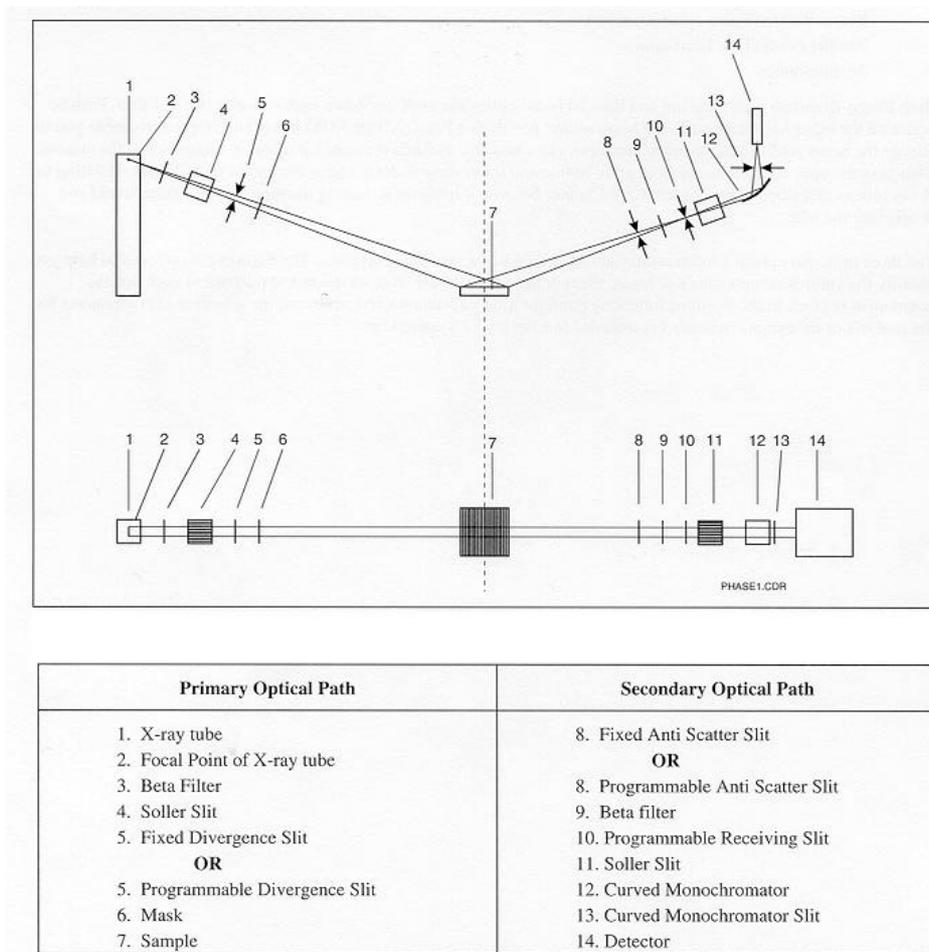


Figura 4.13: Esquema de la Geometría de Bragg-Brentano.

Cuando el rayo reflejado entra en el tubo contador, lo hace conductor. El impulso así generado se amplifica y es registrado mediante el software del ordenador dando lugar al difractograma (Figura 4.14). Así, a medida que el tubo detector recorre la zona, el registrador inscribe el pico de la reflexión procedente de la muestra. El ángulo 2ϕ al cual se ha producido la reflexión se puede leer directamente de la posición del pico en el difractograma. Las alturas de los picos son directamente proporcionales a la intensidad de los efectos de difracción que los causaron.

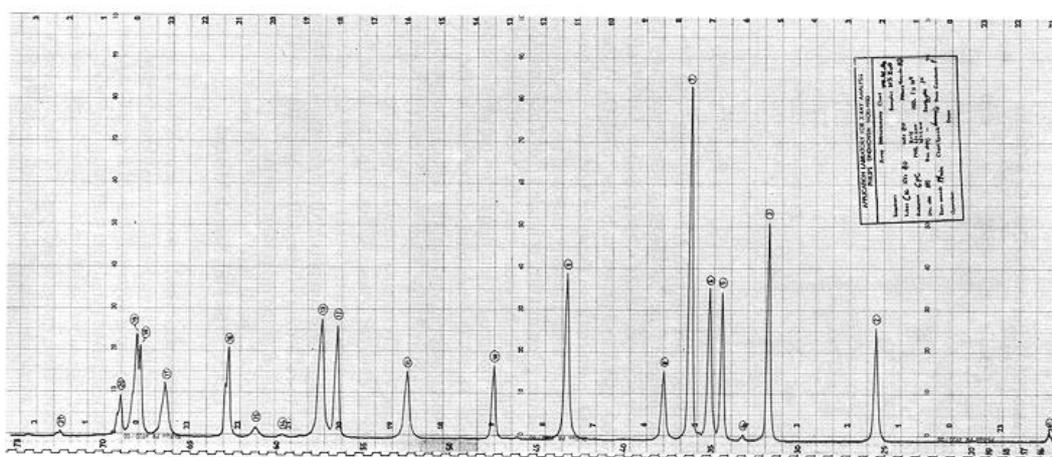


Figura 4.14: Difractograma de una mezcla de Al_2O_3 y ZnO .

Las condiciones impuestas durante las medidas fueron las de hacer un barrido comenzando en el ángulo 2θ de 5° y finalizar en 80° , donde el tamaño del paso fue de $0,050^\circ$ siendo el tiempo empleado por paso de 0,5 segundos, es decir, se realizó a una velocidad de 0,1 grado/s. Las posiciones de los picos en el difractograma pueden leerse directamente y los espaciados de los planos atómicos que los han originado pueden ser determinados mediante la ecuación de Bragg: $n\lambda = 2d \sin\phi$

Los difractogramas obtenidos se encuentran recogidos en el Apéndice II.

Cuando el difractómetro suministra datos similares a los que se obtienen por el método de polvo clásico, tiene ventajas claras. El método de polvo requiere varias horas de exposición más el tiempo necesario de revelado, fijado, lavado y secado de la película;

un registro por difractómetros puede hacerse en una hora. Con frecuencia es difícil estimar la intensidad de las líneas en una fotografía de polvo, mientras que la altura del pico en una carta difractométrica puede ser determinada gráficamente con gran exactitud. El diagrama fotográfico debe ser medido con exactitud para obtener los valores 2θ , mientras que se leen directamente en el registro difractométrico.

4.4 RESULTADOS OBTENIDOS.

En este apartado se recogen los datos correspondientes a la corrosión atmosférica de probetas de cinc y acero galvanizado expuestas, a la acción de diversas atmósferas de la provincia de Santa Cruz de Tenerife, durante los años 1996 a 1999. Por lo que respecta a la *velocidad de corrosión*, se incluye la medida de la pérdida de peso de cada una de las placas, así como el cálculo de su velocidad de corrosión. Se recogen también resultados relativos a la *concentración de contaminantes atmosféricos* (SO_2 e iones Cl), así como los valores del tiempo de humectación (TDH) definido aquel en que la Humedad Relativa es igual o superior al 80%. Por último se recogen los productos de corrosión identificados, mediante la técnica de *Difracción de Rayos X*, sobre las placas de cinc y acero galvanizado.

4.4.1 Velocidad de Corrosión del Cinc y del Acero Galvanizado.

En la Tabla 4.4 se muestran, expresados en $\text{g} / \text{m}^2 \cdot \text{año}$, los valores de la velocidad de corrosión del Cinc. En el Apéndice I se puede encontrar, con más detalle, los datos correspondientes al tiempo exacto de exposición de las muestras. Por lo que respecta a la velocidad de corrosión de las placas de Acero Galvanizado, hay que tener en cuenta que estas se construyeron a partir de una gran plancha de acero al carbono recubierta de cinc por ambas caras. Como consecuencia, tanto de los cortes para la construcción de las placas, como de los taladros para sujeción e identificación de las mismas, quedan bordes de acero expuesto a la atmósfera, y el cinc actúa como ánodo de sacrificio, protegiendo la corrosión del acero. Todo lo anterior pone en evidencia que los datos de corrosión del acero galvanizado que aparecen en la Tabla 4.5, deben utilizarse de manera meramente cualitativa.

Tabla 4.4: *Velocidad de corrosión del Cinc para cada una de las recogidas.*

ESTACIÓN	6 MESES (R2)	1 AÑO (R4)	1,5 AÑOS (R5)	2 AÑOS (R6)	3 AÑOS (R7)	
	g/m ² .año	g/m ² .año	g/m ² .año	g/m ² .año	g/m ² .año	
1	Meteorológico	12,255	7,476	5,310	4,819	3,299
2	Policía S/C TF	11,936	8,494	5,455	4,901	3,468
3	Oceanográfico	63,102	46,092	31,647	32,912	45,267
4	Ofra	36,078	24,120	17,624	15,176	24,679
5	Química	16,072	11,652	11,659	11,666	9,352
6	Pajalillos	10,452	11,368	9,840	9,407	6,307
7	Isamar	21,292	15,976	11,944	11,131	8,829
8	Garimba	27,441	16,453	15,450	13,562	11,370
9	Ayto.Pto. Cruz	33,651	34,775	25,800	25,395	21,330
10	Botánico	5,312	7,220	5,370	7,424	5,443
11	Montañeta	8,812	7,568	7,816	6,722	4,532
12	Buenavista	30,345	21,137	19,991	18,337	15,289
13	El Palmar	19,512	12,322	10,517	9,819	7,492
14	Las Raices	16,118	10,389	10,730	9,513	6,420
15	Izaña	8,108	5,626	4,362	3,835	3,540
16	Caletillas	42,809	37,272	32,609	29,051	26,475
17	La Planta	30,865	27,173	20,288	18,114	15,239
18	La Oficina	53,592	38,974	24,949	23,295	18,518
19	El Bueno	20,788	12,300	10,143	9,244	6,503
20	Granadilla	340,221	369,782	778,516	650,091	435,484
21	Los Cristianos	37,142	21,790	21,425	18,007	14,313
23	Cueva del Polvo	23,927	25,480	25,841	26,488	19,215
24	Guía de Isora	16,068	10,946	12,892	15,960	13,560
25	San Sebastian-G	21,344	18,930	13,515	11,907	11,058
26	Valle Granrey-G	62,766	47,440	42,784	41,350	40,726
27	El Cedro-G	6,641	4,892	7,221	6,717	4,980
28	Valverde-H	21,269	53,558	39,718	36,310	24,953
29	Aerpto. Hierro	1546,878	1639,921	1681,112	1538,141	1036,186
30	Aerpto. La Palma	117,847	86,257	54,507	56,291	40,484
31	El Paso-LP	56,742	37,115	23,058	21,739	15,513
32	Pto.Naos-LP	37,940	35,090	39,265	41,473	39,684
33	Los Llanos-LP	23,319	15,576	14,628	13,602	12,516
34	Fuencaliente-LP	52,613	32,209	19,876	16,915	12,239
35	San Andres y Sauces-LP	20,408	13,192	8,301	7,138	5,378

Tabla 4.5: Velocidad de corrosión del Acero Galvanizado para cada una de las recogidas.

ESTACIÓN	3 MESES	6 MESES	9 MESES	1 AÑO	1,5 AÑOS	2 AÑOS	3 AÑOS	
	(R1)	(R2)	(R3)	(R4)	(R5)	(R6)	(R7)	
	g/m ² .año	g/m ² .año	g/m ² .año	g/m ² .año	g/m ² .año	g/m ² .año	g/m ² .año	
1	Meteorológico	16,9415	6,4260	4,5839	4,7473	3,2851	3,0648	5,1347
2	Policía S/C TF	15,9386	64,9088	4,7332	5,0704	3,4678	3,4464	3,8634
3	Oceanográfico	50,6419	39,8776	29,9795	CB	CB	CB	CB
4	Ofra	30,6461	27,3518	34,8806	CB	CB	CB	CB
5	Química	10,3286	6,7917	14,0714	12,5568	16,2312	14,0227	13,6741
6	Pajalillos	18,0555	6,9249	9,1116	8,8496	9,7134	8,4765	7,6092
7	Isamar	19,7224	7,1219	9,6537	9,3801	7,4832	7,4994	7,1567
8	Garimba	29,9697	11,9478	17,5077	17,4116	11,8314	12,9620	11,9738
9	Ayto.Pto. Cruz	57,9215	22,7152	44,1834	39,0821	27,1169	25,8964	CB
10	Botánico	10,2121	4,2683	5,7376	6,8806	4,6194	5,3292	5,2812
11	Montañeta	8,8499	3,4009	5,5929	5,5480	5,3954	5,3119	3,8476
12	Buenavista	10,2585	7,6007	15,3868	16,6709	13,7819	13,7390	CB
13	El Palmar	22,5523	7,2736	6,1556	9,3412	7,8733	8,6259	7,8054
14	Las Raices	12,6687	4,3312	7,2218	8,0280	4,3912	4,9279	4,5862
15	Izaña	3,3371	1,4731	1,9441	3,6310	2,9431	2,6828	1,8579
16	Caletillas	6,6972	3,6852	26,1789	2,2146	CB	CB	CB
17	La Planta	14,7567	6,3775	12,7198	12,3368	8,6401	11,5874	8,6248
18	La Oficina	29,8315	31,8044	29,4747	30,3502	24,0884	21,4079	16,5780
19	El Bueno	10,0935	8,3031	9,8116	8,5395	6,2662	6,2978	5,2341
20	Granadilla	171,101	PPP	PP2	DT	DT	DT	DT
21	Los Cristianos	19,2597	6,8889	22,0632	28,0321	22,5671	20,6475	18,4462
23	Cueva del Polvo	28,2100	17,0767	21,1723	24,3797	17,4978	16,8482	14,9427
24	Guía de Isora	14,2827	3,5124	7,5632	7,3614	7,7264	6,6444	4,5252
25	San Sebastian-G	12,3339	6,1826	11,2031	11,5178	7,7775	9,8136	7,2045
26	Valle Granrey-G	72,0535	35,0223	20,7580	CB	CB	CB/PPP	CB/PPP
27	El Cedro-G	6,6266	4,0384	5,6894	13,0028	10,7607	11,0099	8,2517
28	Valverde-H	34,7292	19,4327	77,1275	PPP	PPP	PP2	PP2
29	Aerpto. Hierro	PPP	PP2	DT	DT	DT	DT	DT
30	Aerpto. La Palma	16,2419	PPP	PPP	PPP	PPP	DT	DT
31	El Paso-LP	14,7392	12,6676	12,2024	10,2204	8,1999	9,7388	2,9716
32	Pto.Naos-LP	42,9015	17,8145	19,8958	29,0130	36,8273	CB	CB
33	Los Llanos-LP	11,5983	4,8528	4,2915	7,2595	6,3417	7,4334	5,0604
34	Fuencaliente-LP	17,6087	18,2132	17,7862	21,7377	13,9213	15,5484	13,2094
35	San Andres y Sauces-LP	13,7745	10,4256	12,0045	10,9130	10,5973	10,0890	7,9093

PPP: Perdida parcial del recubrimiento de Zn - Cara posterior.

DT: Deterioro Total.

PP2: Perdida parcial del recubrimiento de Zn - 2 Caras.

CB: Corrosión por los Bordes.

Si comparamos la pérdida de masa de metal medida en las placas de cinc, respecto a la que se determina en las placas de acero galvanizado, observamos que, excepto en las estaciones 20, 29 y 30, cuyas placas sufren un notable deterioro a partir de la segunda recogida (6 meses de exposición), en todos los casos, la pérdida de masa en las placas de cinc es mayor que la que se observa en las placas de acero galvanizado. Este hecho puede justificarse si consideramos el diferente origen que tiene el cinc en ambos tipos de placas. Mientras que las placas de cinc son de origen electrolítico, el acero galvanizado se preparó por inmersión de éste en cinc fundido. Las Fotografías 4.15 y 4.16, obtenidas con un microscopio de efecto túnel, muestran la rugosidad de ambas superficies. La rugosidad de la superficie de las placas de cinc electrolítico es cinco veces mayor que la rugosidad de la superficie del acero galvanizado, lo que explica su mayor tendencia a la corrosión.

Conforme aumenta el tiempo de exposición a la atmósfera, la diferencia en la pérdida de peso entre las placas de cinc y las de galvanizado, en general se va haciendo menor, llegando en muchos casos invertirse la tendencia. Al exponerse a la atmósfera, el cinc reacciona con algunos componentes del aire formando productos de corrosión del tipo de óxidos, carbonatos e hidróxidos que, fuertemente adheridos, forman una película pasiva que hace disminuir la velocidad de corrosión de las placas de cinc puro. En el caso del galvanizado, por efecto de la erosión, pueden aparecer poros y/o fisuras. Este deterioro en la capa de recubrimiento deja al acero en contacto con la atmósfera, se produce una pila de corrosión, el cinc comienza a actuar como ánodo de sacrificio y la pérdida de cinc es muy elevada, produciéndose el deterioro de la superficie.

4.4.2 Datos atmosféricos (contaminantes y tiempos de humectación).

En las tablas 4.6 a 4.12, se recogen los valores promedios acumulados de las velocidades de depósito de los contaminantes y de los tiempos de humectación correspondientes a todas las recogidas. Junto a estas tablas aparecen representaciones gráficas de los datos, que nos permiten hacer comparaciones entre las diferentes zonas.

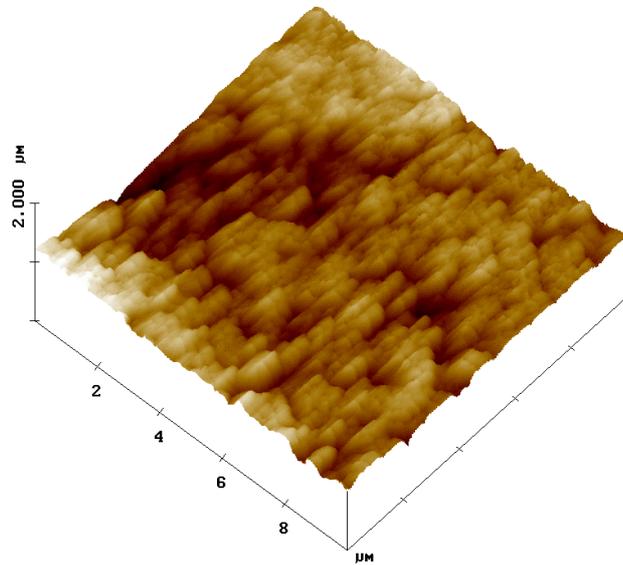


Figura 4.15: *Superficie de una placa de Acero Galvanizado, obtenida con un microscopio de efecto túnel.*

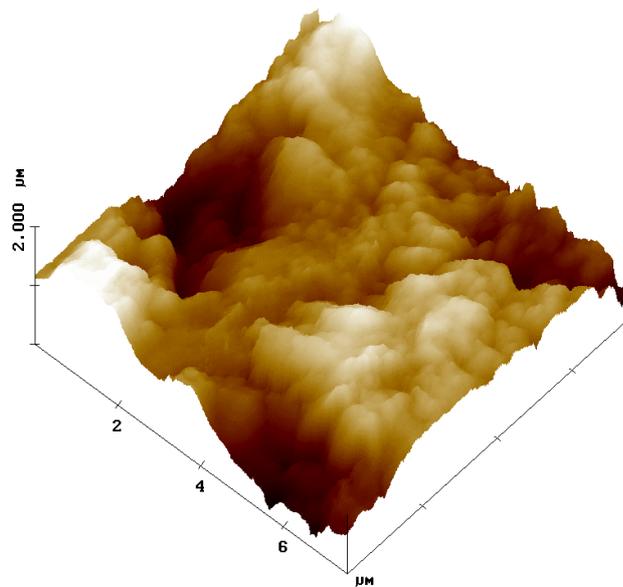


Figura 4.16: *Superficie de una placa de Cinc, obtenida con un microscopio de efecto túnel.*

Tabla 4.6: Valores obtenidos sobre los Agentes Atmosféricos para la Recogida 1.

ESTACIÓN		CLORURO	DIÓXIDO DE AZUFRE	TDH
		mg/m ² .día	mg/m ² .día	años
1	Meteorológico	9,0530	5,3585	0,0281
2	Policía S/C TF	13,1049	3,3411	0,0281
3	Oceanográfico	23,9257	4,2545	0,0968
4	Ofra	11,8035	3,1578	0,1849
5	Química	11,2795	2,8951	0,1849
6	Pajalillos	10,8545	0,7347	0,1600
7	Isamar	9,8280	0,5655	0,1596
8	Garimba	11,7027	2,1819	0,2281
9	Ayto.Pto. Cruz	26,2087	0,6085	0,2203
10	Botánico	10,0215	0,3299	0,1269
11	Montañeta	9,3952	0,3263	
12	Buenavista	11,5102	0,4674	0,0849
13	El Palmar	11,6882	1,1166	
14	Las Raíces	12,1607	1,2762	0,2215
15	Izaña	8,9515	0,1478	0,0142
16	Caletillas	15,4773	2,7503	0,0852
17	La Planta	12,0989	0,3818	0,0852
18	La Oficina	11,3625	3,6206	0,0852
19	El Bueno	11,4912	0,4092	0,1672
20	Granadilla	104,8778	2,6193	0,0413
21	Los Cristianos	13,8828	1,7511	0,0413
23	Cueva del Polvo	16,0921	1,9118	0,0836
24	Guia de Isora	11,2536	0,2767	0,1032
25	San Sebastian-G	12,8475	1,0530	0,1454
26	Valle Granrey-G	27,9450	1,4502	0,1454
27	El Cedro-G	10,6318	0,5808	0,1404
28	Valverde-H	17,9524	0,8731	0,3071
29	Aerpto. Hierro	212,1925	9,1956	0,1256
30	Aerpto. La Palma	33,2926	1,6464	0,0667
31	El Paso-LP	9,3288	0,6139	0,0747
32	Pto.Naos-LP	43,3731	4,6358	0,0459
33	Los Llanos-LP	9,9346	0,6139	0,1559
34	Fuencaliente-LP	17,5137	1,3335	0,1420
35	San Andres y Sauces-LP	9,2390	0,7127	0,0815

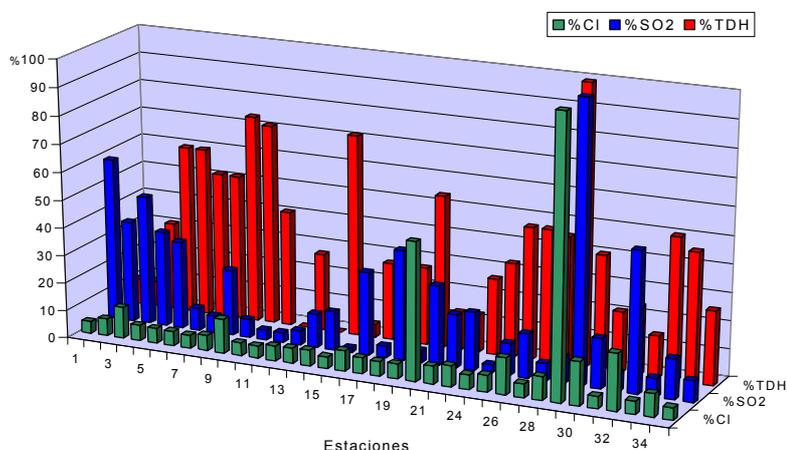


Figura 4.17: Representación gráfica de los datos de los agentes atmosféricos en % en relación al valor máximo de cada serie.

Tabla 4.7: Valores obtenidos sobre los Agentes Atmosféricos para la Recogida 2.

ESTACIÓN		CLORURO	DIÓXIDO DE AZUFRE	TDH
		mg/m ² .día	mg/m ² .día	años
1	Meteorológico	14,4282	7,3056	0,0623
2	Policía S/C TF	15,8669	8,4254	0,0623
3	Oceanográfico	37,8714	7,0514	0,1523
4	Ofra	17,2055	6,2152	0,4584
5	Química	20,9506	6,9396	0,4584
6	Pajalillos	20,6221	4,5816	0,4747
7	Isamar	14,3199	5,4368	0,4979
8	Garimba	21,5994	5,0151	0,5765
9	Ayto.Pto. Cruz	31,5069	4,2239	0,3228
10	Botánico	17,8289	2,1557	0,3454
11	Montañeta	13,5033	1,0041	
12	Buenavista	18,8505	2,9291	0,3322
13	El Palmar	18,8143	2,4937	
14	Las Raíces	13,4166	2,5530	0,3831
15	Izaña	13,7853	1,2783	0,0317
16	Caletillas	25,1606	5,1642	0,2594
17	La Planta	27,9893	2,7446	0,2594
18	La Oficina	40,0174	4,0762	0,2594
19	El Bueno	17,8470	3,2215	0,4522
20	Granadilla	219,4609	6,4190	0,2046
21	Los Cristianos	22,5882	3,7064	0,2046
23	Cueva del Polvo	23,5845	2,3197	0,3094
24	Guia de Isora	19,7164	4,6998	0,2516
25	San Sebastian-G	20,7941	3,7201	0,2973
26	Valle Granrey-G	31,0494	4,1226	0,2973
27	El Cedro-G	15,1588	1,5535	0,3347
28	Valverde-H	26,7820	2,9393	0,5856
29	Aerpto. Hierro	405,4288	9,9227	0,3760
30	Aerpto. La Palma	48,4815	3,6454	0,1756
31	El Paso-LP	15,3658	1,3365	0,1336
32	Pto.Naos-LP	36,5341	3,5451	0,1616
33	Los Llanos-LP	15,2196	1,2193	0,4018
34	Fuencaliente-LP	21,2735	2,2333	0,3409
35	San Andres y Sauces-LP	16,4146	1,4917	0,1788

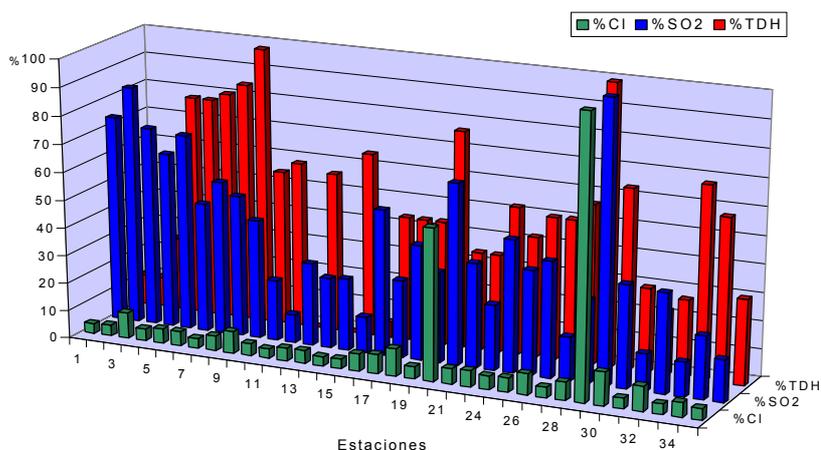


Figura 4.18: Representación gráfica de los datos de los agentes atmosféricos en % en relación al valor máximo de cada serie.

Tabla 4.8: Valores obtenidos sobre los Agentes Atmosféricos para la Recogida 3.

ESTACIÓN		CLORURO	DIÓXIDO DE AZUFRE	TDH
		mg/m ² .día	mg/m ² .día	años
1	Meteorológico	13,0627	6,8679	0,1388
2	Policía S/C TF	14,3218	8,1424	0,1388
3	Oceanográfico	31,0117	6,2379	0,1799
4	Ofra	16,5239	6,0607	0,5858
5	Química	17,2337	6,6542	0,5858
6	Pajalillos	17,9738	4,2555	0,5477
7	Isamar	14,5909	5,0813	0,5959
8	Garimba	23,0092	4,9042	0,6824
9	Ayto.Pto. Cruz	34,6614	4,3713	0,4308
10	Botánico	15,6604	2,7259	0,5037
11	Montañeta	12,0905	1,1138	
12	Buenavista	18,1602	2,7971	0,3909
13	El Palmar	17,3125	2,3068	
14	Las Raíces	13,7700	2,7481	0,5753
15	Izaña	14,5400	1,2086	0,0541
16	Caletillas	41,3784	4,6307	0,3215
17	La Planta	25,6122	2,8904	0,3215
18	La Oficina	32,1901	3,9371	0,3215
19	El Bueno	17,0694	3,0320	0,5697
20	Granadilla	174,4019	5,4962	0,2402
21	Los Cristianos	22,0833	3,1305	0,2402
23	Cueva del Polvo	26,4240	2,2788	0,3447
24	Guia de Isora	19,9787	5,5139	0,3021
25	San Sebastian-G	20,0315	3,5308	0,3454
26	Valle Granrey-G	31,0962	4,3194	0,3454
27	El Cedro-G	14,6819	1,3344	0,5240
28	Valverde-H	24,9233	2,9198	0,7687
29	Aerpto. Hierro	368,0800	9,0640	0,4532
30	Aerpto. La Palma	43,3627	3,5095	0,2112
31	El Paso-LP	16,4938	1,1608	0,2687
32	Pto.Naos-LP	34,0227	3,3156	0,2628
33	Los Llanos-LP	15,1464	1,3525	0,4872
34	Fuencaliente-LP	21,6823	2,0015	0,4897
35	San Andres y Sauces-LP	16,9848	1,3452	0,2525

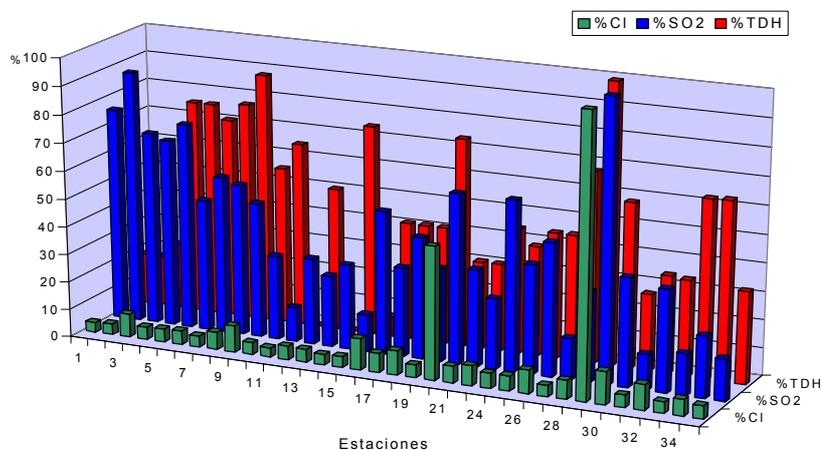


Figura 4.19: Representación gráfica de los datos de los agentes atmosféricos en % en relación al valor máximo de cada serie.

Tabla 4.9: Valores obtenidos sobre los Agentes Atmosféricos para la Recogida 4.

ESTACIÓN		CLORURO	DIÓXIDO DE AZUFRE	TDH
		mg/m ² .día	mg/m ² .día	años
1	Meteorológico	13,3741	7,2497	0,2256
2	Policía S/C TF	13,9694	7,9192	0,2256
3	Oceanográfico	30,9363	6,3651	0,2580
4	Ofra	16,0988	5,9469	0,6484
5	Química	18,6510	6,4237	0,6484
6	Pajalillos	18,7932	3,8355	0,5870
7	Isamar	15,3637	4,4325	0,6685
8	Garimba	22,5044	4,6736	0,7438
9	Ayto.Pto. Cruz	34,7898	3,8251	0,5160
10	Botánico	15,6006	2,4148	0,5890
11	Montañeta	12,9823	1,0318	
12	Buenavista	18,4230	2,4746	0,4203
13	El Palmar	17,4583	2,0544	
14	Las Raíces	13,9081	2,4578	0,6900
15	Izaña	13,5498	1,0379	0,0630
16	Caletillas	38,3893	4,6629	0,3607
17	La Planta	24,2910	2,5406	0,3607
18	La Oficina	30,3188	4,2577	0,3607
19	El Bueno	17,2757	2,6628	0,6039
20	Granadilla	163,1057	5,4140	0,2463
21	Los Cristianos	21,0996	3,1306	0,2463
23	Cueva del Polvo	25,0176	2,4389	0,3751
24	Guia de Isora	18,9010	4,7901	0,3082
25	San Sebastian-G	20,9198	3,2962	0,3523
26	Valle Granrey-G	31,6539	3,8373	0,3523
27	El Cedro-G	14,6678	1,2787	0,6326
28	Valverde-H	26,1628	2,6969	0,8514
29	Aerpto. Hierro	334,6971	8,7405	0,5281
30	Aerpto. La Palma	41,2589	3,4496	0,2553
31	El Paso-LP	17,5467	1,1422	0,3384
32	Pto.Naos-LP	34,1623	3,2809	0,3311
33	Los Llanos-LP	15,7097	1,3064	0,5498
34	Fuencaliente-LP	22,2206	2,0099	0,5982
35	San Andres y Sauces-LP	16,8312	1,3002	0,3667

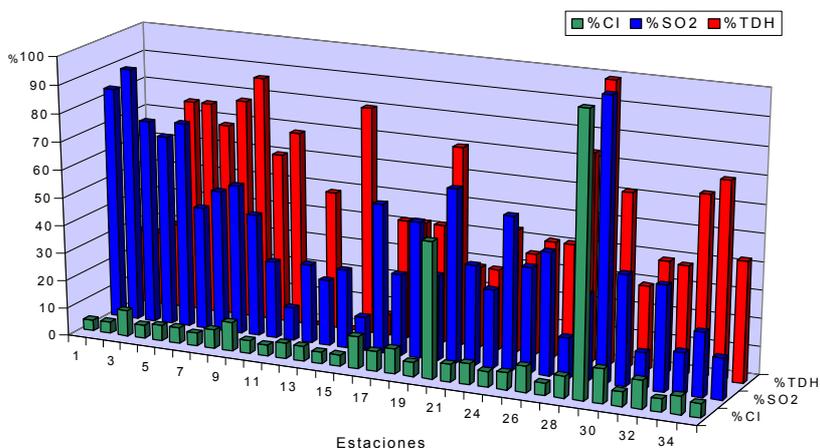


Figura 4.20: Representación gráfica de los datos de los agentes atmosféricos en % en relación al valor máximo de cada serie.

Tabla 4.10: Valores obtenidos sobre los Agentes Atmosféricos para la Recogida 5.

ESTACIÓN		CLORURO	DIÓXIDO DE AZUFRE	TDH
		mg/m ² .día	mg/m ² .día	años
1	Meteorológico	17,1293	7,5637	0,3393
2	Policía S/C TF	18,2287	6,1642	0,3393
3	Oceanográfico	32,7143	4,9501	0,3322
4	Ofra	20,2278	4,3786	1,0089
5	Química	22,0866	4,4716	1,0089
6	Pajalillos	20,5244	2,6937	0,8909
7	Isamar	18,8971	3,1891	1,1345
8	Garimba	24,1272	3,2876	1,1639
9	Ayto.Pto. Cruz	33,4285	2,7298	0,7564
10	Botánico	17,9543	1,7020	1,0888
11	Montañeta	16,6421	0,7974	
12	Buenavista	22,8823	1,7875	0,4658
13	El Palmar	18,1470	1,7443	
14	Las Raíces	14,9494	2,6010	1,0466
15	Izaña	10,5387	1,0514	0,0920
16	Caletillas	36,6788	3,8852	0,6628
17	La Planta	26,1392	2,3612	0,6628
18	La Oficina	29,6408	3,7677	0,6628
19	El Bueno	18,8181	2,1055	1,0749
20	Granadilla	132,4289	4,2760	0,4167
21	Los Cristianos	26,5976	2,3213	0,4167
23	Cueva del Polvo	24,9559	1,8210	0,7902
24	Guia de Isora	17,9595	3,5826	0,4785
25	San Sebastian-G	23,0609	2,6131	0,5888
26	Valle Granrey-G	34,0964	3,5596	0,5888
27	El Cedro-G	17,5761	1,1120	1,1263
28	Valverde-H	25,2060	2,6884	1,3578
29	Aerpto. Hierro	300,1252	7,9365	0,8587
30	Aerpto. La Palma	40,6533	2,4725	0,3484
31	El Paso-LP	19,1949	1,0934	0,4906
32	Pto.Naos-LP	26,5707	2,5089	0,5432
33	Los Llanos-LP	18,0807	1,0295	0,7450
34	Fuencaliente-LP	23,5655	1,5445	0,9075
35	San Andres y Sauces-LP	18,4417	1,0133	0,7196

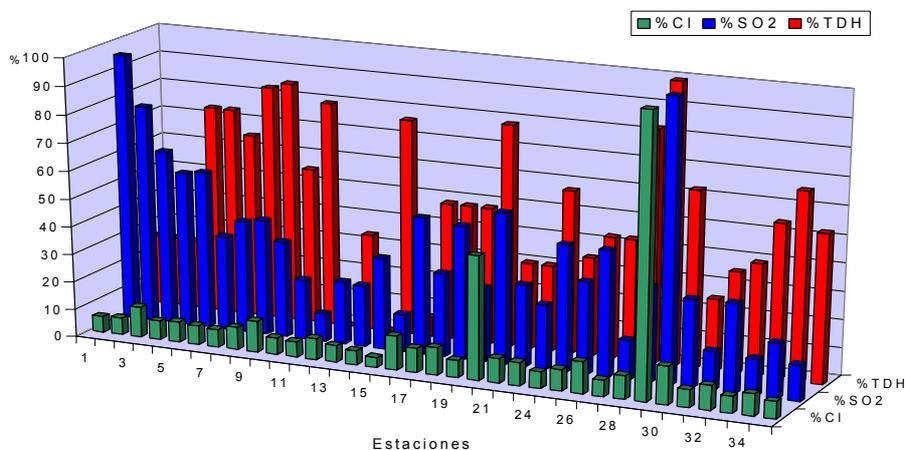


Figura 4.21: Representación gráfica de los datos de los agentes atmosféricos en % en relación al valor máximo de cada serie.

Tabla 4.11: Valores obtenidos sobre los Agentes Atmosféricos para la Recogida 6.

ESTACIÓN		CLORURO	DIÓXIDO DE AZUFRE	TDH
		mg/m ² .día	mg/m ² .día	años
1	Meteorológico	16,9944	7,4008	0,3804
2	Policía S/C TF	18,0844	5,5483	0,3804
3	Oceanográfico	36,2865	4,0134	0,4180
4	Ofra	19,1838	3,9156	1,2212
5	Química	21,6478	4,4653	1,2212
6	Pajalillos	22,0221	2,3631	1,0249
7	Isamar	18,8752	2,6862	1,2493
8	Garimba	24,7719	2,8544	1,3237
9	Ayto.Pto. Cruz	32,5165	2,3864	0,8728
10	Botánico	17,5393	1,5472	1,2265
11	Montañeta	16,9735	0,9135	
12	Buenavista	25,0057	2,4402	0,5331
13	El Palmar	18,7730	1,4979	
14	Las Raíces	15,5624	2,3485	1,2441
15	Izaña	8,6226	0,8717	0,1183
16	Caletillas	34,5669	3,6829	0,7795
17	La Planta	24,8349	1,9484	0,7795
18	La Oficina	29,4560	3,1097	0,7795
19	El Bueno	18,4104	1,7957	1,1861
20	Granadilla	124,1721	3,7870	0,4575
21	Los Cristianos	25,6718	2,0189	0,4575
23	Cueva del Polvo	23,8498	1,6080	0,8966
24	Guia de Isora	17,4812	2,8357	0,5194
25	San Sebastian-G	21,3328	2,0573	0,6623
26	Valle Granrey-G	27,6566	3,0589	0,6623
27	El Cedro-G	16,2264	0,8708	1,3674
28	Valverde-H	21,0521	2,0870	1,5779
29	Aerpto. Hierro	272,8193	6,2516	1,0470
30	Aerpto. La Palma	33,3115	1,9461	0,5096
31	El Paso-LP	16,1688	1,0427	0,6493
32	Pto.Naos-LP	21,7397	2,0311	0,6934
33	Los Llanos-LP	15,1963	0,8103	0,9091
34	Fuencaliente-LP	20,0183	1,2487	1,1151
35	San Andres y Sauces-LP	15,3660	0,8393	0,8751

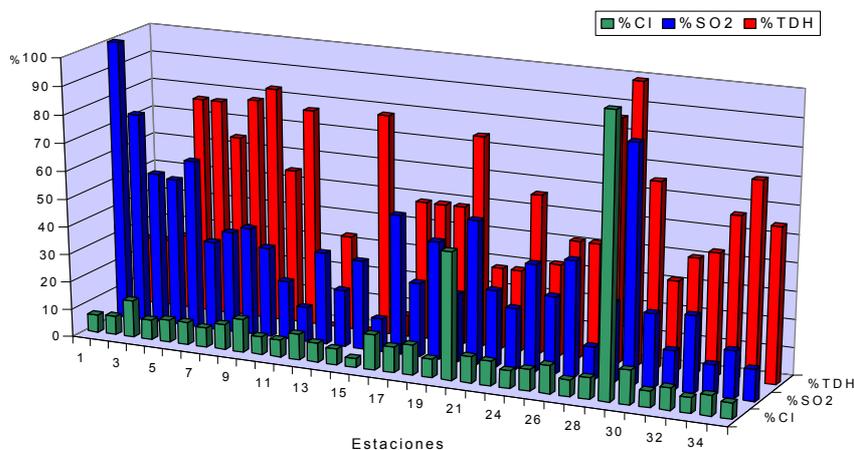


Figura 4.22: Representación gráfica de los datos de los agentes atmosféricos en % en relación al valor máximo de cada serie.

Tabla 4.12: Valores obtenidos sobre los Agentes Atmosféricos para la Recogida 7.

ESTACIÓN		CLORURO	DIÓXIDO DE AZUFRE	TDH
		mg/m ² .día	mg/m ² .día	años
1	Meteorológico	14,1181	5,8612	0,4809
2	Policía S/C TF	16,1540	4,7568	0,4809
3	Oceanográfico	35,4942	3,5916	0,5356
4	Ofra	16,2253	3,0008	1,7886
5	Química	18,2031	3,6447	1,7886
6	Pajalillos	18,4073	1,7987	1,5272
7	Isamar	15,7683	2,1811	2,0692
8	Garimba	20,3138	2,1823	1,8968
9	Ayto.Pto. Cruz	28,3397	1,9379	1,2831
10	Botánico	14,9436	1,2594	1,4304
11	Montañeta	14,2814	0,7912	
12	Buenavista	22,7992	2,5916	0,9605
13	El Palmar	16,1350	1,2139	
14	Las Raíces	13,7527	1,9469	1,7162
15	Izaña	7,2960	1,0946	0,1667
16	Caletillas	30,8008	4,4334	1,2265
17	La Planta	21,6808	1,7450	1,2265
18	La Oficina	26,2438	2,8206	1,2265
19	El Bueno	15,5297	1,6546	1,4952
20	Granadilla	119,5451	5,1267	0,7660
21	Los Cristianos	23,0630	1,6395	0,7660
23	Cueva del Polvo	20,2194	1,3389	1,2523
24	Guia de Isora	13,9425	2,1650	0,7489
25	San Sebastian-G	17,9976	1,8567	0,9418
26	Valle Granrey-G	23,3839	2,6736	0,9418
27	El Cedro-G	13,7522	0,7197	1,8607
28	Valverde-H	18,2452	1,8088	2,2486
29	Aerpto. Hierro	237,6168	5,4181	1,5557
30	Aerpto. La Palma	28,8700	1,6866	0,8906
31	El Paso-LP	14,0129	0,9037	0,9692
32	Pto.Naos-LP	18,3951	1,7061	1,0192
33	Los Llanos-LP	13,1701	0,7023	1,2731
34	Fuencaliente-LP	17,3492	1,0822	1,4811
35	San Andres y Sauces-LP	13,2466	0,7236	1,3002

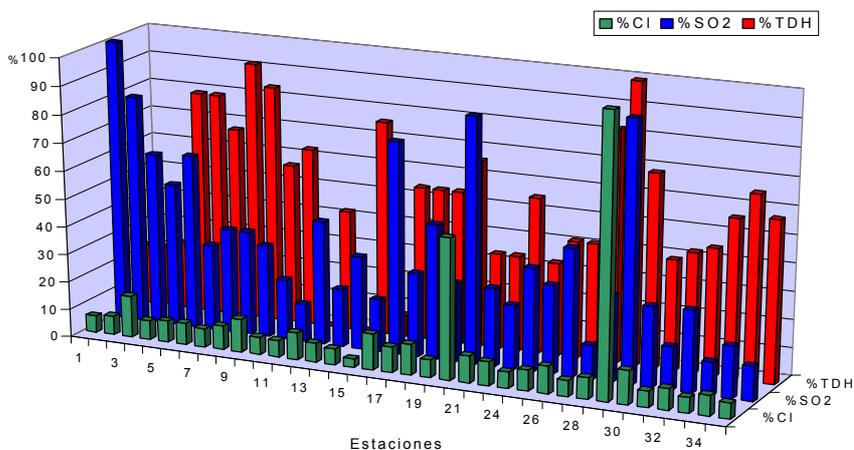


Figura 4.23: Representación gráfica de los datos de los agentes atmosféricos en % en relación al valor máximo de cada serie.

4.4.3: Datos de difracción de Rayos X.

El estudio de difracción de rayos X, se realizó en muestras de cinc expuestas a la atmósfera uno o dos años, obteniéndose un difractograma por muestra; a partir de los cuales se hizo la identificación de los productos de corrosión presentes en la muestra, por comparación de los difractogramas obtenidos con los patrones de cada uno de los posibles productos en estado puro. La identificación inequívoca de los productos de corrosión presentes en la muestra no es tarea fácil, debido a que la presencia de los picos característicos de unos productos solapan la aparición de los picos de otros productos. El proceso de identificación se realizó inicialmente consultando la base de datos del controlador del difractómetro, del que se hizo una criba atendiendo a los posibles elementos presentes, y al sentido común. Los productos que han sido identificados son:

- *Simonkoleita ó Clorohidróxido hidratado de cinc: $Zn_5(OH)_8Cl_2 \cdot H_2O$*

Este mineral se forma normalmente en atmósferas marinas al cabo de pocas horas de exposición del cinc a dichas atmósferas y tras la formación del hidroxocarbonato de cinc o Hidrocincita, siendo ambos productos de color blanco [48, 49, 50, 51].

El valor de su constante de solubilidad es relativamente alto, por lo que se disuelve con facilidad en medios ligeramente ácidos y en las disoluciones que se originan a partir de la formación del rocío.

Suele formarse como islas sobre la superficie metálica, tal como se muestra en la figura 4.24, debido al depósito de sales tales como el NaCl o MgCl sobre la hidrocincita, que junto con la humedad produce el intercambio de iones carbonato (CO_3^{2-}) por iones cloruro (Cl). Dichas islas presentan una morfología tubular, que va creciendo a medida que avanza el proceso de corrosión.

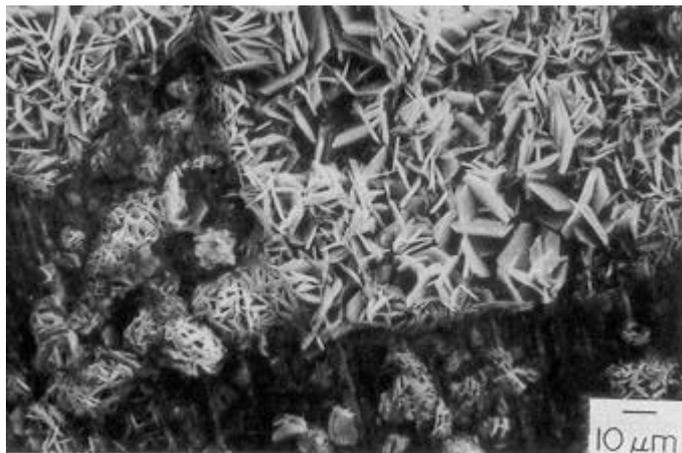


Figura 4.24: Imagen de los productos de corrosión del cinc obtenida mediante SEM.

- Zincita ó Óxido de cinc: ZnO

El óxido de cinc o éste hidratado es el producto de corrosión que primeramente se forma, al poner el metal desnudo en contacto con el aire. Se hidrata fácilmente para pasar a hidróxido.

La formación de la capa de óxido de cinc inhibe el proceso de corrosión. En presencia de dióxido de carbono (CO_2), la capa de óxido de cinc se transforma fácilmente en hidroxocarbonato.

- Oxosulfato de cinc: $Zn_3O(SO_4)_2$

Sobre este producto se ha trabajado poco, aunque que se tiene claro que aparece como producto intermedio en el proceso de corrosión del cinc.

- Hidroxocarbonato hidratado de cinc ó Hidrocincita: $Zn_4CO_3(OH)_6 \cdot H_2O$

La hidrocincita se forma habitualmente en atmósferas marianas. Además de encontrarse en ambientes atmosféricos, también aparece en agua de mar y en las llamadas aguas frescas¹. Es fuertemente adherente, actuando como una barrera semipermeable que protege rápidamente al cinc de la corrosión, a la vez que le proporciona permeabilidad suficiente para permitir el paso de la corriente eléctrica necesaria para proteger el acero de la corrosión, en el caso del acero galvanizado[48, 49, 51].

¹ Aguas con una cantidad poco significativa de sales o minerales disueltos, estos son los encontrados en lagos y vapores: En general, el agua contiene menos de 1 g/l de sólidos disueltos.

La constante de solubilidad es sustancialmente mayor que la del hidróxido de cinc, sin embargo, al ser un proceso lento, la disolución del hidroxocarbonato, la superficie se mantiene activa, de forma que la capa de cinc que recubre al acero galvanizado continua proporcionando protección catódica.

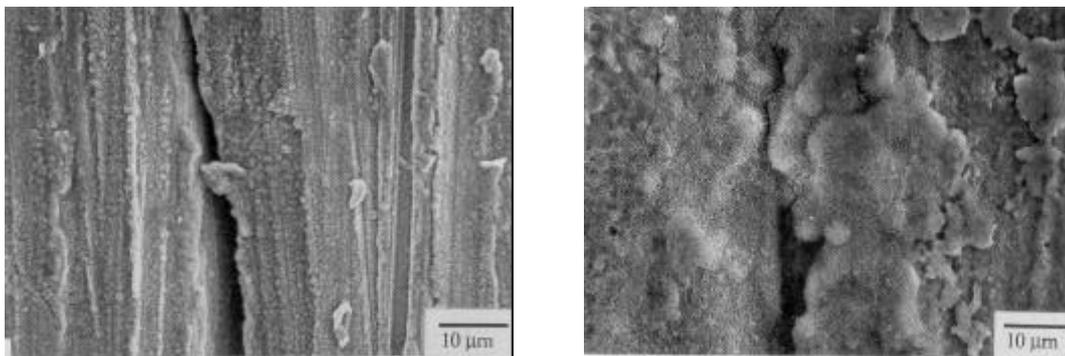


Figura 4.25: *Imágenes SEM (x1500) de la hidrocincita de una muestra cubierta y descubierta a la atmósfera, respectivamente.*

La capa de hidrocincita formada suele tener un espesor del orden del nanómetro, lo que hace imposible su observación por medio de técnicas tales como SEM/EDS o XRD. Por otro lado, cuando el metal está expuesto a atmósferas contaminadas, en tiempos relativamente cortos (aproximadamente dos días) se produce la disminución de los carbonatos.

- Hidroxosulfato de cinc: $Zn_4SO_4(OH)_6$

El hidroxosulfato de cinc es un producto de corrosión final obtenido a partir de la evolución del hidroxocarbonato de cinc inicialmente formado en atmósferas de tipo rural, principalmente, aunque también aparece en atmósferas de tipo industrial y urbana. El hidroxosulfato sólo está presente en estas atmósferas, si la placa expuesta se encuentra protegida de los fenómenos atmosféricos, tales como la lluvia o el rocío, ya que estos dan lugar a que se produzca el lavado de los iones sulfatos depositados sobre la superficie metálica [48].

El hidroxosulfato de cinc presenta una morfología que, vista a partir de un SEM (figura 4.26), aparece como plaquetas que crecen lateralmente cubriendo toda la superficie metálica.

Estructuralmente el hidroxocarbonato y el hidroxosulfato son iguales con la única diferencia de que los iones que unen las capas de cinc son en un caso carbonatos y en el otro sulfatos, pero en ambos casos la capa se mantiene estable, lo que da cierta capacidad protectora del cinc base frente a la corrosión.

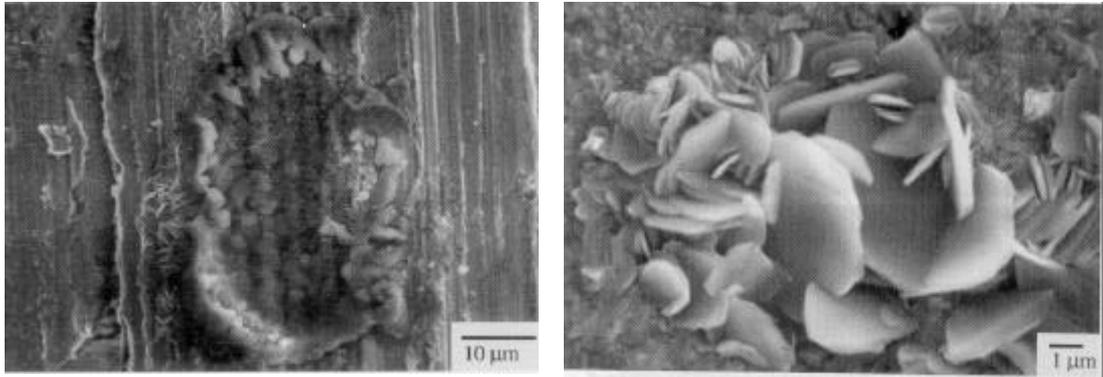


Figura 4.26: Imágenes de SEM ($\times 1500$ y $\times 7000$) que muestran la morfología y crecimiento del hidroxosulfato.

- Clorohidroxosulfato de cinc: $\text{NaZn}_4\text{Cl}(\text{OH})_6\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$

Este producto se considera como el producto final en el proceso de corrosión de una placa de cinc expuesta a una atmósfera marina y de forma indirecta en atmósferas urbanas e industriales, y al igual que el hidroxocarbonato y la Simonkoleita es de color blanco [48, 49, 50, 51]. Se forma a partir de la incorporación de los iones sulfatos a la red cristalina de la Simonkoleita. El proceso se realiza de forma gradual, de tal forma que la incorporación de los iones sulfato es anterior a la de los iones sodio, los cuales se introducen como iones hidratados.

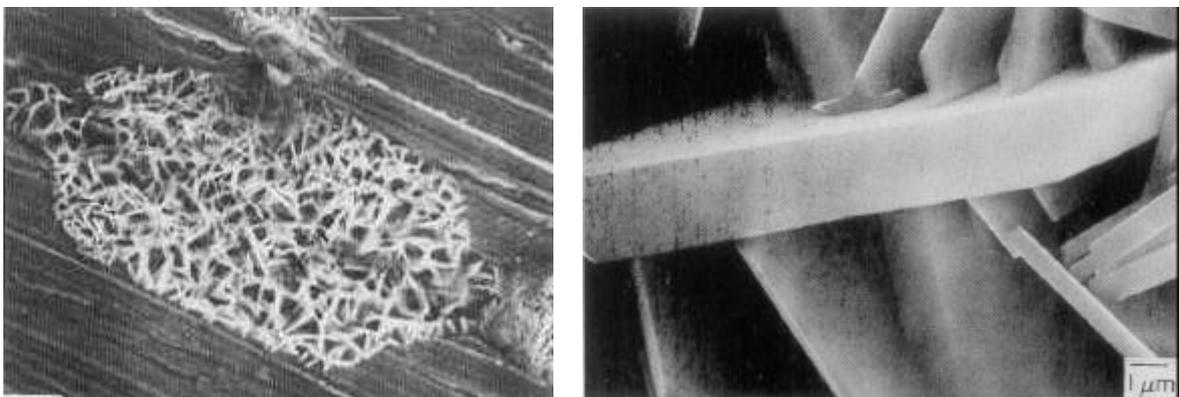


Figura 4.27: Imágenes SEM del Clorohidroxosulfato de cinc

Los iones sulfatos son aportados principalmente por el sulfato de sodio, el cual está presente tanto en el agua de mar como en los productos obtenidos de la combustión de carburantes. Los iones cloruro y sodio son aportados por el cloruro sódico (el cual está presente con forma dendrítica) procedente de los aerosoles marinos. Es importante destacar que la estructura básica, tanto de la Hidrocincita, Simonkoleita como del Clorohidroxosulfato, es común, ya que una se forma a partir de la otra simplemente por el intercambio de los iones CO_3^{2-} , Cl^- , SO_4^{2-} y Na^+ en la red cristalina.

La tabla 4.14 es un resumen de la identificación de los productos de corrosión para cada una de las estaciones realizada a partir de los difractogramas recogidos en el Apéndice II. Como podemos observar, los productos identificados que se recogen en la tabla 4.14 aparecen mediante símbolos, cuyo significado se encuentra al pie de la misma.

Tabla 4.14: *Productos de Corrosión identificados mediante difracción de Rayos X.*

ESTACIÓN		1º Año	2º Año	ESTACIÓN		1º Año	2º Año
1	Meteorológico	S, O, Zn	S, Z, O, Zn	18	La Oficina	S, O, C, Zn	S, C, H, M, Zn, O
2	Policia S/C TF	S, O, Zn	S, O, M, Zn	19	El Bueno	C, Zn, H	S, O, C, Zn
3	Oceanográfico	S, O, M, Zn	S, C, H, Zn, M	20	Granadilla	S, O, C, M, Zn	S, M, Zn
4	Ofra	S, O, M, Zn	M, S, H, Zn, Z	21	Los Cristianos	S, C, H, M, Zn	S, C, H, M, Zn
5	Química	S, O, C, Zn	S, O, C, Zn, Z	23	Cueva del Polvo	S, C, Zn	S, C, Zn
6	Pajalillos	S, Zn, O, C	S, O, C, M, Zn	24	Guia de Isora	C, Zn, S	S, C, Zn, H
7	Isamar	C, Zn, O	C, Zn, Z, O	25	San Sebastian-G	S, O, C, M, Zn	S, O, M, Zn, Z
8	Garimba	S, C, H, Zn, O	S, C, M, Zn	26	Valle Granrey-G	S, O, H, M, Zn	O, M, Zn
9	Ayto.Pto. Cruz	S, C, M, Zn	S, C, M, Zn	27	El Cedro-G	S, Z, C, Zn	Z, C, Zn, S
10	Botánico	C, Zn	C, Zn, O	28	Valverde-H	S, C, M, Zn	S, C, M, Zn
11	Montañeta	C, Zn	Z, C, Zn	29	Aerpto. Hierro	S, H, M, Zn, C	S, C, M, Zn
12	Buenavista	S, C, Zn	S, C, M, Zn	30	Aerpto. La Palma	S, C, M, Zn	S, C, M, Zn
13	El Palmar	S, C, H, M, Zn	S, O, C, Zn, Z	31	El Paso-LP	Z, C, Zn, H	C, Zn
14	Las Raices	O, C, Zn	C, H, Zn, H, O	32	Pto.Naos-LP	S, C, H, M, Zn	S, C, M, Zn, H
15	Izaña	Zn, Z, H	Z, Zn, H	33	Los Llanos-LP	S, C, H, Zn	S, Z, C, Zn
16	Caletillas	C, H, M, Zn	O, M, Zn, S, C, H	34	Fuencaliente-LP	S, C, Zn	C, Zn, S
17	La Planta	C, Zn	H, M, Zn, C	35	San Andres y Sauces-LP	S, C, M, Zn, H	S, C, Zn, O

Simonkoleita (S) ; Oxosulfato (O); Zincita (Z); Hidroxo carbonato (C); Hidroxo sulfato (H); Clorohidroxosulfato (M); Es dudoso (Símbolo)

Como se observa, en la tabla 4.14 se menciona el cinc (Zn), a pesar de no ser un producto de corrosión, debido a la gran influencia que ejerce la aparición de sus picos característicos sobre el difractograma, siendo habitualmente estos picos los de mayor intensidad.

CAPÍTULO 5.

ÍNDICES DE CORROSIVIDAD DE LAS ATMÓSFERAS DE LA PROVINCIA DE SANTA CRUZ DE TENERIFE, SEGÚN LA NORMA ISO 9223.

5.1 ALCANCE DE LA NORMA.

5.2 DEFINICIONES.

5.3 CLASIFICACIÓN DEL TIEMPO DE HUMECTACIÓN.

5.4 CLASIFICACIÓN DE LAS CATEGORÍAS DE CONTAMINANTES.

5.4.1 Categorías de SO₂.

5.4.2 Categorías de cloruros.

5.5 ÍNDICES DE CORROSIVIDAD DE LAS ATMÓSFERAS.

5.6 CLASIFICACIÓN DE LA CORROSIVIDAD.

5.6.1 Clasificación basada en datos de velocidad de corrosión.

5.6.2 Clasificación basada en parámetros medioambientales.

5.7 INDICES DE CORROSIVIDAD EN LA PROVINCIA DE S/C DE TENERIFE.

5.8 MAPAS DE DISTRIBUCIÓN DE LOS ÍNDICES DE CORROSIVIDAD.

Para conocer y especificar la resistencia a la corrosión de los metales, es esencial disponer de datos sobre la corrosividad de la atmósfera en la que van a estar expuestos. El índice, o categoría, de la corrosividad es una característica técnica que proporciona criterios a la hora de seleccionar tanto los materiales (que expuestos a un ambiente atmosférico, han de cumplir las demandas de una aplicación específica), como las medidas preventivas a adoptar. La norma ISO 9223 [53] permite obtener una clasificación de la corrosividad de las atmósferas de acuerdo a dos criterios (Figura 5.1):

- a) Atendiendo a los factores atmosféricos que influyen más significativamente en la corrosión de metales y aleaciones como son el tiempo de humectación y los niveles de contaminantes, y
- b) Atendiendo a los datos de velocidad de corrosión por pérdida de peso de placas estándar de diversos metales expuestas a la acción de las atmósferas.



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

5.1 ALCANCE DE LA NORMA.

Este “International Standard” especifica los factores fundamentales en corrosión atmosférica de metales y aleaciones: el *tiempo de humectación*(τ), la *polución por dióxido de azufre*(P), y *la salinidad transportada por el aire*(S). Las **categorias de corrosión** (C), que se utilizan para la clasificación de las atmósferas, se definen basados en estos tres parámetros, sin tener en consideración otros factores que pueden influir en su resistencia a la corrosión, como el diseño o el modo de operación del producto, ya que son efectos altamente específicos, que no pueden generalizarse.

La clasificación dada por este estándar internacional puede usarse para evaluar directamente la corrosividad, de metales y aleaciones, en atmósferas, bajo condiciones conocidas de tiempo de humectación, polución por dióxido de azufre y salinidad transportada por el aire.

Esta norma no caracteriza la corrosividad de atmósferas que rodea industrias químicas y metalúrgicas, ya que la polución y el tiempo de humectación de estos ambientes no pueden generalizarse.

Las categorías de polución e índices de corrosividad pueden utilizarse directamente para el análisis técnico y económico de los daños causados por la corrosión y para una elección racional de las medidas de protección.

5.2 DEFINICIONES.

Corrosividad de las atmósferas: Se define como la capacidad de la atmósfera para producir corrosión en un sistema corrosivo determinado.

Tiempo de humectación: Es una variable atmosférica, que tiene un papel decisivo en la corrosión atmosférica de los metales. Se sabe que por debajo de un determinado nivel de humedad relativa (HR) la corrosión se detiene, o no se inicia. Este nivel que suele situarse en el 80% de HR a temperatura (θ) superior a 0°C, asegura que la

superficie metálica está humedecida y funcionan las innumerables micropilas locales responsables de la corrosión metálica.

Categoría de polución: Es un orden numérico basado en medidas cuantitativas de sustancias específicas químicamente activas, gases corrosivos o partículas en suspensión en el aire (tanto natural o como resultado de una actividad humana) que son diferentes a los componentes normales del aire.

Tipo de atmósfera: Caracterización de la atmósfera basada en criterios apropiados de clasificación distintos a la corrosividad (industrial, marina, etc.) o a factores operacionales complementarios (química, etc.).

Categoría de localización: Se define por convención como las condiciones típicas de exposición de un componente o una estructura, por ejemplo, al aire libre, bajo techado, en un espacio cerrado, etc..

5.3 CLASIFICACIÓN DEL TIEMPO DE HUMECTACIÓN.

Un primer paso lógico para conocer los riesgos de corrosión en una determinada atmósfera debe ser examinar las posibilidades de humectación de los materiales expuestos en ella, es decir, conocer el tiempo de humectación, que dependerá tanto del macroclima de la zona como de la categoría de la localización.

Atendiendo a los tiempos de humectación, se ha establecido la clasificación de la corrosividad de las atmósferas que aparece en la Tabla 5.1. Para tiempos de humectación τ_1 no se espera condensación. Para τ_2 la probabilidad de formación de líquido sobre la superficie metálica es baja. Los tiempos comprendidos entre τ_3 y τ_5 incluyen periodos de condensación y precipitación.

Tabla 5.1: Clasificación del tiempo de humectación

CATEGORÍA	TIEMPO DE HUMECTACIÓN	
	HORAS/AÑO	%
τ_1	$\tau \leq 10$	$\tau \leq 0.1$
τ_2	$10 < \tau \leq 250$	$0.1 < \tau \leq 3$
τ_3	$250 < \tau \leq 2500$	$3 < \tau \leq 30$
τ_4	$2500 < \tau \leq 5500$	$30 < \tau \leq 60$
τ_5	$5500 < \tau$	$60 < \tau$

5.4 CLASIFICACIÓN DE LAS CATEGORÍAS DE CONTAMINACIÓN.

5.4.1 Categorías de SO₂.

La clasificación de la contaminación por dióxido de azufre para las atmósferas estándares externas se dan en la Tabla 5.2, donde según la concentración del contaminante se asigna una categoría P.

Tabla 5.2 Clasificación por SO₂.

VELOCIDAD DE DEPOSICIÓN DEL SO ₂ mg/(m ² d)	CONCENTRACIÓN DE SO ₂ µg/m ³	CATEGORÍA
$P_d \leq 10$	$P_c \leq 12$	P ₀
$10 < P_d \leq 35$	$12 < P_c \leq 40$	P ₁
$35 < P_d \leq 80$	$40 < P_c \leq 90$	P ₂
$80 < P_d \leq 200$	$90 < P_c \leq 250$	P ₃

5.4.2 Categorías de cloruros.

La clasificación de la contaminación de cloruros está referida a atmósferas externas contaminadas por la acción de la salinidad del aire, en ambientes marinos. En función de la concentración de cloruro se le asigna un índice, o categoría, S, tal como se indica en la Tabla 5.3.

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

VELOCIDAD DE DEPÓSITO DE CLORURO (mg/m ² · d)	CATEGORÍA
$S \leq 3$	S ₀
$3 < S \leq 60$	S ₁
$60 < S \leq 300$	S ₂
$300 < S \leq 1500$	S ₃

En la aplicación de la norma, hay que tener en cuenta que:

- La determinación de cloruros ha de hacerse de acuerdo a la norma ISO 9225 [45], ya que los resultados obtenidos utilizando otros métodos no siempre son comparables y convertibles.

- A tiempos muy cortos, para una determinada atmósfera, los resultados de las medidas, están muy afectados por el tiempo meteorológico y son muy variables.

- Cualquier velocidad de deposición dentro de la categoría S₀ se toma como la concentración base y es insignificante desde el punto de vista de la corrosión.

Tabla 5.4: Índices de corrosividad de la atmósfera.

ÍNDICE	CORROSIVIDAD
C1	Muy Baja
C2	Baja
C3	Media
C4	Alta
C5	Muy Alta

5.5 ÍNDICES DE CORROSIVIDAD DE LAS ATMÓSFERAS.

La norma ISO 9223 permite clasificar la corrosividad de las diversas atmósferas, utilizando datos medioambientales (tiempos de humectación y niveles de concentración de contaminantes), o datos de pérdida de peso en probetas de diversos metales o aleaciones (acero al carbono, cobre y cinc) expuestas a la atmósfera. La clasificación de la corrosividad de las atmósferas, tal como se muestra en la Tabla 5.4, está dividida en

cinco categorías que van desde la C1, que corresponde a un nivel de corrosividad muy bajo, a la C5, que corresponde al nivel máximo de corrosividad.

5.6 CLASIFICACIÓN DE LA CORROSIVIDAD.

5.6.1 Clasificación basada en datos de velocidad de corrosión.

Para obtener la categoría o índice de corrosividad de un lugar determinado, se pueden utilizar datos velocidad de corrosión (expresada en $\text{g}/\text{m}^2\cdot\text{año}$, o en $\mu\text{m}/\text{año}$) de probetas metálicas estándar de diversos metales a estudiar. En la Tabla 5.5 se muestran las índices de corrosividad en términos de las pérdidas de peso del cinc. Aquellas atmósferas en que la velocidad de corrosión exceda los valores máximos de la categoría C5 están fuera de la norma.

Tabla 5.5: Índice de corrosividad relacionada con la Velocidad de corrosión (V_{corr}) y la penetración (p).

ÍNDICE DE CORROSIVIDAD	CINC
C1 Muy Baja	$v_{\text{corr}} \leq 0.7 / \text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{año}^{-1}$ $p \leq 0.1 / \mu\text{m}\cdot\text{año}^{-1}$
C2 Baja	$0.7 < v_{\text{corr}} \leq 5 / \text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{año}^{-1}$ $0.1 < p \leq 0.7 / \mu\text{m}\cdot\text{año}^{-1}$
C3 Media	$5 < v_{\text{corr}} \leq 15 / \text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{año}^{-1}$ $0.7 < p \leq 2.1 / \mu\text{m}\cdot\text{año}^{-1}$
C4 Alta	$15 < v_{\text{corr}} \leq 30 / \text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{año}^{-1}$ $2.1 < p \leq 4.2 / \mu\text{m}\cdot\text{año}^{-1}$
C5 Muy Alta	$30 < v_{\text{corr}} \leq 60 / \text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{año}^{-1}$ $4.2 < p \leq 8.4 / \mu\text{m}\cdot\text{año}^{-1}$

5.6.2 Clasificación basada en parámetros medioambientales.

La segunda alternativa propuesta en la norma consiste en establecer los índices, o categorías, de corrosividad de las atmósferas en función de los parámetros medioambientales: nivel de contaminantes y tiempo de humectación, tal como se muestra en la Tabla 5.6.

Tabla 5.6: Índices de corrosividad estimados de la atmósfera (t , S y P representan, respectivamente, la categoría del tiempo de humectación, la salinidad transportada por el aire y el nivel de polución de SO_2).

CINC															
$\tau \rightarrow$	τ_1			τ_2			τ_3			τ_4			τ_5		
$S \rightarrow$	S_0	S_2	S_3	S_0	S_2	S_3	S_0	S_2	S_3	S_0	S_2	S_3	S_0	S_2	S_3
$P \downarrow$	S_1			S_1			S_1			S_1			S_1		
P_0-P_1	C1	C1	C1	C1	$\begin{matrix} C1 \\ \circ \\ C2 \end{matrix}$	C3	C2	C3	$\begin{matrix} C3 \\ \circ \\ C4 \end{matrix}$	C3	C4	C5	$\begin{matrix} C3 \\ \circ \\ C4 \end{matrix}$	C5	C5
P_2	C1	C1	$\begin{matrix} C1 \\ \circ \\ C2 \end{matrix}$	$\begin{matrix} C1 \\ \circ \\ C2 \end{matrix}$	C2	C3	C3	$\begin{matrix} C3 \\ \circ \\ C4 \end{matrix}$	C4	$\begin{matrix} C3 \\ \circ \\ C4 \end{matrix}$	C4	C5	$\begin{matrix} C4 \\ \circ \\ C5 \end{matrix}$	C5	C5
P_3	C1	$\begin{matrix} C1 \\ \circ \\ C2 \end{matrix}$	C2	C2	C3	$\begin{matrix} C3 \\ \circ \\ C4 \end{matrix}$	C3	$\begin{matrix} C3 \\ \circ \\ C4 \end{matrix}$	C4	$\begin{matrix} C4 \\ \circ \\ C5 \end{matrix}$	C5	C5	C5	C5	C5

A causa de la compleja relación que existe entre el fenómeno corrosivo y las variables medioambientales, la clasificación de las atmósferas basadas en éstas, es más ambigua que la basada en datos de velocidad de corrosión, y hay casos en que no se concreta un único valor para la categoría de la corrosividad. Por ejemplo, cuando tenemos una categoría del tiempo de humectación, τ_3 , una categoría salinidad, S_2 y una categoría de SO_2 , P_2 , el índice de corrosividad de la atmósfera que nos proporciona la norma es C3 o C4, debiéndonos decantar, por uno u otro valor, después de analizar en detalle el caso en estudio.

5.7 ÍNDICES DE CORROSIVIDAD EN LA PROVINCIA DE S/C DE TENERIFE.

De acuerdo con la norma ISO 9223, y haciendo uso de los datos que aparecen en el Apéndice I, se ha procedido a caracterizar la corrosividad de las atmósferas donde están instaladas las estaciones de la provincia de Santa Cruz de Tenerife y a establecer los índices de corrosividad de dichas atmósferas. La caracterización se ha realizado tanto en función de datos atmosféricos como de datos de pérdida de peso.

5.7.1 Índices de la corrosividad en función de datos atmosféricos.

En la Tabla 5.7, se muestra un resumen de los datos atmosféricos (tiempo de humectación, concentración de SO₂ y salinidad), correspondientes al primer año de exposición, para las 35 estaciones colocadas en la provincia de Santa Cruz de Tenerife.

Tabla 5.7: Datos atmosféricos correspondientes a la primera recogida.

ESTACIÓN	CONCENTRACIÓN DE CLORURO (mg/d · m ²)	CONCENTRACIÓN DE SO ₂ (mg/d · m ²)	TIEMPO DE HUMECTACIÓN (TDH)- años
1 Meteorológico	9,053	5,358	0,0281
2 Policía Local S/C	13,105	3,341	0,0281
3 Oceanográfico	23,926	4,254	0,0968
4 Montaña Ofra	11,803	3,158	0,1849
5 Química	11,280	2,895	0,1849
6 Pajalillos	10,854	0,735	0,1600
7 Isamar	9,828	0,566	0,1596
8 Garimba	11,703	2,182	0,2281
9 Ayto. Puerto Cruz	26,209	0,609	0,2203
10 Botánico	10,022	0,330	0,1269
11 Montañeta	9,395	0,326	
12 Buenavista	11,510	0,467	0,0849
13 El Palmar	11,688	1,117	
14 Las Raíces	12,161	1,276	0,2215
15 Izaña	8,951	0,148	0,0142
16 Unelco Caletillas	15,477	2,750	0,0852
17 La Planta	12,099	0,382	0,0852
18 La Oficina	11,363	3,621	0,0852
19 El Bueno	11,491	0,409	0,1672
20 Unelco Granadilla	104,878	2,619	0,0413
21 Los Cristianos	13,883	1,751	0,0413
22 Vilaflor	11,370	0,671	
23 Cueva del Polvo	16,092	1,912	0,0836
24 Guía de Isora	11,254	0,277	0,1032
25 San Sebastián	12,848	1,053	0,1454
26 Valle Gran Rey	27,945	1,450	0,1454
27 El Cedro	10,632	0,581	0,1404
28 Valverde	17,952	0,873	0,3071
29 Aerpto. El Hierro	212,192	9,196	0,1256
30 Aerpto. La Palma	33,293	1,646	0,0667
31 El Paso	9,329	0,614	0,0747
32 Pto. Naos	43,373	4,636	0,0459
33 Los Llanos	9,935	0,614	0,1559
34 Fuencaiente	17,514	1,333	0,1420
35 San Andrés y Sauces	9,239	0,713	0,0815

De acuerdo con lo establecido en el Apartado 5.6.2, para los distintos metales, los índices de corrosividad de las atmósferas en función de los factores atmosféricos, son las que se muestran en la Tabla 5.8.

Tabla 5.8: *Índices de corrosividad de las atmósferas cuando el metal relacionado es el cinc o el cobre.*

ESTACIÓN	t	P	S	C
1	3	0	1	2
2	3	1	1	2
3	3	0	1	2
4	4	0	1	3
5	4	0	1	3
6	4	0	1	3
7	4	0	1	3
8	4	0	1	3
9	3	0	1	2
10	4	0	1	3
11	4	0	1	3
12	4	0	1	3
13	4	0	1	3
14	4	0	1	3
15	3	0	1	2
16	3	0	1	2
17	3	0	1	2
18	3	0	1	2
19	3	0	1	2
20	4	0	2	4
21	4	0	1	3
22	3	0	1	2
23	4	0	1	3
24	4	0	1	3
25	4	0	1	3
26	3	0	1	2
27	4	0	1	3
28	5	0	1	3 ó 4
29	5	0	3	5
30	4	0	1	3
31	4	0	1	3
32	4	0	1	3
33	5	0	1	3 ó 4
34	5	0	1	3 ó 4
35	3	0	1	2

Los niveles en que se encuentran los valores de deposición del SO₂ en todas las estaciones son bajos. Si comparamos los 10.17 mg/día.m² obtenidos en la estación que presenta los datos más altos, (Estación 2, instalada en el edificio de la Policía Municipal de Santa Cruz de Tenerife), con los valores obtenidos por Feliú y Morcillo en distintos lugares de la geografía española [54,55], se observa que todas las estaciones instaladas en la Provincia de Santa Cruz de Tenerife están dentro del rango en el que se engloban las atmósferas de tipo rural. Por tanto este factor no va a ser determinante de las distintas velocidades de reacción; puesto que su efecto no tendrá excesiva relevancia, dado el bajo nivel de presencia de este contaminante.

Respecto a la salinidad de las distintas atmósferas, destaca en primer lugar el dato correspondiente a la estación 29 (Aeropuerto de El Hierro) que presenta un valor de 351.92 mg/día.m², que corresponde a un índice S₃ (la salinidad más elevada). También es muy elevado el dato correspondiente a la estación 20 (Central de UNELCO en Granadilla) que presenta un valor de 173.68 mg/día.m², correspondiente a una salinidad del tipo S₂. Estos valores anormalmente altos pueden explicarse teniendo en cuenta las específicas características de las zonas donde están ubicadas las estaciones: sometidas a la acción de fuertes vientos húmedos y, en el caso del Aeropuerto de El Hierro a la acción del aerosol marino.

En las treinta y tres estaciones restantes, los datos de niveles de cloruro en el aire son del mismo orden de magnitud de los encontrados en las zonas costeras de Galicia [56]. Comparando los resultados obtenidos en la provincia de Santa Cruz de Tenerife con los obtenidos por Feliú y Morcillo [54, 55] en otras localidades de España, puede decirse que son altos y que encajan dentro de los catalogados como típicos de atmósferas marinas.

Analizando los datos de los niveles de cloruro obtenidos en las estaciones instaladas en la provincia de Santa Cruz de Tenerife, se puede observar una notable dispersión que puede explicarse por la distancia al mar de las distintas estaciones, como han puesto de manifiesto diversos autores, [39, 56]. Sin embargo es importante hacer notar que la distancia al mar no es la única variable a tener en cuenta. Así, aun a pesar de que una estación pueda estar a una reducida distancia al mar, la presencia de una

edificación o unos arbustos, que abriguen a la estación del viento dominante, puede condicionar que el depósito de cloruros sobre el captador se reduzca, respecto a otro captador situado a una distancia al mar similar, pero que no está protegido del viento. A este respecto conviene señalar que este fenómeno no se puede cuantizar en cifras y sólo es posible evaluarlo a partir de una inspección visual del entorno de cada estación.

5.7.2 Índices de la corrosividad en función de la pérdida de peso.

En la Tabla 5.9 se recogen las pérdidas de peso determinadas durante el primer año de exposición, para todos los metales y los índices de corrosividad de acuerdo con lo establecido en el Apartado 5.6.1.

Para el acero al carbono, de acuerdo con Rajagopalan [57] y Basu & Khan [58], las velocidades medias de corrosión decrecen rápidamente al distanciarse de la orilla del mar.

Más significativa que la distancia al mar es la salinidad de la atmósfera. En las cercanías del mar la corrosividad del cinc es extremadamente alta junto a rompientes (elevada salinidad), sin embargo, también a la orilla, pero de aguas más sosegadas, la salinidad es menor y la corrosión no pasa de moderada. Valores de la salinidad de hasta unos 30 mg/m².día influyen poco en la velocidad de corrosión. En cambio, a partir de 100-200 mg/m².día el efecto es muy grande. La corrosividad puede multiplicarse por 100 en casos extremos, como son los de las estaciones 20 y 29, situadas en la Central Térmica de Granadilla y el Aeropuerto de El Hierro, respectivamente.

Tabla 5.9: Índices de corrosividad para el cinc.

ESTACIÓN	DÍAS DE EXPOSICIÓN	PÉRDIDA DE MASA DE ZN (g)	VELOCIDAD CORROSIÓN (mg/día.m ²)	VELOCIDAD CORROSIÓN (g / año.m ²)	ÍNDICE
1	419	0,0684	20,483	7,476	3
2	420	0,0779	23,272	8,494	3
3	419	0,4217	126,289	46,095	5
4	420	0,2212	66,081	24,120	4
5	430	0,1094	31,922	11,652	3
6	414	0,1028	31,145	11,368	3
7	415	0,1448	43,769	15,976	4
8	414	0,1487	45,076	16,453	4
9	414	0,3144	95,275	34,775	5
10	414	0,0653	19,780	7,220	3
11	402	0,0664	20,735	7,568	3
12	403	0,1860	57,909	21,137	4
13	403	0,1084	33,760	12,322	3
14	421	0,0955	28,462	10,389	3
15	420	0,0516	15,415	5,626	2
16	426	0,3467	102,114	37,272	5
17	405	0,2403	74,446	27,173	4
18	405	0,3447	106,779	38,974	5
19	399	0,1072	33,700	12,300	3
20	404	3,2621	1013,102	369,782	-----
21	405	0,1927	59,699	21,790	4
22	398	0,0313	9,867	3,602	2
23	405	0,2253	69,809	25,480	4
24	405	0,0968	29,989	10,946	3
25	367	0,1517	51,863	18,930	4
26	354	0,3667	129,972	47,440	5
27	367	0,0392	13,402	4,892	2
28	368	0,4304	146,735	53,558	5
29	368	13,1776	4492,935	1639,921	-----
30	363	0,6837	236,320	86,257	-----
31	364	0,2950	101,686	37,115	5
32	364	0,2789	96,137	35,090	5
33	364	0,1238	42,674	15,576	4
34	363	0,2553	88,244	32,209	5
35	363	0,1046	36,143	13,192	3

5.8 MAPAS DE DISTRIBUCIÓN DE LOS ÍNDICES DE CORROSIVIDAD.

A continuación, sobre mapas y utilizando una escala de colores, se muestra la distribución de los índices de corrosividad, en las distintas islas de la provincia de Santa Cruz de Tenerife, obtenidas aplicando la norma 9223. Los cuatro primeros mapas recogen los índices de corrosividad, en función de los parámetros meteorológicos y medioambientales, para el cinc (Figuras 5.2 a 5.5) y los cuatro últimos mapas muestran los índices de corrosividad en términos de pérdida de peso, para el cinc (Figuras 5.6 a 5.9). En algunos mapas se utilizan dos colores, lo que significa que se encuentran en una categoría intermedia, como se prevé en la norma.

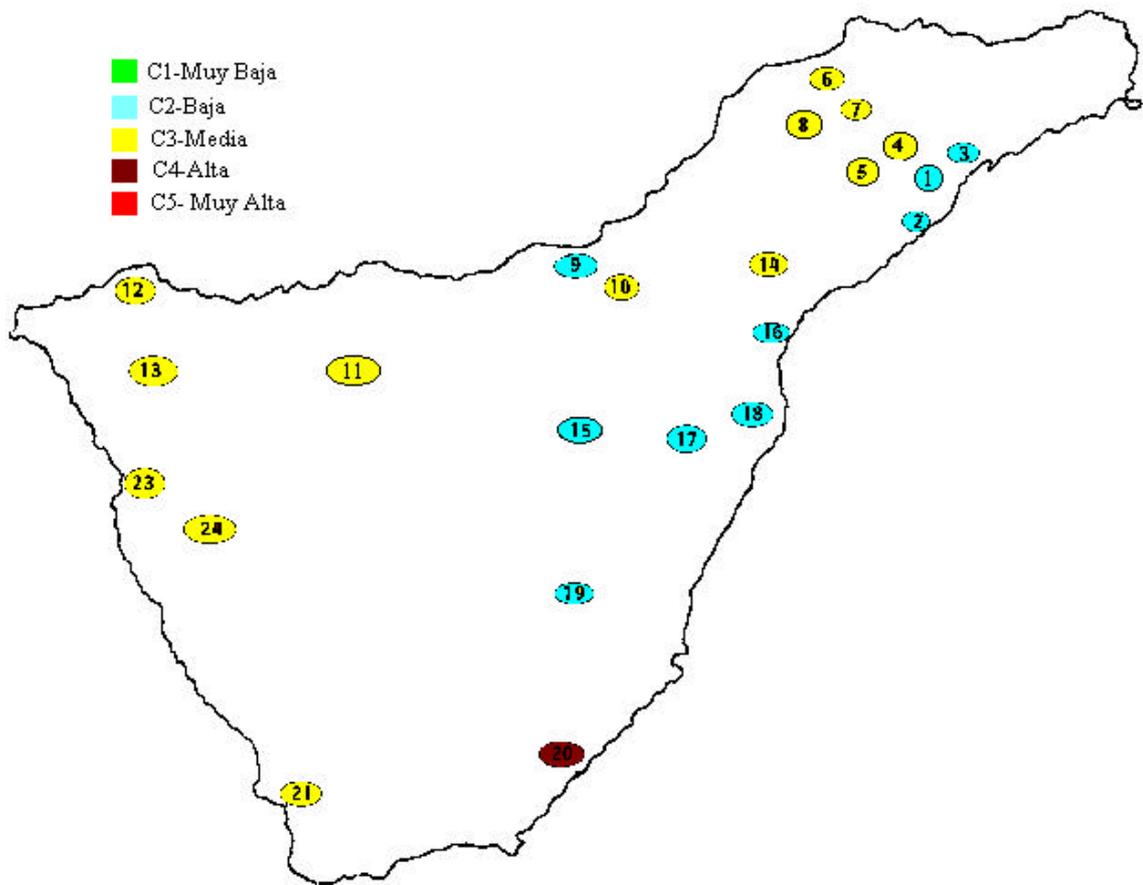


Figura 5.2: Índices de corrosividad para el cobre y el cinc en la isla de Tenerife (parámetros medioambientales y meteorológicos).

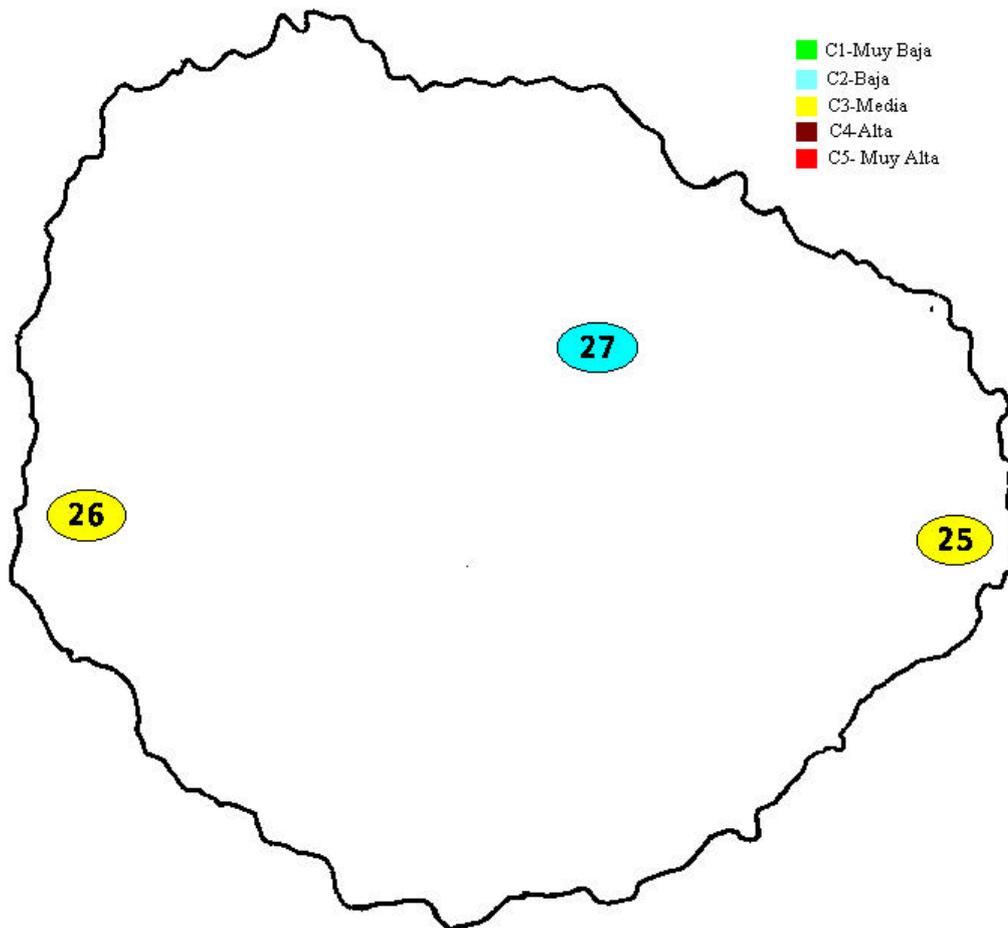


Figura 5.3: Índices de corrosividad para el cobre y el cinc en la isla de La Gomera (parámetros medioambientales y meteorológicos).

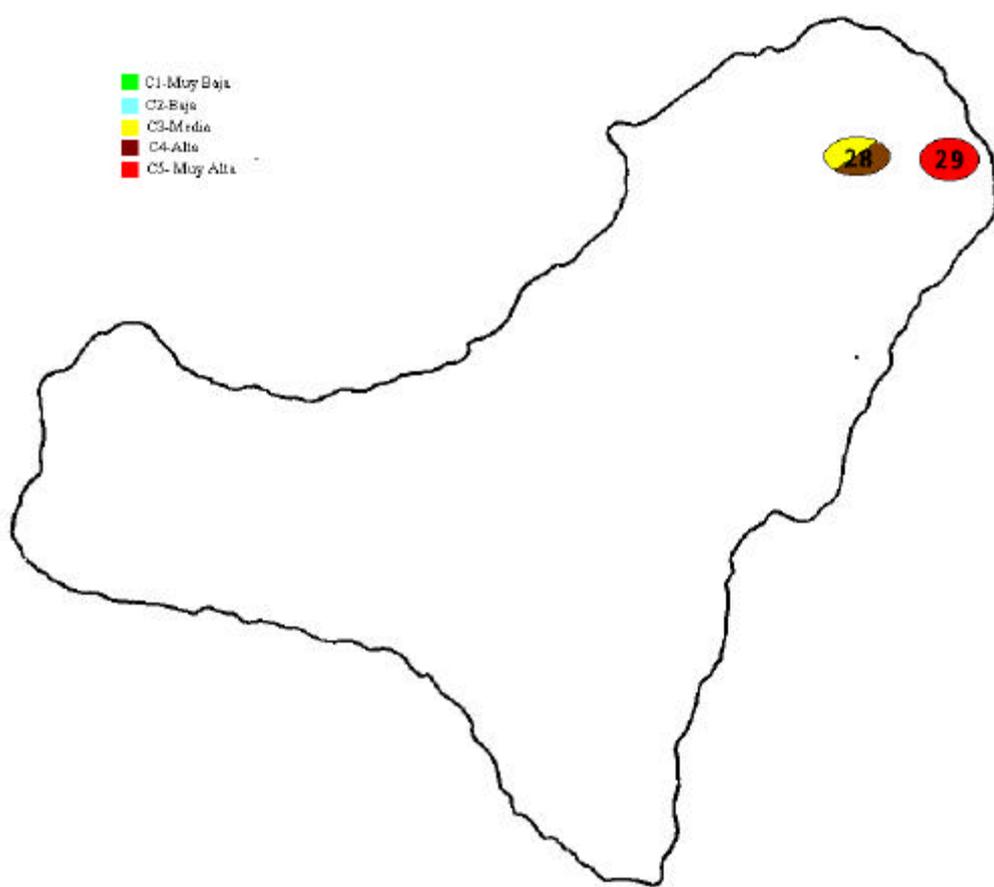


Figura 5.4: Índices de corrosividad para el cobre y el cinc en la isla de El Hierro (parámetros medioambientales y meteorológicos).

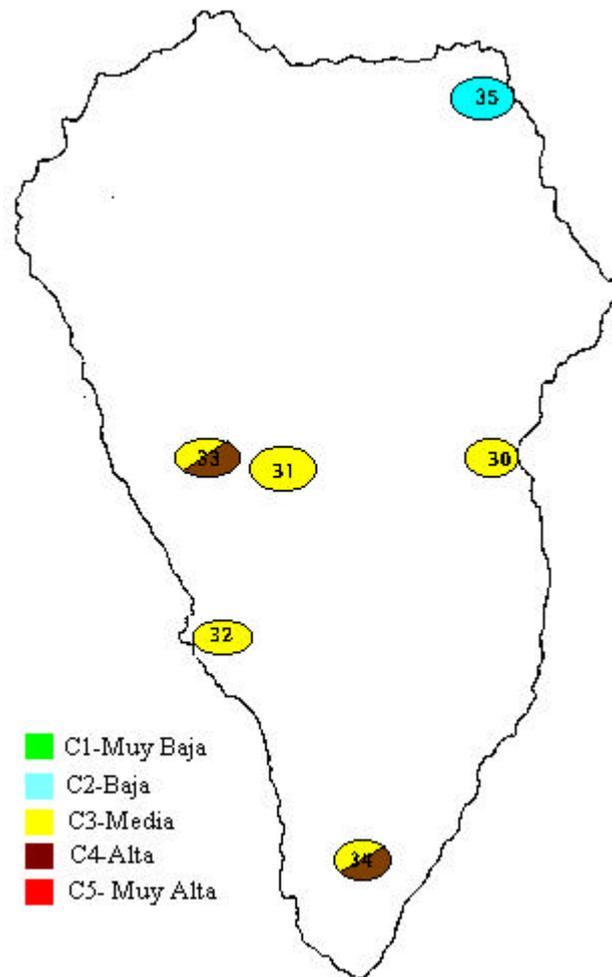


Figura 5.5: Índices de corrosividad para el cobre y el cinc en la isla de La Palma (parámetros medioambientales y meteorológicos).

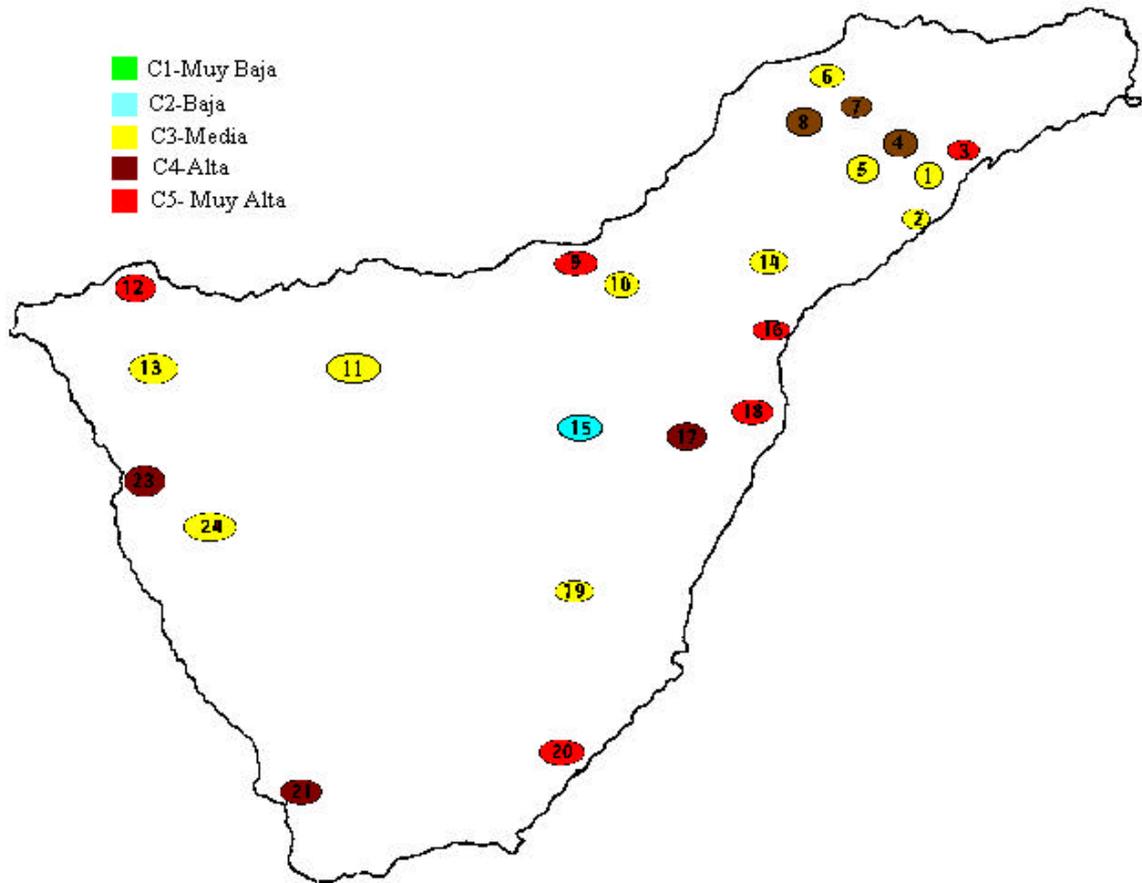


Figura 5.6: Índices de corrosividad, para el cinc, en la isla de Tenerife.

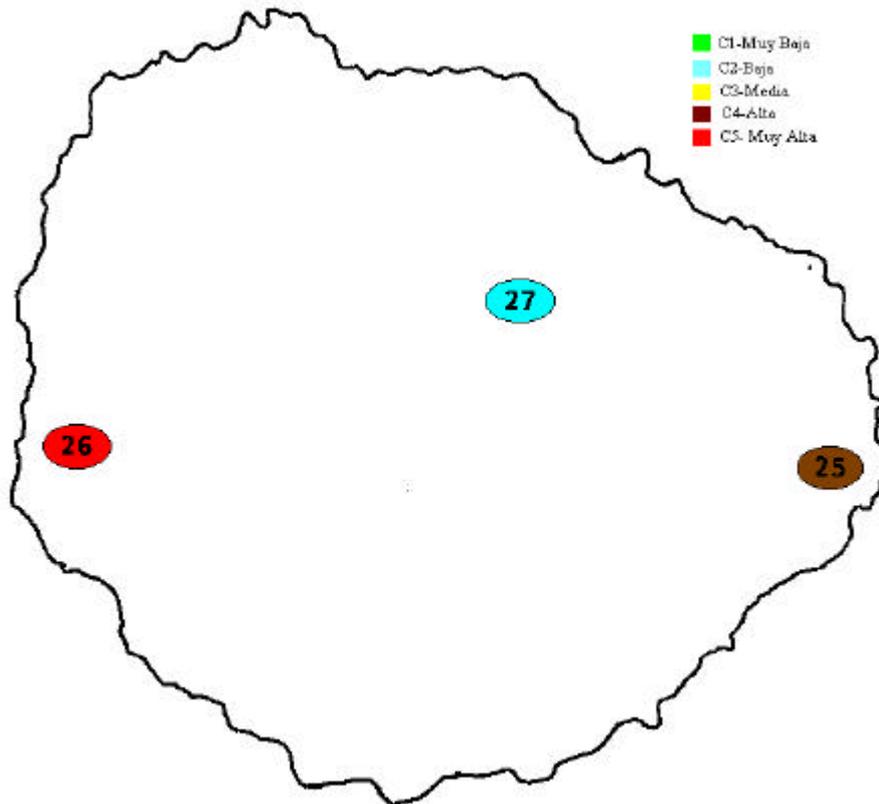


Figura 5.7: Índices de corrosividad, para el cinc, en la isla de La Gomera.

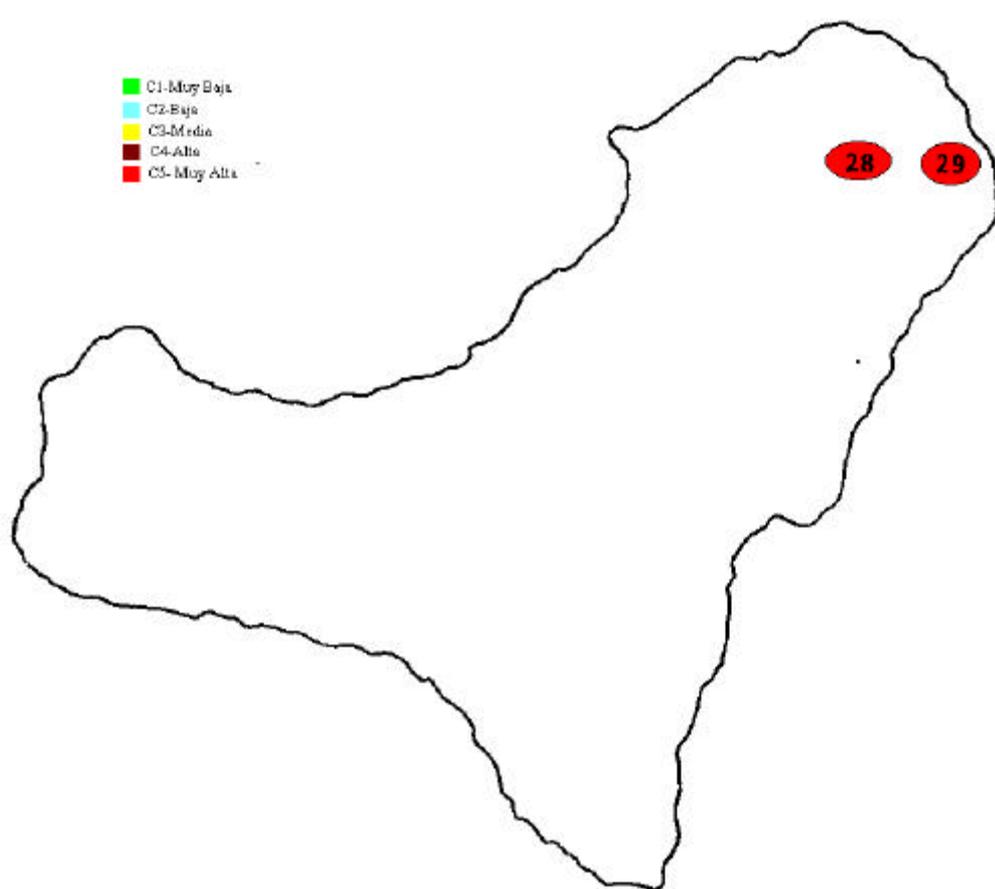


Figura 5.8: Índices de corrosividad, para el cinc, en la isla de El Hierro.

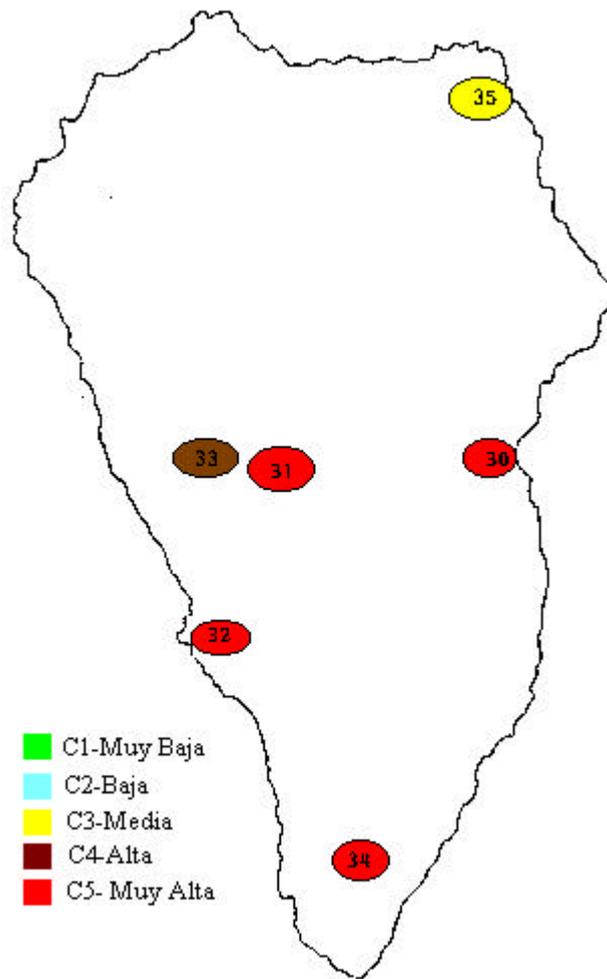


Figura 5.9: Índices de corrosividad, para el cinc, en la isla de La Palma.

CAPÍTULO 6.

ESTUDIO ESTADÍSTICO

6.1: INTRODUCCIÓN:

6.2: RESULTADOS Y TRATAMIENTO MATEMÁTICO:

6.2.1 Particularidad de las atmósferas de provincia de S/C de Tenerife.

6.2.2 Ecuaciones Matemáticas para predecir la corrosión.

6.1: INTRODUCCIÓN:

En capítulos anteriores se recogen datos cuantitativos referentes a la agresividad de distintas atmósferas de las islas de la provincia de Santa Cruz de Tenerife, obtenidos aplicando la norma ISO 9223, es decir, a partir de los valores de velocidades de depósito de contaminantes atmosféricos (Cloruros y SO_2) y de los tiempos de humectación (TDH). También se muestran los valores de la velocidad de corrosión (determinados por pérdida de peso), de una serie de placas de cinc expuestas a la acción de diferentes atmósferas de las islas de la provincia de Santa Cruz de Tenerife. Por último, se mostrará la evolución, con el tiempo de exposición, de la velocidad de corrosión, expresada ésta como variación con el tiempo de la pérdida de peso o de la profundidad de penetración.

El presente capítulo muestra un estudio en el que se establecen ecuaciones, de tipo semi-empírico, que permiten predecir los valores de la velocidad de corrosión de muestras de cinc expuestas en diferentes atmósferas de la provincia de Santa Cruz de Tenerife. Las ecuaciones vienen dadas en términos de, el tiempo de exposición de las muestras, el TDH y la velocidad de depósito de contaminantes (que está directamente relacionada con su concentración en la atmósfera).

Aunque la velocidad de corrosión depende de un gran número de factores, únicamente unos pocos (concentración de los contaminantes, cloruro y SO_2 , tiempo de exposición, TDH y humedad relativa), son generalizables con el tiempo. Otros como las horas de lluvia, dirección y velocidad del viento, las horas de insolación, etc., son difícilmente generalizables. Esto último es la causa de que, los modelos que se utilizan habitualmente para predecir la corrosión, sean muy sencillos, ya que únicamente

utilizan las variables generalizables, velocidad de depósito de contaminantes, tiempo de exposición y TDH.

En el caso del cinc, expuesto a la acción de atmósferas rurales y urbanas, Slunder y Boyd han encontrado [59] una dependencia aproximadamente lineal entre los valores de la penetración y del tiempo de exposición. Al hacer este tipo de representaciones con los datos de la Tabla 6.1, que corresponden a muestras de cinc expuestas en atmósferas rurales de islas de la provincia de Santa Cruz de Tenerife (estaciones 1, 11, 14, 15, 31, 33 y 35), se han obtenido relaciones aproximadamente lineales (Figuras 6.1 a 6.7).

Tabla 6.1 Velocidad de penetración de muestras de cinc expuestas en atmósferas rurales para diferentes recogidas

ESTACIÓN	Penetración (mm / año)				
	R2 (0.68a)	R4 (1.11a)	R5(1.8a)	R6(2.1a)	R7(3.2a)
1	1,673	1,021	0,725	0,658	0,450
11	1,203	1,033	1,067	0,918	0,619
14	2,200	1,418	1,465	1,299	0,877
15	1,107	0,768	0,596	0,524	0,483
31	7,747	5,067	3,148	2,968	2,118
33	3,184	2,127	1,997	1,857	1,709
35	2,786	1,801	1,133	0,974	0,734

Figura 6.1: Velocidad de corrosión, expresada como penetración (mm /año) frente al tiempo de exposición (años).

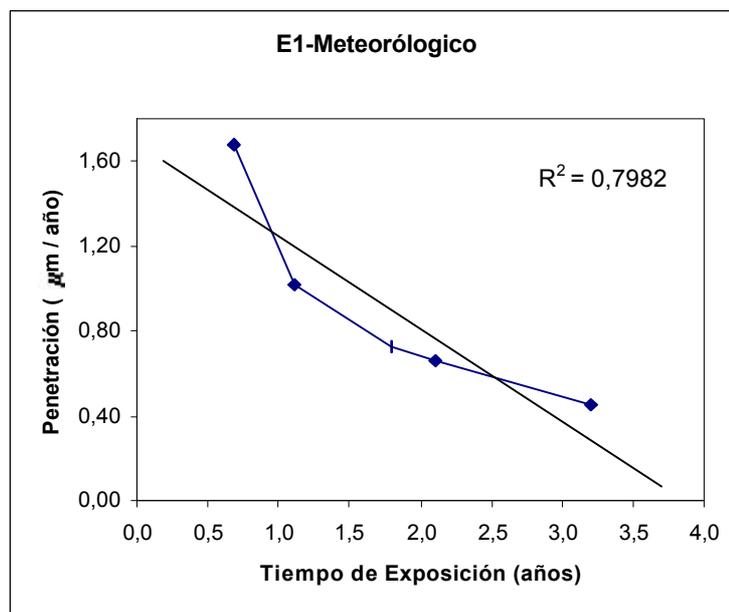


Figura 6.2: *Velocidad de corrosión, expresada como penetración (mm /año) frente al tiempo de exposición (años).*

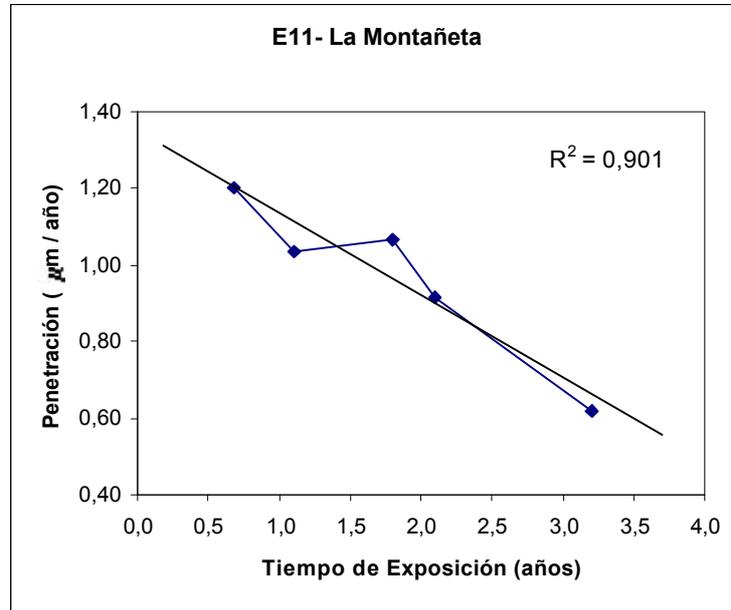


Figura 6.3: *Velocidad de corrosión, expresada como penetración (mm /año) frente al tiempo de exposición (años).*

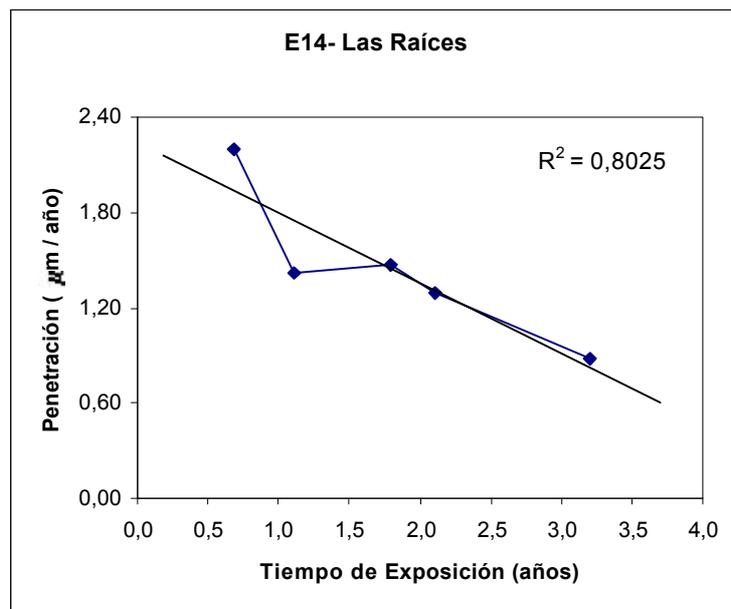


Figura 6.4: Velocidad de corrosión, expresada como penetración (μm / año) frente al tiempo de exposición (años).

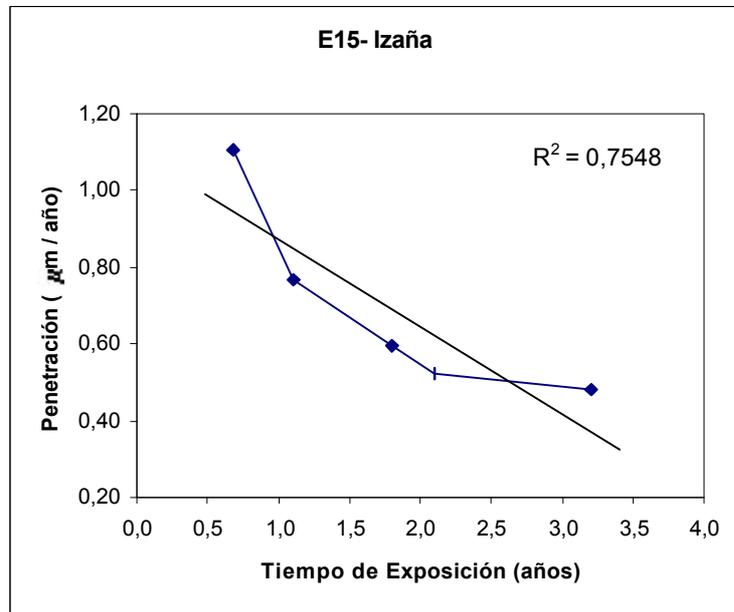


Figura 6.5: Velocidad de corrosión, expresada como penetración (μm / año) frente al tiempo de exposición (años).

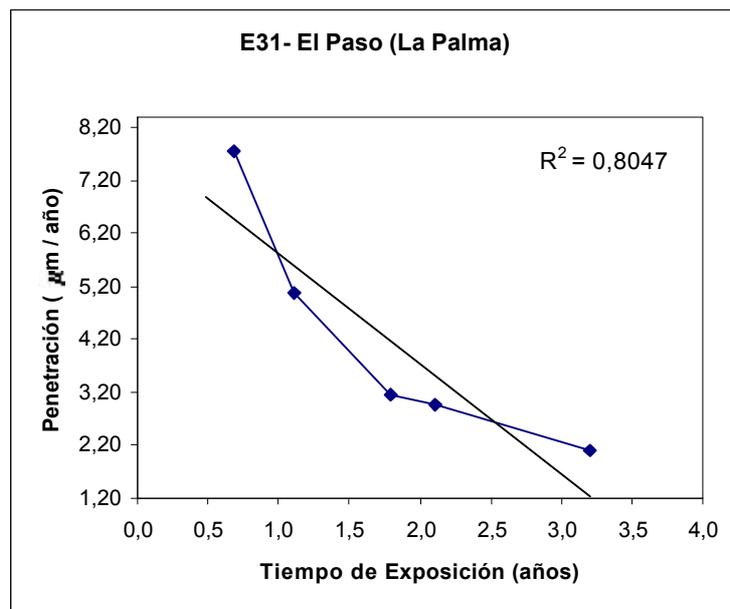


Figura 6.6: *Velocidad de corrosión, expresada como penetración (mm/año) frente al tiempo de exposición (años).*

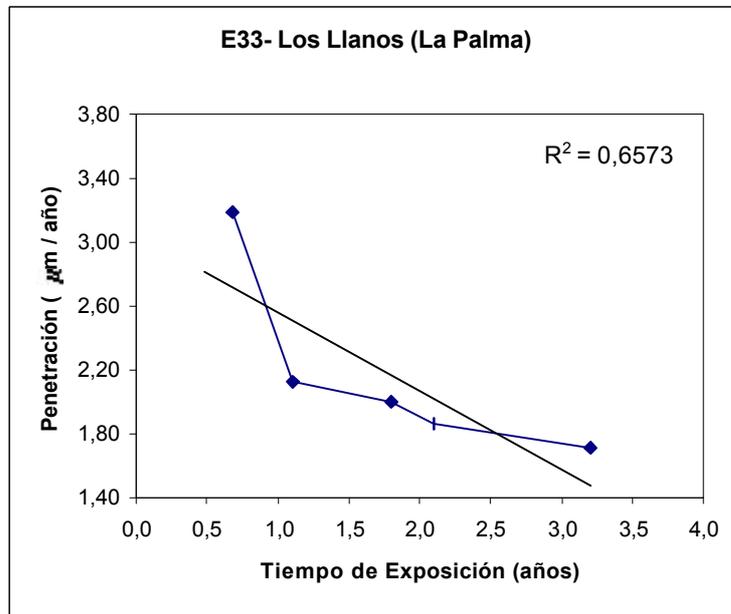
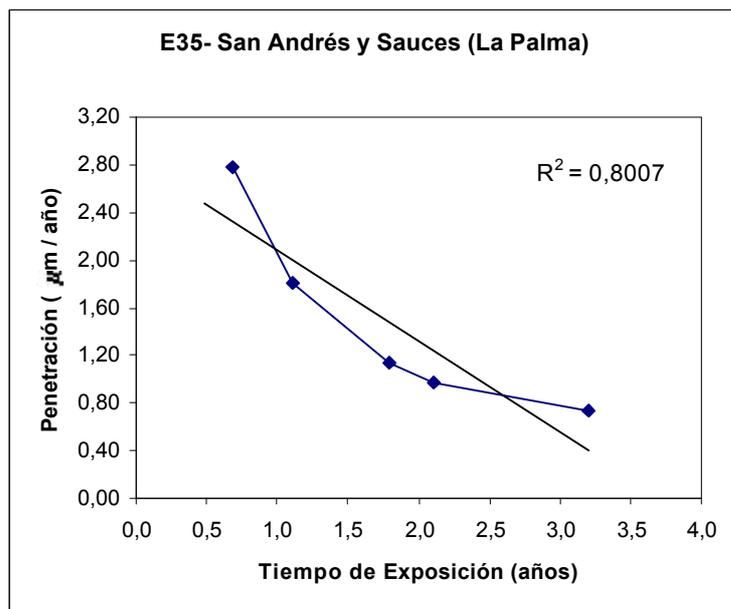


Figura 6.7: *Velocidad de corrosión, expresada como penetración (mm/año) frente al tiempo de exposición (años).*



Eliminando los puntos correspondientes a los seis meses de exposición (todavía no se ha formado una patina resistente y la velocidad de corrosión tiene su máximo valor), se obtienen representaciones (Figuras 6.8 a 6.14) en las que la dependencia lineal entre la penetración y el tiempo de exposición es, por lo general, más acusada, como puede comprobarse en los valores de los coeficientes de correlación indicados en las figuras.

Figura 6.8: Velocidad de corrosión, expresada como penetración (μm /año) frente al tiempo de exposición (años).

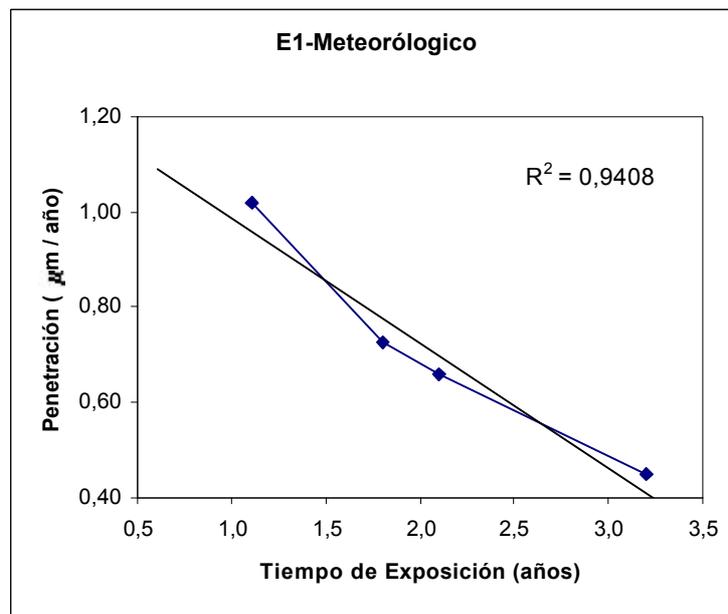


Figura 6.9: Velocidad de corrosión, expresada como penetración (μm /año) frente al tiempo de exposición (años).

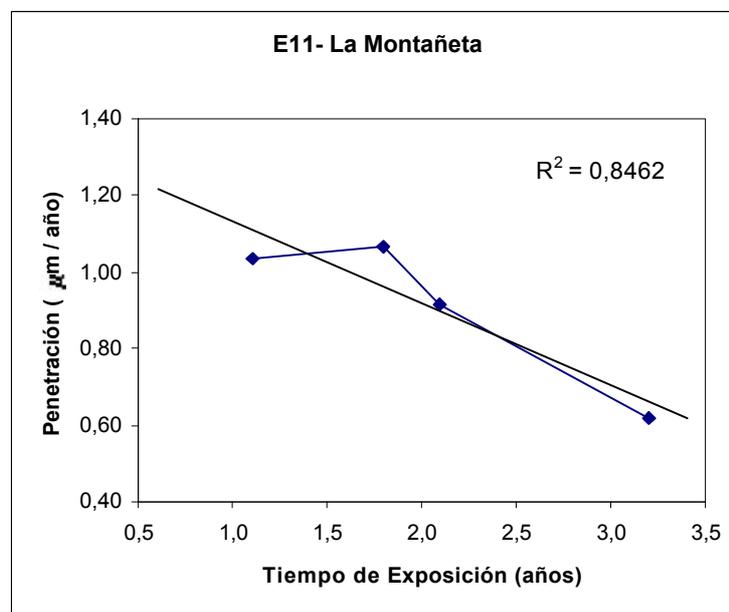


Figura 6.10: Velocidad de corrosión, expresada como penetración (μm /año) frente al tiempo de exposición (años).

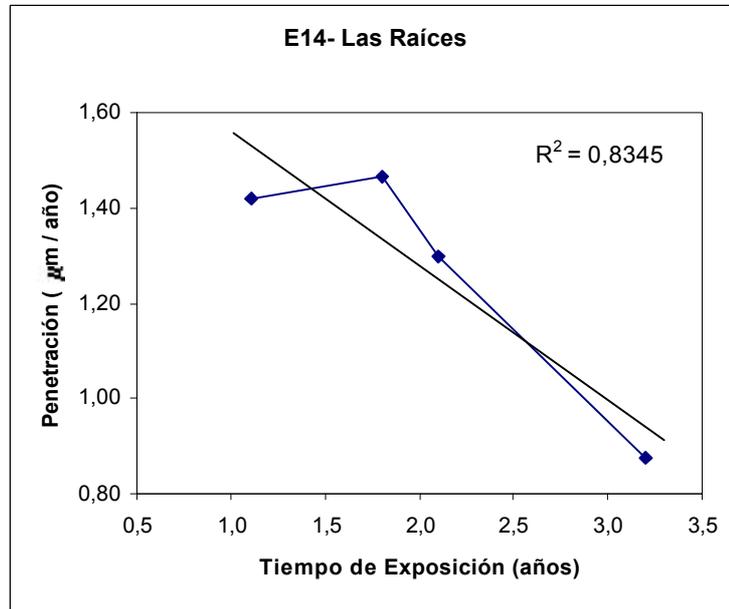


Figura 6.11: Velocidad de corrosión, expresada como penetración (μm /año) frente al tiempo de exposición (años).

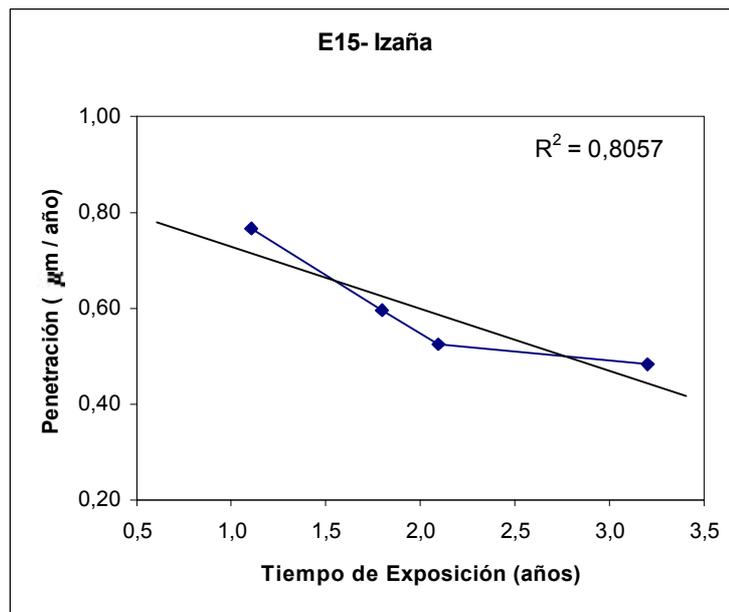


Figura 6.12: Velocidad de corrosión, expresada como penetración (μm / año) frente al tiempo de exposición (años).

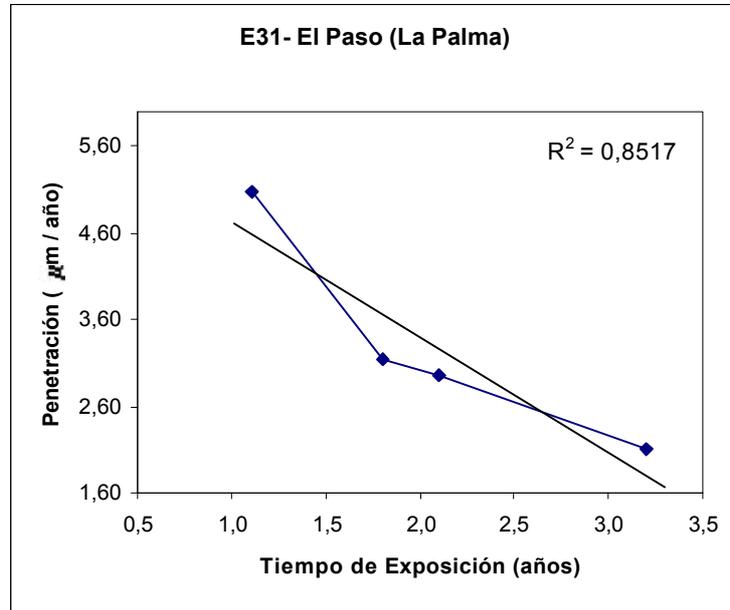


Figura 6.13: Velocidad de corrosión, expresada como penetración (μm / año) frente al tiempo de exposición (años).

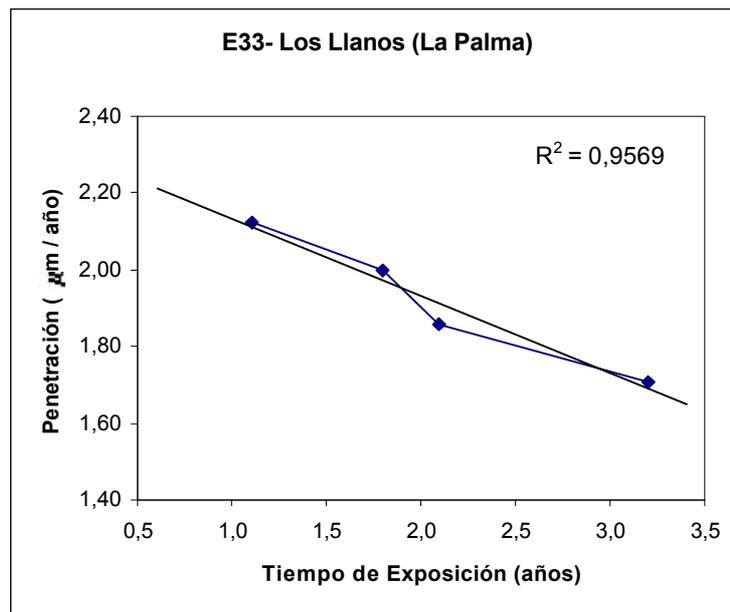
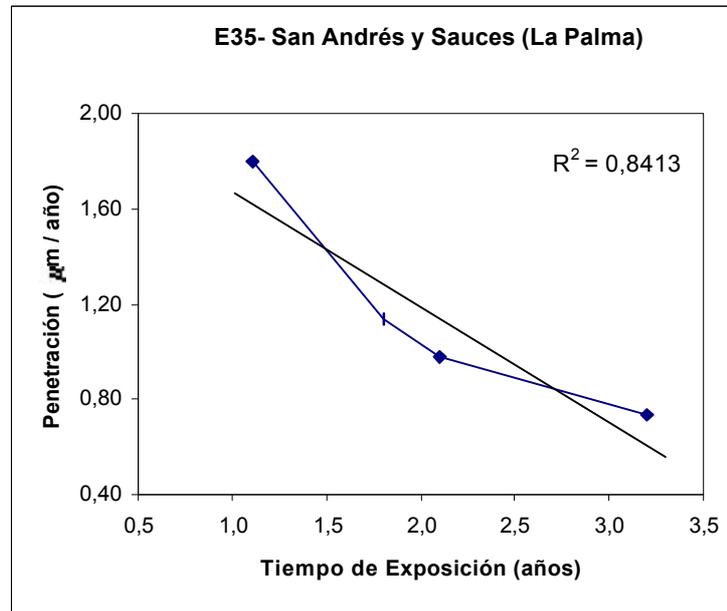


Figura 6.14: Velocidad de corrosión, expresada como penetración (μm /año) frente al tiempo de exposición (años).



Legault y Pearson [60] han demostrado que, la relación lineal entre penetración y tiempo de exposición, se cumple también en las superficies orientadas hacia el cielo de muestras de cinc expuestas a la acción de las atmósferas urbanas. En las superficies orientadas hacia el suelo, se observan relaciones no lineales, del tipo:

$$p = a \cdot t^b \quad (6.1)$$

donde p , es la velocidad de corrosión, expresada como penetración de la corrosión en función de tiempo de exposición ($\mu\text{m}/\text{año}$), t es el tiempo de exposición a la atmósfera (años), y a y b son constantes. El mismo comportamiento se observa, en cualquiera de las superficies, de las placas de cinc expuestas a la acción de las atmósferas marinas. Tomando logaritmos sobre la ecuación 6.1 se obtiene la relación lineal,

$$\ln p = a + b \cdot \ln t \quad (6.2)$$

Donde a (velocidad de corrosión durante el primer año de exposición) y b (coeficiente de desaceleración) se supone dependen de factores ambientales medibles. De acuerdo con Otero[61], como el término a tiene como significado físico la pérdida de espesor

después de un año de exposición, y dado que también la pérdida de peso varía linealmente con $\ln t$, puede asumirse que, al ser el TDH una fracción del tiempo de exposición total, se mantiene esta dependencia. Puede aceptarse una dependencia lineal para el parámetro b . Los factores no medibles directamente, y las variables composicionales, pueden incluirse en un término independiente. De acuerdo con las consideraciones previas, puede formularse la siguiente transformación de la ecuación 6.2:

$$\ln V_c = K_1 + K_2 [\text{SO}_2]^{C_1} + K_3 [\text{Cl}^-]^{C_2} + K_4 (\ln \text{TDH}) + K_5 [\text{SO}_2]^{C_3} [\text{Cl}^-]^{C_4} + (K_6 + K_7 [\text{SO}_2] + K_8 [\text{Cl}^-] + K_9 [\text{SO}_2][\text{Cl}^-] + K_{10} \text{TDH}) \ln t \quad (6.3)$$

Donde V_c , velocidad de corrosión, está expresada en ($\text{g}/\text{m}^2\text{año}$), $[\text{SO}_2]$, velocidad de sulfatación y $[\text{Cl}^-]$, el nivel de cloruros, están expresados en ($\text{g}/\text{m}^2\text{año}$), y t y TDH, tiempos de exposición y de humectación, respectivamente, están expresados en años.

Llegados a este punto, el objetivo consiste en determinar los valores de los distintos coeficientes, K_1, K_2, \dots, K_{10} , (que, en general, llamaremos K_i), para lo que se utilizaran métodos adecuados de estimación.

6.2: RESULTADOS Y TRATAMIENTO MATEMÁTICO.

6.2.1: Particularidad de las atmósferas de la provincia de S/C de Tenerife.

Un problema habitualmente encontrado, en este tipo de estudios, es la existencia de multicolinealidad. Este hecho, que está provocado por una cierta duplicación en la información, hace difícil discriminar la contribución real de cada variable, lo que produce ciertos efectos sobre las estimaciones y contrastes habituales en el modelo de regresión. Otra consecuencia de la presencia de multicolinealidad es la imposibilidad de la extrapolación de los datos, o realización de predicciones, cuando los parámetros ambientales están fuera del rango de los usados para calcular los coeficientes. Ambas cuestiones se han puesto en evidencia cuando se ha intentado obtener los datos de la velocidad de corrosión para un año de exposición en nuestras estaciones, a partir de la

ecuación propuesta por Otero para la corrosión del acero al carbono en el País Vasco, (Tabla 6.2).

Tabla 6.2: Cálculo del error cometido al obtener el valor de la penetración (mm) a partir de la ecuación presentada por Otero [56].

ESTACIÓN	Cl (mg/dm ² d)	SO ₂ (mg/dm ² d)	TDH (años)	t (años)	ln p	P _{teor.} (mm)	P _{exp.} (mm)	ERROR %
1	0,1337	0,0725	0,2256	1,11	2,991	19,905	1,172	1598,811
2	0,1397	0,0792	0,2256	1,11	3,028	20,653	1,334	1447,685
3	0,3094	0,0637	0,2580	1,11	3,485	32,627	7,224	351,667
4	0,1610	0,0595	0,6484	1,11	3,907	49,727	3,789	1212,357
5	0,1865	0,0642	0,6484	1,11	3,987	53,906	1,874	2776,506
6	0,1879	0,0384	0,5870	1,11	3,816	45,412	1,760	2479,682
7	0,1536	0,0443	0,6685	1,11	3,854	47,180	2,480	1802,555
8	0,2250	0,0467	0,7438	1,11	4,141	62,838	2,548	2366,379
9	0,3479	0,0383	0,5160	1,11	4,088	59,591	5,385	1006,604
10	0,1560	0,0241	0,5890	1,11	3,652	38,554	1,118	3348,490
11	0,1298	0,0103		1,11			1,138	
12	0,1842	0,0247	0,4203	1,11	3,458	31,767	3,186	897,042
13	0,1746	0,0205		1,11			1,857	
14	0,1391	0,0246	0,6900	1,11	3,733	41,791	1,636	2454,609
15	0,1355	0,0104	0,0630	1,11	1,587	4,889	0,884	453,170
16	0,3839	0,0466	0,3607	1,11	3,880	48,447	5,939	715,754
17	0,2429	0,0254	0,3607	1,11	3,495	32,944	4,116	700,341
18	0,3032	0,0426	0,3607	1,11	3,703	40,573	5,904	587,201
19	0,1728	0,0266	0,6039	1,11	3,739	42,044	1,836	2190,290
20	1,6311	0,0541	0,2463	1,11	5,251	190,804	55,879	241,462
21	0,2110	0,0313	0,2463	1,11	3,118	22,610	3,301	584,950
22	0,1234	0,0173		1,11			0,536	
23	0,2502	0,0244	0,3751	1,11	3,541	34,515	3,860	794,194
24	0,1890	0,0479	0,3082	1,11	3,317	27,566	1,658	1562,437
25	0,2092	0,0330	0,3523	1,11	3,422	30,624	2,599	1078,466
26	0,3165	0,0384	0,3523	1,11	3,700	40,462	6,282	544,146
27	0,1467	0,0128	0,6326	1,11	3,593	36,330	0,671	5310,314
28	0,2616	0,0270	0,8514	1,11	4,267	71,324	7,372	867,488
29	3,3470	0,0874	0,5281	1,11	7,119	1235,65	225,730	447,404
30	0,4126	0,0345	0,2553	1,11	3,621	37,369	11,712	219,070
31	0,1755	0,0114	0,3384	1,11	3,150	23,343	5,053	361,935
32	0,3416	0,0328	0,3311	1,11	3,686	39,899	4,778	735,143
33	0,1571	0,0131	0,5498	1,11	3,513	33,553	2,121	1482,180
34	0,2222	0,0201	0,5982	1,11	3,834	46,234	4,373	957,189
35	0,1683	0,0130	0,3667	1,11	3,210	24,778	1,791	1283,286

$$\ln p(\mu\text{m}) = 2,689 + 2,784[\text{SO}_2]^{0,4} + 3,102[\text{Cl}^-]^{0,6} + 0,846 \ln\text{TDH} - 3,853[\text{Cl}^-]^{0,6}[\text{SO}_2]^{0,5} - (0,212 - 0,024 [\text{SO}_2] - 0,32 [\text{Cl}^-] - 0,381[\text{Cl}^-][\text{SO}_2] - 0,178\text{TDH}) \ln t$$

En la tabla 6.3, se muestran los valores de los niveles de contaminantes medidos en [61] para diversas atmósferas del País Vasco. Cuando se comparan estos datos con los de la Tabla 6.2, se comprueba, que existen diferencias muy significativas, tanto en los niveles de cloruros (superiores en nuestro caso), como en los de dióxido de azufre (mucho más altos en el caso del País Vasco).

Tabla 6.3: Datos de contaminantes atmosféricos , de TDH, y de tiempo de exposición para diversas atmósferas del País Vasco.

Cl (mg/dm ² d)	SO ₂ (mg/dm ² d)	TDH (años)	t (años)
0.06	0.20	0.39	1
0.06	0.24	0.33	1
0.06	0.08	0.33	1
0.08	0.29	0.33	1
0.00	0.48	0.42	1
0.45	0.86	0.37	1
0.09	0.08	0.33	1
0.06	0.19	0.39	1
0.13	0.67	0.34	1
0.07	0.21	0.33	1
0.14	0.22	0.33	1

En las Figuras 6.15 y 6.16 se representan, para todas las estaciones de la provincia de S/C de Tenerife, la velocidad de corrosión frente al tiempo de exposición, pudiéndose observar que, para la mayoría de las estaciones en estudio, la velocidad de corrosión del cinc está comprendida entre 10 y 60 (g/m²· año), a excepción de las estaciones 20 (Unelco Granadilla), 29 (Aeropuerto de El Hierro) y 30 (Aeropuerto de La Palma). La existencia de estas diferencias tan acusadas entre las diferentes estaciones nos lleva a pensar que obtener una ecuación general del tipo de la ecuación 6.2 puede llegar a no ser lo suficientemente satisfactoria para alcanzar nuestro objetivo, el cual es predecir el valor de la velocidad de corrosión o profundidad de penetración a partir de los datos ambientales.

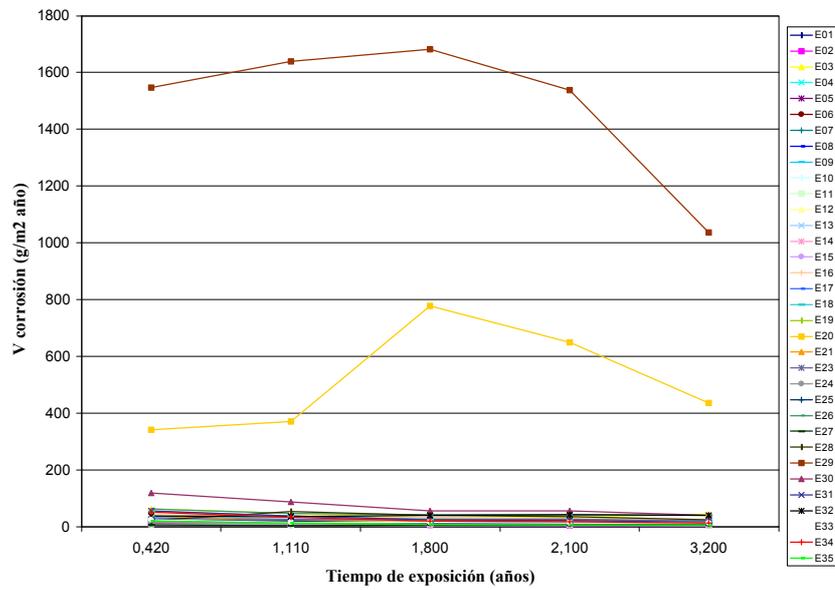


Figura 6.15: Comportamiento de la velocidad de corrosión frente al tiempo de exposición para las diferentes atmósferas estudiadas.

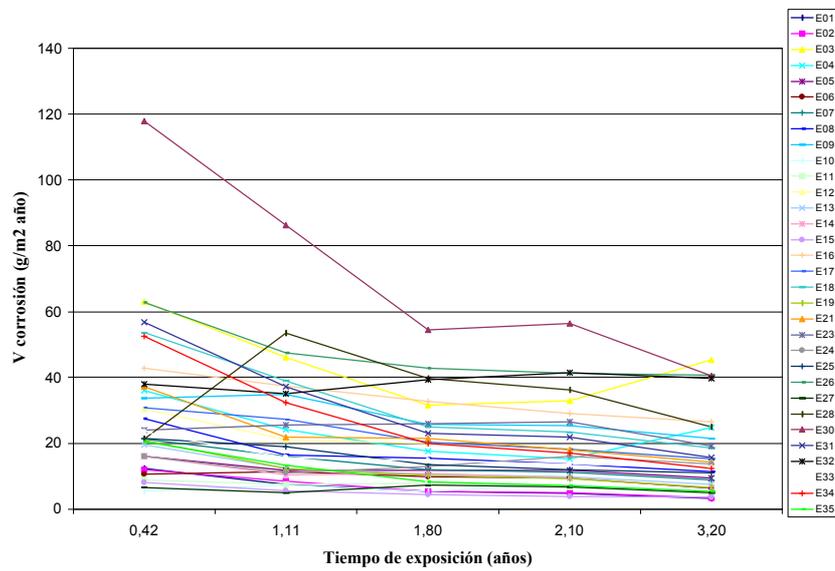


Figura 6.16: Velocidad de corrosión frente al tiempo de exposición para todas las estaciones estudiadas, excepto la 20 y la 29.

6.2.2 Ecuaciones matemáticas para predecir la corrosión.

Con objeto de obtener una ecuación matemática que permita predecir la velocidad de corrosión, se han utilizado, la ecuación, 6.3, haciendo $C_1 = C_2 = C_3 = C_4 = 1$, y una reespecificación de la ecuación 6.1, en la que se han planteando diferentes dependencias de las constantes a y b con las variables ambientales:

$$\ln V_c = K_1 + K_2 \ln[\text{SO}_2] + K_3 \ln[\text{Cl}^-] + K_4 [\text{Cl}^-] + K_5 \ln \text{TDH} + K_6 [\text{SO}_2] \ln t + K_7 \text{TDH} \ln t \quad (6.4)$$

Se han introducido inicialmente otras dos ecuaciones que son el resultado de añadir variables cualitativas a las ecuaciones 6.3 y 6.4. Estas variables cualitativas permite establecer una corrección en el valor de la constante K_1 , según sea el valor de la velocidad de corrosión en la primera recogida de muestras (aproximadamente seis meses). Para ello, se han dividido las estaciones en diferentes grupos, dependiendo del valor medido de la velocidad de corrosión:

- G₁** : Entre 0 y 22 g/m²· año.
(Estaciones 1, 2, 5, 6, 7, 10, 14, 15, 19, 24, 27, 28, 25, 35)
- G₂** : Entre 22 y 40 g/m²· año.
(Estaciones; 4, 8, 9, 12, 17, 21, 23, 33):
- G₃** : Entre 40 y 70 g/m²· año
(Estaciones; 3, 16, 18, 26, 31, 32, 34)
- G₄** : Entre 70 y 140 g/m²· año.
(Estación 30)
- G₅** : Entre 300 y 400 g/m²· año.
(Estación 20)
- G₆** : Entre 1500 y 1600 g/m²· año.
(Estación 29)

Las variables cualitativas introducidas son las siguientes:

- D₁** = 1, si la observación pertenece al grupo 1 (G1)
= 0, en otro caso.
- D₂** = 1, si la observación pertenece al grupo 2 (G2)
= 0, en otro caso.
- D₃** = 1, si la observación pertenece al grupo 3 (G3)
= 0, en otro caso.
- D₄** = 1, si la observación pertenece al grupo 4 (G4)
= 0, en otro caso.
- D₅** = 1, si la observación pertenece al grupo 5 (G5)
= 0, en otro caso.
- D₆** = 1, si la observación pertenece al grupo 6 (G6)
= 0, en otro caso.

Las ecuaciones que resultan al añadir las variables cualitativas son:

$$\ln V_c = K_1 + K_2 [SO_2] + K_3 [Cl] + K_4 \ln TDH + K_5 [SO_2] [Cl] + (K_6 + K_7 [SO_2] + K_8 [Cl] + K_9 [SO_2][Cl] + K_{10} TDH) \ln t + \delta_2 D_2 + \delta_3 D_3 + \delta_4 D_4 + \delta_5 D_5 + \delta_6 D_6 \quad (6.5)$$

y

$$\ln V_c = K_1 + K_2 \ln[SO_2] + K_3 \ln[Cl] + K_4 [Cl] + K_5 \ln TDH + K_6 [SO_2] \ln t + K_7 TDH \ln t + \delta_2 D_2 + \delta_3 D_3 + \delta_4 D_4 + \delta_5 D_5 + \delta_6 D_6 \quad (6.6)$$

Los valores de las constantes K_i , para cada una de las 4 ecuaciones propuestas, se obtuvieron aplicando mínimos cuadrados ordinarios, para lo que se utilizó los datos correspondientes a 32 estaciones (faltó información de tres de ellas), para 5 recogidas [R2 (0.68 años), R4 (1.11 años), R5 (1.8 años), R6 (2.1 años) y R7 (3.2 años)], lo que hace un total de 160 datos.

Tabla 6.4 Valores de los coeficientes de correlación obtenidos para las diferentes ecuaciones.

ECUACIONES	R^2	R^2 (ajustado)
Ecuación 6.3	0.80	0.78
Ecuación 6.4	0.82	0.81
Ecuación 6.5	0.91	0.90
Ecuación 6.6	0.89	0.88

En la tabla 6.4 se muestran los valores de los coeficiente de determinación (o coeficiente de correlación múltiple), R^2 , y de los coeficiente de determinación ajustados, R^2 (ajustado), obtenidos para cada una de las ecuaciones. Se observa que las ecuaciones 6.5 y 6.6, en las que se han introducido las variables cualitativas, tienen un valor de R^2 (ajustado) mayor que el de las ecuaciones 6.3 y 6.4 en las que no están incluidas. La ecuación 6.5 es la que presenta un valor del coeficiente de determinación más próximo a 1.

Tabla 6.5 Valores obtenidos después de aplicar el modelo de Mínimos Cuadrados Ordinarios a las ecuaciones 6.5 y 6.6.

VARIABLE	COEFICIENTE	ERROR ESTANDAR	t-RATIO	P [T >t]	MEDIA DE X
ECUACIÓN 6.5					
Constante	2.247	0.1532	14.662	0.0000	
[SO ₂]	0.05008	0.06259	0.800	0.4249	1.0111
[Cl]	0.06388	0.01815	3.520	0.0006	11.5207
Ln TDH	0.1875	0.05928	3.163	0.0019	-0.7596
[Cl] [SO ₂]	-0.007803	0.004414	-1.768	0.0792	17.8510
Ln t	-0.7906	0.1257	-6.286	0.0000	0.3474
[SO ₂] Ln t	-0.02498	0.09443	-0.265	0.7918	0.3863
[Cl] Ln t	0.03385	0.011009	3.075	0.0025	4.5323
[Cl] [SO ₂] Ln t	-0.01319	0.00444	-2.971	0.0035	6.2978
TDH Ln t	0.05656	0.08481	0.667	0.5059	0.4947
D2	0.6075	0.08061	7.536	0.0000	0.2500
D3	1.0470	0.09270	11.301	0.0000	0.2187
D4	1.5502	0.2099	7.383	0.0000	0.03125
D5	1.8227	0.5480	3.326	0.0011	0.03125
D6	0.7798	0.9878	0.789	0.4611	0.03125
ECUACIÓN 6.6					
Constante	1.5348	0.3315	4.629	0.0000	
Ln [SO ₂]	-0.02943	0.05773	-0.510	0.6109	-0.2283
Ln [Cl]	0.4948	0.1815	2.727	0.0072	2.0773
[Cl]	0.006194	0.01203	0.515	0.6072	11.5207
Ln TDH	-0.006518	0.06208	-0.105	0.9165	-0.7597
[SO ₂] Ln t	-0.2290	0.06512	-3.516	0.0006	0.3863
TDH Ln t	-0.1268	0.08721	-1.454	0.1480	0.4947
D2	0.5901	0.09188	6.422	0.0000	0.2500
D3	0.9593	0.1088	8.814	0.0000	0.2187
D4	1.4024	0.2334	6.009	0.0000	0.03125
D5	2.6655	0.4627	5.761	0.0000	0.03125
D6	3.1216	0.9523	3.278	0.0013	0.03125

En la tabla 6.5 se recogen los resultados de aplicar el modelo estadístico a las ecuaciones 6.5 y 6.6. En ella podemos observar como algunos de los coeficientes no son significativos al 95%. De las dos ecuaciones ensayadas, para predecir los valores de la velocidad de corrosión, la ecuación 6.5 es más adecuada que la 6.6, no solamente porque el valor de su coeficiente de correlación es el más alto, sino porque en ella es más fácil de interpretar la influencia de los diferentes parámetros ambientales.

Al sustituir en la ecuación 6.5 los valores de las constantes que aparecen en la Tabla 6.5, se obtienen:

$$\begin{aligned} \ln V_c = & 2,2470 + 0,05 [\text{SO}_2] + 0,0639 [\text{Cl}] + 0,187 \ln \text{TDH} - 0,0078 [\text{Cl}] [\text{SO}_2] - \\ & - (0,7906 + 0,025 [\text{SO}_2] + 0,0338 [\text{Cl}] - 0,0132 [\text{Cl}][\text{SO}_2] + 0,0566 \text{TDH}) \ln t + \quad (6.7) \\ & + 0,6075 D_2 + 1,0475 D_3 + 1,5502 D_4 + 1,8227 D_5 + 0,7798 D_6 \end{aligned}$$

Como se ha dicho anteriormente, las variables D_i toman el valor de 1 ó 0, dependiendo del grupo de estaciones al que pertenezcan los datos atmosféricos usados en cada caso.

Tal como se muestra en la tabla 6.5, existen una serie de variables que no son significativas. Estos regresores no significativos pueden eliminarse, con lo que la ecuación 6.5 queda de la forma:

$$\begin{aligned} \ln V_c = & K_1 + K_3 [\text{Cl}] + K_4 \ln \text{TDH} + K_5 [\text{SO}_2] [\text{Cl}] + \quad (6.8) \\ & + (K_6 + K_8 [\text{Cl}] + K_9 [\text{SO}_2] [\text{Cl}]) \ln t + \delta_2 D_2 + \delta_3 D_3 + \delta_4 D_4 + \delta_5 D_5 \end{aligned}$$

En la tabla 6.6 se muestran los resultados obtenidos al aplicar mínimos cuadrados ordinarios a la ecuación 6.8.

Tabla 6.6 Valores obtenidos después de aplicar a la ecuación 6.8 el modelo de Mínimos Cuadrados Ordinarios.

VARIABLE	COEFICIENTE	ERROR ESTANDAR	t-RATIO	P [T >t]	MEDIA DE X
ECUACIÓN 6.11					
Constante	2.2636	0.09795	23.110	0.000	
[Cl]	0.07226	0.01261	5.728	0.000	11.5207
Ln TDH	0.1881	0.05467	3.441	0.008	-0.7597
[Cl] [SO ₂]	-0.007597	0.003998	-1.900	0.0593	17.8510
Ln t	-0.7943	0.09322	-8.250	0.000	0.3474
[Cl] Ln t	0.03862	0.009661	3.997	0.001	4.5323
[Cl] [SO ₂] Ln t	-0.01549	0.003494	-4.434	0.000	6.2977
D ₂	0.5794	0.07523	7.703	0.000	0.2500
D ₃	1.0107	0.07955	12.705	0.000	0.2187
D ₄	1.4649	0.1855	7.897	0.000	0.03125
D ₅	1.4702	0.2768	5.312	0.000	0.03125

Sustituyendo estos valores en la ecuación 6.8 se llega a la ecuación final:

$$\begin{aligned} \ln V_c = & 2,2635 + 0,0723 [\text{Cl}] + 0,188 \ln \text{TDH} - 0,0076 [\text{Cl}] [\text{SO}_2] - \\ & - (0,7943 + 0,0386 [\text{Cl}] - 0,0155 [\text{Cl}] [\text{SO}_2]) \ln t + \quad (6.9) \\ & + 0,5794 D_2 + 1,0107 D_3 + 1,4649 D_4 + 1,4702 D_5 \end{aligned}$$

Con objeto de comprobar la bondad de las ecuaciones 6.7 y 6.9, a la hora de predecir la velocidad de corrosión, se aplicaron ambas a los datos de concentración de contaminantes (cloruro y SO₂) y de TDH, correspondientes a la octava recogida (tiempo de exposición 4.05 años) que se recogen en la Tabla 6.7.

Tabla 6.7: Datos atmosféricos correspondientes a la recogida 8 (tiempo de exposición de 4.05 años).

ESTACIÓN	GRUPO	CLORURO (g/m ² · año)	SO ₂ (g/m ² · año)	TDH (años)
1	1	5,1531	2,1394	0,6761
2	1	5,8962	1,7362	0,6761
5	1	6,6441	1,3303	2,2753
6	1	6,7187	0,6565	1,9195
7	1	5,7554	0,7961	2,5867
10	1	5,4544	0,4597	2,0190
14	1	5,0197	0,7106	2,2331
15	1	2,6631	0,3995	0,2167
19	1	5,6683	0,6039	2,0144
24	1	5,0890	0,7902	0,9448
25	1	6,5691	0,6777	1,1916
27	1	5,0195	0,2627	2,4899
28	1	6,6595	0,6602	2,8749
35	1	4,8350	0,2641	1,7159
4	2	5,9222	1,0953	2,2753
8	2	7,4146	0,7966	2,4160
9	2	10,3440	0,7073	1,6109
12	2	8,3217	0,9459	1,1225
17	2	7,9135	0,6369	1,5621
21	2	8,4180	0,5984	0,9538
23	2	7,3801	0,4887	1,6625
33	2	4,8071	0,2563	1,6115
3	3	12,9554	1,3109	0,6947
16	3	11,2423	1,6182	1,5621
18	3	9,5790	1,0295	1,5621
26	3	8,5351	0,9759	1,1916
31	3	5,1147	0,3299	1,2493
32	3	6,7142	0,6227	1,3354
34	3	6,3324	0,3950	1,9612
30	4	10,5376	0,6156	1,0738
20	5	43,6340	1,8713	0,9538
29	6	86,7301	1,9776	1,9902

En la Tabla 6.8 aparecen valores $v_c(\text{exp})$ (velocidad de corrosión experimental), de $\text{Ln } V_c$ (obtenidos teóricamente al aplicar las ecuaciones 6.7 y 6.9), los valores teóricos de la velocidad de corrosión v_c y el error cometido, expresado en tanto por ciento.

Tabla 6.8: Cálculo del error cometido al obtener el valor de la velocidad de corrosión a partir de la ecuación 6.7 y 6.9, sobre datos de la recogida 8.

EST.	GRUPO	$V_c(\text{exp})$ (g/m ² · año)	CTE de D	$\text{Ln } V_c$	V_c (g/m ² · año)	ERROR %	CTE de D	$\text{Ln } V_c$	V_c (g/m ² · año)	ERROR %
DATOS COMUNES			ECUACIÓN 6.7				ECUACIÓN 6.9			
1	1	2,747	0	1,450	4,263	55,19	0	1,409	4,093	48,98
2	1	2,744	0	1,547	4,700	71,24	0	1,526	4,602	67,69
5	1	6,341	0	1,979	7,237	14,12	0	1,890	6,623	4,43
6	1	5,340	0	2,039	7,681	43,83	0	1,998	7,371	38,04
7	1	7,224	0	2,029	7,605	5,27	0	1,927	6,866	4,95
10	1	4,975	0	1,961	7,104	42,80	0	1,903	6,703	34,74
14	1	5,737	0	1,921	6,828	19,01	0	1,835	6,268	9,25
15	1	5,818	0	1,192	3,295	43,37	0	1,171	3,226	44,55
19	1	4,484	0	1,962	7,113	58,61	0	1,902	6,702	49,46
24	1	10,459	0	1,680	5,368	48,67	0	1,669	5,307	49,25
25	1	13,634	0	1,889	6,610	51,52	0	1,888	6,605	51,56
27	1	3,815	0	2,011	7,469	95,78	0	1,922	6,833	79,11
28	1	17,694	0	2,172	8,774	50,41	0	2,066	7,897	55,37
35	1	4,411	0	1,871	6,497	47,29	0	1,830	6,231	41,25
4	2	42,361	0,6075	2,564	12,994	69,33	0,5794	2,447	11,557	72,72
8	2	8,840	0,6075	2,762	15,834	79,11	0,5794	2,665	14,363	62,48
9	2	20,319	0,6075	2,923	18,591	8,51	0,5794	2,918	18,512	8,89
12	2	16,783	0,6075	2,591	13,340	20,52	0,5794	2,578	13,170	21,53
17	2	11,982	0,6075	2,702	14,907	24,41	0,5794	2,671	14,458	20,67
21	2		0,6075	2,632	13,897		0,5794	2,642	14,048	
23	2	15,025	0,6075	2,696	14,813	1,41	0,5794	2,657	14,258	5,10
33	2		0,6075	2,459	11,689		0,5794	2,395	10,967	
3	3	75,953	1,047	3,203	24,617	67,59	1,011	3,240	25,528	66,39
16	3	28,183	1,047	3,182	24,087	14,54	1,011	3,140	23,097	18,05
18	3	18,660	1,047	3,206	24,686	32,29	1,011	3,173	23,874	27,95
26	3	31,375	1,047	3,057	21,271	32,20	1,011	3,034	20,789	33,74
31	3	21,862	1,047	2,853	17,337	20,70	1,011	2,804	16,515	24,46
32	3		1,047	2,987	19,833		1,011	2,947	19,039	
34	3		1,047	3,096	22,100		1,011	3,020	20,483	
30	4	30,755	1,55	3,801	44,736	45,46	1,465	3,777	43,667	41,98
20	5	315,729	1,822	5,778	323,196	2,36	1,47	5,753	315,284	0,14
29	6		0,8	7,399	1634,21		0	7,253	1412,27	

Comparando los valores de los errores obtenidos aplicando cada una de las ecuaciones, podemos afirmar que, en general, la ecuación 6.9 proporciona mejores resultados que la 6.7, si bien no existe una notable diferencia entre los resultados de ambas, lo que nos permite asegurar que en las dos ecuaciones aparece el efecto de multicolinealidad y, por ello, ninguno de los regresores deja de ser significativo.

Atendiendo al error que se comete en la determinación teórica de la velocidad de corrosión, podemos concluir que, de los 27 casos cotejados, en 20 de ellos, el error cometido es inferior al 50%, de los cuales en 10 es incluso inferior al 25%, lo que se puede considerar muy aceptable, teniendo en cuenta que, a pesar de que sobre el proceso corrosivo incide gran número de factores no generalizables y difícilmente cuantizables, el modelo utilizado en esta Memoria es enormemente simple, al considerar únicamente tres factores generalizables. En siete casos, el error cometido a la hora de predecir la corrosión, utilizando la ecuación 6.9, de sitúa entre el 50 y el 100%. Este resultado, en principio, lo podemos considerar aceptable, para conocer el comportamiento de muestras de cinc expuestas a atmósferas del tipo considerado. Además se confirma que un modelo basado únicamente en tres parámetros, y que no tiene en cuenta factores como, por ejemplo, la naturaleza de los productos de corrosión formados y su mayor o menor poder protector frente a la corrosión, puede ser aún mejorado.

En definitiva, y como resumen de lo expuesto en este capítulo, se pueden establecer una serie de conclusiones:

- La velocidad de corrosión de las muestras de cinc expuestas a las atmósferas de las islas de la provincia de Santa Cruz de Tenerife, está relacionada con el tiempo de exposición, mediante una ley de tipo logarítmica.
- Se ha propuesto una expresión, de tipo semi-empírico, la ecuación 6.9, que en términos del tiempo de exposición, del TDH y de las concentraciones SO_2 y de cloruros, permite predecir, con una buena aproximación, la velocidad de corrosión del cinc expuesto a la atmósfera.
- La existencia de multicolinealidad, hace imposible especificar la importancia de las diferentes variables consideradas.

- En principio, el uso de la ecuación 6.9 para predecir la corrosión del cinc, estaría restringido al caso de atmósferas con unos factores ambientales similares a los medidos en este trabajo.

CAPÍTULO 7

RESISTENCIA AL PICADO DE MUESTRAS DE ZN EXPUESTAS A LA ATMÓSFERA. ESTUDIO ELECTROQUÍMICO.

7.1 INTRODUCCIÓN TEÓRICA

7.1.1 Pasivación y formación de películas superficiales.

7.1.2 Técnicas de potencial controlado: Métodos de Barrido de Potencial.

7.1.2.1 Voltametría de Barrido de Potencial Lineal. Método Potenciodinámico.

7.1.2.2 Voltametría Cíclica ó Polarización Cíclica.

7.1.2.3 Determinación del potencial de picado (E_b).

7.2 ASPECTOS EXPERIMENTALES:

7.2.1 Instrumental utilizado.

7.2.2 Disoluciones y productos.

7.3. RESULTADOS EXPERIMENTALES.

7.3.1: Consideraciones generales.

7.3.2: Resultados de las diferentes muestras.

7.3.3: Conclusiones.

7.1 INTRODUCCIÓN TEÓRICA

7.1.1 Pasivación y formación de películas superficiales.

La pasivación se define como la condición de resistencia a la corrosión originada por la formación, bajo condiciones oxidantes de alta polarización anódica, de una capa delgada de una película protectora. De acuerdo con esta definición no se consideran pasivados aquellos metales que, a potenciales activos y a baja polarización anódica, formen películas que reduzcan la corrosión.

La estructura de las películas pasivas no es fácil de determinar porque son finas y frágiles. Su espesor puede medirse, a veces, por métodos ópticos (como la elipsometría) o eléctricos (como la coulombimetría). La elipsometría relaciona el espesor de la película con el grado de alteración de la luz polarizada que se refleja en el metal, mientras que la coulombimetría, lo que mide es la cantidad de electricidad necesaria para reducir, o formar, una película pasivante. Por medidas ópticas se puede saber que son transparentes, compactas y con un espesor comprendido entre 1 y 10 nm. Los resultados más recientes, obtenidos haciendo uso de la Espectroscopía Fotoelectrónica de Rayos X (XPS), son poco fiables porque la técnica precisa de condiciones de alto vacío que alteran, necesariamente, la estructura y composición de la película. El origen de la pasividad es, de momento, un problema de difícil solución, para el que existen diversas hipótesis, como son: modificaciones alotrópicas, volumen del óxido, oxígeno adsorbido y aniones adsorbidos.

La pasivación del cinc ha sido objeto de numerosos estudios, que pueden dividirse en dos grupos: los realizados en disoluciones fuertemente alcalinas y los realizados en otro tipo de disoluciones. Por lo general, los trabajos que estudian el comportamiento del cinc en medios fuertemente alcalinos, se relacionan con el uso de dicho metal en la

construcción de sistemas electroquímicos de producción de electricidad (pilas y baterías). Los estudios se centran, principalmente, en dos cuestiones, en la corriente máxima que se obtiene antes de que se produzca la pasivación y en el tiempo que transcurre antes de que se forme dicha capa pasiva. Ambos factores tienen mucho interés desde el punto de vista práctico, dado que la pasivación es un grave problema en las baterías alcalinas que funcionan a altas velocidades de descarga. Por otra parte, los estudios realizados en disoluciones neutras, o ligeramente alcalinas, están generalmente relacionados con la corrosión del cinc y, su interés se dirige, tanto a las condiciones y procesos de pasivación, como a la estabilidad de las capas pasivas.

Cuando se incrementan el potencial y la polarización anódica, los metales que cumplen la definición de pasivación dada anteriormente, presentan un comportamiento, muy diferente al del resto de los metales, el cual se muestra en la Figura 7.1. A potenciales bajos, el metal está en el estado activo, y se disuelve de acuerdo a la reacción,



En estas condiciones, la velocidad de corrosión (medida como densidad de corriente) es alta y se incrementa conforme aumenta el potencial aplicado. A partir de un cierto valor del potencial, E_p , llamado *potencial de pasivación*, la película pasiva se hace estable y la velocidad de corrosión se reduce a valores muy bajos (del orden de 10^4 a 10^6 veces inferior al caso del metal activo), lo que marca el comienzo de la pasividad. La corriente sobre la superficie pasivada, llamada *corriente de pasivación*, i_p , es del orden de 10^6 veces menor que i_c , corriente correspondiente al máximo del estado activo.

Conforme se aplican potenciales cada vez más altos se llega a un cierto valor del potencial, para el cual la corriente crece bruscamente, alcanzándose la *transpasividad* o *estado transpasivo*. Este brusco aumento de la corriente puede estar asociado, tanto a la ruptura de la capa pasiva (lo que da lugar a una disolución, normalmente localizada, del electrodo), como a la oxidación de la disolución (reacción de desprendimiento del oxígeno). Si el aumento de la corriente está asociado con la rotura de la capa pasiva, al potencial al que esto ocurre se le denomina *potencial de ruptura*, (breakdown), y se le denota como E_b . Si se produce una ruptura localizada, por picaduras, de la capa pasiva,

al potencial se le denomina *potencial de picado*, E_b , que, generalmente, tiene un valor superior al del potencial de rotura.

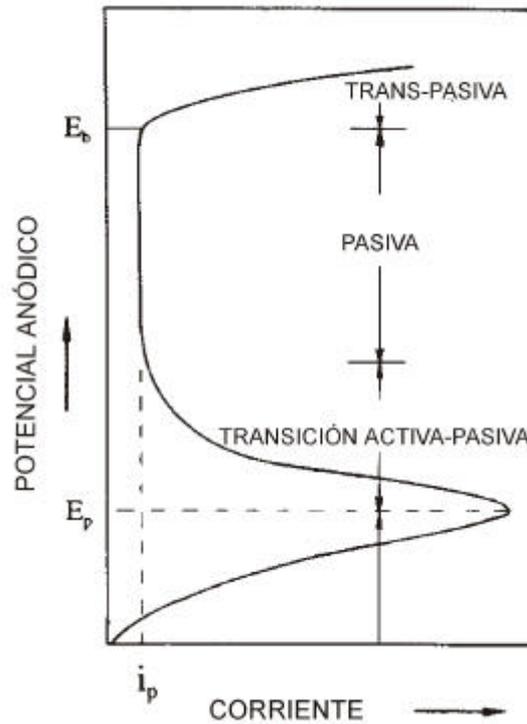


Figura 7.1: Curva intensidad – potencial para un barrido anódico.

Generalmente, la pasivación tiene lugar cuando en la disolución de un metal se produce una situación en la que, en la zona de electrolito próxima a la superficie del metal, se sobrepasa la solubilidad de una sal, o de un hidróxido, dando lugar a la formación de una capa sólida compacta. En estas condiciones, para que se produzca la disolución del metal, los iones deben atravesar la capa compacta, para ir desde la fase metal hasta la disolución electrolítica. En la disolución de un electrodo pasivado, están involucrados, al menos, tres procesos: a) transferencia de los iones metálicos desde la fase metal hacia la superficie de la película; b) transferencia de especies iónicas desde la fase disolución hacia la superficie de la capa compacta; c) transferencia e hidratación de iones metálicos a través de la interfase película compacta/disolución. Este último proceso es la disolución de la película y determina, en general, la velocidad de corrosión del metal en el estado pasivo. Cuando no hay otra reacción, tal como la oxidación del agua, la corriente de pasivación, i_p , es igual a la velocidad de corrosión neta del metal en el estado pasivo.

7.1.2 Técnicas de potencial controlado: Métodos de barrido de potencial.

7.1.2.1 Voltametría de Barrido de Potencial Lineal. Método Potenciodinámico.

La *Cronoamperometría de Barrido de Potencial Lineal*, llamada también *Voltametría de Barrido Lineal (LSV)*, es una técnica electroquímica que consiste en aplicar a un electrodo un potencial que varíe linealmente con el tiempo, y registrar simultáneamente las curvas i - E (corriente–potencial). Puesto que la señal aplicada es una rampa de voltaje, la velocidad de barrido, v , se define como,

$$v = \frac{dE}{dt} \quad (7.1)$$

y se expresa normalmente en voltios/segundo, $V \cdot s^{-1}$. La velocidad de barrido, v , suele variar entre los 0.04 V/s (1 V cada 25 segundos) hasta cerca de 1000 V/s. En este método, tradicionalmente se registra la corriente como función del potencial, el cual es obviamente equivalente a representar corriente frente a tiempo.

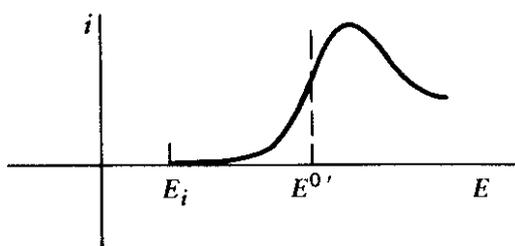


Figura 7.2: Curva resultante i - E

Si el barrido se comienza a un potencial algo más positivo que el potencial estándar para la reducción, E^0 , hasta que no se alcance este valor de potencial, fluyen únicamente corrientes no faradáicas. Cuando el potencial del electrodo alcanza el valor de E^0 se produce la reducción y comienza a fluir una corriente. Conforme el potencial continua creciendo en valor absoluto, es decir, los valores del potencial son cada vez más negativos, la concentración de la especie oxidada en la superficie va disminuyendo; por consiguiente aumenta el flujo de especie oxidada hacia la superficie y, por tanto, la corriente. Cuando el potencial aplicado corresponde a valores más negativos que E^0 , la concentración de especie oxidada en la superficie cae a un valor próximo a cero, la

transferencia de masa de la especie oxidada hacia la superficie alcanza una velocidad máxima, y a partir de ahí disminuye, observándose, por lo tanto, una curva corriente - potencial en forma de pico. En este momento, el perfil de la concentración próxima al electrodo es tal como se muestra en la figura 7.3.

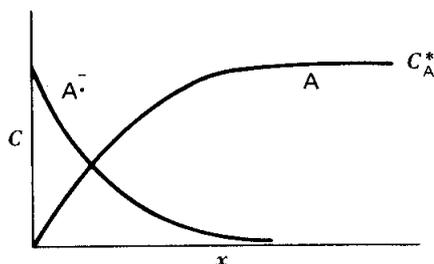


Figura 7.3: *Perfiles de concentración de las especies oxidada y reducida para potenciales próximos al de pasividad.*

7.1.2.2 Voltametría ó Polarización Cíclica.

La voltametría cíclica es una técnica electroquímica reversible cuyo uso está muy extendido a la hora de iniciar estudios electroquímicos de nuevos sistemas, dado que es muy útil cuando se desea obtener información sobre reacciones electródicas, incluso si éstas son complicadas. La técnica consiste en aplicar al electrodo de trabajo (haciendo uso de un potenciostato) un potencial que varía linealmente con el tiempo y registrar simultáneamente la corriente que circula. Cuando el barrido se inicia hacia potenciales positivos ($0 < t < \lambda$) la variación del potencial con el tiempo se expresa:

$$E = E_i + v.t \quad (7.2)$$

y, para el barrido de retorno hacia potenciales más negativos, ($\lambda > t$):

$$E = E_i + 2vt_i - vt \quad (7.3)$$

siendo E_i el potencial inicial, v la velocidad del barrido de potencial definida según la ecuación 7.1, t es el tiempo transcurrido y t_i el tiempo de inversión del potencial. Las curvas i - E , denominadas voltamperogramas, constituyen las respuestas electroquímicas de la interfases perturbadas. Los parámetros característicos de un voltamperograma son

la intensidad de corriente de pico, i_{pico} , y el potencial de pico, E_{pico} , que pueden variar con la velocidad de barrido de acuerdo al control cinético del proceso.

El barrido de potencial se puede realizar a diferentes velocidades y cubriendo diferentes amplitudes de potencial. La elección de estas variables depende de la respuesta cinética del sistema electroquímico. En ciertas condiciones de perturbación con determinados procesos electroquímicos se puede lograr un verdadero estado estacionario. A medida que aumenta la velocidad de barrido, disminuye la influencia de los procesos de transporte de materia que condicionan la respuesta estacionaria del sistema y se ponen de manifiesto los procesos de transferencia de carga.

La voltamperometría cíclica puede utilizarse para dilucidar algunas cuestiones relacionadas con la corrosión: la rama del voltamperograma correspondiente a la oxidación (rama anódica) presenta, a determinados potenciales, una serie de picos y hombros que aparecen como consecuencia de los distintos procesos de oxidación. La formación de una capa o película pasiva se pone de manifiesto por una disminución abrupta de la corriente. La rama catódica del voltamperograma presenta también picos y hombros que se corresponden con la reducción de las especies oxidadas formadas en el barrido anódico. Los voltamperogramas, conjuntamente con los diagramas de Pourbaix, que permiten conocer las especies estables a cada potencial en función del pH de la disolución, hacen posible establecer los mecanismos de formación de las capas pasivas.

7.1.2.3 Determinación del potencial de picado.

Las técnicas utilizadas en esta Memoria, para determinar los potenciales de picado, han sido el método potenciodinámico y la polarización cíclica. Debido a que para la formación de las picaduras existe un tiempo de inducción, la velocidad de barrido debe ser muy baja (del orden de 10 mV/min). El método tiene la ventaja de que, una vez superado el potencial de picado, E_b , invirtiendo la dirección del barrido de potencial, se puede obtener el valor del potencial de repasivación, E_{rp} . El método potenciodinámico está ilustrado en la Figura 7.4. Mientras el metal está pasivo, la corriente es prácticamente independiente del potencial. Al superarse un cierto valor del potencial, E_b , se observa un incremento muy marcado de la corriente, como consecuencia del crecimiento de las picaduras. Por tanto, E_b corresponde al valor más positivo del potencial al cual el metal permanece pasivo.

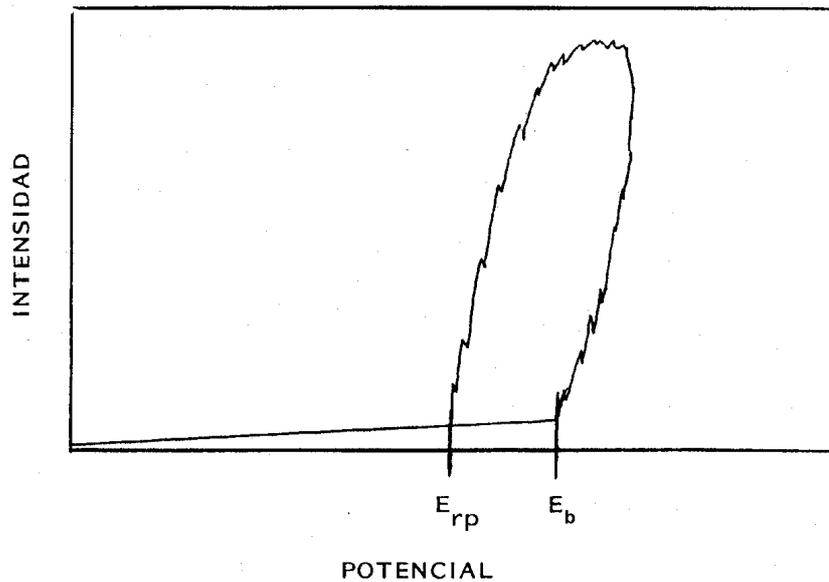


Figura 7.4: Determinación potenciodinámica del potencial de picado.

Una vez iniciadas las picaduras, se puede invertir la dirección del barrido de potencial hasta alcanzar un valor del potencial al cual la corriente alcanza de nuevo valores correspondientes a la zona pasiva. Este potencial, E_{rp} , corresponde a aquel al cual las picaduras formadas dejan de crecer produciéndose una repasivación de la superficie metálica.

La información obtenida por estas técnicas debe utilizarse con precaución. El comportamiento, con respecto al picado, de los metales depende de una serie de parámetros que involucran al metal y al medio. La variación con el tiempo de los mismos sólo puede simularse en el laboratorio de forma limitada, por lo que su utilidad es relativa. No obstante, el empleo de los parámetros obtenidos utilizando técnicas electroquímicas aceleradas permite estudiar el comportamiento del metal en un medio y compararlo con el de otros metales, o estudiar la agresividad de ciertos medios frente a un metal determinado. Su utilidad radica fundamentalmente en la posibilidad de realizar estudios comparativos acerca de la susceptibilidad de la corrosión por picado en diversos materiales y medios.

7.2. ASPECTOS EXPERIMENTALES

7.2.1 Instrumental utilizado.

Potenciostato-galvanostato. La determinación de los potenciales de picado, se ha realizado utilizando un potenciostato-galvanostato EG&G PAR, modelo 362. Se trata de un generador de rampas versátil, capaz de aplicar rampas de voltaje o de corriente a una célula electroquímica.

Registrador. Las curvas se han registrado con un equipo YOKOGAWA, modelo 3023, que puede desempeñar la doble función de registrador X-y e Y-t.

Células. Las células utilizadas han sido de tipo Thai (Figura 7.5). El contacto del electrodo de trabajo con la disolución electrolítica se realiza a través de un orificio, con un área de $0,69 \text{ cm}^2$, situado en el fondo. La tapa está provista de bocas en las que se disponen un contraelectrodo de acero inoxidable, un electrodo de calomelanos saturado que actúa como referencia y los tubos para entrada y salida del gas inerte.

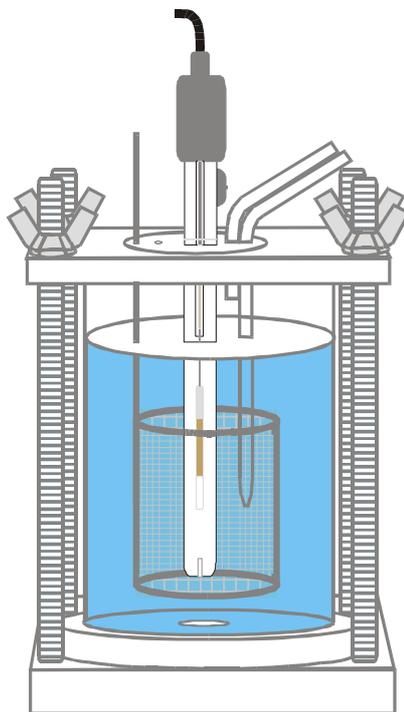


Figura 7.5: Esquema de una Célula de Thai.

Los electrodos de trabajo han sido placas de cinc expuestas a la atmósfera durante cierto tiempo. Para determinar el potencial de picado en ausencia de capas pasivas (tiempo cero de exposición) se han utilizado placas de cinc recién pulidas a espejo.

Difractómetro de rayos X. La naturaleza de los productos de corrosión se ha establecido por difracción en polvo de rayos X haciendo uso de un difractómetro de funcionamiento automático PHILIPS X'PERT, que está controlado por un software que permite el almacenamiento y análisis de los datos obtenidos, los cuales se pueden imprimir con una simple impresora conectada al ordenador.

7.2.2 Disoluciones y productos

Electrólito. Como electrólito se ha utilizado un tampón de ácido bórico–borato sódico ($\text{pH} \cong 9$), con NaCl a concentración 0.03 M [62, 63].

Productos. El agua utilizada ha sido ultrapura, obtenida con un sistema Milli-Q plus. Los productos, todos MERCK (calidad p.a.), se utilizaron sin ulterior purificación. Las disoluciones se desoxigenaron con argón OXICAN del 99.99% de pureza.

7.3 RESULTADOS EXPERIMENTALES.

7.3.1 Consideraciones Generales.

El estudio se ha realizado utilizando placas que corresponden a estaciones instaladas en atmósferas con baja salinidad; 2 (Meteorológico), 6 (Pajalillo), 15 (Izaña) y 19 (El Bueno en Arico). En la Tabla 7.1 se especifica, para cada una de las estaciones antes citadas, los productos de corrosión determinados a lo largo de los cuatro años de exposición.

Para determinar el potencial de picado, E_b , se ha seguido la siguiente metodología: una vez preparada la célula electroquímica, (los tres electrodos están en contacto a través del electrólito), la disolución se desoxigena haciendo pasar una corriente de argón durante el tiempo necesario para alcanzar un valor estable del potencial a circuito abierto o potencial de corrosión. Los tres electrodos se conectan a un potencióstato que, a su vez, está unido a un registrador en el que se representa la corriente anódica frente al potencial aplicado. Los barridos de potencial se realizan siempre en dirección anódica,

partiendo del potencial a circuito abierto, y acabando a potenciales lo suficientemente positivos como para que se forme la picadura, lo que se traduce en un aumento brusco de la corriente. Para cada muestra, el número mínimo de ensayos fue de cinco, obteniéndose, a partir de ellos, los valores promedio de los potenciales de picado que se representaron frente al tiempo de exposición.

Tabla 7.1: *Productos de corrosión del Zn identificados por Difracción de Rayos X, en cada una de las recogidas.*

PRODUCTOS DE CORROSIÓN IDENTIFICADOS				
ESTACIÓN	1,11 AÑOS DE EXPOSICIÓN	2,1 AÑOS DE EXPOSICIÓN	3,2 AÑOS DE EXPOSICIÓN	4,05 AÑOS DE EXPOSICIÓN
02	Simonkoleita, Oxosulfato.	Simonkoleita, Oxosulfato, Clorohidroxosulfato.	Simonkoleita, Oxosulfato.	Simonkoleita, Oxosulfato.
06	Simonkoleita, Oxosulfato Carbonato.	Simonkoleita, Oxosulfato Carbonato Clorohidroxosulfato.	Simonkoleita, Carbonato Clorohidroxosulfato Cincita	Simonkoleita, Carbonato Clorohidroxosulfato Cincita y Oxosulfato
15	Cincita (ZnO) Hidroxocarbonato.	Cincita (ZnO) Hidroxocarbonato.	Cincita (ZnO) Hidroxocarbonato.	Cincita (ZnO) Hidroxocarbonato.
19	Carbonato Hidrosulfato.	Simonkoleita, Oxosulfato, Carbonato.	Simonkoleita, Cincita, Oxosulfato, Clorohidroxosulfato.	Simonkoleita, Carbonato.

7.3.2 Resultado de las diferentes muestras:

Muestras de la estación 15 (E15):

La atmósfera de la estación 15 (Izaña) es, entre todas las del proyecto, la que presenta una menor agresividad respecto a la corrosión. Los datos de potencial de picado correspondientes a las placas de esta estación, están recogidos en la tabla 7.2, y representados, frente al tiempo de exposición a la atmósfera, t, en la figura 7.6, en la que se observa una buena dependencia lineal E_b y t, que se ajusta a,

$$E_b = - 0.7566 + 0.0561.t \quad (\text{coef. corr.}, R^2 = 0.968)$$

Tabla 7.2: Datos de los Potenciales de picado obtenidos sobre las muestras de la E15.

ESTACIÓN (15) - CAÑADAS DEL TEIDE									
R0 - 0 años		R4 - 1 año		R6 - 2 años		R7 - 3 años		R8 - 4 años	
Datos Eb(V)	Media Eb(V)	Datos Eb(V)	Media Eb(V)	Datos Eb(V)	Media Eb(V)	Datos Eb(V)	Media Eb(V)	Datos Eb(V)	Media Eb(V)
-0.745	-0.745	-0,760	-0.716	-0,430	-0.624	-0,670	-0.590	-0,700	-0.521
		-0,670		-0,740		-0,298		-0,375	
		-0,665		-0,750		-0,680		-0,575	
		-0,783		-0,760		-0,685		-0,210	
		-0,727		-0,665		-0,615		-0,675	
		-0,743		-0,660				-0,590	
		-0,775		-0,430					
		-0,750		-0,500					
		-0,775		-0,680					
		-0,517							

De los datos de la tabla 7.3 y de la figura 7.6, puede comprobarse que, en la estación 15, a medida que aumenta el tiempo de exposición de la muestras de cinc, aumenta el potencial necesario para producir el picado. Este hecho puede interpretarse en términos de un aumento en el carácter pasivante de los productos de corrosión [48, 49, 50] y en un incremento del grosor de la capa pasiva.

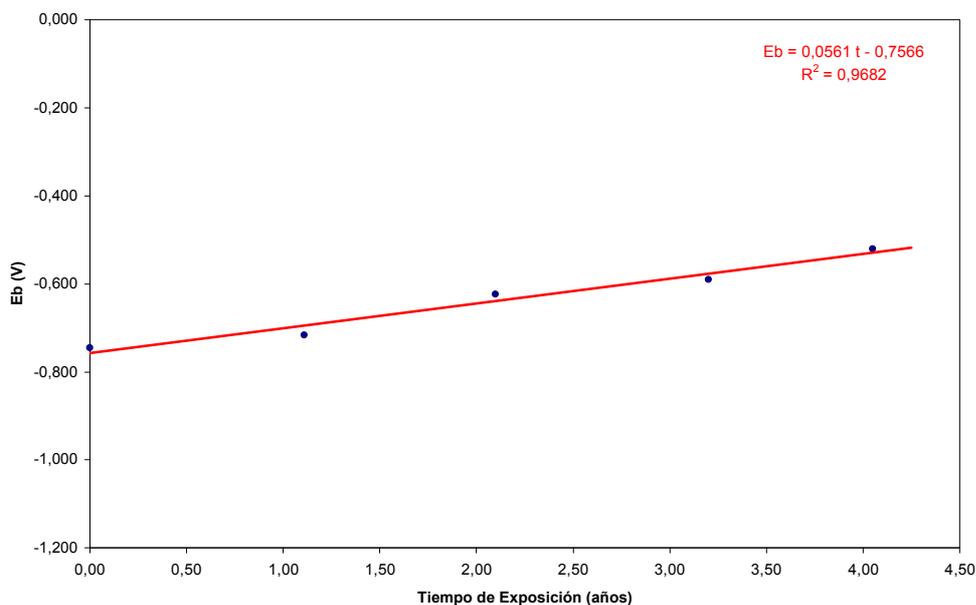


Figura 7.6: Potencial medio de picado sobre las muestras de la E15 en una disolución tampón de pH=7 y 0.03 M en cloruro.

Muestras de la estación 19 (E19):

En el caso de las muestras de cinc expuestas en la estación 19 (El Bueno, Arico), el comportamiento es similar al encontrado en la estación 15. Los datos obtenidos para las muestras de la estación 19 están recogidos en la tabla 7.3, y representados frente al tiempo de exposición, t , en la figura 7.7, encontrándose también una dependencia lineal entre E_b y el tiempo de exposición, t , que, en este caso, viene dada por,

$$E_b = - 0.600 - 0.215. t \quad (\text{coef. corr.}, R^2 = 0.884)$$

Tabla 7.3 Datos de los Potenciales de Picado obtenidos sobre las muestras de la E19.

ESTACIÓN E19 - ARICO, EL BUENO									
R0 - 0 años		R4 - 1,11 años		R6 - 2,1 años		R7 - 3,2 años		R8 - 4,05 años	
Datos Eb (V)	Media Eb (V)	Datos Eb (V)	Media Eb (V)	Datos Eb (V)	Media Eb (V)	Datos Eb (V)	Media Eb (V)	Datos Eb (V)	Media Eb (V)
-0,745	-0,745	-0,185	-0,224	-0,340	-0,132	0,250	0,069	0,455	0,146
		-0,175		-0,008		-0,295		-0,210	
		-0,250		0,275		-0,180		0,635	
		-0,270		-0,140		0,100		0,694	
		-0,240		-0,240		0,230		-0,250	
				-0,340		-0,220		-0,255	
						0,635		0,360	
						0,030		-0,260	

La figura 7.7, junto con la ecuación de la regresión lineal, nos permite llegar a una conclusión similar a la que llegamos en el caso de la estación 15, y es que, a medida que aumenta el tiempo de exposición, cada vez es más difícil picar las muestras, es decir, se necesitan aplicar potenciales cada vez más positivos [48, 49, 50].

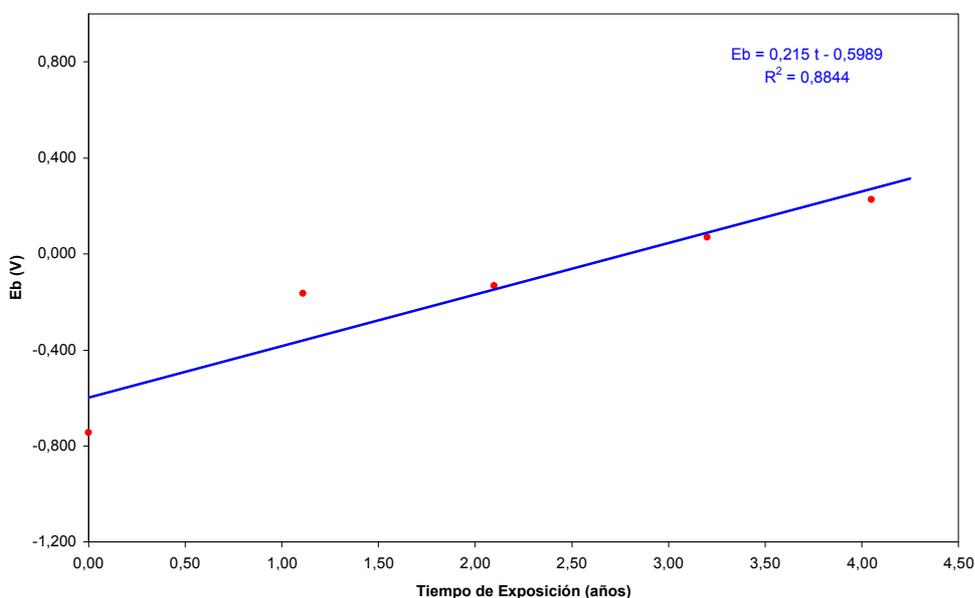


Figura 7.7: Potencial medio de picado sobre las muestras de la E19 en una disolución tampón de pH=7 y 0.03 M en cloruro.

Por otro lado, si hacemos una comparación entre los valores medios del potencial de picado para cada tiempo de exposición entre las muestras de la estación 15 y la 19 (Figura 7.8), observamos que ya a tiempo de exposición de un año es más difícil picar la muestra en el caso de la estación 19 que a tiempo de 4 años de la estación 15. Este detalle y el hecho de que la ordenada en el origen se aleje del valor obtenido experimentalmente, nos lleva a pensar que el proceso de formación de la capa pasiva, en la atmósfera correspondiente a la estación 19 se produce en su mayor parte en el periodo de un año, y sin embargo, en el caso de la estación 15, aún habiendo pasado 4 años, las capa pasiva no se ha desarrollado totalmente.

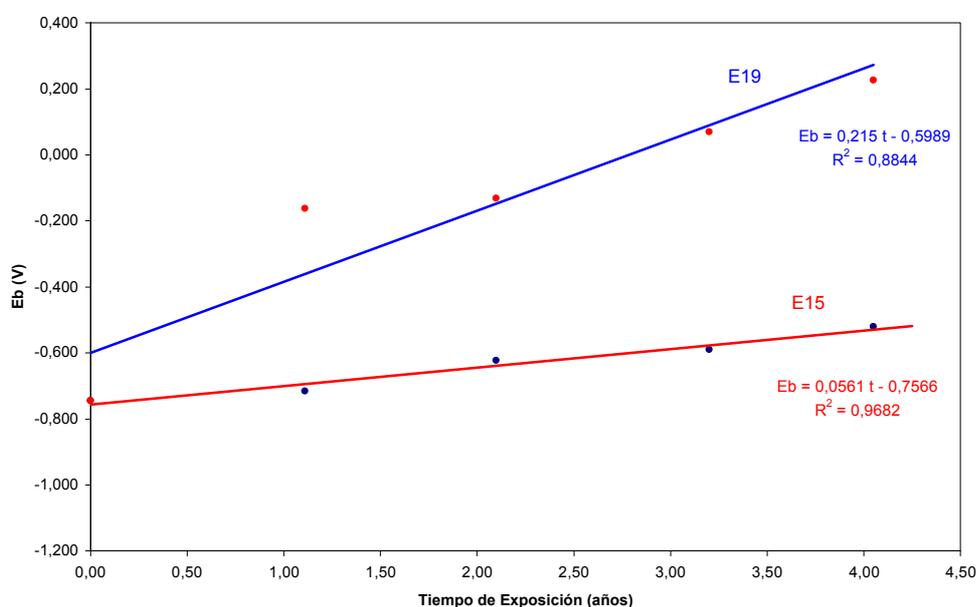


Figura 7.8: Potencial medio de picado sobre las muestras de la E15 y E19 en una disolución tampón de pH=7 y 0.03 M en cloruro.

Muestras de la estación 2 (E02):

Al estar en el centro de Santa Cruz, la estación 2 es la que presenta una mayor concentración de SO_2 , aunque la concentración de cloruros es baja, al estar alejada de la línea de costa. Los datos de potencial de picado obtenidos para las muestras de la estación 02, están recogidos en la tabla 7.4 y representados, frente al tiempo de exposición, en la figura 7.9. Si ajustamos a la ecuación,

$$E_b = 0.330 - 0.042 \cdot t \quad (\text{coef.de corr.}, R^2 = 0.040)$$

obtenemos un coeficiente de correlación de 0.04, es decir, es un mal ajuste.

Puesto que el coeficiente de regresión del ajuste lineal es muy bajo, y teniendo en cuenta que la representación de los valores del potencial de picado sigue, claramente, un comportamiento curvilíneo, es por lo que los datos se han ajustado a una función polinómica de segundo grado, obteniéndose la ecuación,

$$E_b = - 0.667 + 0.711 \cdot t - 0.165 \cdot t^2 \quad (\text{coef. de corr.}, R^2 = 0.978)$$

La buena concordancia de la curva teórica con los datos experimentales (el coeficiente de regresión está próximo a 1), nos lleva a preferir la aproximación polinómica.

Tabla 7.4: Datos de los Potenciales de Picado obtenidos sobre las muestras de la E02.

ESTACIÓN E02 – POLICÍA LOCAL, S/C DE TFE.									
R0 - 0 años		R4 – 1,11 años		R6 – 2,1 años		R7 – 3,2 años		R8 – 4,05 años	
Datos Eb (V)	Media Eb (V)	Datos Eb (V)	Media Eb (V)	Datos Eb (V)	Media Eb (V)	Datos Eb (V)	Media Eb (V)	Datos Eb (V)	Media Eb (V)
-0.745	-0,745	0,220	0,077	-0,325	-0,011	-0,345	-0,099	-0,310	-0,457
-0.745		0,115		0,250		0,060		-0,555	
		-0,145		-0,590		-0,115		-0,300	
		-0,220		0,050		0,015		-0,490	
		0,380		-0,020		0,185		-0,565	
		-0,225				0,075		-0,520	
		0,315				-0,425			
		0,175				-0,240			

Del ajuste polinómico de la figura 7.9, se puede deducir que, a partir del primer año de exposición los valores del potencial de picado, E_b , van siendo cada vez menos negativo. Es decir, durante el primer año de exposición a la atmósfera, se forman productos de corrosión que dan lugar a la pasivación de las muestras de Zn (para conseguir picarlas es necesario aplicar un potencial de -0.077 V). A los dos años de exposición se ha determinado, como producto de corrosión, el clorohidroxosulfato, que

posiblemente es menos protector [48, 49], por lo que favorece la posibilidad de picado. A partir del segundo año, la pasividad va disminuyendo.

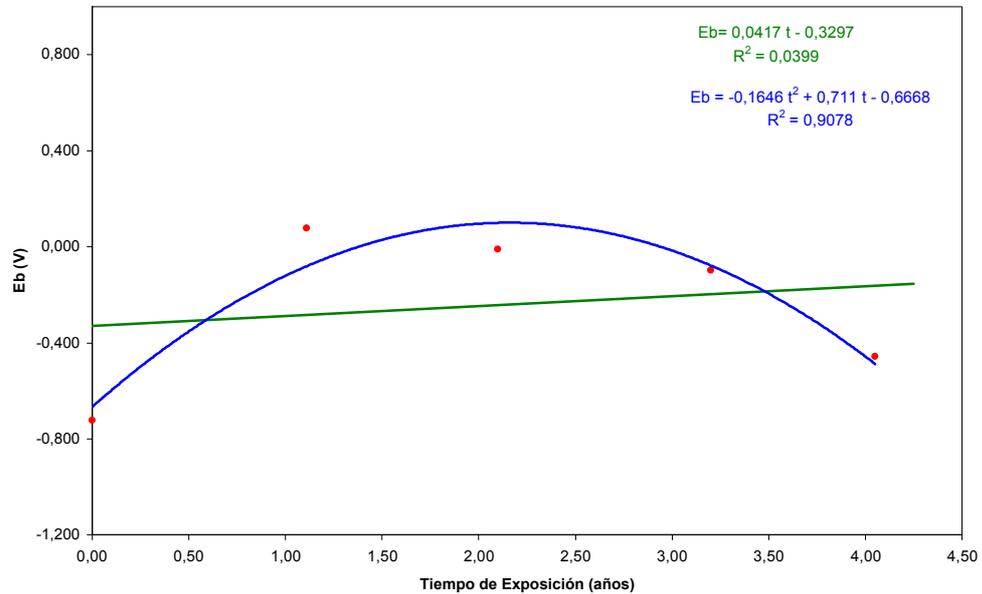


Figura 7.9: Potencial medio de picado sobre las muestras de la E02 en una disolución tampón de pH=7 y 0.03 M en cloruro.

Muestras de la estación 6 (E06):

Los datos de potencial de picado obtenidos con las muestras de la estación 6 están recogidos en la tabla 7.5. Al igual que en los casos anteriores, los valores de E_b se han representado, frente al tiempo de exposición (figura 7.10). En ella podemos ver como, una línea recta no puede, en absoluto, describir el comportamiento al picado de las muestras de cinc. Sin embargo, aplicamos tanto una regresión lineal como una aproximación polinómica de tercer orden. La ecuación obtenida a partir de la aproximación polinómica es la siguiente:

$$E_b = -0,709 + 0,761.t - 0,615.t^2 + 0,117.t^3 \quad (\text{coef. corr.}, R^2 = 0,962)$$

La ecuación a la que se ajustan los datos experimentales de cuatro años de exposición parece indicar que, durante el primer año, se produce una pasivación de las

muestras que, desaparece, a lo largo del segundo año, en el que aparece el clorohidrosulfato como producto de corrosión. Con posterioridad, a los dos años de exposición, aumenta la pasividad de los productos de corrosión, posiblemente debido a la formación de cincita. Este aumento de la resistencia a la corrosión por picado se mantiene a los tres y cuatro años de exposición.

Tabla 7.5: Datos de los Potenciales de Picado obtenidos sobre las muestras de la E06.

ESTACIÓN E06 - PAJALILLOS									
R0 - 0 años		R4 - 1,11 años		R6 - 2,1 años		R7 - 3,2 años		R8 - 4,05 años	
Datos Eb (V)	Media Eb (V)	Datos Eb (V)	Media Eb (V)	Datos Eb (V)	Media Eb (V)	Datos Eb (V)	Media Eb (V)	Datos Eb (V)	Media Eb (V)
-0,745	-0,745	-0,455	0,399	-0,760	-0,834	-0,700	-0,672	-0,135	0,030
-0,745		-0,360		-0,865		-0,685		0,155	
		-0,370		-0,850		-0,650		0,025	
		-0,380		-0,845		-0,675		0,135	
		-0,430		-0,850		-0,650		-0,030	

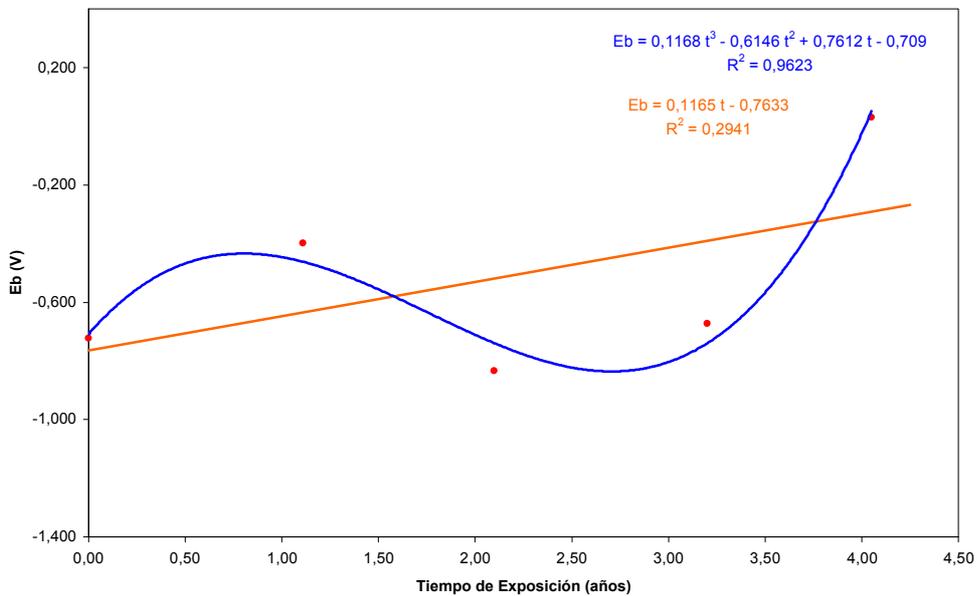


Figura 7.10: Potencial medio de picado sobre las muestras de la E06 en una disolución tampón de pH=7 y 0.03 M en cloruro.

7.3.3 Conclusiones:

Las placas de cinc expuestas a la acción de las atmósferas más rurales de las islas de la provincia de Santa Cruz de Tenerife (estaciones 15 y 19) muestran la formación de una película pasiva que incrementa su poder protector, conforme aumenta el tiempo de exposición. En cada una de las recogidas, los valores de los E_b medidos en las muestras de la estación 19 son, (Tabla 7.6), aproximadamente 0.7 unidades más positivas que los medidos en las muestras de la estación 15, lo que induce a pensar que el nivel de corrosión alcanzado, durante el primer año de exposición, por las placas de la estación 19, es del orden del que alcanzan las placas de la estación 15 al cabo de 4 años de exposición.

La estación 15 (Izaña) es la única en la que se observa que el potencial de picado crece de forma lineal con el tiempo de exposición. La composición química de la capa pasiva (formada por cincita e hidroxocarbonato de cinc) permanece constante durante todo el periodo de exposición, hecho este que debe estar relacionado con una composición muy estable de la atmósfera a lo largo del tiempo. El incremento lineal del potencial de picado, con el tiempo de exposición, se puede justificar por un incremento en la compacidad y espesor de la capa pasiva, que proporcionaría una mayor resistencia al picado.

En el caso de la estación 6, pese a que los datos que caracterizan su atmósfera son similares a los de la estación 19, se comprueba (Figura 7.10) que no sigue el comportamiento observado en esta. Esto puede explicarse en términos de algunos de los parámetros ambientales (viento, lluvia, insolación, cantidad de polvo presente, etc.), que no pueden cuantificarse fácilmente, por sí solo o mediante un efecto sinérgico, dando lugar a modificaciones importantes en el proceso de corrosión. De todos los efectos citados, posiblemente sea la lluvia (que puede arrastrar productos de corrosión) la que puede ejercer un efecto más significativo.

La atmósfera de la estación 2, es la de mayor concentración de SO_2 de todas las estudiadas, lo que le confiere cierto carácter urbano, si bien, al estar alejada de la línea de costa la concentración de cloruros es mínima. El comportamiento que se observa en las muestras de esta estación es muy diferente a las del resto (figura 7.11), dando lugar a productos, que a pesar de ser inicialmente pasivantes, terminan por evolucionar a

productos que, como el clorohidrosulfato, favorecen el ataque corrosivo. De forma similar a lo que se observa en la estación 19, durante el primer año, se desarrolla una película pasiva más protectora que la que se genera en la estación 15.

Tabla 7.6: Potenciales medios de picado de cada una de las estaciones.

POTENCIALES DE PICADO / V				
ESTACIÓN	R4 – 1,11 años	R6 – 2,1 años	R7 – 3,2 años	R8 – 4,05 años
E 02	0,077	-0,011	-0,099	-0,457
E 06	-0,399	-0,834	-0,672	0,030
E 15	-0,716	-0,624	-0,590	-0,521
E 19	-0,163	-0,132	0,069	0,226

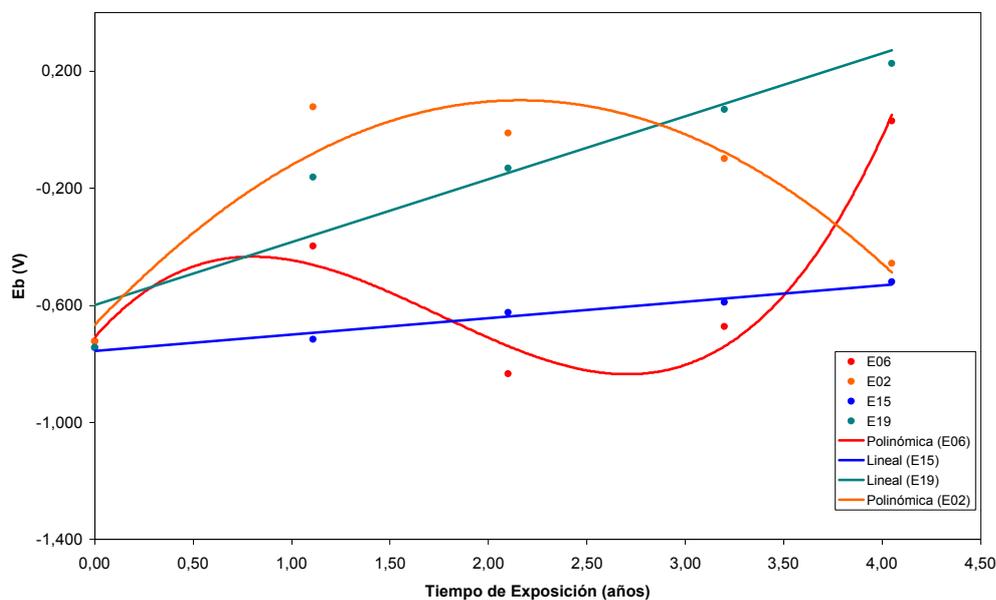


Figura 7.11: Potencial medio de picado sobre las muestras de la E02, E06, E15 y E19 en una disolución tampón de pH=7 y 0.03 M en cloruro.

CONCLUSIONES

CONCLUSIONES

El cinc expuesto a la atmósfera es objeto de un proceso de corrosión general, cuyo mecanismo exacto no está bien establecido. El objeto de este trabajo es aportar datos cuantitativos que contribuyan al conocimiento de la corrosión atmosférica de muestras de cinc y del acero galvanizado expuestas en diversas atmósferas de las islas de la provincia de Santa Cruz de Tenerife. Como resumen de los resultados obtenidos se han establecido las aportaciones y conclusiones siguientes:

1.- En 35 estaciones, situadas en diversos puntos de las islas de la provincia de Santa Cruz de Tenerife se han expuestos placas de cinc y acero galvanizado. La ubicación de las estaciones obedece a los siguientes requisitos, indicados por orden de importancia:

- a) Que estuvieran situadas en puntos representativos de las diversas atmósferas (rurales, urbanas, industriales y marinas) existentes en las islas,
- b) Que existiera vigilancia, con objeto de evitar robos y actos vandálicos, y
- c) Que fuera posible disponer de datos meteorológicos, referentes a esos lugares, suministrados por el Instituto de Meteorología. En aquellos casos en que esto no fue posible, recurrimos a la instalación de estaciones meteorológicas propias.

2.- La duración de las exposiciones ha sido de tres años, tiempo mínimo para poder realizar el estudio con cierta fiabilidad, estableciéndose un programa para la recogida de las probetas. Las muestras de acero galvanizado se recogieron a los 3, 6, 9, 12, 18, 24 meses y a los 3 años, mientras que las de cinc se recogieron a los 6, 12, 18, 24 meses y a los 3 años.

3.- Por estación, se han codificado, limpiado, pesado y expuesto, 34 probetas de cinc y 36 de acero galvanizado; lo que hace un total de 1190 placas de cinc y 1260 de acero galvanizado, a lo largo de toda la experiencia.

4.- Por recogida, el número de probetas de cinc expuestas fue de cuatro, tres para determinar, por pérdida de peso, la velocidad de corrosión, y la cuarta para determinar, por difracción de rayos X, la naturaleza de los productos de corrosión y, en su caso, realizar experiencias electroquímicas. En el caso del acero galvanizado, únicamente se expusieron tres placas por recogida, ya que no se realizaron análisis de los productos de corrosión, ni experiencias de laboratorio.

5.- Durante los dos primeros años, para cada una de las estaciones, y en cada una de las recogidas, se determinaron las velocidades de depósito de los contaminantes atmosféricos cloruro y de dióxido de azufre y la humedad relativa, a partir de la cual se determinó el tiempo de humectación, TDH, definido como el intervalo de tiempo durante el cual la humedad relativa iguala o supera el 80%.

6.- A partir de datos meteorológicos (concentración de contaminantes atmosféricos y tiempos de humectación) y de velocidad de corrosión, correspondientes al primer año de exposición y aplicada la norma ISO 9230, se han establecido (respecto al cinc) los índices de corrosividad de las diferentes atmósferas de la provincia de Santa Cruz de Tenerife en las que se han instalado las estaciones. Como resultado de todo ello se puede establecer que, a excepción de la estación 15 (Izaña), que presenta el índice de corrosividad del cinc más bajo de los previstos (categoría C1), once de las estaciones están en la categoría intermedia (C3), el resto dentro las máximas categorías (C4 y C5), e incluso en algunos casos, como las estaciones 20 (Granadilla), 29 (Aeropuerto de El Hierro) y 30 (Valverde), superando incluso los 60 g/año.m^2 que prevé la norma como valor máximo de la corrosión atmosférica del cinc.

7.- A pesar de ser termodinámicamente muy inestable (tener una elevada tendencia a la corrosión) el cinc tiene una velocidad de corrosión inferior a la del acero al carbono, su menor corriente de intercambio i_0 es debida a la formación de capas protectoras de productos de corrosión. En efecto, sobre la superficie de cinc expuesto a la atmósfera se

forma, instantáneamente, una película de óxido de cinc, ZnO, que con la humedad ambiente evoluciona a hidróxido de cinc, Zn(OH)₂. Posteriormente se forma una capa protectora de carbonato básico, Zn₄(CO₃)(OH)₆·H₂O. La estabilidad inicial de estos productos de corrosión, que resultan de la disolución del Zn metálico a Zn²⁺, debe estar controlada por el pH de la capa acuosa existente sobre la superficie del metal. Según la teoría de Pearson de los ácidos duros y blandos, el Zn²⁺, clasificado como un ácido intermedio, debe coordinarse con diferentes bases. Por lo tanto, una exposición prolongada del cinc en diferentes atmósferas debe dar como resultado diferentes productos de reacción, cuyas velocidades de formación dependerán de la velocidad de depósito de los constituyentes y contaminantes de la atmósfera. Los productos de corrosión identificados, en las placas de cinc de las diferentes estaciones, durante los dos primeros años de exposición, han sido los siguientes:

ESTACIÓN		1º Año	2º Año	ESTACIÓN		1º Año	2º Año
1	Meteorológico	S, O, Zn	S, Z, O, Zn	18	La Oficina	S, O, C, Zn	S, C, H, M, Zn, O
2	Policia S/C TF	S, O, Zn	S, O, M, Zn	19	El Bueno	C, Zn, H	S, O, C, Zn
3	Oceanográfico	S, O, M, Zn	S, C, H, Zn, M	20	Granadilla	S, O, C, M, Zn	S, M, Zn
4	Ofra	S, O, M, Zn	M, S, H, Zn, Z	21	Los Cristianos	S, C, H, M, Zn	S, C, H, M, Zn
5	Química	S, O, C, Zn	S, O, C, Zn, Z	23	Cueva del Polvo	S, C, Zn	S, C, Zn
6	Pajalillos	S, Zn, O, C	S, O, C, M, Zn	24	Guia de Isora	C, Zn, S	S, C, Zn, H
7	Isamar	C, Zn, O	C, Zn, Z, O	25	San Sebastian-G	S, O, C, M, Zn	S, O, M, Zn, Z
8	Garimba	S, C, H, Zn, O	S, C, M, Zn	26	Valle Granrey-G	S, O, H, M, Zn	O, M, Zn
9	Ayto.Pto. Cruz	S, C, M, Zn	S, C, M, Zn	27	El Cedro-G	S, Z, C, Zn	Z, C, Zn, S
10	Botánico	C, Zn	C, Zn, O	28	Valverde-H	S, C, M, Zn	S, C, M, Zn
11	Montañeta	C, Zn	Z, C, Zn	29	Aerpto. Hierro	S, H, M, Zn, C	S, C, M, Zn
12	Buenavista	S, C, Zn	S, C, M, Zn	30	Aerpto. La Palma	S, C, M, Zn	S, C, M, Zn
13	El Palmar	S, C, H, M, Zn	S, O, C, Zn, Z	31	El Paso-LP	Z, C, Zn, H	C, Zn
14	Las Raices	O, C, Zn	C, H, Zn, H, O	32	Pto.Naos-LP	S, C, H, M, Zn	S, C, M, Zn, H
15	Izaña	Zn, Z, H	Z, Zn, H	33	Los Llanos-LP	S, C, H, Zn	S, Z, C, Zn
16	Caletillas	C, H, M, Zn	O, M, Zn, S, C, H	34	Fuencaliente-LP	S, C, Zn	C, Zn, S
17	La Planta	C, Zn	H, M, Zn, C	35	San Andres y Sauces-LP	S, C, M, Zn, H	S, C, Zn, O

Simonkoleita (S) ; Oxosulfato (O); Zincita (Z); Hidroxo carbonato (C); Hidroxo sulfato (H); Clorohidroxosulfato (M); Es dudoso (Símbolo)

Correlacionando, para los diversos tipos de atmósferas, la naturaleza de los productos de corrosión formados, con los datos de velocidad de corrosión se puede establecer que:

En las atmósferas de tipo rural (aquellas en las que las velocidades de depósito de Cl y SO₂ son inferiores a 15 mg/día.m²) de las islas de la provincia de Santa Cruz de Tenerife, la capa de carbonato de cinc inicialmente formada, sigue creciendo lentamente, observándose que la velocidad de penetración de la corrosión (expresada en mm/año) disminuye, de forma aproximadamente lineal con el tiempo de exposición, lo que pone en evidencia su carácter protector.

En placas de cinc expuestas en atmósferas marinas, y como consecuencia del depósito de Cl (superior a 15 mg/día.m²), a los pocos días de exposición se forman, sobre la superficie del metal, islas de cloruro básico, Zn₅(OH)₈Cl₂ · H₂O, que van creciendo lateralmente hasta unirse y cubrir toda la superficie. En estas condiciones, la velocidad de corrosión que se mide, no disminuye de forma lineal con el tiempo, lo que parece indicar que el cloruro básico de cinc es menos protector que el carbonato básico.

8.- Con objeto de establecer ecuaciones, de tipo semi-empírico, que permitan predecir los valores de la corrosión de muestras de cinc expuestas en diferentes atmósferas de la provincia de Santa Cruz de Tenerife, se ha realizado un estudio estadístico, basado en un modelo muy simple, ya que considera únicamente factores generalizables con el tiempo. Como resumen del estudio se puede establecer que:

- La velocidad de corrosión de las muestras de cinc expuestas a las atmósferas de las islas de la provincia de Santa Cruz de Tenerife, está relacionada con el tiempo de exposición, mediante una ley de tipo logarítmico.

- *La ecuación propuesta,*

$$\begin{aligned} \ln V_c = & 2,2635 + 0,0723 [\text{Cl}^-] + 0,188 \ln \text{TDH} - 0,0076 [\text{Cl}^-] [\text{SO}_2] - \\ & - (0,7943 + 0,0386 [\text{Cl}^-] - 0,0155 [\text{Cl}^-] [\text{SO}_2]) \ln t + \\ & + 0,5794 D_2 + 1,0107 D_3 + 1,4649 D_4 + 1,4702 D_5 \end{aligned}$$

(donde D_2 a D_5 son variables que toman valores de 1 ó 0, dependiendo del grupo de estaciones al que pertenezcan los datos atmosféricos usados en cada caso).

permite, en términos del tiempo de exposición, t , del TDH y de las concentraciones de SO_2 y de cloruros, predecir, con buena aproximación, la velocidad de corrosión, V_c , del cinc expuesto a la atmósfera.

- *La existencia de multicolinealidad, hace imposible especificar la influencia que tiene, cada una de las diferentes variables consideradas, en el proceso de corrosión.*

- *En principio, el uso de la ecuación propuesta para predecir la corrosión del cinc, estaría restringido al caso de atmósferas con unos factores ambientales similares a los medidos en este trabajo (zonas subtropicales marinas).*

9.- Se han realizado ensayos electroquímicos para estudiar el poder protector de los productos de corrosión en el proceso de picado de las placas de cinc. El estudio se ha realizado utilizando placas que corresponden a estaciones instaladas en atmósferas con menor salinidad: 2 (Meteorológico), 6 (Pajalillo), 15 (Izaña) y 19 (El Bueno en Arico), y ha permitido establecer que:

- Las placas de cinc expuestas a la acción de las atmósferas más rurales de las islas de la provincia de Santa Cruz de Tenerife (estaciones 15 y 19) muestran la formación de una película pasiva que incrementa su poder protector, conforme aumenta el tiempo de exposición. En cada una de las recogidas, los valores de E_b medidos en las muestras de la estación 19 (El Bueno) son, (Tabla 7.6), aproximadamente 0.7 unidades más positivas que los medidos en las muestras de la estación 15 (Izaña), lo que induce a pensar que el nivel de corrosión alcanzado, durante el primer año de exposición, por las placas de la estación

19, es del orden del que alcanzan las placas de la estación 15 al cabo de 4 años de exposición.

- La estación 15 (Izaña) es la única en la que se observa que el potencial de picado crece de forma lineal con el tiempo de exposición. La composición química de la capa pasiva (formada por cincita e hidroxocarbonato de cinc) permanece constante durante todo el periodo de exposición, hecho este que debe estar relacionado con una composición muy estable de la atmósfera a lo largo del tiempo de exposición. El incremento lineal del potencial de picado, con el tiempo de exposición, se puede justificar por un incremento en la compacidad y espesor de la capa pasiva, que proporcionaría una mayor resistencia al picado.

- En el caso de la estación 6 (Pajalillos), pese a que los datos que caracterizan su atmósfera son similares a los de la estación 19, se comprueba que no sigue el comportamiento observado en esta. Pero puede explicarse en términos de algunos de los parámetros ambientales, que no pueden cuantificarse fácilmente (lluvia, tiempo de insolación, cantidad de polvo depositado, viento, etc.), por si solo o mediante un efecto sinérgico, dan lugar a modificaciones importantes en el proceso de corrosión. De todos los efectos citados, posiblemente sea la lluvia (que puede arrastrar productos de corrosión) y el tiempo de insolación (que acelera el proceso de secado) las que pueden ejercer efectos más significativos.

- La atmósfera de la estación 2 (Meteorológico), es la que mayor concentración de SO_2 tiene de todas las estudiadas en este proyecto, lo que le confiere cierto carácter urbano; sin embargo, al estar bastante alejada de la línea de costa la concentración de cloruros es mínima. El comportamiento que se observa en las muestras de esta estación es muy diferente a las del resto, dando lugar a productos, que a pesar de ser inicialmente pasivantes, terminan por evolucionar a productos que, como el clorihidrósulfato, favorecen el ataque corrosivo. De forma similar a lo que se observa en la estación 19 (El Bueno), durante el primer año, se desarrolla una película pasiva más protectora que la que se genera en la estación 15, en las inmediaciones del Teide.

BIBLIOGRAFÍA

CAPÍTULO I:

- 1.- Trethewey, K.R., Chamberlain, J.; *Corrosion for Students of Science and Engineering*, Longman Scientific & Technical, New York, 1988.
- 2.- Galvele, J.; *Corrosión*, Departamento de Asuntos Científicos de la Secretaría General de la OEA, Washington, 1979.
- 3.- Schikorr, G.; *Werk. Korrosion*, **14**, 63, 1963.
- 4.- Barton, K., Bartonova, Z.; *Werk. Korrosion*, **20**, 87, 1969.
- 5.- Vernon, W.H., *Trans. Faraday Soc.*, **23**, 162, 1927.
- 6.- Sanyal, B., Bhadwar, D., *J. Sci. Ind. Res.*, **18A**, 69, 1959.
- 7.- Barton, K., Bartonova, S., Beranek, E.; *Werk. Korrosion*, **25**, 659, 1974.
- 8.- Knotková-Cermáková, D., Vlcková, J.; *Fourth International Congress on Metallic Corrosion*, (NACE), Houston, p. 429, 1972.
- 9.- Rozenfeld, I.L.; *Atmospheric Corrosion of Metals*, (NACE), Houston, 1972.
- 10.- S. Feliú, *Corrosión y Protección*, **2**, 1, 1971.
- 11.- Tomashov, D.N.; *Theory of Corrosion and Protection of Metals*. MacMillan Co., New York, 1966.
- 12.- Dearden, J.; *J. Iron Steel Inst.*, **159**, 241, 1948.
- 13.- Stanners, J.F.; *Fourth International Congress on Metallic Corrosion*, (NACE), Houston, p. 419, 1972.
- 14.- González, A.; *IV Asamblea General del CENIM*, Madrid, 1977.

-
- 15.- Barton, K.; *Protection against atmospheric corrosion*, Wiley and Sons, Londres, 1976.
 - 16.- Feliú, S., Morcillo, M.; *Corrosión y protección de los metales en la atmósfera*, Bellaterra S.A., Barcelona, 1982.
 - 17.- *Investigation of Air Pollution, April 1968 to March 1969-National Survey, Smoke and Sulphur Dioxide*, Min. Tech., Warren Spring Laboratory, Stevenage, Hert
 - 18.- Calvert, J.G, Stockwell, W.R.; “Mechanisms and rates of the gas-phase oxidation of sulfur dioxide and nitrogen oxides in the atmosphere” en *SO₂, NO, and NO₂ Oxidation Mechanism: Atmospheric Considerations*. (Ed. J.C. Calvert), Butterworth, Woburn, MA, 1984.
 - 19.- Robbin, L.R.; “Kinetic studies of sulfite oxidation in aqueous solution” en *SO₂, NO and NO₂ Oxidation Mechanism: Atmospheric Considerations*. (Ed. J.G. Calvert), Butterworth, Woburn, MA, 1984.
 - 20.- Schikorr, G.; *Werk. Korr.*, **15**, 457, 1964.
 - 21.- St. Preston, R., Sanyal, B.; *J. Appl. Chem.*, **6**, 26, 1956.
 - 22.- Berukshtis, G.K., Klark, G.B.; *Corrosion of Metal Alloy*, (Ed. Tomashov y Mirulyubev), Jerusalem, 1966.
 - 23.- Haagenrud, S., Kucera, V., Atteraas, L.; *Proceedings of 9th Scandinavian Corrosion Congress*, Danish Corrosion Center, Copenhagen, 1983.
 - 24.- Copson, H.R.; *Corrosion*, **15**, 633, 1959.
 - 25.- Feliú, S.; *Corrosión y Protección*, No Extr. I Congreso Nacional de Corrosión y Protección, 31, 1973.
 - 26.- Shaw, T.R.; “Corrosion map of the British Isles” en *Atmospheric factors affecting the corrosion of engineering metals*, S.K. Coburn, ASTM STO 646, Filadelfia, 1978.
 - 27.- M. Morcillo, Atmospheric corrosion in Ibroamerica: The MICAT project, in: W.W. Kirk, H.H. Lawson (eds.), *Atmospheric Corrosion*, American Society for Testing on Material, Philadelphia, 1994 ASTM STP 1239.

-
- 28.- King, G.A., Martin, K.G., Moresby, J.F.; *A detailed corrosivity survey of Melbourne* Division of Building Research, 1982. G.A. King, Y. Sasnaitis, S. Terrill; *Environmental factors influencing the corrosivity of Melbourne's atmosphere*, CSIRO Australia, Division of Building Research, Melbourne, 1985.
- 29.- Rychtera, M.; *Atmospheric deterioration of technological materials. A technoclimatic atlas. Part A: Africa*, Academia, Praga, 1985.
- 30.- Gregor, H.D., Bull, K.R.; "Mapping" en *Draft manual on methodologies and criteria for mapping critical levels and loads in geographical areas where they are exceeded*, UN/ECE, Bad Harzburg, 1990.
- 31.- ISO 9223; *Corrosion of metals and alloys. Classification of corrosivity of atmospheres*, International Standards Organization, 1991.
- 32.- Stanners, J.F.; *Corrosion in Natural Environments*, ASTM, STO 558, 1972.
- 33.- ASTM, G50; *Practice for conducting atmospheric corrosion test on metals*, ASTM, 1984.
- 34.- ASTM, G15; *Terminology relating to corrosion and corrosion testing*, ASTM, 1988
- 35.- J.M. Costa, P.L. Cabot; *Glosari de Corrosió*, IEC, Barcelona, 1991.
- 36.- DIN50010, DIN, 1961.
- 37.- ASTM G1; *Practice for preparing cleaning and evaluating corrosion test specimens*. ASTM, 1981.

CAPÍTULO 2

- 38.- I. Font Tullot; *Factores que gobiernan el clima de Canarias* en *Revista de Geofísica*, Madrid, 56, 5-21, 1955.
- 32.- ISO/TC 156 N 250. *Corrosion of metals and alloys. Aggressivity of Atmospheres. Methods of measurement of pollution data*. 1986.
- 39.- L. Rozenfeld; *Atmospheric corrosion of Metals*, NACE, 1972.
- 40.- H. Guttman, P.J. Sereda; *Measurement of Atmospheric Factor Affecting the Corrosion of Metals*, *Metal Corrosion in the atmosphere*, *ASTM-STP*, **435**, 223, 1968.

CAPÍTULO 3:

- 41.- M. Pourbaix; *Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions*, National Association of Corrosion Engineers, Houston, CEBELCOR, Bruselas, 1974.
- 42.- E. Hogfeldt y L.G. Sillén; *Tentative Equilibrium Constants for 25°C (on infinite Dilution Scale)*, The Royal Institute of Technology, Estocolmo, 1966.
- 43.- R. Grauer y W. Feitknecht; *Corrosion Science*, **7**, 629, (1976).

CAPÍTULO 4:

- 44.- ASTM D 2010-85, *Standard Method for Evaluation of Total Sulfation Activity in the Atmosphere by the Lead Dioxide Candle*.
- 45.- ISO 9225:1992 (E), *Corrosion of Metals and Alloys-Corrosivity of Atmospheres-Measurements of Pollution*.
- 46.- Tres posibles libros: a) A.Guinier, *X- ray Diffraction in Crystals, Imperfect Crystals, and Amorphous Bodies*, W.H. Freeman and Company, San Francisco. USA (1963).
b) B.E. Warren, *X-ray Diffraction*, Addison Wesley, Massachusetts,USA (1969). c) J.M. Cowley, *Diffraction Physics*, North Holland, Amsterdam (1975).
- 47.- ISO/DIS 8407.3.
- 48.- I. Odnevall, and C. Legraf. *Corrosion Science.*, **36** (6), 1077-1091, 1994.
- 49.- I. Odnevall, and C. Legraf. *Corrosion Science.*, **36** (9), 1551-1567, 1994.
- 50.-V. Ligier, M. Wery, J. Hihn, J. Faucheu, M. Tachez. *Corrosion Science.* **41** (6), 1139-1164, 1994.
- 51.- I. Odnevall, and C. Legraf. *Corrosion Science.* **34** (8), 1213-1229, 1993.
- 52.- I. Odnevall, and C. Legraf. *Journal of The Electrochemical Society.* **138** (7), 1923-1928, 1991.

CAPÍTULO 5:

- 53.- ISO/DP 9223. *Corrosion of metals and alloys. Classification of Corrosivity Categories of Atmospheres*. 1986.
- 54.- S. Feliú, M. Morcillo; Datos de la corrosión atmosférica en España. Resultados de 6 años de exposición. *Revista Iberoamericana de Corrosión y Protección*; **89**, 1983.
- 55- S. Feliú , M. Morcillo; La corrosión de metales en grandes ciudades. Efecto de la corrosión atmosférica. *Rev. Metal. CENIM*, **19**, 63, 1983.
- 56.- A.M. Sánchez Bermúdez; *Corrosión atmosférica en zonas costeras de Galicia*, Tesis doctoral, Universidad de Santiago de Compostela, 1987.
- 57.- K.S. Rajagopalan; *Proceeding of third International Congress on Metallic Corrosion*, vol.4, pag. 532, Moscu, 1969.
- 58.- D.K. Basu, D.K. Khan; *NML Technical Journal*, **14**, 34, 1972.

CAPÍTULO 6:

- 59- C.J. Slunder, W.K. Boyd, *Cinc: Its Corrosion Resistance*, Cinc Institute Inc., New York, 1971.
- 60.- R.A. Legault y V.P. Pearson, in *Atmospheric Factors Affecting the Corrosion of Engineering Metals*, ASTM STO 646, American Society for Testing and Materials, Philadelphia, 1978.
- 61.- A. Porro, T. F. Otero, A.S. Elola, *Br. Corros. J.*, **27** (3), 231, 1992.

CAPÍTULO 7:

- 62.- J. Morales, G.T. Fernández, P. Esparza, S. González and R.C. Salvareza. *Corrosion Science.*, **37** (2), 211-229, 1995.
- 63.- EE.Abd El Aal. Effect of Cl-anions on cinc passivity in borate solution. *Corrosion Science.*, **42** (1), 1-16, 2000.
- 64.- Xiaoge Gregory Zhang. *Corrosión and Electrochemistry of Cinc*. Plenum Press, New York.

- 65.- Bockris Reddy. *Electroquímica Moderna. Volumen 2*. Editorial Reverté S.A.
- 66.- Allen J. Bard and Larry R. Faulkner. *Electrochemical Methods*. Ed. John Wiley & Sons.

APÉNDICE I

CÁLCULO DE LA VELOCIDAD DE CORROSIÓN DEL CINC Y DEL ACERO GALVANIZADO

Tabla AI.1: *Perdida de masa y velocidad de corrosión del cinc (R2)*

ESTACIÓN		TIEMPO DE EXPOSICIÓN			PERDIDA DE MASA gramos	V. CORROSIÓN mg/m ² · día	V. CORROSIÓN g/m ² · año
		FECHA INICIAL	FECHA FINAL	DÍAS			
1	Meteorológico	08/02/96	18/10/96	253	0,0677	33,575	12,2547
2	Policia S/C TF	07/02/96	18/10/96	254	0,0662	32,701	11,9360
3	Oceanográfico	08/02/96	18/10/96	253	0,3486	172,882	63,1018
4	Ofra	07/02/96	18/10/96	254	0,2001	98,845	36,0785
5	Química	06/02/96	28/10/96	265	0,093	44,033	16,0721
6	Pajalillos	13/02/96	18/10/96	248	0,0566	28,636	10,4520
7	Isamar	13/02/96	18/10/96	248	0,1153	58,334	21,2918
8	Garimba	13/02/96	18/10/96	248	0,1486	75,181	27,4411
9	Ayto.Pto. Cruz	14/02/96	21/10/96	250	0,1837	92,196	33,6514
10	Botánico	14/02/96	21/10/96	250	0,029	14,555	5,3124
11	Montañeta	27/02/96	21/10/96	237	0,0456	24,141	8,8115
12	Buenavista	26/02/96	21/10/96	238	0,1577	83,137	30,3451
13	El Palmar	26/02/96	21/10/96	238	0,1014	53,457	19,5117
14	Las Raices	14/02/96	29/10/96	258	0,0908	44,158	16,1176
15	Izaña	15/02/96	29/10/96	257	0,0455	22,214	8,1080
16	Caletillas	09/02/96	22/10/96	256	0,2393	117,286	42,8092
17	La Planta	01/03/96	29/10/96	242	0,1631	84,563	30,8655
18	La Oficina	01/03/96	22/10/96	235	0,275	146,827	53,5919
19	El Bueno	06/03/96	22/10/96	230	0,1044	56,953	20,7877
20	Granadilla	01/03/96	22/10/96	235	1,7458	932,112	340,2210
21	Los Cristianos	29/02/96	22/10/96	236	0,1914	101,759	37,1419
23	Cueva del Polvo	29/02/96	22/10/96	236	0,1233	65,553	23,9269
24	Guia de Isora	29/02/96	22/10/96	236	0,0828	44,021	16,0677
25	San Sebastian-G	19/03/96	25/10/96	220	0,1025	58,477	21,3441
26	Valle Granrey-G	01/04/96	25/10/96	207	0,2837	171,961	62,7659
27	El Cedro-G	19/03/96	25/10/96	220	0,0319	18,193	6,6405
28	Valverde-H	15/03/96	23/10/96	222	0,1031	58,270	21,2687
29	Aerpto. Hierro	15/03/96	23/10/96	222	7,4985	4238,021	1546,8776
30	Aerpto. La Palma	21/03/96	24/10/96	217	0,5584	322,870	117,8475
31	El Paso-LP	20/03/96	24/10/96	218	0,2701	155,457	56,7417
32	Pto.Naos-LP	20/03/96	24/10/96	218	0,1806	103,945	37,9399
33	Los Llanos-LP	20/03/96	24/10/96	218	0,111	63,886	23,3185
34	Fuencaliente-LP	21/03/96	24/10/96	217	0,2493	144,147	52,6135
35	San Andres y Sauces-LP	21/03/96	24/10/96	217	0,0967	55,912	20,4080

Tabla AI.2: *Perdida de masa y velocidad de corrosión del cinc (R4)*

ESTACIÓN		TIEMPO DE EXPOSICIÓN			PERDIDA DE MASA gramos	V. CORROSIÓN mg/m ² · día	V. CORROSIÓN g/m ² · año
		FECHA INICIAL	FECHA FINAL	DÍAS			
1	Meteorológico	08/02/96	02/04/97	419	0,0684	20,483	7,476
2	Policia S/C TF	07/02/96	02/04/97	420	0,0779	23,272	8,494
3	Oceanográfico	08/02/96	02/04/97	419	0,4217	126,279	46,092
4	Ofra	07/02/96	02/04/97	420	0,2212	66,081	24,120
5	Química	06/02/96	11/04/97	430	0,1094	31,922	11,652
6	Pajalillos	13/02/96	02/04/97	414	0,1028	31,145	11,368
7	Isamar	13/02/96	03/04/97	415	0,1448	43,769	15,976
8	Garimba	13/02/96	02/04/97	414	0,1487	45,076	16,453
9	Ayto.Pto. Cruz	14/02/96	03/04/97	414	0,3144	95,275	34,775
10	Botánico	14/02/96	03/04/97	414	0,0653	19,780	7,220
11	Montañeta	27/02/96	04/04/97	402	0,0664	20,735	7,568
12	Buenavista	26/02/96	04/04/97	403	0,1860	57,909	21,137
13	El Palmar	26/02/96	04/04/97	403	0,1084	33,760	12,322
14	Las Raices	14/02/96	10/04/97	421	0,0955	28,462	10,389
15	Izaña	15/02/96	10/04/97	420	0,0516	15,415	5,626
16	Caletillas	09/02/96	10/04/97	426	0,3467	102,114	37,272
17	La Planta	01/03/96	10/04/97	405	0,2403	74,446	27,173
18	La Oficina	01/03/96	10/04/97	405	0,3447	106,779	38,974
19	El Bueno	06/03/96	09/04/97	399	0,1072	33,700	12,300
20	Granadilla	01/03/96	09/04/97	404	3,2621	1013,102	369,782
21	Los Cristianos	29/02/96	09/04/97	405	0,1927	59,699	21,790
23	Cueva del Polvo	29/02/96	09/04/97	405	0,2253	69,809	25,480
24	Guia de Isora	29/02/96	09/04/97	405	0,0968	29,989	10,946
25	San Sebastian-G	19/03/96	21/03/97	367	0,1517	51,863	18,930
26	Valle Granrey-G	01/04/96	21/03/97	354	0,3667	129,972	47,440
27	El Cedro-G	19/03/96	21/03/97	367	0,0392	13,402	4,892
28	Valverde-H	15/03/96	18/03/97	368	0,4304	146,735	53,558
29	Aerpto. Hierro	15/03/96	18/03/97	368	13,1776	4492,935	1639,921
30	Aerpto. La Palma	21/03/96	19/03/97	363	0,6837	236,320	86,257
31	El Paso-LP	20/03/96	19/03/97	364	0,2950	101,686	37,115
32	Pto.Naos-LP	20/03/96	19/03/97	364	0,2789	96,137	35,090
33	Los Llanos-LP	20/03/96	19/03/97	364	0,1238	42,674	15,576
34	Fuencaliente-LP	21/03/96	19/03/97	363	0,2553	88,244	32,209
35	San Andres y Sauces-LP	21/03/96	19/03/97	363	0,1046	36,143	13,192

Tabla AI.3: *Perdida de masa y velocidad de corrosión del cinc (R5)*

ESTACIÓN		TIEMPO DE EXPOSICIÓN			PERDIDA DE MASA gramos	V. CORROSIÓN mg/m ² · día	V. CORROSIÓN g/m ² · año
		FECHA INICIAL	FECHA FINAL	DÍAS			
1	Meteorológico	08/02/96	27/11/97	658	0,0763	14,549	5,31
2	Policia S/C TF	07/02/96	27/11/97	659	0,0785	14,946	5,46
3	Oceanográfico	08/02/96	27/11/97	658	0,4547	86,704	31,65
4	Ofra	07/02/96	27/11/97	659	0,2536	48,284	17,62
5	Química	06/02/96	12/11/97	645	0,1642	31,941	11,66
6	Pajalillos	13/02/96	27/11/97	653	0,1403	26,958	9,84
7	Isamar	13/02/96	27/11/97	653	0,1703	32,722	11,94
8	Garimba	13/02/96	27/11/97	653	0,2203	42,329	15,45
9	Ayto.Pto. Cruz	14/02/96	28/11/97	653	0,3679	70,684	25,80
10	Botánico	14/02/96	28/11/97	653	0,0766	14,712	5,37
11	Montañeta	27/02/96	28/11/97	640	0,1092	21,415	7,82
12	Buenavista	26/02/96	28/11/97	641	0,2798	54,769	19,99
13	El Palmar	26/02/96	28/11/97	641	0,1472	28,813	10,52
14	Las Raices	14/02/96	01/12/97	656	0,1537	29,398	10,73
15	Izaña	15/02/96	28/11/97	652	0,0621	11,950	4,36
16	Caletillas	09/02/96	26/11/97	656	0,4671	89,340	32,61
17	La Planta	01/03/96	26/11/97	635	0,2813	55,582	20,29
18	La Oficina	01/03/96	26/11/97	635	0,3459	68,353	24,95
19	El Bueno	06/03/96	26/11/97	630	0,1395	27,789	10,14
20	Granadilla	01/03/96	26/11/97	635	10,7946	2132,920	778,52
21	Los Cristianos	29/02/96	26/11/97	636	0,2975	58,698	21,42
23	Cueva del Polvo	29/02/96	26/11/97	636	0,3589	70,797	25,84
24	Guia de Isora	29/02/96	26/11/97	636	0,1790	35,320	12,89
25	San Sebastian-G	19/03/96	21/11/97	612	0,1806	37,026	13,51
26	Valle Granrey-G	01/04/96	21/11/97	599	0,5596	117,218	42,78
27	El Cedro-G	19/03/96	21/11/97	612	0,0965	19,784	7,22
28	Valverde-H	15/03/96	25/11/97	620	0,5377	108,815	39,72
29	Aerpto. Hierro	15/03/96	25/11/97	620	22,7590	4605,786	1681,11
30	Aerpto. La Palma	21/03/96	13/11/97	602	0,7165	149,335	54,51
31	El Paso-LP	20/03/96	13/11/97	603	0,3036	63,172	23,06
32	Pto.Naos-LP	20/03/96	13/11/97	603	0,5170	107,576	39,27
33	Los Llanos-LP	20/03/96	13/11/97	603	0,1926	40,076	14,63
34	Fuencaliente-LP	21/03/96	14/11/97	603	0,2617	54,454	19,88
35	San Andres y Sauces-LP	21/03/96	14/11/97	603	0,1093	22,743	8,30

Tabla AI.4: *Perdida de masa y velocidad de corrosión del cinc (R6)*

ESTACIÓN		TIEMPO DE EXPOSICIÓN			PERDIDA DE MASA gramos	V. CORROSIÓN mg/m ² · día	V. CORROSIÓN g/m ² · año
		FECHA INICIAL	FECHA FINAL	DÍAS			
1	Meteorológico	08/02/96	01/04/98	783	0,0824	13,204	4,82
2	Policia S/C TF	07/02/96	01/04/98	784	0,0839	13,427	4,90
3	Oceanográfico	08/02/96	01/04/98	783	0,5627	90,169	32,91
4	Ofra	07/02/96	01/04/98	784	0,2598	41,578	15,18
5	Química	06/02/96	07/04/98	791	0,2015	31,962	11,67
6	Pajalillos	13/02/96	01/04/98	778	0,1598	25,771	9,41
7	Isamar	13/02/96	01/04/98	778	0,1891	30,497	11,13
8	Garimba	13/02/96	01/04/98	778	0,2304	37,157	13,56
9	Ayto.Pto. Cruz	14/02/96	31/03/98	776	0,4303	69,575	25,39
10	Botánico	14/02/96	31/03/98	776	0,1258	20,340	7,42
11	Montañeta	27/02/96	31/03/98	763	0,1120	18,418	6,72
12	Buenavista	26/02/96	31/03/98	764	0,3059	50,237	18,34
13	El Palmar	26/02/96	31/03/98	764	0,1638	26,901	9,82
14	Las Raices	14/02/96	31/03/98	776	0,1612	26,064	9,51
15	Izaña	15/02/96	31/03/98	775	0,0649	10,507	3,84
16	Caletillas	09/02/96	02/04/98	783	0,4967	79,593	29,05
17	La Planta	01/03/96	02/04/98	762	0,3014	49,628	18,11
18	La Oficina	01/03/96	02/04/98	762	0,3876	63,822	23,30
19	El Bueno	06/03/96	02/04/98	757	0,1528	25,326	9,24
20	Granadilla	01/03/96	02/04/98	762	10,8167	1781,072	650,09
21	Los Cristianos	29/02/96	02/04/98	763	0,3000	49,333	18,01
23	Cueva del Polvo	29/02/96	02/04/98	763	0,4413	72,569	26,49
24	Guia de Isora	29/02/96	02/04/98	763	0,2659	43,726	15,96
25	San Sebastian-G	19/03/96	24/03/98	735	0,1911	32,622	11,91
26	Valle Granrey-G	01/04/96	24/03/98	722	0,6519	113,288	41,35
27	El Cedro-G	19/03/96	24/03/98	735	0,1078	18,402	6,72
28	Valverde-H	15/03/96	27/03/98	742	0,5883	99,480	36,31
29	Aerpto. Hierro	15/03/96	27/03/98	742	24,9210	4214,084	1538,14
30	Aerpto. La Palma	21/03/96	25/03/98	734	0,9022	154,223	56,29
31	El Paso-LP	20/03/96	25/03/98	735	0,3489	59,560	21,74
32	Pto.Naos-LP	20/03/96	25/03/98	735	0,6656	113,623	41,47
33	Los Llanos-LP	20/03/96	25/03/98	735	0,2183	37,266	13,60
34	Fuencaliente-LP	21/03/96	25/03/98	734	0,2711	46,342	16,91
35	San Andres y Sauces-LP	21/03/96	25/03/98	734	0,1144	19,556	7,14

Tabla AI.5: *Perdida de masa y velocidad de corrosión del cinc (R7)*

ESTACIÓN		TIEMPO DE EXPOSICIÓN			PERDIDA DE MASA gramos	V. CORROSIÓN mg/m ² · día	V. CORROSIÓN g/m ² · año
		FECHA INICIAL	FECHA FINAL	DÍAS			
1	Meteorológico	08/02/96	22/04/99	1169	0,0842	9,037	3,30
2	Policia S/C TF	07/02/96	22/04/99	1170	0,0886	9,501	3,47
3	Oceanográfico	08/02/96	22/04/99	1169	1,1555	124,018	45,27
4	Ofra	07/02/96	22/04/99	1170	0,6305	67,615	24,68
5	Química	06/02/96	26/04/99	1175	0,2399	25,621	9,35
6	Pajalillos	13/02/96	22/04/99	1164	0,1603	17,279	6,31
7	Isamar	13/02/96	22/04/99	1164	0,2244	24,189	8,83
8	Garimba	13/02/96	22/04/99	1164	0,2890	31,152	11,37
9	Ayto.Pto. Cruz	14/02/96	21/04/99	1162	0,5412	58,438	21,33
10	Botánico	14/02/96	21/04/99	1162	0,1381	14,912	5,44
11	Montañeta	27/02/96	21/04/99	1149	0,1137	12,416	4,53
12	Buenavista	26/02/96	21/04/99	1150	0,3839	41,889	15,29
13	El Palmar	26/02/96	21/04/99	1150	0,1881	20,526	7,49
14	Las Raices	14/02/96	21/04/99	1162	0,1629	17,590	6,42
15	Izaña	15/02/96	21/04/99	1161	0,0897	9,698	3,54
16	Caletillas	09/02/96	23/04/99	1169	0,6758	72,535	26,48
17	La Planta	01/03/96	23/04/99	1148	0,3820	41,751	15,24
18	La Oficina	01/03/96	23/04/99	1148	0,4642	50,735	18,52
19	El Bueno	06/03/96	23/04/99	1143	0,1623	17,816	6,50
20	Granadilla	01/03/96	23/04/99	1148	10,9164	1193,107	435,48
21	Los Cristianos	29/02/96	23/04/99	1149	0,3591	39,214	14,31
23	Cueva del Polvo	29/02/96	23/04/99	1149	0,4821	52,645	19,22
24	Guia de Isora	29/02/96	23/04/99	1149	0,3402	37,150	13,56
25	San Sebastian-G	19/03/96	29/03/99	1105	0,2668	30,295	11,06
26	Valle Granrey-G	01/04/96	29/03/99	1092	0,9711	111,579	40,73
27	El Cedro-G	19/03/96	29/03/99	1105	0,1202	13,645	4,98
28	Valverde-H	15/03/96	30/04/99	1141	0,6217	68,365	24,95
29	Aerpto. Hierro	15/03/96	30/04/99	1141	25,8160	2838,867	1036,19
30	Aerpto. La Palma	21/03/96	30/03/99	1104	0,9759	110,916	40,48
31	El Paso-LP	20/03/96	30/03/99	1105	0,3743	42,501	15,51
32	Pto.Naos-LP	20/03/96	30/03/99	1105	0,9575	108,722	39,68
33	Los Llanos-LP	20/03/96	30/03/99	1105	0,3020	34,291	12,52
34	Fuencaliente-LP	21/03/96	30/03/99	1104	0,2950	33,531	12,24
35	San Andres y Sauces-LP	21/03/96	30/03/99	1104	0,1296	14,733	5,38

Tabla AI.6: *Perdida de masa y velocidad de corrosión del Acero Galvanizado (R1)*

ESTACIÓN		TIEMPO DE EXPOSICIÓN			PERDIDA DE MASA gramos	V. CORROSIÓN mg/m ² · día	V. CORROSIÓN g/m ² · año
		FECHA INICIAL	FECHA FINAL	DÍAS			
1	Meteorológico	08/02/96	10/05/96	92	0,0340	46,415	16,941
2	Policia S/C TF	07/02/96	10/05/96	93	0,0324	43,667	15,939
3	Oceanográfico	08/02/96	10/05/96	92	0,1017	138,745	50,642
4	Ofra	07/02/96	10/05/96	93	0,0622	83,962	30,646
5	Química	06/02/96	10/05/96	94	0,0393	52,457	19,147
6	Pajalillos	13/02/96	10/05/96	87	0,0375	54,034	19,722
7	Isamar	13/02/96	10/05/96	87	0,0375	54,034	19,722
8	Garimba	13/02/96	10/05/96	87	0,0569	82,109	29,970
9	Ayto.Pto. Cruz	14/02/96	11/05/96	87	0,1100	158,689	57,921
10	Botánico	14/02/96	11/05/96	87	0,0194	27,978	10,212
11	Montañeta	27/02/96	11/05/96	74	0,0176	29,785	10,872
12	Buenavista	26/02/96	11/05/96	75	0,0395	66,137	24,140
13	El Palmar	26/02/96	11/05/96	75	0,0369	61,787	22,552
14	Las Raices	14/02/96	11/05/96	87	0,0241	34,709	12,669
15	Izaña	15/02/96	11/05/96	86	0,0063	9,143	3,337
16	Caletillas	09/02/96	12/05/96	93		0,000	0,000
17	La Planta	01/03/96	12/05/96	72	0,0232	40,429	14,757
18	La Oficina	01/03/96	12/05/96	72	0,0469	81,730	29,831
19	El Bueno	06/03/96	12/05/96	67	0,0148	27,653	10,094
20	Granadilla	01/03/96	12/05/96	72	0,2690	468,772	171,102
21	Los Cristianos	29/02/96	12/05/96	73	0,0307	52,766	19,260
23	Cueva del Polvo	29/02/96	12/05/96	73	0,0450	77,288	28,210
24	Guia de Isora	29/02/96	12/05/96	73	0,0228	39,131	14,283
25	San Sebastian-G	19/03/96	15/06/96	88	0,0297	42,299	15,439
26	Valle Granrey-G	01/04/96	15/06/96	75	0,1180	197,407	72,054
27	El Cedro-G	19/03/96	15/06/96	88	0,0127	18,155	6,627
28	Valverde-H	15/03/96	15/06/96	92	0,0698	95,148	34,729
29	Aerpto. Hierro	15/03/96	15/06/96	92	0,4067	554,662	202,451
30	Aerpto. La Palma	21/03/96	15/06/96	86	0,1603	233,871	85,363
31	El Paso-LP	20/03/96	15/06/96	87	0,0280	40,381	14,739
32	Pto.Naos-LP	20/03/96	15/06/96	87	0,0815	117,538	42,902
33	Los Llanos-LP	20/03/96	15/06/96	87	0,0220	31,776	11,598
34	Fuencaliente-LP	21/03/96	15/06/96	86	0,0331	48,243	17,609
35	San Andres y Sauces-LP	21/03/96	15/06/96	86	0,0259	37,738	13,775

Tabla AI.7: *Perdida de masa y velocidad de corrosión del Acero Galvanizado (R2)*

ESTACIÓN		TIEMPO DE EXPOSICIÓN			PERDIDA DE MASA gramos	V. CORROSIÓN mg/m ² · día	V. CORROSIÓN g/m ² · año
		FECHA INICIAL	FECHA FINAL	DÍAS			
1	Meteorológico	08/02/96	18/10/96	253	0,0530	26,284	9,594
2	Policia S/C TF	07/02/96	18/10/96	254	0,0528	26,082	9,520
3	Oceanográfico	08/02/96	18/10/96	253	0,3812	189,049	69,003
4	Ofra	07/02/96	18/10/96	254	0,6143	303,451	110,760
5	Química	06/02/96	28/10/96	265	0,0212	10,053	3,669
6	Pajalillos	13/02/96	18/10/96	248	0,0343	17,370	6,340
7	Isamar	13/02/96	18/10/96	248	0,0386	19,512	7,122
8	Garimba	13/02/96	18/10/96	248	0,1922	97,240	35,492
9	Ayto.Pto. Cruz	14/02/96	21/10/96	250	0,2401	120,502	43,983
10	Botánico	14/02/96	21/10/96	250	0,0233	11,677	4,262
11	Montañeta	27/02/96	21/10/96	237	0,0143	7,588	2,770
12	Buenavista	26/02/96	21/10/96	238	0,0068	3,559	1,299
13	El Palmar	26/02/96	21/10/96	238		0,000	0,000
14	Las Raices	14/02/96	29/10/96	258	0,0244	11,866	4,331
15	Izaña	15/02/96	29/10/96	257	0,0083	4,036	1,473
16	Caletillas	09/02/96	22/10/96	256	0,1995	97,779	35,689
17	La Planta	01/03/96	29/10/96	242	0,0337	17,473	6,377
18	La Oficina	01/03/96	22/10/96	235	0,1632	87,135	31,804
19	El Bueno	06/03/96	22/10/96	230	0,0417	22,748	8,303
20	Granadilla	01/03/96	22/10/96	235	0,8646	461,625	168,493
21	Los Cristianos	29/02/96	22/10/96	236	0,0355	18,874	6,889
23	Cueva del Polvo	29/02/96	22/10/96	236	0,0880	46,786	17,077
24	Guia de Isora	29/02/96	22/10/96	236	0,0181	9,623	3,512
25	San Sebastian-G	19/03/96	25/10/96	220	0,0237	13,517	4,934
26	Valle Granrey-G	01/04/96	25/10/96	207	0,4083	247,486	90,332
27	El Cedro-G	19/03/96	25/10/96	220	0,0194	11,064	4,038
28	Valverde-H	15/03/96	23/10/96	222	0,1342	75,847	27,684
29	Aerpto. Hierro	15/03/96	23/10/96	222	1,3832	781,760	285,343
30	Aerpto. La Palma	21/03/96	24/10/96	217	0,4635	267,998	97,819
31	El Paso-LP	20/03/96	24/10/96	218	0,0305	17,554	6,407
32	Pto.Naos-LP	20/03/96	24/10/96	218	0,1312	75,513	27,562
33	Los Llanos-LP	20/03/96	24/10/96	218	0,0231	13,295	4,853
34	Fuencaliente-LP	21/03/96	24/10/96	217	0,0863	49,899	18,213
35	San Andres y Sauces-LP	21/03/96	24/10/96	217	0,0494	28,563	10,426

Tabla AI.8: *Perdida de masa y velocidad de corrosión del Acero Galvanizado (R3)*

ESTACIÓN		TIEMPO DE EXPOSICIÓN			PERDIDA DE MASA gramos	V. CORROSIÓN mg/m ² · día	V. CORROSIÓN g/m ² · año
		FECHA INICIAL	FECHA FINAL	DÍAS			
1	Meteorológico	08/02/96	30/01/97	357	0,0357	12,559	4,584
2	Policia S/C TF	07/02/96	30/01/97	358	0,0370	12,968	4,733
3	Oceanográfico	08/02/96	30/01/97	357	0,2337	82,136	29,980
4	Ofra	07/02/96	30/01/97	358	0,2727	95,563	34,881
5	Química	06/02/96	12/02/97	372	0,1179	39,755	14,511
6	Pajalillos	13/02/96	30/01/97	352	0,0700	24,963	9,112
7	Isamar	13/02/96	30/01/97	352	0,0850	30,286	11,055
8	Garimba	13/02/96	30/01/97	352	0,1346	47,966	17,508
9	Ayto.Pto. Cruz	14/02/96	31/01/97	352	0,6516	232,275	84,780
10	Botánico	14/02/96	31/01/97	352	0,0622	22,171	8,092
11	Montañeta	27/02/96	31/01/97	339	0,0487	18,025	6,579
12	Buenavista	26/02/96	31/01/97	340	0,1142	42,156	15,387
13	El Palmar	26/02/96	31/01/97	340	0,1102	40,655	14,839
14	Las Raices	14/02/96	12/02/97	364	0,0738	25,427	9,281
15	Izaña	15/02/96	31/01/97	351	0,0333	11,904	4,345
16	Caletillas	09/02/96	23/01/97	349	0,2718	97,716	35,666
17	La Planta	01/03/96	23/01/97	328	0,1198	45,827	16,727
18	La Oficina	01/03/96	23/01/97	328	0,2684	102,684	37,480
19	El Bueno	06/03/96	23/01/97	323	0,0692	26,881	9,812
20	Granadilla	01/03/96	23/01/97	328	0,1611	61,639	22,498
21	Los Cristianos	29/02/96	23/01/97	329	0,2479	94,529	34,503
23	Cueva del Polvo	29/02/96	23/01/97	329	0,2156	82,211	30,007
24	Guia de Isora	29/02/96	23/01/97	329	0,0543	20,721	7,563
25	San Sebastian-G	19/03/96	17/01/97	304	0,0744	30,693	11,203
26	Valle Granrey-G	01/04/96	17/01/97	291	0,1319	56,871	20,758
27	El Cedro-G	19/03/96	17/01/97	304	0,0378	15,588	5,689
28	Valverde-H	15/03/96	24/01/97	315	0,7658	305,019	111,332
29	Aerpto. Hierro	15/03/96	24/01/97	315	1,8067	719,630	262,665
30	Aerpto. La Palma	21/03/96	16/01/97	301	0,4982	207,686	75,806
31	El Paso-LP	20/03/96	16/01/97	302	0,0805	33,431	12,202
32	Pto.Naos-LP	20/03/96	16/01/97	302	0,2306	95,806	34,969
33	Los Llanos-LP	20/03/96	16/01/97	302	0,0835	34,678	12,657
34	Fuencaliente-LP	21/03/96	16/01/97	301	0,1833	76,394	27,884
35	San Andres y Sauces-LP	21/03/96	16/01/97	301	0,0865	36,071	13,166

Tabla AI.9: *Perdida de masa y velocidad de corrosión del Acero Galvanizado (R4)*

ESTACIÓN		TIEMPO DE EXPOSICIÓN			PERDIDA DE MASA gramos	V. CORROSIÓN mg/m ² · día	V. CORROSIÓN g/m ² · año
		FECHA INICIAL	FECHA FINAL	DÍAS			
1	Meteorológico	08/02/96	02/04/97	419	0,0434	13,006	4,747
2	Policia S/C TF	07/02/96	02/04/97	420	0,1099	32,841	11,987
3	Oceanográfico	08/02/96	02/04/97	419	0,4248	127,217	46,434
4	Ofra	07/02/96	02/04/97	420	0,2838	84,792	30,949
5	Química	06/02/96	11/04/97	430	0,1143	33,352	12,173
6	Pajalillos	13/02/96	02/04/97	414	0,0800	24,246	8,850
7	Isamar	13/02/96	03/04/97	415	0,0742	22,444	8,192
8	Garimba	13/02/96	02/04/97	414	0,1574	47,703	17,412
9	Ayto.Pto. Cruz	14/02/96	03/04/97	414	0,3496	105,963	38,676
10	Botánico	14/02/96	03/04/97	414	0,0441	13,375	4,882
11	Montañeta	27/02/96	04/04/97	402	0,0414	12,932	4,720
12	Buenavista	26/02/96	04/04/97	403	0,1467	45,674	16,671
13	El Palmar	26/02/96	04/04/97	403	0,1102	34,299	12,519
14	Las Raices	14/02/96	10/04/97	421	0,0629	18,756	6,846
15	Izaña	15/02/96	10/04/97	420	0,0149	4,461	1,628
16	Caletillas	09/02/96	10/04/97	426	0,0206	6,067	2,215
17	La Planta	01/03/96	10/04/97	405	0,1091	33,800	12,337
18	La Oficina	01/03/96	10/04/97	405	0,2111	65,389	23,867
19	El Bueno	06/03/96	09/04/97	399	0,0862	27,117	9,898
20	Granadilla	01/03/96	09/04/97	404	0,1398	43,418	15,847
21	Los Cristianos	29/02/96	09/04/97	405	0,1585	49,114	17,927
23	Cueva del Polvo	29/02/96	09/04/97	405	0,1521	47,111	17,195
24	Guia de Isora	29/02/96	09/04/97	405	0,0651	20,168	7,361
25	San Sebastian-G	19/03/96	21/03/97	367	0,0923	31,556	11,518
26	Valle Granrey-G	01/04/96	21/03/97	354	0,3423	121,335	44,287
27	El Cedro-G	19/03/96	21/03/97	367	0,1042	35,624	13,003
28	Valverde-H	15/03/96	18/03/97	368	0,5305	180,887	66,024
29	Aerpto. Hierro	15/03/96	18/03/97	368	1,7227	587,370	214,390
30	Aerpto. La Palma	21/03/96	19/03/97	363	0,2638	91,182	33,281
31	El Paso-LP	20/03/96	19/03/97	364	0,0812	28,001	10,220
32	Pto.Naos-LP	20/03/96	19/03/97	364	0,0848	29,242	10,673
33	Los Llanos-LP	20/03/96	19/03/97	364	0,0283	9,743	3,556
34	Fuencaliente-LP	21/03/96	19/03/97	363	0,1169	40,395	14,744
35	San Andres y Sauces-LP	21/03/96	19/03/97	363	0,0789	27,272	9,954

Tabla AI.10: *Perdida de masa y velocidad de corrosión del Acero Galvanizado (R5)*

ESTACIÓN		TIEMPO DE EXPOSICIÓN			PERDIDA DE MASA gramos	V. CORROSIÓN mg/m ² · día	V. CORROSIÓN g/m ² · año
		FECHA INICIAL	FECHA FINAL	DÍAS			
1	Meteorológico	08/02/96	27/11/97	658	0,0472	9,000	3,285
2	Policia S/C TF	07/02/96	27/11/97	659	0,0465	8,853	3,231
3	Oceanográfico	08/02/96	27/11/97	658	0,5462	104,152	38,015
4	Ofra	07/02/96	27/11/97	659	0,4039	76,901	28,069
5	Química	06/02/96	12/11/97	645	0,2286	44,469	16,231
6	Pajalillos	13/02/96	27/11/97	653	0,1385	26,612	9,713
7	Isamar	13/02/96	27/11/97	653	0,1067	20,502	7,483
8	Garimba	13/02/96	27/11/97	653	0,1687	32,415	11,831
9	Ayto.Pto. Cruz	14/02/96	28/11/97	653	0,3866	74,293	27,117
10	Botánico	14/02/96	28/11/97	653	0,0659	12,656	4,619
11	Montañeta	27/02/96	28/11/97	640	0,0754	14,782	5,395
12	Buenavista	26/02/96	28/11/97	641	0,1929	37,759	13,782
13	El Palmar	26/02/96	28/11/97	641	0,0822	16,090	5,873
14	Las Raices	14/02/96	01/12/97	656	0,0574	10,979	4,007
15	Izaña	15/02/96	28/11/97	652	0,0419	8,063	2,943
16	Caletillas	09/02/96	26/11/97	656	0,5153	98,559	35,974
17	La Planta	01/03/96	26/11/97	635	0,0911	18,007	6,573
18	La Oficina	01/03/96	26/11/97	635	0,3340	65,996	24,088
19	El Bueno	06/03/96	26/11/97	630	0,0744	14,817	5,408
20	Granadilla	01/03/96	26/11/97	635	3,5207	695,660	253,916
21	Los Cristianos	29/02/96	26/11/97	636	0,3134	61,828	22,567
23	Cueva del Polvo	29/02/96	26/11/97	636	0,2430	47,939	17,498
24	Guia de Isora	29/02/96	26/11/97	636	0,1073	21,168	7,726
25	San Sebastian-G	19/03/96	21/11/97	612	0,1039	21,308	7,777
26	Valle Granrey-G	01/04/96	21/11/97	599	0,6240	130,714	47,711
27	El Cedro-G	19/03/96	21/11/97	612	0,1438	29,481	10,761
28	Valverde-H	15/03/96	25/11/97	620	0,5773	116,829	42,643
29	Aerpto. Hierro	15/03/96	25/11/97	620	12,4573	2520,996	920,164
30	Aerpto. La Palma	21/03/96	13/11/97	602	0,7976	166,238	60,677
31	El Paso-LP	20/03/96	13/11/97	603	0,1080	22,465	8,200
32	Pto.Naos-LP	20/03/96	13/11/97	603	0,4849	100,897	36,827
33	Los Llanos-LP	20/03/96	13/11/97	603	0,0577	11,999	4,380
34	Fuencaliente-LP	21/03/96	14/11/97	603	0,1723	35,845	13,083
35	San Andres y Sauces-LP	21/03/96	14/11/97	603	0,1395	29,034	10,597

Tabla AI.11: *Perdida de masa y velocidad de corrosión del Acero Galvanizado (R6)*

ESTACIÓN		TIEMPO DE EXPOSICIÓN			PERDIDA DE MASA gramos	V. CORROSIÓN mg/m ² · día	V. CORROSIÓN g/m ² · año
		FECHA INICIAL	FECHA FINAL	DÍAS			
1	Meteorológico	08/02/96	01/04/98	783	0,0524	8,397	3,065
2	Policia S/C TF	07/02/96	01/04/98	784	0,0487	7,794	2,845
3	Oceanográfico	08/02/96	01/04/98	783	0,6243	100,040	36,515
4	Ofra	07/02/96	01/04/98	784	0,4116	65,872	24,043
5	Química	06/02/96	07/04/98	791	0,2422	38,418	14,023
6	Pajalillos	13/02/96	01/04/98	778	0,1440	23,223	8,477
7	Isamar	13/02/96	01/04/98	778	0,1274	20,546	7,499
8	Garimba	13/02/96	01/04/98	778	0,2202	35,512	12,962
9	Ayto.Pto. Cruz	14/02/96	31/03/98	776	0,4388	70,949	25,896
10	Botánico	14/02/96	31/03/98	776	0,0903	14,600	5,329
11	Montañeta	27/02/96	31/03/98	763	0,0885	14,553	5,312
12	Buenavista	26/02/96	31/03/98	764	0,2292	37,641	13,739
13	El Palmar	26/02/96	31/03/98	764	0,1439	23,632	8,626
14	Las Raices	14/02/96	31/03/98	776	0,0835	13,501	4,928
15	Izaña	15/02/96	31/03/98	775	0,0454	7,350	2,683
16	Caletillas	09/02/96	02/04/98	783	0,5565	89,175	32,549
17	La Planta	01/03/96	02/04/98	762	0,0928	15,280	5,577
18	La Oficina	01/03/96	02/04/98	762	0,3562	58,652	21,408
19	El Bueno	06/03/96	02/04/98	757	0,1041	17,254	6,298
20	Granadilla	01/03/96	02/04/98	762	3,6620	602,983	220,089
21	Los Cristianos	29/02/96	02/04/98	763	0,3440	56,569	20,648
23	Cueva del Polvo	29/02/96	02/04/98	763	0,2807	46,159	16,848
24	Guia de Isora	29/02/96	02/04/98	763	0,1107	18,204	6,644
25	San Sebastian-G	19/03/96	24/03/98	735	0,1575	26,887	9,814
26	Valle Granrey-G	01/04/96	24/03/98	722	0,6589	114,505	41,794
27	El Cedro-G	19/03/96	24/03/98	735	0,1767	30,164	11,010
28	Valverde-H	15/03/96	27/03/98	742	0,6171	104,350	38,088
29	Aerpto. Hierro	15/03/96	27/03/98	742	15,1832	2567,445	937,117
30	Aerpto. La Palma	21/03/96	25/03/98	734	0,8350	142,736	52,098
31	El Paso-LP	20/03/96	25/03/98	735	0,1563	26,682	9,739
32	Pto.Naos-LP	20/03/96	25/03/98	735	0,6399	109,236	39,871
33	Los Llanos-LP	20/03/96	25/03/98	735	0,1193	20,365	7,433
34	Fuencaliente-LP	21/03/96	25/03/98	734	0,2492	42,598	15,548
35	San Andres y Sauces-LP	21/03/96	25/03/98	734	0,1617	27,641	10,089

Tabla AI.12: *Perdida de masa y velocidad de corrosión del Acero Galvanizado (R7)*

ESTACIÓN		TIEMPO DE EXPOSICIÓN			PERDIDA DE MASA gramos	V. CORROSIÓN mg/m ² · día	V. CORROSIÓN g/m ² · año
		FECHA INICIAL	FECHA FINAL	DÍAS			
1	Meteorológico	08/02/96	22/04/99	1169	0,1311	14,068	5,135
2	Policia S/C TF	07/02/96	22/04/99	1170	26,8454	2878,891	1050,795
3	Oceanográfico	08/02/96	22/04/99	1169	0,7607	81,647	29,801
4	Ofra	07/02/96	22/04/99	1170	0,4227	45,327	16,544
5	Química	06/02/96	26/04/99	1175	0,3508	37,463	13,674
6	Pajalillos	13/02/96	22/04/99	1164	0,1934	20,847	7,609
7	Isamar	13/02/96	22/04/99	1164	0,1819	19,607	7,157
8	Garimba	13/02/96	22/04/99	1164	0,3043	32,805	11,974
9	Ayto.Pto. Cruz	14/02/96	21/04/99	1162	0,6676	72,090	26,313
10	Botánico	14/02/96	21/04/99	1162	0,1340	14,469	5,281
11	Montañeta	27/02/96	21/04/99	1149	0,0965	10,541	3,848
12	Buenavista	26/02/96	21/04/99	1150	0,4108	44,820	16,359
13	El Palmar	26/02/96	21/04/99	1150	0,1960	21,385	7,805
14	Las Raices	14/02/96	21/04/99	1162	0,1164	12,565	4,586
15	Izaña	15/02/96	21/04/99	1161	0,0411	4,438	1,620
16	Caletillas	09/02/96	23/04/99	1169	0,5220	56,031	20,451
17	La Planta	01/03/96	23/04/99	1148	0,2162	23,630	8,625
18	La Oficina	01/03/96	23/04/99	1148	0,4156	45,419	16,578
19	El Bueno	06/03/96	23/04/99	1143	0,1306	14,340	5,234
20	Granadilla	01/03/96	23/04/99	1148	7,6932	840,824	306,901
21	Los Cristianos	29/02/96	23/04/99	1149	0,1268	13,850	5,055
23	Cueva del Polvo	29/02/96	23/04/99	1149		0,000	0,000
24	Guia de Isora	29/02/96	23/04/99	1149	0,1135	12,398	4,525
25	San Sebastian-G	19/03/96	29/03/99	1105	0,1738	19,738	7,205
26	Valle Granrey-G	01/04/96	29/03/99	1092	0,2484	28,545	10,419
27	El Cedro-G	19/03/96	29/03/99	1105	0,0991	11,249	4,106
28	Valverde-H	15/03/96	30/04/99	1141		0,000	0,000
29	Aerpto. Hierro	15/03/96	30/04/99	1141		0,000	0,000
30	Aerpto. La Palma	21/03/96	30/03/99	1104		0,000	0,000
31	El Paso-LP	20/03/96	30/03/99	1105	0,0717	8,141	2,972
32	Pto.Naos-LP	20/03/96	30/03/99	1105	0,1667	18,923	6,907
33	Los Llanos-LP	20/03/96	30/03/99	1105	0,1050	11,919	4,350
34	Fuencaliente-LP	21/03/96	30/03/99	1104	0,3184	36,190	13,209
35	San Andres y Sauces-LP	21/03/96	30/03/99	1104	0,1907	21,669	7,909

APÉNDICE II

PRODUCTOS DE CORROSIÓN IDENTIFICADOS MEDIANTE DIFRACCIÓN DE RAYOS X

ESTACIÓN		1° Año	2° Año	ESTACIÓN	1° Año	2° Año
1	Meteorológico	S, O, Zn	S, Z, O, Zn	18	La Oficina	S, O, C, Zn
2	Policia S/C TF	S, O, Zn	S, O, M, Zn	19	El Bueno	C, Zn, H
3	Oceanográfico	S, O, M, Zn	S, C, H, Zn, M	20	Granadilla	S, O, C, M, Zn
4	Ofra	S, O, M, Zn	M, S, H, Zn, Z	21	Los Cristianos	S, C, H, M, Zn
5	Química	S, O, C, Zn	S, O, C, Zn, Z	23	Cueva del Polvo	S, C, Zn
6	Pajalillos	S, Zn, O, C	S, O, C, M, Zn	24	Guia de Isora	C, Zn, S
7	Isamar	C, Zn, O	C, Zn, Z, O	25	San Sebastian-G	S, O, C, M, Zn
8	Garimba	S, C, H, Zn, O	S, C, M, Zn	26	Valle Granrey-G	S, O, H, M, Zn
9	Ayto.Pto. Cruz	S, C, M, Zn	S, C, M, Zn	27	El Cedro-G	S, Z, C, Zn
10	Botánico	C, Zn	C, Zn, O	28	Valverde-H	S, C, M, Zn
11	Montañeta	C, Zn	Z, C, Zn	29	Aerpto. Hierro	S, H, M, Zn, C
12	Buenavista	S, C, Zn	S, C, M, Zn	30	Aerpto. La Palma	S, C, M, Zn
13	El Palmar	S, C, H, M, Zn	S, O, C, Zn, Z	31	El Paso-LP	Z, C, Zn, H
14	Las Raíces	O, C, Zn	C, H, Zn, H, O	32	Pto.Naos-LP	S, C, H, M, Zn
15	Izaña	Zn, Z, H	Z, Zn, H	33	Los Llanos-LP	S, C, H, Zn
16	Caletillas	C, H, M, Zn	O, M, Zn, S, C, H	34	Fuencaliente-LP	S, C, Zn
17	La Planta	C, Zn	H, M, Zn, C	35	San Andres y Sauces-LP	S, C, M, Zn, H
						S, C, Zn, O

Simonkoleita (S) ; Oxosulfato (O) ; Zincita (Z); Hidroxo sulfato (H); Hidroxo sulfato (M); Es dudoso (Símbolo)

