

INVESTIGACION EN CORROSION

Fritz Räuchle(*) e Isabel Díaz Tang(**)

INTRODUCCION

“Aun en estos días utilitaristas sobrevive un tipo de hombre que estudia las obras de la naturaleza para sus propios fines ; las encuentra interesantes y quizás hermosas. Puesto que comparte el éxito de sus investigaciones con otros—quienes también las encuentran interesantes y algunas veces, hermosas—no debe ser visto como egoísta o antisocial; la justificación para alentar , y verdaderamente apoyar al científico puro es la misma justificación para apoyar al artista o a un escultor o a un compositor...Sin embargo, si bien el científico puro, como tal, no tiene miras económicas, los resultados de sus estudios —que nos capacitan para comprender los mecanismos de los fenómenos naturales y para predecir efectos en casos no experimentados— pueden tener resultados económicos o políticos que pueden ser, literalmente, devastadores...”

Si el desarrollo del conocimiento —dentro de todo el campo de la Ciencia— es bueno o malo para la Humanidad, es un asunto que actualmente es muy especulado.

* Profesor Honorario – Departamento de Ciencias - Sección Química - PUCP

** Departamento de Ciencias – Sección Química
Facultad de Ciencias e Ingeniería - Laboratorio de Corrosión - PUCP

En el caso particular de Corrosión, sin embargo, es necesario un claro conocimiento de los mecanismos si se desea evitar el indeseable desgaste del metal ; en esto casi todos estaremos de acuerdo en que tal conocimiento es beneficioso para la Humanidad..." [1]

Así explica el Prof. Ulrick Evans, el interés del científico puro en el estudio de la Corrosión ; un interés humano natural por fenómenos que pueden ser representados o explicados mediante leyes y principios simples. En el caso de las reacciones de corrosión, éstas pueden ser presentadas dentro de un esquema lógico y sobre una base cuantitativa sólida y la armonía existente entre la teoría y la práctica constituye el mejor argumento. Es precisamente en trabajos del Dr. Evans (demostración experimental de la naturaleza electroquímica de la corrosión, representación e interpretación de curvas potencial-corriente, se cuentan entre los más conocidos y ya han sido materia de otras publicaciones de los autores [2]) en donde encontramos importantes contribuciones que sentaron las bases para el nivel de desarrollo con que cuenta actualmente el conocimiento de los procesos de corrosión y que ha hecho posible la concepción de diversos métodos de prevención.

El significado económico de la investigación aplicada en este campo es ampliamente conocido y aun cuando los medios de protección contra la corrosión sean perfeccionados cada día, las pérdidas y costos ocasionados por el fenómeno no disminuyen proporcionalmente, ya que, simultáneamente, se incrementan los índices de contaminación (agresividad atmosférica) y los avances tecnológicos imponen condiciones cada vez más severas, que exigen el empleo de materiales y/o medidas de protección capaces de enfrentar los cada vez más complejos problemas debido a corrosión.

Dada, entonces, su importancia científica y tecnológica, en la presente contribución se hace una breve revisión de los principales criterios y herramientas actualmente utilizadas en la investigación de los procesos corrosivos.

CONCEPTOS ACERCA DE LA INVESTIGACION EN CORROSION

Una muy didáctica y bastante completa presentación de los principales criterios y conceptos sobre los cuales está basado el desarrollo de la investigación en el área de corrosión ha sido realizada por E. Heitz, R. Henkhaus y A. Rahmel [3].

Las investigaciones en sistemas de corrosión material/medio bajo determinadas condiciones —ya sea que tengan una orientación básica o aplicada— persiguen, en general, los siguientes objetivos :

- el esclarecimiento de reacciones de corrosión (tipo y velocidad de una reacción, dependencia de los parámetros más importantes);
- el esclarecimiento de mecanismos de corrosión (seguimiento completo de las etapas químicas y físicas elementales que conducen, en conjunto, a una reacción global y que explican todas las propiedades del sistema);
- la obtención de información sobre las características de un sistema de corrosión bajo condiciones que se dan en la práctica (velocidad de pérdida de masa, profundidad de una picadura, longitud de una grieta, por ejemplo; estos datos permiten extraer importantes conclusiones para una adecuada selección de materiales);
- la selección de apropiadas medidas de prevención de la corrosión (a través de la correcta definición de un sistema de corrosión y el conocimiento de sus propiedades es posible adoptar medidas sobre el material, en el medio o en las condiciones de reacción para prevenir la corrosión)

Los programas de investigación en corrosión son concebidos y realizados teniendo en cuenta las solicitaciones y exigen cuidadosas reflexiones previas. Resulta pues, imprescindible, poseer un alto nivel de conocimientos en corrosión y un proceder lógico. Los llamados requisitos “secundarios” —disponibilidad de tiempo, dinero e instrumentos de medición, experiencia práctica— tienen una influencia decisiva en el diseño de los experimentos.

Por otra parte, como ocurre en cualquier otra área científica, el primer paso debe corresponder a la consulta de literatura pertinente y actualizada; esto ayuda mucho, p.e., a esquivar “rutas” innecesarias o que ya han sido demostradas como equivocadas o, por el contrario, a adaptar etapas sugeridas en otros trabajos ; en general, es muy importante para precisar el plan de trabajo al inicio de la investigación.

Una vez definido y caracterizado el objeto (material) del estudio se procederá al diseño de la parte experimental —teniendo en cuenta los principios ya mencionados— de acuerdo a las exigencias y alcances que deberán tener los resultados del programa.

TRABAJO EXPERIMENTAL

El desarrollo de la parte experimental dentro de un programa de investigación “completo” involucra necesariamente la participación de profesionales y técnicos de distintas disciplinas para ser llevado a cabo exitosamente; el mayor o menor “peso” del trabajo de los especialistas en una u otra área dependerá de cada caso particular, aun cuando algunos autores han establecido la Química, la Física y las Ciencias de los Materiales como las disciplinas básicas para el desarrollo de la llamada **Ciencia de la Corrosión**, mientras que señalan la Química, la Metalurgia y la Tecnología de Materiales, como las áreas centrales en la **Ingeniería de la Corrosión**. Fontana [4] y González [5] han destacado el carácter netamente multidisciplinario de la corrosión y la necesidad de lograr un eficaz y coordinado trabajo en equipo para obtener resultados positivos en la lucha contra la corrosión.

Los experimentos de corrosión pueden ser clasificados según diversos criterios :

- según las solicitudes ;
- según la duración ;
- según las dimensiones del objeto o del diseño experimental.

De acuerdo a las solicitudes los experimentos de corrosión están divididos en *ensayos* (“tests”) y *estudios*, dependiendo de la aproximación a las condiciones reales que caracterice al sistema experimental diseñado.

La **duración** de un experimento, de otro lado, determina que sea considerado de *larga duración* (mayor aproximación a la duración de las exigencias en servicio), de *corta duración* (intensificando la agresividad de las condiciones para obtener, en tiempos razonables, resultados y afirmaciones válidas; sin embargo, debe tenerse mucho cuidado en la extrapolación al comportamiento a largo plazo) o *acelerados* (la duración es reducida en grado extremo, mediante la selección del medio y condiciones adecuadas; son aplicables sólo como criterios de comparación de determinadas propiedades del sistema).

Finalmente, de acuerdo a las dimensiones de las probetas o del diseño, los experimentos pueden ser *de laboratorio*, a *escala técnica* (en las llamadas

“plantas piloto”) o *en servicio* (en medios naturales, “de campo”). Siguiendo dicho orden es que se determinará el tipo de experimento de acuerdo a este criterio, a medida que sea más difícil la reproducción de las condiciones reales en menor escala.

A manera de ejemplo, citaremos los programas de investigación sobre inhibidores de corrosión [6,7,8].

Asumamos, inicialmente, que lo que se desea es evaluar la eficiencia de un inhibidor (o de una serie de inhibidores) para un material en particular bajo ciertas condiciones. Se tratará, entonces, de un trabajo de investigación aplicada.

Los trabajos podrían, en principio, limitarse a ser desarrollados a nivel de laboratorio.

Para llevarlos a cabo, es posible seguir procedimientos establecidos a través de normas o guías, en cuyo caso se tratarán de ensayos de corrosión, útiles sólo como información preliminar, debido a que el medio y condiciones utilizadas son ajenas a los reales. Luego, para obtener datos para condiciones más cercanas a la práctica, se debe recurrir al diseño de un estudio de corrosión. En cualquier caso —trátase de ensayos o estudios— la duración del ensayo será, por lo general, relativamente corta, o corresponderá a la de un experimento considerado como “acelerado”.

Es muy común la utilización de inhibidores de corrosión en sistemas recirculantes. Si fuera éste el caso, lo deseable es complementar los resultados del laboratorio con información obtenida a partir de experimentos llevados a cabo en planta piloto, en donde, si el diseño del estudio es adecuado, se podrá evaluar el comportamiento de los inhibidores bajo condiciones difíciles de simular a menor escala (velocidad de flujo, recodos, resquicios, problemas de cavitación, etc.) y con una muy buena aproximación en la extrapolación al comportamiento real.

La industria de extracción y producción de petróleo se encuentra entre las que invierten mayor cantidad de dinero para la aplicación de inhibidores y algunas de las etapas de operación constituyen ejemplos típicos de casos en los que, resulta imprescindible evaluar el comportamiento de los inhibidores en la misma planta, dada la complejidad de las condiciones en servicio [9]. La evaluación puede durar días y hasta meses, pero la validez de las conclusiones extraídas es invaluable.

La realización de los experimentos —sea cual fuere su naturaleza— requiere del conocimiento de las técnicas de estudio y medición necesarias. En los últimos años se ha venido desarrollando cada vez más sofisticados métodos de estudio y análisis, que pueden ser adoptados de acuerdo a las exigencias y cuyos alcances se diferencian y complementan.

METODOS DE ESTUDIO

Los procedimientos de investigación, en general, están orientados a la caracterización de un sistema de corrosión material/medio o a la estimación de la magnitud de la corrosión.

Los diversos métodos en **Química Analítica** son ampliamente utilizados para la caracterización de la composición química del material y del medio agresivo, así como para la identificación de los productos de corrosión. Además de las técnicas “clásicas”, entre los procedimientos más utilizados en investigaciones en corrosión para el análisis de trazas debemos citar las *técnicas polarográficas*, por ser muy versátiles y apropiadas —teniendo en cuenta que la gran mayoría de fenómenos de corrosión son de naturaleza electroquímica y la diversidad y complejidad de los medios— para el estudio de sistemas que son capaces de sufrir reacciones redox. La técnica conocida como ICP-AES (Espectrometría de Emisión de Plasma Inductivamente Acoplado) dejó atrás, desde su aparición hace poco más de veinticinco años, a la AAS (Espectrometría de Absorción Atómica) en lo que se refiere a la determinación de trazas de elementos en cualquier muestra. Con ICP-AES es posible, por ejemplo, determinar hasta 70 elementos en una sola medición [10,11].

Otras magnitudes importantes en la caracterización de un sistema de corrosión son: la temperatura, el pH, la conductividad y la velocidad de agitación (o de flujo); para ello, son aplicables las técnicas de medición conocidas. La presión juega un papel importante en sistemas multifásicos, teniendo en cuenta que la solubilidad de un gas (agresivo desde el punto de vista de la corrosión, en este caso) en los líquidos depende de la presión ; también es importante su control por los efectos en problemas de cavitación o en corrosión bajo tensión.

También son utilizados **ensayos mecánicos** (resistencia a la tracción, torsión, flexión, fatiga, etc.) para la determinación de los límites de resistencia de un material.

Dado que la gran mayoría de fenómenos de corrosión metálica proceden a través de un mecanismo electroquímico, han surgido diferentes técnicas electroquímicas destinadas a analizar y evaluar el proceso corrosivo en distintos sistemas, lo que ha impulsado notablemente el desarrollo de la Ciencia de la Corrosión.

Los métodos electroquímicos experimentales están basados en la imposición de una perturbación al sistema en estudio y la medida de la respuesta obtenida; se diferencian en sus características operacionales, cuya estimación —con la finalidad de obtener una información específica— permite seleccionar el método electroquímico más conveniente para dilucidar la cinética de una determinada reacción.

El trazado de una curva potencial-corriente en condiciones estacionarias no permite establecer una descripción detallada de la superposición espacio-temporal de los fenómenos elementales del proceso corrosivo (reacciones electroquímicas, transporte de materia) que tienen lugar en la interfase metal-electrolito; esta técnica permite sólo acceder a la etapa más lenta que limita la velocidad del proceso [12]. Entre los métodos más conocidos que están basados en el trazado de curvas potencial-corriente, podemos citar: trazado de curvas de polarización anódica para metales y aleaciones pasivables (posibilidad de determinación de parámetros para la aparición de picaduras), método de reactivación potenciocinética electroquímica (EPR) para estudios de corrosión intercrystalina, método de intersección (trazado de rectas de Tafel), de resistencia de polarización (R_p) y análisis de armónicos para la determinación de la velocidad de corrosión.

Entre todas las técnicas de relajación propuestas para estudiar el comportamiento no estacionario, las que analizan la respuesta media de la interfase a una débil perturbación, pudiéndose definir una impedancia o una función de transferencia, aparecen como las más apropiadas para brindar información acerca de las relajaciones de las magnitudes macroscópicas que definen el estado de la interfase [12]; al separar las relajaciones de los diversos fenómenos elementales que tienen lugar en una "reacción electroquímica" (difusión, adsorción, reacciones químicas interfaciales, reacciones electroquímicas), estos métodos han permitido desacoplar estos fenómenos y acceder a su estudio. Las técnicas más conocidas son la Espectroscopía de Impedancia Electroquímica (EIS) y los Métodos de Impulsos.

Recientemente, se ha iniciado una nueva vía en el estudio de los fenómenos interfaciales que consiste en analizar el comportamiento estocástico de

la interfase metal-electrólito. El estudio del *ruido electroquímico* —fluctuaciones aleatorias de la corriente (o del potencial) en torno a la corriente (o al potencial) de polarización— pretende explorar el comportamiento estocástico de la interfase en torno a su estado estacionario. Las ventajas esenciales de este método radican en la posibilidad de obtención de informaciones complementarias a las obtenidas por métodos deterministas (medida de la impedancia, p.e.), como la velocidad de germinación en un cambio de fase, por ejemplo, y permitir un análisis del sistema en estudio sin necesidad de perturbarlo, simplemente “escuchando” la señal recogida del sistema [13,14].

El **análisis metalográfico** es, sin duda, una parte importantísima en una investigación en corrosión, ya que el tipo de corrosión operante no siempre es tan fácil de deducir como cuando se trata de corrosión uniforme o por picaduras, por ejemplo. El análisis de fallas por corrosión inter- o transcrystalina, corrosión selectiva, agrietamiento por corrosión bajo tensión o corrosión a altas temperaturas, requieren, necesariamente, de la observación y análisis de un pulido metalográfico de la sección transversal a la superficie que está siendo estudiada. Esto es luego complementado con **métodos físicos de análisis** y determinación de estructuras.

Las **espectroscopías ópticas** han sido utilizadas desde hace decenios para la identificación de productos de corrosión sobre metales o aleaciones en contacto con electrolitos [15]. El objetivo fundamental es obtener el espectro de absorción de la capa pasivante y asignar los máximos observados a especies químicas, lo que en general se hace por simple comparación con los espectros de absorción de compuestos de volumen (“bulk”).

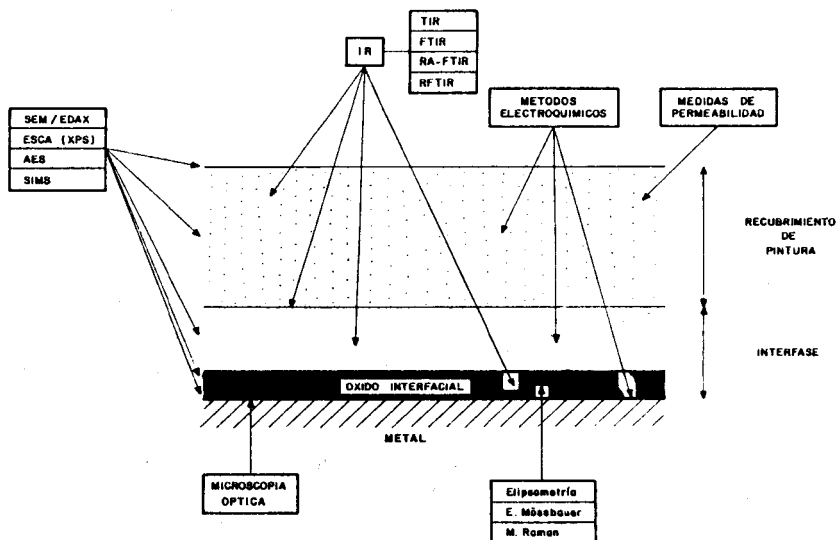
En 1979 se celebró la primera conferencia sobre “Aproximaciones no convencionales al estudio de la interfase sólido-electrólito”, en donde se reconoció que la Electroquímica había comenzado en el desarrollo iniciado antes por la Ciencia de Superficies y la Catálisis gracias a las espectroscopías de Ultra Alto Vacío (UAV) : el estudio espectroscópico de la interfase.

Pero, obviamente, fueron las espectroscopías ópticas las que se aplicaron primero en Electroquímica y, en el caso particular de identificación de productos de corrosión, las más utilizadas son : Reflectancia (UV-VIS e IR), Reflectancia Modulada (UV-VIS), Elipsometría y Raman.

El **análisis de superficies** es otro aspecto de gran importancia en los estudios de corrosión. Existe, actualmente, una enorme variedad de técnicas

—microscopías electrónica y de campo iónico, espectroscopías y difracción de electrones y espectroscopías de iones— que son el “sueño” de cualquier estudioso de la Electroquímica y la Corrosión, pero que, debido a su elevado costo, son poco asequibles. Para el estudio de la Corrosión es esencial que la técnica elegida permita la obtención de perfiles tomográficos de concentración elemental, por erosionado con “sputtering” (bombardeo). Las tres técnicas de mayor difusión en el estudio de superficies en Corrosión son : ESCA (Electron Spectroscopy for Chemical Analysis), AES (Auger Electron Spectroscopy) y SIMS (Secondary Ion Mass Spectrometry) [16].

Finalmente, citamos el caso de la **evaluación de las propiedades protectoras de los recubrimientos de pintura** [17], como un ejemplo típico en el que se hace necesario combinar apropiadamente distintas técnicas instrumentales. Esta situación se repite constantemente en los estudios de corrosión: ninguna técnica es LA técnica, sino que la selección del método más apropiado en cada caso, dependerá de la información que se desee obtener y de las ventajas y limitaciones del método en particular.



Panorámica sobre las técnicas instrumentales aplicables al estudio del sistema metal-pintura. Las flechas indican las zonas de estudio.

INVESTIGACION EN CORROSION EN LA PUCP: ESTADO ACTUAL Y PERSPECTIVAS (Laboratorio de Corrosión - FCI)

La realización de trabajos de investigación en Corrosión en la Pontificia Universidad Católica del Perú fue iniciada hace aproximadamente cinco años y en este lapso, han sido desarrollados cerca de veinte trabajos de investigación aplicada, conducentes a la obtención de grados de Bachiller en Ciencias y títulos de Licenciatura de egresados de las especialidades de Química y de Ingeniería Mecánica de la PUCP. La infraestructura con que se cuenta actualmente, así como la especialización en la República Federal Alemana de los docentes responsables de llevar a cabo dichos trabajos ha sido procurada, principalmente, por la Sociedad Alemana de Cooperación Técnica (GTZ) y han contribuido también a ello, el Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONCYTEC) y la PUCP.

Las principales áreas de investigación han sido, hasta ahora: Aplicación de Técnicas Electroquímicas en condiciones estacionarias, Corrosión Atmosférica, Corrosión localizada, Corrosión en estructuras de concreto armado; los materiales, medios y condiciones de los estudios han sido diversos.

Actualmente —y como es lo más deseable, al trabajar en el área de Corrosión— se viene ampliando el grupo interdisciplinario de investigación, con la participación de docentes y profesionales de otras áreas de la PUCP en determinados temas. Es así que se está desarrollando una serie de trabajos sobre **corrosión en distintas aleaciones dentales** (trabajos conducentes a la obtención de títulos para egresados de la Facultad de Estomatología de la Universidad Particular Cayetano Heredia), por ejemplo. Esto ha abierto una perspectiva muy interesante en la evaluación de los llamados *biomateriales*.

Dentro de la PUCP, asimismo, se viene trabajando en un Proyecto para “**Automatización de Técnicas Electroquímicas para Investigación en Corrosión**”, a partir de equipos donados por la firma alemana BASF AG al Laboratorio de Corrosión y que ha sido presentado a la Sociedad Alemana de Cooperación Técnica (GTZ), la cual ha otorgado ya el visto bueno para su subvención. Este es un proyecto de larga duración, que cuenta con la participación de docentes de las Secciones Química, Física e Ingeniería Electrónica y del Laboratorio de Corrosión, así como con el apoyo de personal del Centro de Cómputo de la Universidad. De cumplirse los objetivos propuestos, será posible la realización de trabajos de investigación básica aplicando técnicas

electroquímicas para una serie de condiciones que no son posibles de estudiar con la actual infraestructura, además de las múltiples ventajas en reproducibilidad y procesamiento de los resultados obtenidos.

Los problemas de la **Contaminación Ambiental y Corrosión** también están muy ligados y ésta será un área importante en nuestros trabajos de investigación en los próximos años : *Efectos de la Contaminación ambiental sobre la Corrosión y la Influencia de los Productos de Corrosión en la Contaminación Ambiental*. En la actualidad se viene haciendo los estudios preliminares para la determinación de contaminantes en aguas y su relación con Corrosión.

A corto o mediano plazo, se piensa también iniciar los estudios en las áreas de **Corrosión a Altas Temperaturas e Inhibidores de Corrosión**. Para ello se viene gestionando la adquisición de equipos adecuados para el estudio y evaluación del comportamiento de los materiales sometidos a altas temperaturas, así como para el estudio de los mecanismos de acción de los inhibidores de corrosión.

Con el arribo —previsto para los próximos meses— de otros profesionales especializados en el extranjero para colaborar en el desarrollo de las actividades del Laboratorio de Corrosión de la PUCP, se proyecta ampliar aún más las líneas de investigación en corrosión (estudio de superficies, evaluación de materiales no metálicos, aplicación de nuevos métodos de estudio).

No quisiéramos concluir esta presentación sin insistir en la importancia del **trabajo en equipo multidisciplinario**, que corresponde a la naturaleza misma de los procesos corrosivos. Las dificultades iniciales en lograr un trabajo coherente y orientado de modo tan específico en un área con tantas peculiaridades, se ven altamente recompensadas en el valor y alcance de los resultados obtenidos, no sólo en lo que se refiere a una posibilidad real de disminución de los costos ocasionados por la corrosión, sino por su significado de **desarrollo**.

BIBLIOGRAFIA

1. Evans, U.R. (1960) **The Corrosion and Oxidation of Metals**. Edward Arnold Ltd., Londres, p. 5.
2. Räuchle, F., Díaz Tang, I. (1987) *Revista de Química*, PUCP, 1, 23.

3. Heitz, E., Henkhaus, R., Rahmel, A. (1983) **Korrosionskunde im Experiment**. Verlag Chemie, Weinheim, pp. 1, 6-8.
4. Fontana, M.G. (1963) **Corrosion Engineering and Corrosion Science**, Corrosion, NACE, Houston, 19, 199.
5. González, J.A. (1985) **Curso de Física y Química de la Oxidación y la Corrosión**. Multiciencias 85, Cusco-Perú, pp. 673-675.
6. Röchle, F., Díaz Tang, I.(1989) *Revista de Química*, PUCP, 2, 221.
7. Röchle, F., Díaz Tang, I.(1990) *Revista de Química*, PUCP, 1, 57.
8. Díaz Tang, María Isabel, **Principios y Aplicaciones de los Inhibidores de Corrosión en la Industria del Petróleo y del Gas Natural**, Tesis de Licenciatura en Química, Pontificia Universidad Católica del Perú (1992).
9. NL Industries, Inc./NL Treating Chemicals (1987) **Corrosion Treating in Production Operations**, Houston, pp. 1-8.
10. Schmidt, G.J., Slavin, W. (1982) *Anal. Chem.*, 54, 2491 - 2495.
11. Schrader, W. (1984) *LaborPraxis*, Perkin-Elmer & Co. GmbH, 12, 3.
12. Bastidas, J.M., Macías, M.A. (1991) **Corrosión y Protección Metálicas - Vol. II** (Coordinadores : Ma. Carmen Andrade y Sebastián Feliú). Consejo Superior de Investigaciones Científicas (CSIC), Madrid, p. 156.
13. Ref. 12, pp. 178-183.
14. Blanc, G., Epelboin, I., Gabrielli, C., Keddari, M. (1987) *J. Electroanal. Chem.*, 75, 97.
15. Gutiérrez, C. (1991) **Corrosión y Protección Metálicas Vol. II** (Coordinadores : Ma. Carmen Andrade y Sebastián Feliú). Consejo Superior de Investigaciones Científicas (CSIC), Madrid, p. 193.
16. Gancedo, J.R. (1991) **Corrosión y Protección Metálicas Vol. II** (Coordinadores : Ma. Carmen Andrade y Sebastián Feliú). Consejo Superior de Investigaciones Científicas (CSIC), Madrid, p. 223.
17. Morcillo, M. (1991) **Corrosión y Protección Metálicas Vol. II** (Coordinadores : Ma. Carmen Andrade y Sebastián Feliú). Consejo Superior de Investigaciones Científicas (CSIC), Madrid, p. 78.