

**UNIVERSIDAD MICHOACANA DE SAN
NICOLÁS DE HIDALGO**

**INSTITUTO DE INVESTIGACIONES
METALÚRGICAS**



**ESTUDIO DE LA CORROSIÓN INDUCIDA POR
BACTERIAS TERMOFILAS SULFATO REDUCTORAS EN
LOS ACEROS INOXIDABLES AISI 410 Y 430 DE LLEGADA
Y CON TRATAMIENTO TÉRMICO.**

TESIS

Para obtener el grado de:

**MAESTRO EN METALURGIA Y CIENCIAS DE
LOS MATERIALES**

Presenta:

ING. JOHAN BARRERA CHÁVEZ

Asesor:

DR. RUBÉN TORRES SÁNCHEZ

Agosto 2007

**INDICE**

	<i>PAGINAS</i>
INTRODUCCIÓN	v
JUSTIFICACIÓN	vi
OBJETIVOS	vii
RESUMEN	viii
ANTECEDENTES	x
ÍNDICE DE FIGURAS	xi
ÍNDICE DE TABLAS	xiv
CAPÍTULO 1. GENERALIDADES	1
1.1 Generalidades de la Corrosión	1
1.1.1. Tipos de Corrosión	2
1.1.1.1. Corrosión Uniforme.	3
1.1.1.2. Corrosión Localizada.	4
1.1.1.2.1. Corrosión Galvánica.	4
1.1.1.2.2. Corrosión por Erosión.	6
1.1.1.2.3. Corrosión por Disolución Selectiva.	6
1.1.1.2.4. Corrosión por Cavitación.	7
1.1.1.2.5. Corrosión por Picadura.	7
1.1.1.2.7. Corrosión Intergranular.	9
1.1.1.2.8. Corrosión por Agrietamiento.	9
1.2 Corrosión Microbiológicamente Inducida (CIM)	10
1.2.1. Formación de la Biopelícula	11
1.2.2. Microorganismos Causantes de la Corrosión Microbiana (CIM)	13
1.2.3. Bacterias Sulfato Reductoras (BSR)	13
a). Tipos de BSR	14
b). Cinética de las BSR.	15





1.3 Corrosión Electroquímica	16
1.3.1. Termodinámica de la Corrosión	19
1.3.1.3. Energía Libre	20
1.3.2. Cinética de la Corrosión	21
1.3.2.1. Ley de Faraday	21
1.3.2.2. Densidad de Corriente de Intercambio I_0	23
1.3.2.3. Potencial Mixto	26
1.3.2.4. Extrapolación de las pendientes de Tafel	27
1.3.2.5. Diagrama de Evans	29
1.3.3. Electrodo de Referencia	31
1.3.4. Polarización	33
1.3.4.1. Polarización por Transferencia o Activación	34
1.3.4.2. Polarización por Difusión o Concentración	35
1.3.4.3. Polarización Combinada	36
1.3.5. Pasivación	37
1.3.6. Técnicas Electroquímicas	39
1.4 Aceros	41
2.4.1. Tipos de Aceros Inoxidables	42
CAPÍTULO 2. DESARROLLO EXPERIMENTAL	46
2.1. Preparación de Muestras de Acero	47
2.2. Tratamiento Térmico de las Muestras de Acero	47
2.3. Preparación del Medio de Cultivo	48
2.4. Inoculación en Medio Líquido	50
2.5. Inoculación en Medio Sólido.	51
2.6. Identificación de Bacteria.	51





2.6.1. Tinción de Gram	52
2.7. Determinaciones Físicas	52
2.7.1. Pruebas Electroquímicas de Polarización	52
2.7.2. Análisis Superficial con el MEB.	54
2.8. Determinaciones Químicas.	54
2.8.1. Medición del pH	54
2.8.2. Determinación del Ácido Sulfhídrico	54
CAPÍTULO 3. DISCUSIÓN DE RESULTADOS	56
3.1. Microestructura de los Aceros.	56
3.2. Identificación de las Bacterias.	57
3.3. Medición del pH.	61
3.4. Determinación Cuantitativa del Ácido Sulfhídrico.	63
3.5. Análisis Superficial con Microscopio Electrónico de Barrido (MEB)	66
3.6. Pruebas Electroquímicas de Polarización.	71
CONCLUSIONES	84
REFERENCIAS	86





INTRODUCCIÓN

La Corrosión es el deterioro gradual de un metal por el medio ambiente, por una sustancia química o un proceso electroquímico, provocando que el material pierda ciertas propiedades.

El problema de la corrosión es importante en la vida moderna. El uso de diferentes técnicas, por ejemplo, las electroquímicas, nos proporcionan información sobre el fenómeno de corrosión en tiempos relativamente pequeños. Algunas proporcionan información con la cual podemos predecir la vida útil de un equipo y el comportamiento del fenómeno de corrosión que está sucediendo.

Entre los fenómenos de corrosión una forma que actualmente está cobrando interés, es la corrosión inducida por bacterias, y de las principales bacterias que ocasionan la corrosión microbiológica son las sulfato reductoras (BSR)¹, que reducen los iones sulfatos de donde obtienen el oxígeno para su respiración. Entre este tipo de bacterias existen las termófilas (crecen en un rango de temperatura de 50 a 90 °C) y las anaeróbicas (crecen sin presencia de oxígeno libre); las BSR aceleran la corrosión al generar como un producto metabólico el H₂S. Varios estudios revelan que las BSR son el principal factor de la corrosión inducida por microorganismos²

Estos microorganismos provocan fallas de gran magnitud en zonas que operan a altas temperaturas, a pesar de que los aceros empleados en la fabricación del equipo han sido hechos para trabajar a tales condiciones se ven afectados por este tipo de corrosión ocasionando grandes pérdidas económicas en diferentes tipos de industrias.





JUSTIFICACIÓN

La principal justificación de la realización de este trabajo es que en la actualidad los aceros inoxidable 410 (válvulas, componentes de bombas, equipo para refinación de petróleo.) y 430 (líneas de alivio, líneas de conducción, vertederos, tanques, lavaderos, equipo para el manejo y lavado de minerales, equipo de transporte, convertidores catalíticos, equipo para el procesamiento de alimentos) son empleados en diferentes ramos de la industria en donde están expuestos a bacterias sulfato reductoras.

En la industria química y petroquímica, los aceros inoxidable ofrecen propiedades mecánicas así como un bajo costo de mantenimiento. En la industria de alimentos, bebidas y en la industria farmacéutica, proveen excelentes condiciones de higiene además de su resistencia a la corrosión y duración a largo plazo. Estos aceros están expuestos a medios corrosivos generados por las BSR y a pesar de esto, no se han encontrado reportes de investigación ante la corrosión microbiológica y que traten sobre qué tan conveniente es usar estos tipos de aceros en dichas condiciones. Esto se puede comentar, porque se ha buscado información en varias fuentes y no se han encontrado artículos o reportes sobre dichos estudios para el acero 410 y 430, en presencia de microorganismos.

La corrosión ocasiona grandes pérdidas económicas en toda la industria alrededor del mundo. En los Estados Unidos el costo directo de la corrosión, en 2002, reportó que fue de \$137.9 mil millones de dólares por año. De este costo se estima que el 13% es ocasionada por corrosión bacteriana en la industria petroquímica ⁽³⁾. Se estima que del 25 al 30% se pudo haber ahorrado si se hubieran manejado prácticas eficientes de manejo de la corrosión. La corrosión ocasiona principalmente:

1. Pérdidas directas: Pérdidas del producto, cambios de estructuras y equipos corroídos.
2. Pérdidas indirectas: Paros de plantas, deterioro ecológico, contaminación de productos, seguridad humana.





OBJETIVOS

- Estudiar la resistencia a la corrosión de los aceros inoxidables AISI 410 Y AISI 430 (de llegada y con tratamiento térmico) en presencia de bacterias termófilas sulfato-reductoras (BSR), que crecen a temperaturas de 50°C y de 70°C. Estas bacterias se aislaron de los pozos geotérmicos Los Azufres que se encuentran en el oriente del estado de Michoacán.
- Observar la superficie de la muestra metálica mediante microscopía electrónica de barrido (MEB) para ver que tipo de corrosión es la que se presenta y la presencia de las bacterias sulfato-reductoras.
- Analizar el efecto de los productos del metabolismo de la actividad bacteriana como son los precipitados de sulfuros y la acidez del medio.





RESUMEN

Se evaluó la resistencia a la corrosión de dos aceros inoxidable AISI 410 y 430, tal como se compraron los aceros (o de llegada) y después de que se les aplicó el tratamiento térmico. Al acero inoxidable AISI 410 se le practicó un temple, la muestra se calentó hasta 950°C, se enfrió al aire por medio de un ventilador; al acero inoxidable AISI 430 se le realizó un recocido, la pieza fue calentada a 800°C, y se enfrió en el horno.

Se realizaron cultivos a 50°C y 70°C de diferentes tipos de bacterias sulfato-reductoras. Se cortaron 96 muestras de 1cm² en total de los dos tipos de aceros (48 del acero 410 y 48 del acero 430), a la mitad de las muestras de cada tipo de acero se le aplicó el tratamiento térmico correspondiente, posteriormente se desbastaron con lijas del número 200, 400, 600 y 1500. Las 96 muestras se expusieron a la actividad de las bacterias por diferentes tiempos de exposición (8, 15, 30 y 60 días).

Para analizar el progreso de la corrosión en las diferentes condiciones que se tenían se realizaron varias pruebas químicas y electroquímicas. Se midió pH y se observó que la acidez del medio aumentaba al incrementar tiempo de exposición; también se realizó la prueba de yodometría para medir la cantidad de ácido sulfhídrico, donde la concentración del ácido aumento a medida de que el tiempo de inoculación era mayor.

Después de realizar análisis químicos a los medios de cultivo, las probetas que se expusieron a las bacterias se observaron en el MEB para determinar la morfología de las picaduras y observar la forma de las bacterias.





Por último, se realizaron curvas potenciodinámicas, en cada uno de los aceros expuestos a las BSR.

Como resultado de las pruebas realizadas, se observó que los aceros sometidos a tratamiento térmico disminuyeron su resistencia a la corrosión, debido que al calentar la muestra el porcentaje de cromo disminuye porque se combina con el carbono para formar carburos de cromo provocando que no se forme de manera correcta la capa de óxido de cromo que protege al metal de la corrosión.

Un análisis de los resultados, nos permite concluir que la bacteria sulfató-reductora de 50°C es más corrosiva que la de 70°C en los aceros analizados; esto se considera porque se obtuvo una velocidad de corrosión mayor en presencia de dichas bacterias.





ANTECEDENTES

La corrosión microbiológica fue identificada hace más de 100 años, y ha mostrado ser un verdadero problema para la industria moderna en los últimos 30 años. A finales del siglo XIX pioneros de la microbiología, de los conocidos cazadores de microbios; como S. Winogradsky, describió la existencia de microorganismos del suelo que usan la energía de elementos y compuesto inorgánicos para crecer, esta bacteria de ambientes inorgánicos también cambio su metabolismo para usar materia orgánica⁴. Las bacterias que oxidan minerales que fijan CO₂⁵ son autótrofas, se les conoce como quimiolitotrofos⁶ o que come piedra. El segundo grupo microbiano investigado, los microorganismos heterotróficos, que en ausencia de oxígeno molecular, usan formas combinados de estos elementos como los sulfatos, los nitratos⁷ o los fosfatos, en consecuencia al producto de la reducción es otro agente oxidante fuerte el H₂S, responsable del deterioro localizado en la superficie de la aleación del metal⁸, en donde se ubican los microorganismos al establecer la biopelícula⁹.

La corrosión microbiológicamente inducida la describió Garret al final del siglo XIX, cuando reportó la actividad de deterioro, debida a productos microbianos como: amoníaco, nitritos y nitratos, en superficie de plomo¹⁰. En 1895 Beijerinck uno de los pioneros de la microbiología de suelo¹¹, investigó la actividad corrosiva de mezclas de cultivos microbianos sobre aceros. Van Deldel en 1903 aisló y analizó un cultivo axénico de *Spirillum desulfuricans*, bacteria anaerobia reductora de sulfatos¹², asociada con la corrosión de estructuras metálicas. En 1936 Kluver y Van Niel identificaron *Desulfovidrio desulfuricans* otra anaeróbica del ciclo del azufre nativa del suelo¹³, responsable de la corrosión de aleaciones de acero.





ÍNDICE DE FIGURAS

	<i>PAGINAS</i>
CAPÍTULO 1. GENERALIDADES	
Figura 1. Proceso de oxidación del mineral	2
Figura 2. Diagrama de la clasificación de diferentes tipos de corrosión.	3
Figura 3. Proceso autocatalítico en una picadura.	8
Figura 4. Interacción de una biopelícula aeróbica y anaeróbica	12
Figura 5. Dirección de flujo de corriente entre un ánodo y un cátodo en una celda de corrosión	18
Figura 6. Diagrama esquemático de Pourbaix para el hierro.	21
Figura 7. Densidades de corriente de intercambio	24
Figura 8. Potencial mixto de dos procesos opuestos	26
Figura 9. Diagrama de Evans de un sistema en corrosión.	30
Figura 10. Sistema bajo control: (a) anódico, (b) catódico.	30
Figura 11. Reducción del hidrógeno, reacción bajo control de activación.	34
Figura 12. Representación de la polarización por concentración durante la reducción de hidrógeno.	36
Figura 13. Curva de polarización anódica	38
Figura 14. Diagrama de la clasificación de Aceros	42
Figura 15. Diagrama de flujo del desarrollo experimental planteado.	46
CAPÍTULO 2. DESARROLLO EXPERIMENTAL	
Figura 16. Preparación de la muestra	53
Figura 17. Celda electroquímica utilizada	53
CAPÍTULO 3. DISCUSIÓN DE RESULTADOS	
Figura 18. Microscopía óptica: micrografía del acero 410, (A) de llegada, (B) con tratamiento térmico, ataque glyceresia, 100x	56





Figura 19. Micrografía tomada a 100 x del acero 430, (A) de inicio, (B) con tratamiento térmico de recocido.	57
Figura 20. Colonia de bacterias de 50°C, inoculado en medio sólido Barr.	57
Figura 21. Fotografía de la bacteria de 50°C tomada a 1000x, presenta una forma de bacilo, creció en medio Barr y presenta una tinción Gram negativa	58
Figura 22. Colonia de bacterias de 70°C inoculada en medio sólido con 6 días de incubación	59
Figura 23. Fotografía tomada a 1000x de la Bacteria de 70°C, presenta bacilos Gram negativa	60
Figura 24. pH del acero 410 de llegada y con tratamiento térmico de temple para los dos tipos de bacterias.	62
Figura 25. pH del acero 430 para los dos tipos de bacterias, de llegada y con tratamiento térmico.	63
Figura 26. Concentración de ácido sulfhídrico medido en el acero 410 para las bacterias de 50 y 70°C	64
Figura 27. Concentración del ácido sulfhídrico que se midió para los dos tipos de bacterias en el acero 430.	65
Figura 28.- Acero AISI 410 de llegada, en medio inoculado con bacterias de 50°C, (A) 8, (B) 16, (C) 31, (D) 62 días de exposición, tomadas entre 400X y 500 X en el MEB.	66
Figura 29.- El acero AISI 410 se expuso a la bacteria de 50°C a: (A) 8, (B) 16, (C) 31, (D) 62 días; a este acero se le realizo un temple, tomadas entre 600X y 700 X.	67
Figura 30.- Micrografía tomada en el MEB del Acero AISI 410 expuesto a la bacteria de 70°C a: (A) 8, (B) 16, (C) 31, (D) 62 días; de llegada, tomadas entre 500X y 600 X.	67
Figura 31.- El acero AISI 410 con tratamiento térmico fue expuesto a la bacteria de 70°C a: (A) 8, (B) 16, (C) 31, (D) 62 días. La muestra presenta diversas picaduras, tomadas entre 1400X y 1500 X.	68





Figura 32.- Acero AISI 430 de llegada observado en el MEB, el medio fue inoculado con bacterias de 50°C a: (A) 8, (B) 16, (C) 31, (D) 62 días de exposición, el acero se presenta menos dañado que el acero 410.	68
Figura 33.- Micrografía del acero AISI 430 expuesto a la bacteria de 50°C a: (A) 8, (B) 16, (C) 31, (D) 62 días; el acero se le aplico tratamiento térmico de recocido, se observan bacterias dentro de la picadura, tomadas entre 1500X y 1600 X.	69
Figura 34.- Micrografía tomada en el MEB del Acero AISI 430 expuesto a la bacteria de 70°C a: (A) 8, (B) 16, (C) 31, (D) 62 días; de llegada, se observa bacterias dentro y fuera de la picadura, tomadas entre 1500X y 1600 X.	69
Figura 35.- Acero inoxidable AISI 430 expuesto a la bacteria de 70°C a: (A) 8, (B) 16, (C) 31, (D) 62 días; el acero se le realizo un recocido, el acero presenta una superficie con diversas picaduras, tomadas entre 1500X y 1600 X.	70
Figura 36. Curvas de polarización del acero AISI 410 expuesto a la bacteria de 50°C en el acero de llegada.	72
Figura 37. Curvas potenciodinámicas para el acero inoxidable 410 inoculado con bacteria de 70°C sin tratamiento térmico	72
Figura 38. Curvas del acero 410 con tratamiento térmico inoculado con bacteria de 50°C	74
Figura 39.- Curvas del acero 410 inoculado con bacteria de 70°C con tratamiento térmico	74
Figura 40. Curvas del acero 430 inoculado con bacteria de 50°C acero de llegada	76
Figura 41. Curvas del acero 430 inoculado con bacteria de 70°C acero de llegada	76
Figura 42. Curvas del acero 430 inoculado con bacteria de 50°C con tratamiento térmico	77
Figura 43. Curvas del acero 430 inoculado con bacteria de 70°C con tratamiento térmico	78
Figura 44. Velocidad de corrosión en milímetros por año del acero AISI 410	79
Figura 45. Curvas de la velocidad de corrosión para el acero AISI 430	80





ÍNDICE DE TABLAS**PAGINAS****CAPÍTULO 1. GENERALIDADES**

Tabla 1. Serie galvánica para metales y aleaciones	5
Tabla 2. Mecanismo de corrosión	14
Tabla 3. Densidades de corrientes para diferentes tipos de electrodos	25
Tabla 4. Potencial de distintos electrodos de referencia	32
Tabla 5. Componentes de los aceros inoxidables	43
Tabla 6. Composición química del 410	44
Tabla 7. Composición química del 430	45

CAPÍTULO 2. DESARROLLO EXPERIMENTAL

Tabla 8. Composición química de los medios de cultivo	49
Tabla 9. Total de tubos a inocular	50

CAPÍTULO 3. DISCUSIÓN DE RESULTADOS

Tabla 10. Características de la colonia de bacteria de 50°C	58
Tabla 11. Características de la bacteria de 50°C	59
Tabla 12. Características de la colonia de bacterias de 70°C	60
Tabla 13. Características de la bacteria de 70°C	61
Tabla 14. Valores obtenidos de las curvas polarización de un acero 410 de llegada.	73
Tabla 15. Voltajes obtenidos del acero 410 con tratamiento térmico para diferentes días de exposición.	75
Tabla 16. Valores obtenidos para el acero 430 sin tratamiento térmico.	77
Tabla 17. Voltajes obtenidos para diferentes días de exposición para el acero 430 con tratamiento térmico	78





Tabla 18. Valores obtenidos de las diferentes pruebas para el acero 430 con bacteria de 50°C	80
Tabla 19. Valores obtenidos de las diferentes pruebas para el acero 430 con bacteria de 70°C	81
Tabla 20. Valores obtenidos de las diferentes pruebas para el acero 410 con bacteria de 50°C	81
Tabla 21. Valores obtenidos de las diferentes pruebas para el acero 410 con bacteria de 70°C	81





CAPÍTULO 1. GENERALIDADES

1.1 Generalidades de la Corrosión

La corrosión se puede definir de varias maneras:

1. El deterioro de un material debido a la reacción con el medio que lo rodea.
2. La destrucción de un material por otros medios distintos a los directamente mecánicos.
3. Termodinámicamente, los materiales buscan alcanzar condiciones estables, los metales oxidados alcanzan alta estabilidad; entonces se diría que la corrosión es un proceso natural inverso a la metalurgia extractiva.

Muchas de las pérdidas enunciadas se deben a la corrosión del hierro y del acero, aunque muchos otros metales también pueden corroerse. Podemos definir la corrosión como el daño que sufren los materiales por las acciones del medio en que se encuentran, produciendo pérdidas en sus propiedades mecánicas de resistencia, lo que da lugar a cambios en la geometría de las estructuras y componentes que les hacen perder la función para la cual estaban determinadas, ocasionando:

- Pérdidas directas, como el cambio de estructuras y equipos corroídos.
- Pérdidas indirectas, como la pérdida de producción por suspensión temporal de los sistemas productivos y las instalaciones, y la contaminación de los bienes creados.
- Pérdidas de recursos naturales escasos.
- Pérdidas de bienestar y vidas humanas.
- Pérdidas de la eficiencia.
- Sobredimensionamiento.
- Aumento de los costos de explotación.

La corrosión afecta a todos los materiales cualquiera que sea el tipo de actividad o sector que se considere.



Los plásticos por ejemplo pueden expandirse o agrietarse y romperse; la madera, abrirse o descomponerse; el granito, erosionarse, y el cemento Pórtland, lixiviarse. Los daños causados por medios físicos no se denominan corrosión sino erosión, abrasión o desgaste.

La “herrumbre” es producto de la corrosión del hierro y de los materiales en los que éste es el metal base. En este proceso de oxidación, se forman productos de corrosión compuestos en su mayor parte por óxidos hidratados. Todos los procesos de corrosión se fundan en equilibrios. Si se ha alcanzado un equilibrio, se detiene el proceso de la corrosión, mientras que si el equilibrio se pierde el proceso de corrosión continuará¹⁴.

Se puede decir, como una aceptable generalización, que cuanto mayor haya sido la cantidad de energía invertida en la obtención de un metal a partir de su mineral (térmica, eléctrica o de otro tipo), mayor será su tendencia a volver a combinarse para estabilizarse como se puede observar en la Figura 1¹⁵.

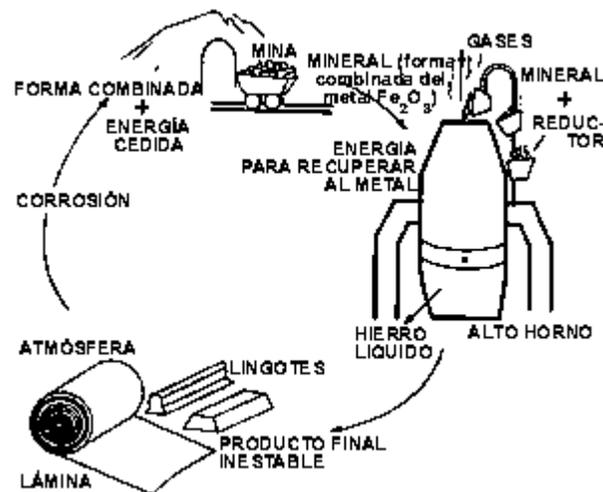


Figura 1. Proceso de oxidación del mineral¹⁵

1.1.1. TIPOS DE CORROSIÓN

La corrosión se puede clasificar en base a diferentes aspectos como: el mecanismo por el cual ocurre, el medio en el que se desarrolla, y la morfología de cómo se presenta¹⁶.





- **Corrosión Atmosférica.** Este tipo de corrosión causa tanto la mayor parte de las fallas como también de los costos de sistemas de protección para prevenirla, ya que un gran número de aceros está expuesto a la atmósfera y a los ataques por oxígeno y agua.
- **Corrosión por Metales Líquidos.** Es la degradación corrosiva de metales en presencia de ciertos líquidos tales como el mercurio, zinc, grafito, cadmio. Este tipo de corrosión incluye: disolución química, aleación metal-a-metal y agrietamiento.¹⁸
- **Corrosión por Altas Temperaturas.** Los metales expuestos a elevadas temperaturas pueden ser corroídos por reacción directa con un gas, usualmente hidrógeno, en la ausencia de un electrolito líquido. Este tipo de corrosión es llamada oxidación a altas temperaturas, ataque inducido por hidrógeno o escamado. El grado de tal ataque es una función directa de la temperatura.¹⁶

1.1.1.2. Corrosión Localizada.

Se presenta y actúa exclusivamente sobre determinadas áreas de la superficie metálica, puede producir fallos prematuros de una pieza o estructura sin afectar al resto de la superficie. Este tipo de corrosión tiende a ser más dañino que la corrosión uniforme.

Y se divide en diversos tipos que son:

1.1.1.2.1. Corrosión Galvánica.

Esta se produce por una corriente migratoria de electrones que se genera por la diferencia entre potenciales eléctricos de metales disímiles que estén conectados eléctricamente. Como los metales ganan o pierden electrones a través de los iones del electrolito, se disponen entre sí positiva o negativamente como una celda, así la corriente comienza a fluir entre ellos. El metal menos noble se vuelve el ánodo positivo y pierde electrones en la solución del electrolito, mientras el metal más noble se vuelve cátodo adquiere una carga negativa y atrae electrones libres. El resultado es que el material menos noble pierde masa.





La corrosión galvánica ocurre despacio porque la corriente realmente envuelta en este proceso es muy baja. Cuando esta reacción continúa, el cátodo se cubre de una película cedida por las partículas del metal anódico y se reduce aún más la corriente que circula entre ambos polos. El metal que se corroe recibe el nombre de metal activo, mientras que el que no sufre daño se le denomina metal noble.

La resistencia a la corrosión de un material puede ser predecida midiendo el potencial de corrosión. La bien conocida serie galvánica (Tabla 1) nos da las relativas noblezas de ciertos materiales en agua de mar. Mucha gente utiliza esta serie para predecir la vida útil de un material ante la corrosión galvánica. De hecho, esta serie es específica solo para agua de mar y en condiciones ambientales. Otros factores como la temperatura y la presencia de otras especies químicas pueden afectar de una manera importante el orden de los materiales y hacer que un material que se espere actúe como cátodo pueda convertirse en ánodo y experimentar una corrosión severa.

Tabla 1. Serie galvánica para metales y aleaciones ¹⁸

ANODO MENOS NOBLE
Magnesio
Aleaciones de Magnesio
Zinc
Aluminio 2017, 2024, 2117
Aluminio 1100, 3003, 3004, 5052, 6053
Cadmio
Acero al Carbón
Acero Inoxidable 430 (activo)
Acero Inoxidable 302, 304, 410 (activo)
Acero Inoxidable 316, 317 (activo)
Titanio (activo)
Plomo
Níquel (activo)
Cobre (CA102)
Bronce (CA903, 905)
Monel 400, K500
Níquel (pasivo)
Acero Inoxidable 302,303,304,321(pasivo)
Acero Inoxidable 316, 317 (pasivo)
Plata
Grafito
Circonio
Oro
Platino
CÁTODO METALES MÁS NOBLES





La forma de prevenir este tipo de corrosión se basa en la predicción de las tendencias de las diferencias de potencial entre ambos metales. No ocurre cuando los metales se encuentran completamente secos, otras formas de evitar este tipo de corrosión son:

- a) Evitar el efecto de áreas desfavorable.
- b) Aislar los metales diferentes cuando sea posible.
- c) Aplicación de recubrimientos.

1.1.1.2.2. Corrosión por Erosión.

Aparece en presencia de gases, sustancias orgánicas, metales líquidos, líquidos o gases con sólidos en suspensión. Se presenta como agujeros direccionales en el sentido del flujo del medio y el metal se desprende en forma de iones o productos de corrosión. La corrosión por erosión frecuentemente es mayor por la presencia de sólidos suspendidos que incrementan gravemente la erosión de la película superficial. Las soluciones fluyendo rápidamente pueden romper la superficie de la película protectora contra corrosión.

La corrosión por erosión es mayor en aleaciones como el acero al carbón, cobre y aluminio. La corrosión por erosión toma la forma de estrías, formas rasgadas, hoyos y formas de herradura. La corriente de vapor corroe al condensarse en gotas. La película de la superficie desarrolla protección de óxidos, pero al momento de depositar las gotas en la superficie, corroe y adelgaza el óxido y acelera la re-oxidación y corrosión de la superficie.

El ataque es acelerado en codos, turbinas, bombas, tubos en construcción y otras fracciones estructurales que alteran la dirección del flujo o velocidad e incremento de turbulencia.

1.1.1.2.3. Corrosión por Disolución Selectiva

Este tipo de corrosión se refiere a la remoción selectiva de un elemento de una aleación que es activo (electroquímicamente negativo) como resultado del proceso de corrosión.





Un ejemplo común es la pérdida de zinc en el latón, que es producida en una estructura de cobre porosa. La selectiva remoción de zinc puede ser, de una manera general o en una escala localizada. Otro ejemplo es la grafitización, donde un esqueleto de débil grafito permanece de la disolución de hierro.¹⁷

1.1.1.2.4. Corrosión por Cavitación.

Aparece debido a la formación y condensación de burbujas de vapor en un líquido. La superficie corroída se presenta como un panal de abeja con hoyos o picaduras debido al martilleo de las burbujas de aire al explotar contra la superficie metálica. Cuando la velocidad del fluido es tan alta que la reducción de presión que sucede en el flujo permite la nucleación de burbujas de vapor de agua, que colapsan en la superficie del metal, destruyendo las capas superficiales. La morfología del ataque es de picaduras rugosas, que eventualmente producen orificios. Sucede en aspas de turbinas, propelas de turbinas, de barcos, tuberías en donde suceden grandes cambios de presión.

1.1.1.2.5. Corrosión por Picadura.

Es una corrosión altamente localizada que ocurre en la superficie del metal. La picadura típicamente ocurre como un proceso de disolución local anódica donde la pérdida de metal puede ser agravada por la presencia de un pequeño ánodo y un gran cátodo. Los productos de corrosión generalmente cubren las picaduras, dificultando su detección. Una pequeña picadura aunque profunda con mínima pérdida de metal puede llevar a la falla de una pieza. La presentan los metales pasivos tales como los aceros inoxidable, el aluminio, por rompimiento de la película pasiva. Las causas de las picaduras pueden ser:

- 1.- Inclusiones no metálicas más o menos nobles que la matriz, que provocan la formación de microceldas galvánicas.
- 2.- Depósitos de productos de corrosión que forman celdas de aeración diferencial.



3.- Rompimiento de películas pasivas por iones Cl^- , Br^- , I^- , Fe^{3+} .

Aparte de la pérdida localizada de metal, las picaduras de corrosión pueden actuar como incrementadoras de esfuerzo. Una corrosión por fatiga y/o por esfuerzo puede ser iniciada en base a una picadura.

Este tipo de corrosión es un proceso autocatalítico. Esto es ilustrado esquemáticamente con la Figura 3. Un metal M está siendo picado por una solución de cloruro de sodio. Una rápida disolución ocurre dentro de la picadura, mientras que la reducción del oxígeno toma lugar en la superficie adyacente. La rápida disolución de metal dentro de la picadura tiende a producir un exceso de cargas positivas en el área, resultando en la migración de iones cloro para mantener la electroneutralidad. Además, en la picadura hay una alta concentración de M-Cl y, como resultado de la hidrólisis, una alta concentración de iones hidrógeno y un pH menor comparado con el resto de la solución. Tanto los iones hidrógeno como los cloruros estimulan la disolución de la mayoría de los metales y aleaciones, y el proceso entero se acelera con el tiempo. Debido a que la solubilidad del oxígeno es virtualmente cero en soluciones concentradas, no ocurre reducción de oxígeno dentro de la picadura. La reducción catódica del oxígeno en la superficie adyacente a la picadura tiende a suprimir la corrosión. En ese caso resulta en protección catódica a la picadura para el resto de la superficie del metal.¹⁷⁷

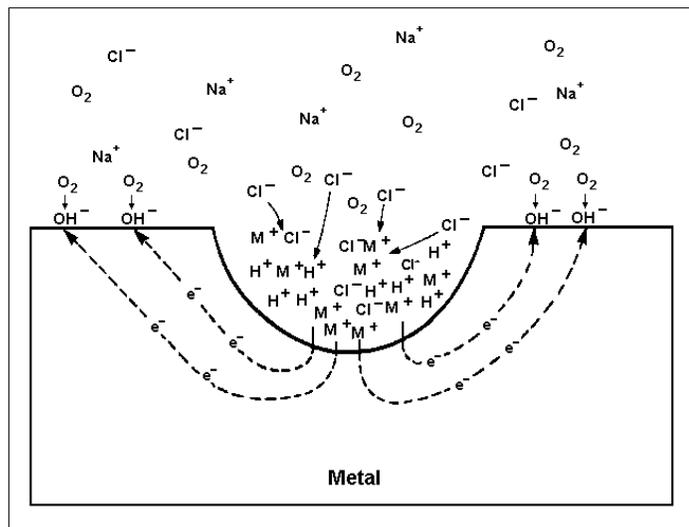


Figura 3. Proceso autocatalítico en una picadura¹⁷





1.1.1.2.7. Corrosión Intergranular.

La causa de la corrosión intercrystalina es el empobrecimiento en cromo que ocurre en el límite de grano, como resultado de la segregación de fases ricas en dicho elemento (tales como el Cr_{23}C_6). Este empobrecimiento se produce durante el calentamiento del acero en el intervalo de temperaturas entre 400 y 850° C, aunque también se han reportado casos de corrosión intercrystalina a temperaturas más bajas.

Durante la formación de los carburos del tipo Cr_{23}C_6 , la difusión del carbono es mucho más rápida que la del cromo por tanto, el carbono se restablece fácilmente, no sólo en el límite del grano sino también en el centro; sin embargo, debido a su baja velocidad de difusión el cromo durante el proceso de formación de carburos se agota en el límite y puede llegar a valores inferiores al que garantiza la inmunidad frente al ataque corrosivo (13 %). El tratamiento térmico postsoldadura de un componente soldado para alivio de esfuerzos es una causa común de este problema. En la ausencia de este tratamiento térmico postsoldadura, la aleación no tendrá un ataque corrosivo.

Las causas de una corrosión intergranular pueden ser:

- Impurezas segregadas en los límites de grano.
- Enriquecimiento de un elemento de aleación en los límites de grano.
- Empobrecimiento de uno de los elementos de aleación en los límites de grano.

1.1.1.2.8 .Corrosión por Agrietamiento.

Es una corrosión localizada, la cuál puede ocurrir en pequeñas áreas de solución estancada en empaques, materiales de aislamiento, uniones, y bajo depósitos de corrosión. Este ataque corrosivo ocurre como resultado de una celda cerrada que se forma en una grieta de la superficie del metal. Por lo general, las condiciones para que se presente este tipo de corrosión son dos¹⁹:

1.- Un metal o aleación susceptibles. Aceros de alta resistencia, latones y aceros inoxidables, y aleaciones comunes de aluminio, acero etc.





2.- Un medio ambiente específico. Por lo general un ambiente húmedo o salado, por lo general un ambiente lleno de iones específicos (iones de cloruro, iones de amonio, etc.)

La corrosión por agrietamiento no ocurre en todas las combinaciones metal-agente corrosivo, y algunos materiales son más susceptibles para producirla que otros, como por ejemplo aquéllos que dependen de las películas protectoras de óxido formadas por el aire para adquirir su resistencia a la corrosión, tal y como sucede con el acero inoxidable y el titanio. Estos materiales pueden ser aleados para mejorar su resistencia y el diseño deberá hacerse de tal manera, que se reduzcan las hendiduras, tratando de mantener las superficies limpias para combatir este tipo de corrosión.

1.2 Corrosión Inducida Microbiológicamente (CIM)

La corrosión microbiológica es el deterioro de material causado, directa o indirectamente por bacterias, algas, moho, hongos; solos o en combinación. La corrosión puede acelerarse con la presencia de organismos microbianos, debido a los productos de su metabolismo o porque actúan como catalizadores de las reacciones. Los organismos forman colonias discontinuas cuya presencia y los metabolitos de dichos organismos, producen modificaciones en el entorno originando o acelerando la corrosión en los metales. Algunas bacterias reducen los sulfatos del entorno y producen ácido sulfhídrico, el cual ataca al metal.²⁰

Existen bacterias que están asociadas con el hierro y que causan oxidación en las paredes de los ductos, que con el paso del tiempo y sin un mantenimiento adecuado, llegan a perforarlos. La corrosión anaerobia, originada por el genero de bacteria conocido como desulfovídrio, se observó por primera vez en el suelo de Holanda, en 1923, donde se comprobó la capacidad de estas bacterias para corroer el hierro y el acero, formándose sulfuro ferroso como producto de la corrosión.

Recientemente la CIM está adquiriendo auge en la industria petrolera especialmente, en las tuberías y en los depósitos de crudo; es importante destacar que las bacterias termófilas originan problemas en otro tipo de industria como la del papel, plantas termonucleares, geotérmicas, industrias químicas, alimentarias, etc.





Los lugares en donde generalmente crecen los microorganismos son los sistemas de tuberías donde se producen condiciones para la corrosión inducida por bacterias. La CIM puede acelerar la corrosión produciendo impurezas en el sistema como precipitados de sulfuros de hierro. Hay una gran lista de microbios que pueden participar en las reacciones de corrosión incluyendo tipos aeróbicos o anaeróbicos. Ellos pueden también metabolizar nutrientes en el sistema (sulfatos, nitratos, hierro) para producir corrosivos o en otro caso, acelerar el ataque de acero¹⁸.

Los microorganismos contribuyen en el proceso de corrosión de la siguiente manera:

- a) Produciendo sustancias corrosivas, originadas en su crecimiento o su metabolismo, que transforman a un medio, originalmente inerte, en agresivo.
- b) Creando celdas de aireación diferencial por efecto de un consumo desigual de oxígeno en zonas localizadas.
- c) Destruyendo cubiertas protectoras sobre el metal, que son metabolizadas por estos microorganismos.
- d) Consumiendo sustancias inhibitoras de la corrosión y facilitando, de esta forma, la acción de iones agresivos presentes en el medio o producidas por el metabolismo microbiano.

2.2.1. Formación de la Biopelícula.

Para entender el tipo de interacción, en la formación de la biopelícula (biofilm), en los últimos años se han efectuado numerosos estudios sobre la adherencia bacteriana a superficies de diversa naturaleza²¹.

El término bioensuciamiento, puede definirse como el proceso indeseable que ocasiona depósitos orgánicos o inorgánicos sobre la superficie. Cuando este bioensuciamiento es responsabilidad principal de los microorganismos, se denomina microbioensuciamiento, cuyo espesor puede encontrarse en promedio dentro de las 250µm, albergando el problema potencial de la corrosión microbiológica.²²



La colonización posterior por otros microorganismos produce una película compleja de ensuciamiento que contiene microorganismos, productores de lisis celular y productos de corrosión. El biofilm se desarrolla siguiendo los siguientes pasos (ver Figura 4):

- Desarrollo de una biopelícula sobre la superficie del metal. En una zona anaerobia se desarrolla continuamente la capa de colonización (ver Figura 3 (a)).
- Los microorganismos desarrollan colonias y consorcios complejos. Estos atrapan iones y crean gradientes físicos y químicos localizados en la superficie del metal (ver Figura 3 (b)).
- Se forma una celda electroquímica y aparece corrosión galvánica por celdas de concentración debajo de las colonias y consorcios, lo que conlleva a la aparición de picaduras (ver Figura 3 (c)).

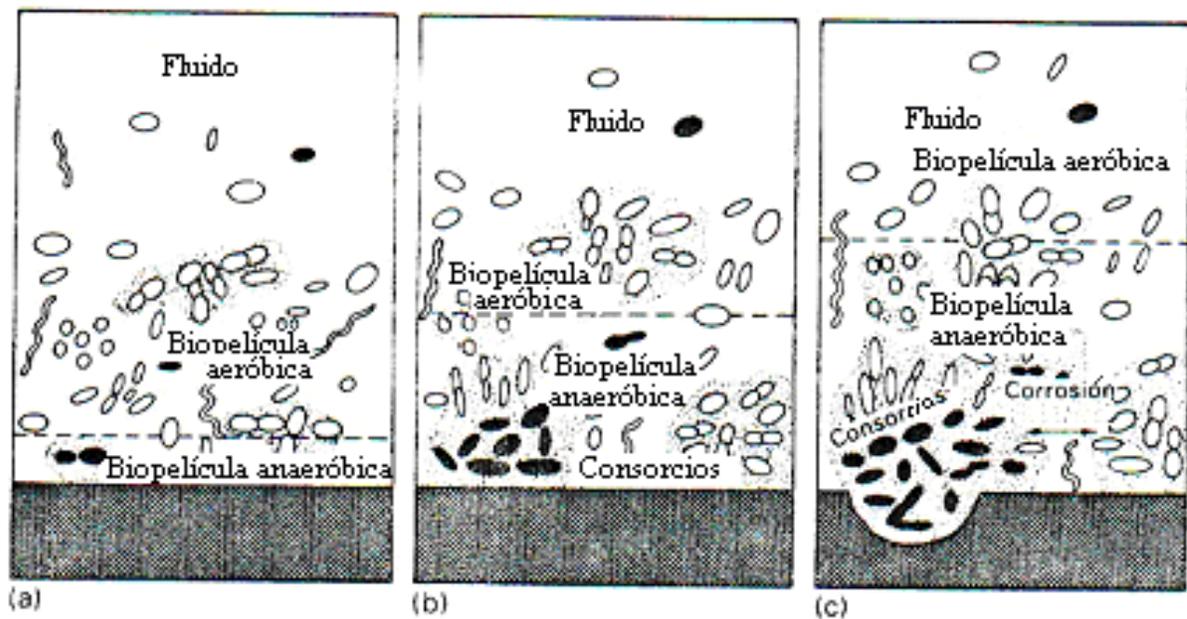


Figura 4. Interacción de una biopelícula aeróbica y anaeróbica ¹⁷





1.2.2. Microorganismos Causantes de la Corrosión Microbiológica.

Estos microorganismos relacionados con CIM se pueden clasificar de las siguientes maneras²³:

A) Por su tolerancia al oxígeno:

- Estrictamente anaerobios. (*Methanomicrobium*)
- Aeróbicos. (*Halococcus*)
- Facultativamente anaerobios, pueden funcionar en ausencia o presencia de oxígeno. (*Methanopyrus*)

B) De acuerdo a su metabolismo y los productos que acumulan como resultado del proceso de obtención de energía:

- Organismos Aeróbicos formadores de limo (*Leuconostoc*)
- Productoras de metano metanógenos (*Methanococcus*)
- Bacterias productoras de ácidos (*Pyrococcus*)
- Bacterias reductoras de sulfatos (*Archaeoglobus*)

1.2.3. Bacterias Sulfato Reductoras (BSR)

Las bacterias sulfato reductoras reducen el sulfato a sulfuro. Esta bacteria contiene una enzima (hidrogenaza) que es capaz de usar el hidrógeno elemental generado en el sitio catódico para reducir sulfato en sulfuro de hidrógeno y de hierro, por lo que actúa como un agente despolarizador catódico.

En 1934, Von Wolzogen Kuhr C. A. H. Y Van der Vlugt²⁴, publicaron un artículo sobre microorganismos del suelo causantes de la corrosión en tuberías de acero enterradas. Los mecanismos de reacción que propusieron se presentan en la tabla 2:



Tabla 2. Mecanismos de corrosión²¹

$4 \text{ Fe} \longrightarrow$	$4 \text{ Fe}^{+2} + 8 \text{ e}^{-}$	Reacción Anódica
$8 \text{ H}_2\text{O} \longrightarrow$	$8 \text{ H}^{+} + \text{OH}^{-}$	Disociación del agua
$8 \text{ H}^{+} + 8 \text{ e}^{-} \longrightarrow$	8 H	Reacción Catódica
$\text{SO}_4^{-2} + 8 \text{ H} \longrightarrow$	$\text{S}^{-2} + 4 \text{ H}_2\text{O}$	Despolarización por SRB
$\text{Fe}^{+2} + \text{S}^{-2} \longrightarrow$	FeS	Producto de corrosión
$3 \text{ Fe}^{+2} + 6 \text{ OH}^{-} \longrightarrow$	$3 \text{ Fe} (\text{OH})_2$	Producto de corrosión
<hr/>		
$4 \text{ Fe} + \text{SO}_4^{-2} + 4 \text{ H}_2\text{O}$		$3 \text{ Fe} (\text{OH})_2 + \text{FeS} + 2 \text{ OH}^{-}$
Reacción General		

Las BSR han sido implicadas en la corrosión de aceros al carbón, aceros inoxidable, aleaciones de cobre-níquel, aleaciones altas de níquel-molibdeno, aleaciones de aluminio, etc.

a). Tipos de BSR

Las BSR están presentes en casi todos los tipos de medios ambientes y aunque son obligadamente anaerobias, son reconocidas por su papel en la corrosión de hierro y sus aleaciones en ambientes terrestres y acuáticos. Las morfologías más comunes de las BSR son las curvadas, bastones, rectos y ovals. Varios tipos de BSR tienden a crecer en forma apilada o como agregados celulares y se adhieren a la superficie. Sus diámetros usualmente oscilan de 0.5 a 2µm de diámetro y su longitud entre 1-5µm. Muchas BSR son planctónicas debido a que tienen flagelos.

Una vez establecidas las colonias de BSR pueden protegerse del oxígeno por si mismas. Las BSR fueron consideradas en dos géneros, la no-esporulada por ejemplo la *Desulfovibrio* y la formadora de esporas, por ejemplo, *Desulfotomaculum*, aunque a la fecha se han reconocido





nuevos géneros tales como *Desulfomonas*, *Desulfobacter*, *Desulfobacterium*, *Desulfobulbus*, *Desulfococcus*, *Desulfonema*, *Desulfosarcina*, *Desulfomicrobium* y *Thermodesulfo-bacterium spp.* Con respecto al pH, las BSR prefieren valores cercanos a la neutralidad (5.5 – 8.5) y su temperatura óptima es de 50° a 80°C.

Nutricionalmente las BSR son divididas en 2 grandes grupos. Las especies del primer grupo llevan a cabo una oxidación incompleta de sustratos orgánicos con producción de acetato como producto final. Las especies del segundo grupo oxidan completamente sustratos orgánicos incluyendo acetatos, produciendo finalmente CO₂.

b). Cinética Química de las BSR

La cinética estudia la velocidad o rapidez con que ocurren las reacciones químicas. En el caso de las BSR se producen por fisión binaria, su rango de reproducción depende de la concentración de nutrientes y otros factores que regulan el crecimiento microbiano, tales como pH, temperatura, etc.

Las bacterias sulfato reductoras reducen el ión sulfato a ión sulfuro. Con mucha frecuencia, la corrosión de los materiales como el acero al carbono y el acero inoxidable ocurre en condiciones de anaerobiosis en presencia de la BSR.

Las BSR son microorganismos anaeróbicos estrictos, capaces de crecer en suelos y agua. Estas bacterias pueden ser aisladas de sus ambientes naturales y pueden adaptarse a nuevos ambientes artificiales, estos microorganismos son de gran importancia para este estudio. Las bacterias reductoras de sulfato contribuyen a la corrosión de aceros al carbono y hierros fundidos también aceros inoxidables, aleaciones de níquel y cobre, en las cuales depositan sulfuro de hierro²⁵.





1.3 Corrosión Electroquímica

A temperatura ambiente la forma de corrosión más frecuente y más seria es de índole electroquímica, este tipo de corrosión implica un transporte de electricidad a través de un electrolito. En los procesos de corrosión electroquímica circulan, sobre el material expuesto a corrosión, corrientes eléctricas.

Las causas más frecuentes de estas corrientes eléctricas son:

- 1) El contacto de dos materiales diferentes, tal como ocurre con el hierro en contacto con el cobre, el aluminio en contacto con el cobre, el cobre en contacto con el zinc, etc. La unión de dos partes de un mismo metal mediante un material de soldadura.
- 2) Presencia de fases diferentes de una misma aleación. Ej: aceros inoxidable.
- 3) Diferentes grados de aireación de una pieza metálica.
- 4) Corrientes inducidas por circuitos eléctricos mal aislados. Tal es el caso de corrientes vagabundas en estructuras metálicas enterradas.
- 5) Impurezas, tensiones en el metal, etc.

Los factores anteriormente mencionados hacen que en el metal existan zonas de diferente potencial, es decir aparecen zonas anódicas y zonas catódicas (microelectrodos) que convierten al cuerpo metálico junto con el medio agresivo en un gran conjunto de micropilas electroquímicas. El medio agresivo puede ser la delgada capa de humedad que casi inevitablemente recubre a todo cuerpo expuesto al aire atmosférico.

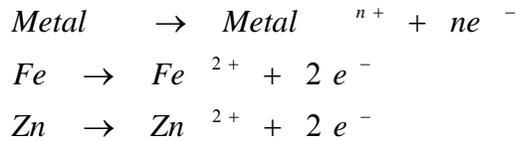
Las reacciones que tienen lugar durante la corrosión son las siguientes:

Reacciones anódicas: (en zonas anódicas):

Las reacciones anódicas que interesan son las de disolución del material afectado, o sea, el pasaje de iones metálicos de la red metálica al medio corrosivo.

Ejemplo:

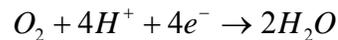




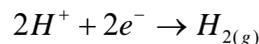
Los electrones originan una corriente eléctrica que circula dentro del metal (conducción metálica).

Reacciones catódicas:

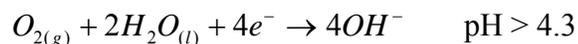
Una de las reacciones catódicas más importantes que se produce en los procesos de corrosión es la reducción del oxígeno.



Esta reacción ocurre en casi todos los procesos de corrosión en medio acuoso. Otra reacción catódica importante, en especial, en los casos de corrosión en ácidos o en ausencia de oxígeno, es la de desprendimiento de hidrógeno: $\text{pH} < 4.3$



El hidrógeno formado en esta reacción puede desprenderse y pasar al medio ambiente o puede ser absorbido por un metal en proceso de corrosión. En el segundo caso, el metal puede formar hidruros o fragilizarse. Otra reacción catódica en zona bastante oxigenada puede ser:



Estas reacciones están caracterizadas por una magnitud característica (la cual varía según muchas variables como podrían ser el pH y la temperatura de la solución) que es el potencial para el cual una reacción ocurre en uno u otro sentido, sobre la superficie de un electrodo en un medio dado.

De esta forma, podemos distinguir dos casos:

Electrodo simple: en este caso, sobre el electrodo sólo ocurre la misma reacción en uno y otro sentido, sin reacciones secundarias. Para este caso, encontramos que el potencial libre del electrodo en la solución, o sea el potencial al cual el electrodo está en equilibrio con la solución de sus iones, es el potencial reversible de la reacción.



Electrodo mixto: por el contrario, en este caso encontramos que en la superficie ocurre más de una reacción (por ejemplo: las reacciones del agua del medio, además de las correspondientes a la anódica y catódica del electrodo). De esta manera, el potencial libre que tomará el electrodo en la solución será un valor intermedio entre los potenciales reversibles de las reacciones que se produzcan en la superficie, y este valor dependerá de las cinéticas de las reacciones que ocurren sobre el electrodo. A este potencial encontramos que, pese a que no se mida una corriente externa, existe una corriente de disolución neta del mismo.

Para que se lleve cabo un proceso electroquímico se deben cumplir las siguientes condiciones:

- Debe existir un ánodo y un cátodo.
- Debe existir un potencial eléctrico entre los dos electrodos.
- Debe haber un medio electrolítico que conecte eléctricamente el ánodo y el cátodo.
- Tanto el ánodo como el cátodo deben estar sumergidos en un electrolito conductor de la electricidad, el cual está ionizado.

Los componentes principales de una celda se presentan en la Figura 5. Las flechas representan corrientes eléctricas fluyendo de la solución desde el ánodo (-) al cátodo (+) y regresando desde el cátodo hasta el ánodo a través de un conductor metálico.

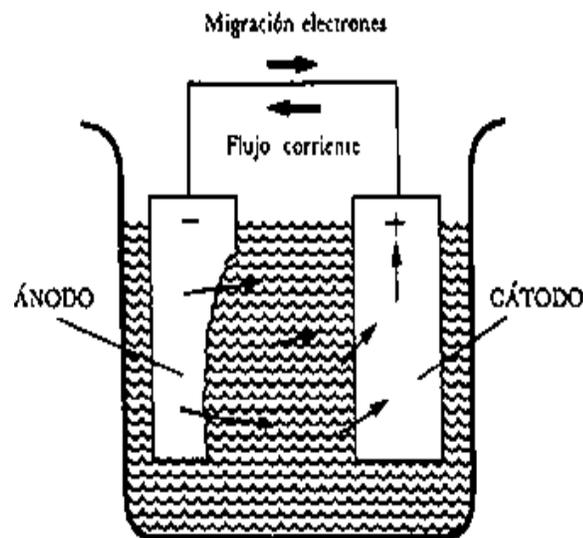


Figura 5. Dirección de flujo de corriente entre un ánodo y un cátodo en una celda de corrosión ¹⁵.



1.3.1. Termodinámica de la Corrosión

La corrosión puede describirse en primer término como una reacción de oxidación. Por esto mismo, es regida por las leyes establecidas por la física y la química. Un metal sólo podrá corroerse cuando sea inestable con respecto a los productos formados por su corrosión. Esta inestabilidad puede preverse en términos energéticos.

La termodinámica permite realizar los balances de energía que, para el caso de los metales puros, permitirán predecir su comportamiento (factibilidad o imposibilidad de la reacción), mientras que el tiempo necesario para llevar a cabo la reacción se considera un aspecto cinético. La viabilidad de una reacción electroquímica viene indicada por lo tanto, por magnitudes termodinámicas y la velocidad de la reacción por magnitudes cinéticas.

La dirección en que fluyen los electrones en la celda electroquímica es de ánodo a cátodo, por lo tanto se debe dar por alguna fuerza impulsora. Esta fuerza impulsora es la diferencia de potencial entre los sitios anódicos, catódicos y es la magnitud termodinámica escogida para discutir la posibilidad o la imposibilidad de la reacción de corrosión. Esta fuerza electromotriz (E) viene definida por la diferencia entre el potencial catódico (E_c) y el potencial anódico (E_a), siendo

$$E = E_c - E_a. \quad \text{Ecuación 1}$$

Esta diferencia de potencial existe por cada reacción de oxidación o reducción está asociada a un potencial determinado para que ocurra espontáneamente la reacción. El potencial es la medida de esta tendencia y puede ser calculada por la ecuación de Nernst.

$$E = E_0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{oxid}}{a_{red}} \quad \text{Ecuación 2}$$

Donde:

E= Potencial de la media celda.

E_0 = Potencial estándar del electrodo vs electrodo normal de hidrógeno (ENH).

R= Constante de los gases (1.987cal/gramo equivalente)





T= Temperatura absoluta.

N= Número de electrones transferidos en la reacción.

a_{oxid} = Actividad de especies oxidantes.

a_{reduc} = Actividad de especies reducidas.

F= La constante de Faraday (96500 C/eq).

A 25°C, la ecuación se transforma en:

$$E = E_0 + (0.059/n) \log(a_{\text{oxid}} / a_{\text{reduc}}) \quad \text{Ecuación 3}$$

1.3.1.3. Energía Libre

Cuando una reacción química sucede espontáneamente, libera energía. Este tipo de energía puede ser empleada parcialmente para efectuar algún tipo de trabajo, y es a lo que se le denomina energía libre de una reacción y se representa como ΔG . Un valor negativo de la energía libre corresponde a una reacción espontánea.

El potencial de la reacción está relacionada con la energía libre por:

$$\Delta G = - n F E \quad \text{Ecuación 4}$$

Donde:

F = Constante de Faraday = 96500 Culombios.

E = Potencial en volts

El cambio de energía libre de una reacción química es directamente proporcional al potencial de celda generado. Una manera de examinar la relación entre potencial y corrosión es por medio del uso de diagramas de equilibrio desarrollados por Pourbaix¹⁷. El diagrama para el hierro está representado en la Figura 6. Usando los diagramas de Pourbaix se determina si ocurrirá corrosión cuando el potencial y el pH del medio empleado se conocen; se observa si la superficie de un metal está dentro de la región de inmunidad, donde la corrosión no ocurre, en una región donde la tendencia a la corrosión es alta, o en una región donde la tendencia a la corrosión está presente, pero donde también hay tendencia a protegerse o la formación de películas pasivas.



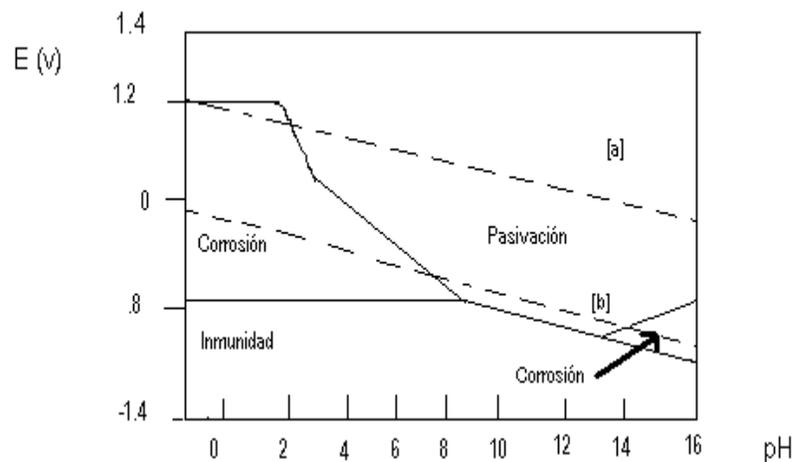


Figura 6. Diagrama Esquemático de Pourbaix para el hierro²⁶

Debajo de la línea (b), indica secciones donde el agua es inestable y se descompone como H_2 . Arriba de esta línea, el agua es estable, y el gas H_2 que se encuentra presente es oxidado a H^+ o agua. Cuando el potencial se vuelve más positivo, el agua se vuelve inestable y es oxidada a O_2 indicado por la línea (a).

1.3.2. Cinética de la Corrosión

La cinética es el estudio de las velocidades con que se llevan a cabo las reacciones; en este caso la velocidad de las reacciones de corrosión son las que nos interesan. Para así poder establecer la velocidad de corrosión. Esto nos ayuda a determinar en cuánto tiempo se va a corroer el material por la pérdida de peso originada como resultado de la corrosión.

1.3.2.1 Ley de Faraday

Entre 1800-1830 Michael Faraday físico y químico inglés, realizó estudios cuantitativos referente a la relación entre la cantidad de electricidad que pasa por una solución y como resultado de sus investigaciones, enunció entre los años 1833-1834, las leyes que tienen su nombre.





- 1ª ley de la electrólisis: La cantidad de sustancia depositada en los electrodos es proporcional a la cantidad de corriente que ha circulado
- 2º ley de la electrólisis: Las masas de las diferentes sustancias producidas por el paso de la misma cantidad de electricidad son directamente proporcionales a sus equivalentes en gramos.

Cualquiera de las reacciones electroquímicas producen o consumen los electrones. Así la velocidad de flujo del electrón hacia o desde una interfase de la reacción es, medida por la velocidad de la reacción.

El flujo del electrón es convenientemente representado como I, y es medido en amperios. Donde 1 amperio es iguala a 1 Culombio de carga por segundo. La proporcionalidad entre I y masa, m, en una reacción electroquímica se da por la ley de Faraday:

$$m = (Ita) / (nF) \quad \text{Ecuación 5}$$

Donde:

m = masa del metal corroído

F = constante de Faraday 96500 Culombios

n= No de electrones intercambiados

a= peso atómico

I= corriente

t= tiempo

Dividiendo la ecuación anterior entre tiempo y área se obtiene la velocidad de corrosión (r).

$$r = ia / nF \quad \text{Ecuación 6}$$

Donde i, es la densidad de corriente que es la cantidad de corriente que pasa por unidad de área.

Para obtener las unidades de penetración por unidad de tiempo por área se divide la ecuación anterior entre la densidad de la aleación.

$$r = 0.129(ia/nD) = \text{mpy} \quad \text{Ecuación 7}$$





1.3.2.2. Densidad de Corriente de Intercambio i_0

Representa la densidad de corriente equivalente a las reacciones iguales directa e inversa que tiene lugar en el electrodo en equilibrio. Considere el electrodo de hidrógeno reversible establecido en platino. En condiciones de equilibrio, para la velocidad de oxidación y de reducción.

Aquí hay un electrodo de hidrógeno de equilibrio y hay una velocidad finita de intercambio entre las moléculas de hidrógeno y los iones de hidrógeno en la solución. Trazando el potencial del electrodo contra la velocidad de la reacción, es posible establecer un punto que corresponde al electrodo de hidrógeno de platino. Este punto representa la velocidad de reacción de intercambio particular del electrodo expresada en términos de moles reaccionando en centímetros cuadrados por segundo. Pero no hay ninguna reacción neta, ya que la velocidad de oxidación y de reducción son iguales; la velocidad de reacción de intercambio puede expresarse más convenientemente en términos de densidad de corriente.

Puesto que se consumen dos electrones durante la reducción de los dos iones de hidrógeno, y se liberan dos electrones durante la oxidación de una molécula de hidrógeno, la proporción de la reacción puede expresarse o referirse como la densidad de la corriente. Más precisamente, la relación entre la velocidad de reacción de intercambio y la densidad de la corriente puede derivarse directamente de la ley de Faraday:

$$r_{\text{oxid}} = r_{\text{red}} = i_0/nF \quad \text{Ecuación 8}$$

Donde el r_{oxid} y r_{red} son la velocidad de oxidación y de reducción en equilibrio y el i_0 es el intercambio la densidad de corriente; n y F han sido previamente definidos.



La i_0 está definida en velocidad de reacciones de oxidación y de reducción en un electrodo de equilibrio expresado en función de la densidad de corriente. Así, la densidad de corriente de intercambio representa las velocidades de oxidación y reducción en equilibrio.

Es meramente una manera conveniente de representar las proporciones de oxidación y reducción en equilibrio. Se observa que la densidad de corriente de intercambio varía, dependiendo del electrodo de metal como se muestra en Figura 7.

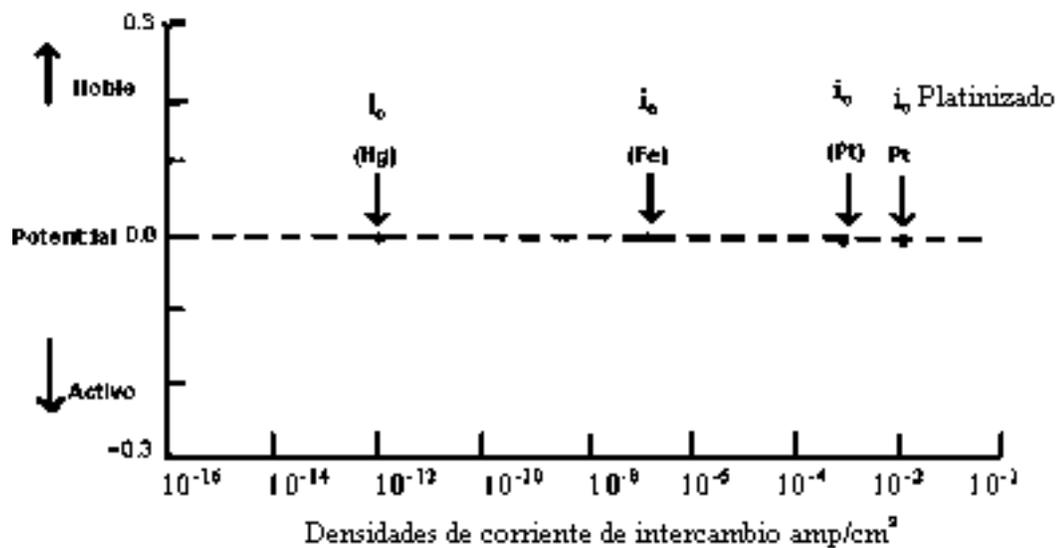


Figura 7. Densidades de corriente de intercambio²⁷

En esta figura, se utiliza una escala logarítmica para permitir trazar un rango amplio de puntos. Note que la densidad de corriente de intercambio para el Pt es aproximadamente 10^{-3} amp/cm², y que para el mercurio es aproximadamente 10^{-12} amp/cm². En la tabla 3 se presentan algunos valores para i_0 determinados experimentalmente.



**Tabla 3.** Densidades de corrientes para diferentes tipos de electrodos

Reacción	Electrodo	Solución	I_0 A/cm ²
$2H^+ + 2e = H_2$	Al	2N H ₂ SO ₄	10^{-10}
$2H^+ + 2e = H_2$	Au	1N HCL	10^{-6}
$2H^+ + 2e = H_2$	Cu	0.1 N HCL	2×10^{-7}
$2H^+ + 2e = H_2$	Fe	2N H ₂ SO ₄	10^{-6}
$2H^+ + 2e = H_2$	Hg	1N HCL	2×10^{-12}
$2H^+ + 2e = H_2$	Hg	5N HCL	4×10^{-11}
$2H^+ + 2e = H_2$	Ni	1N HCL	4×10^{-6}
$2H^+ + 2e = H_2$	Pb	1N HCL	2×10^{-13}
$2H^+ + 2e = H_2$	Pt	1N HCL	10^{-3}
$2H^+ + 2e = H_2$	Pd	0.6N HCL	2×10^{-4}
$2H^+ + 2e = H_2$	Sn	1N HCL	10^{-8}
$O_2 + 4H^+ + 4e = 2H_2O$	Au	0.1N NaOH	5×10^{-13}
$O_2 + 4H^+ + 4e = 2H_2O$	Pt	0.1N NaOH	4×10^{-13}
$Fe^{3+} + e = Fe^{2+}$	Pt		2×10^{-3}
$Ni = Ni^{2+} + 2e$	Ni	0.5N NiSO ₄	10^{-6}

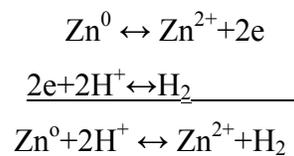
La magnitud de la densidad de corriente de intercambio es una función de algunas variables. Primero, es función específica de una reacción redox en particular. También, se relaciona a la composición del electrodo. Como los potenciales son reversibles, las densidades de corriente de intercambio son influenciadas por la relación de oxidó y de especies reductoras que están presentes y por la temperatura del sistema. No hay ninguna manera teórica precisa de determinar la densidad de corriente de intercambio para cualquier sistema dado; esto debe determinarse experimentalmente. La densidad de corriente de intercambio normalmente se expresa en términos de área proyectada, y como una consecuencia, depende de la aspereza de la superficie ya que, a mayor área de contacto mayor será la densidad de corriente. Como se puede observar en el caso del platino platinizado que la densidad de corriente de intercambio es mayor que el del platino luminoso y esto es a que es mayor el área de su superficie.



1.3.2.3. Potencial Mixto

El potencial de equilibrio de un electrodo está determinado por la velocidad de los dos procesos opuestos asociados con el equilibrio de una misma reacción global (ver Figura 8).

Puede suceder que dos reacciones de electrodo no sean complementarias, es decir que se trata de procesos diferentes que tienen lugar sobre el mismo metal. Considerando el caso de la disolución del Zn en HCL diluido el metal se disuelve espontáneamente ocurriendo las siguientes reacciones:



La reacción de disolución de Zn tendrá asociada una corriente anódica (i_a), mientras que la reacción de desprendimiento de H_2 tendrá asociada una corriente catódica (i_c). En condiciones espontáneas la corriente total i_t es cero, lo cual implica que $i_a = i_c$ o en otras palabras suma de las corrientes anódicas es igual a la sumas de las corrientes catódicas.

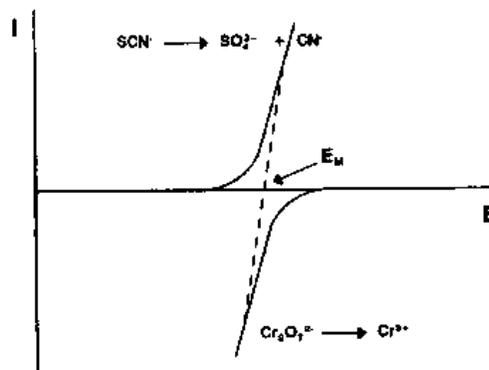


Figura 8. Potencial mixto de dos procesos opuestos¹⁷



1.3.2.4. Extrapolación de las pendientes de Tafel

Cada una de las reacciones tiene un potencial reversible característico E_r , que responde a la ecuación de Nernst:

$$E_r = E_0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{\alpha_{OX}}{\alpha_{RED}} \quad \text{Ecuación 9}$$

En donde E_0 es el potencial cuando las actividades (concentraciones, presiones, etc.) de las especies oxidadas y reducidas son iguales a la unidad a una temperatura dada. También, cada uno de los equilibrios de la relación (i_v) posee una densidad de corriente de intercambio i_0 que es la velocidad de reacción en unidades eléctricas al potencial reversible E_r cuando el potencial de la corriente total es cero ($i_a = -i_c$). Las pendientes de Tafel $b = 2,303RT/\alpha nF$ (α es el coeficiente de transferencia) dependen del mecanismo de reacción. Las corrientes anódicas son positivas y las catódicas negativas. El potencial de corrosión E_{corr} que adquirirá el metal en el medio corrosivo es un potencial mixto que debe estar entre los potenciales reversibles de las reacciones individuales:

$$E_{r1} < E_{corr} < E_{r2}$$

Según las ecuaciones de Butler-Volmer se encuentra que, la relación entre la corriente y el potencial de una reacción reversible dada, es una suma de exponenciales de la siguiente forma:

$$i = i_a + i_c = i_o \left[e^{\frac{2,303}{b_a}(E-E_r)} - e^{\frac{-2,303}{b_c}(E-E_r)} \right] \quad \text{Ecuación 10}$$

Donde:

i = densidad de corriente que se mide externamente

i_a = densidad de corriente anódica

i_c = densidad de corriente catódica

b_a = pendiente de Tafel anódica

b_c = pendiente de Tafel catódica

E_r = potencial reversible de la reacción

E = potencial impuesto.





De acuerdo con la teoría de potencial mixto, la densidad de corriente a cada potencial está dada por la suma de todas las corrientes:

$$i = i_1 + i_2 = i_{a1} + i_{c1} + i_{a2} + i_{c2} \quad \text{Ecuación 11}$$

$$i = i_{o1} \left[e^{\frac{2,303}{b_{a1}}(E-E_{r1})} - e^{-\frac{2,303}{b_{c1}}(E-E_{r1})} \right] + i_{o2} \left[e^{\frac{2,303}{b_{a2}}(E-E_{r2})} - e^{-\frac{2,303}{b_{c2}}(E-E_{r2})} \right]$$

Como E_{corr} debe estar entre E_{r1} y E_{r2} se pueden despreciar en la mayoría de los casos la reducción del ión metálico y la reacción de oxidación de hidrógeno o del oxígeno:

$$i = i_{a1} + i_{c2} = i_{o1} e^{\frac{2,303}{b_{a1}}(E-E_{r1})} - i_{o2} e^{-\frac{2,303}{b_{c2}}(E-E_{r2})} \quad \text{Ecuación 12}$$

En el potencial de corrosión E_{corr} la corriente externa es cero y por lo tanto:

$$i_{a1}(E_{corr}) = -i_{c2}(E_{corr}) = i_{corr} \quad \text{Ecuación 13}$$

Luego, considerando $b_{a1} = b_a$; $b_{c2} = b_c$; $\eta = E - E_{corr}$ se deduce de las ecuaciones (12) y (13) que:

$$i = i_{corr} \left[e^{\frac{2,303}{b_a}n} - e^{-\frac{2,303}{b_c}n} \right] \quad \text{Ecuación 14}$$

Si se realiza una gráfica semilogarítmica de esta función se puede ver que, para valores alejados del potencial de corrosión, sólo uno de los términos tiene preponderancia, haciéndose el otro despreciable. De esta manera, si se trazan rectas correlacionando los puntos medidos, para valores suficientemente alejados del potencial de corrosión, a ambos lados del potencial de corrosión, estas rectas representarán a cada uno de los dos términos de la ecuación 14.

Por lo tanto el punto en el que se cruzan corresponde al valor de corriente en que se igualan las corrientes anódicas y catódicas, siendo ésta la corriente de corrosión.





Para que este método sea válido se deben cumplir las siguientes suposiciones:

- 1) Ecuaciones tipo Butler-Volmer de cinética electroquímica son aplicables.
- 2) No hay caídas óhmicas en el electrolito ni en las películas superficiales.
- 3) No hay control por difusión.
- 4) El potencial de corrosión no está cerca de los potenciales reversibles de las reacciones anódica y catódica.
- 5) El metal entero funciona simultáneamente como cátodo y ánodo en lugar de ser un mosaico de áreas catódicas y anódicas.
- 6) No hay reacciones electroquímicas secundarias.

Este método tiene el inconveniente de que para realizarlo es necesario realizar en la probeta una fuerte polarización. Esto produce que la superficie a estudiar cambia de tal manera, que es afectada durante la medición la magnitud a observar.

1.3.2.5. Diagrama de Evans

Desde un punto de vista cinético, en un sistema cualquiera en el cual tenga lugar el fenómeno de corrosión, existe un balance perfecto entre las reacciones anódicas y catódicas sobre la superficie del metal. En un diagrama de Evans se ejemplifica lo anterior en la Figura 9(a) que representa un diagrama que relaciona la densidad de corriente con el potencial.

Por razones de simplicidad en la construcción gráfica, se acostumbra representar ambos procesos, anódico o de oxidación y catódico o de reducción, en un mismo cuadrante con lo que se obtiene, como se indica en la Figura 9 (b) el diagrama de Evans, o el de Evans-Tafel si, en lugar de utilizar la corriente, se emplea el logaritmo de la corriente (Figura 9 (c)).

Polarizando la superficie del metal que se corroe a un valor igual o inferior a E_a (Figura 10) se anula la reacción anódica en el metal, siendo I_{pc} la corriente catódica que tendrá que ser suministrada por el sistema de protección catódica.



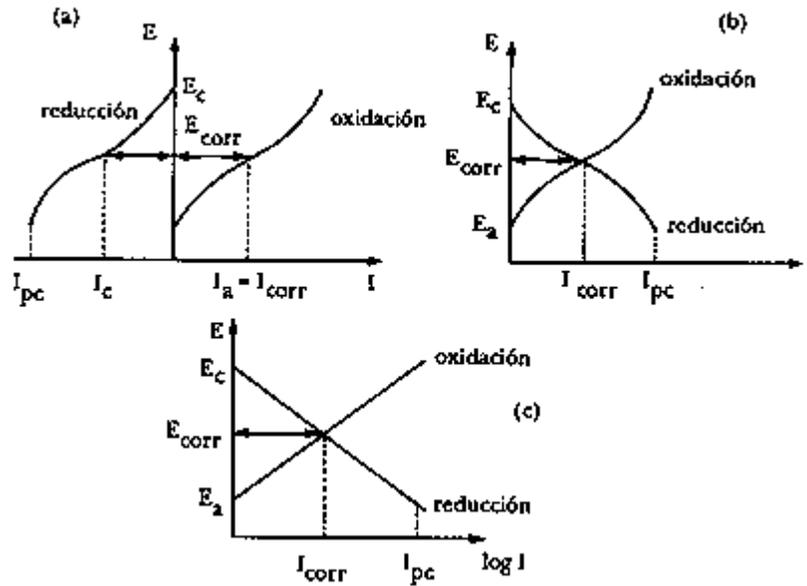


Figura 9. Diagrama de Evans de un sistema en corrosión¹⁷.

Cuando la cinética de los dos procesos, anódico y catódico, es tal que una pequeña variación en la corriente catódica provoca una gran variación en la corriente anódica (o sea en la corriente de corrosión), se dice que el sistema está bajo control catódico.

Inversamente, cuando una pequeña variación en la corriente anódica produce un gran desequilibrio en el proceso catódico, o sea, en la intensidad de corrosión, se dice que el sistema está bajo control anódico. En la Figura 10 se representan ambos casos.

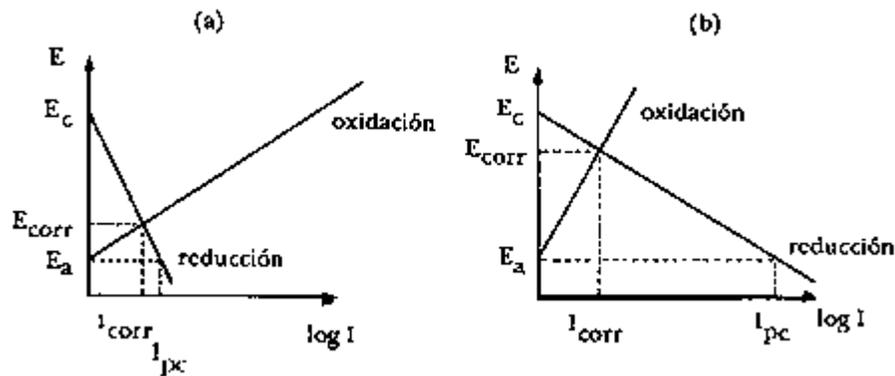


Figura 10. Sistema bajo control: (a) anódico, (b) catódico¹⁷.



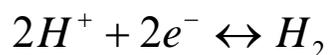


2.3.3. Electrodo de Referencia

Para las mediciones de potencial se utilizan los que son llamados electrodos de referencia. Lo que se hace entonces es medir la diferencia de potencial entre el electrodo que se desea estudiar y el electrodo de referencia, que tiene un valor conocido de antemano. Los requerimientos que debe tener un electrodo de referencia son:

1. Que el valor del potencial sea estable en el tiempo.
2. Que corresponda a un electrodo reversible.
3. Que no sea polarizable, o sea que presente nula variación de potencial ante un cambio de corriente.

Para establecer los valores de potencial de los electrodos de referencia se tomó como convención que el electrodo correspondiente a la reacción:



En las condiciones estándar (25 °C, concentraciones de iones 1 molar, presiones de gases a 1 atm y fases sólidas puras) se corresponde con el valor cero de potencial y se le denominó electrodo estándar de hidrógeno.

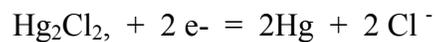
Existen varios tipos de electrodos de referencia (ver Tabla 4), pero el electrodo más comúnmente utilizado es el Electrodo de Calomel Saturado (SCE). Este consiste de cloruro de mercurio, Hg_2Cl_2 , en contacto con una solución de KCl. El contacto eléctrico es hecho a través de un alambre de platino inerte sumergido en el medio.



Tabla 4. Potencial de Distintos Electrodo de Referencia²⁸

Nombre	Ecuación de Nernst (V vs. SHE)	Potencial (V vs. SHE)	Coefficiente T: (mV °C ⁻¹)
Hidrógeno (SHE)	$E^0 - 0.059 \text{ pH}$	0.00	..
Cloruro de Plata	$E^0 - 0.059 \log a_{\text{cloruro}}$	0.2224	-0.6
	0.1 M KCl	0.2881	..
	1.0 M KCl	0.235	..
	Solución Saturada de KCl	0.199	..
	Agua de Mar	~0.250	..
Calomel	$E^0 - 0.059 \log a_{\text{cloruro}}$	0.268	..
	0.1 M KCl	0.3337	-0.06
	1.0 M KCl	0.280	-0.24
	(SCE)	Solución Saturada de KCl	0.241
Sulfato Mercuroso	$E^0 - 0.0295 \log a_{\text{sulfato}}$	0.6151	..
Óxido Mercurico	$E^0 - 0.059 \text{ pH}$	0.926	..
Sulfato de cobre	$E^0 + 0.0295 \log a_{\text{cobre}}$	0.340	..
	Saturado	0.318	..

La reacción de media celda para el electrodo de calomel:



La ecuación de Nernst es:

$$E_{\text{cal}} = 0.268 + 0.059 \log (\text{Cl}^-) \quad \text{Ecuación 15}$$

El potencial del electrodo SCE es un poco más bajo que el potencial estándar para la reacción de la media celda ($e^0_{\text{cal}} = 0.268\text{V}$) debido a que la saturación de la actividad del cloruro (Cl^-) es más grande que la unidad.





El SCE es más conveniente para la corrosión debido a que la actividad del cloruro puede ser rápidamente controlada a un nivel constante manteniendo la saturación del KCl. En un estudio electroquímico más preciso, el electrodo de calomel con baja actividad de Cl^- tiene una variación del coeficiente de temperatura baja.

2.3.4. Polarización

Dado que el proceso de corrosión electroquímica corresponde a los procesos que tienen lugar en los electrodos de una pila galvánica, corresponde conocer los potenciales de los mismos cuando a través de ellos circula corriente, es decir cuando el circuito se ha cerrado (pila cortocircuitada). La determinación de los potenciales de los electrodos de una pila cuando por ellos circula corriente muestra que dichos potenciales varían apreciablemente. Esta variación en el potencial de los electrodos cuando se hace circular corriente por los mismos, se conoce como *polarización*. A la magnitud de la variación de potencial causado por la corriente neta aplicada o extraída de un electrodo, medida en voltios, se denomina polarización. En otras palabras, la polarización es el desplazamiento de un potencial de equilibrio hacia otro valor por medio de un flujo de corriente eléctrica.

Existen diversas causas de la polarización entre ellas consideraremos:

- a. Concentración iónica localizada en las zonas anódicas y catódicas aumentadas o disminuidas debido a que la difusión de iones en un medio líquido es lenta.
- b. Películas de superficie. Las películas de superficie pueden estar presentes desde antes del instante en que el metal y medio se pongan en contacto pero también pueden formarse posteriormente como productos de las reacciones de corrosión. Las sustancias que las constituyen pueden ser sólidas (por ej: un producto anódico insoluble, digamos, un óxido) o gaseosas (por ej: películas o aún burbujas de gases como oxígeno o hidrógeno). Estas películas disminuyen o impiden la difusión de iones o sustancias sin carga que forman parte de las reacciones de corrosión (por ej: la llegada de gas oxígeno). Si el electrodo se recubre completamente por una película de este tipo, la corrosión ya no puede proseguir y entonces se dice que el metal está *pasivado*.



- c. Existen otras causas de polarización y las cuales suelen actuar simultáneamente y la contribución individual de cada una de ellas no es fácil de estimar.

2.3.4.1. Polarización por Transferencia o Activación:

Esta polarización se refiere a la reacción electroquímica la cual es controlada por un paso lento en la secuencia de reacción. Esto es sencillamente explicado considerando la reacción de evolución del hidrógeno en un metal durante la corrosión en soluciones ácidas. El ión hidrógeno, debe primero ser adsorbido en la superficie antes de que la reacción pueda proceder. Posteriormente, debe ocurrir una transferencia de electrones, resultado de una reducción de un metal. Dos átomos de hidrógeno se combinan para formar una molécula de hidrógeno. Estas moléculas se combinaran para formar una burbuja de gas hidrógeno. La velocidad de la reducción de hidrógeno va a ser controlada por la más lenta de las etapas anteriormente descritas (ver Figura 11). La relación entre la velocidad de reacción y el sobrevoltaje de polarización por activación es:

$$n_a = \pm \beta \log i / i_0 \quad \text{Ecuación 16}$$

donde:

n_a = sobrevoltaje.

β = constante de Tafel.

i = velocidad de oxidación o reducción en términos de densidad de corriente.

i_0 = densidad de intercambio de corriente.

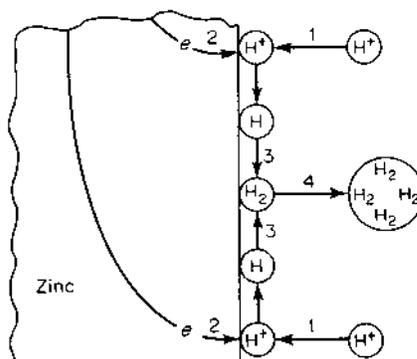


Figura 11.- Reducción del hidrógeno, reacción bajo control de activación¹⁷.





2.3.4.2. Polarización por Difusión o Concentración:

Cuando el reactivo catódico de la superficie corroída está en pequeñas cantidades, el transporte de masa de este reactivo podría volverse en proporción controlada. Un caso frecuente de este tipo de control ocurre cuando el proceso catódico depende de la reducción de oxígeno disuelto (ver figura 12). Debido a que la reacción catódica es proporcional a la concentración en la superficie del reactivo, la reacción será limitada en la concentración de la superficie.

Para un traslado de carga suficientemente rápido (Sobrevoltaje de Activación pequeño), la concentración de la superficie se caerá a cero y el proceso de corrosión será totalmente controlado a través de transporte de masa.

El flujo de una especie O a una superficie de volumen se describe con la primera ley de Fick.

$$J_o = -D_o - \left(\frac{\delta C_o}{\delta x} \right) \quad \text{Ecuación 17}$$

Donde:

J_o = flujo de especies O ($\text{mol s}^{-1} \text{cm}^{-2}$).

D_o = coeficiente de difusión de especies O ($\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$).

$\delta C_o / \delta x$ = el gradiente de la concentración de especies O a través de la interfase (mol cm^{-4}).

El coeficiente de difusión de una especie iónica a la dilución infinita puede ser estimado con la ayuda de la ecuación de Nernst-Einstein relacionando D_o la conductibilidad de las especies.

La región cerca de la superficie metálica donde el gradiente de la concentración ocurre también se llama capa de difusión (δ). El gradiente de la concentración es más grande cuando la concentración de la superficie de especies O se vacía completamente a la superficie, es decir $C_o=0$, la corriente catódica está limitada en esa condición, como lo expresa la siguiente ecuación:



$$i_c = i_L = -n \cdot F \cdot D_o \cdot \frac{C_o}{\delta} \quad \text{Ecuación 18}$$

Donde:

i_L = densidad de corriente límite.

δ = espesor de la capa de difusión.

Para los casos intermedios, puede evaluarse el sobrevoltaje de difusión (η_{conc}) usando una expresión derivada de la ecuación de Nernst:

$$\eta_{conc} = \frac{2.303 \cdot R \cdot T}{n \cdot F} \log_{10} \left(1 - \frac{i}{i_L} \right) \quad \text{Ecuación 19}$$

Donde $2.303 \cdot R \cdot T / F = 0.059 \text{ V}$ cuando $T = 298.16 \text{ °K}$

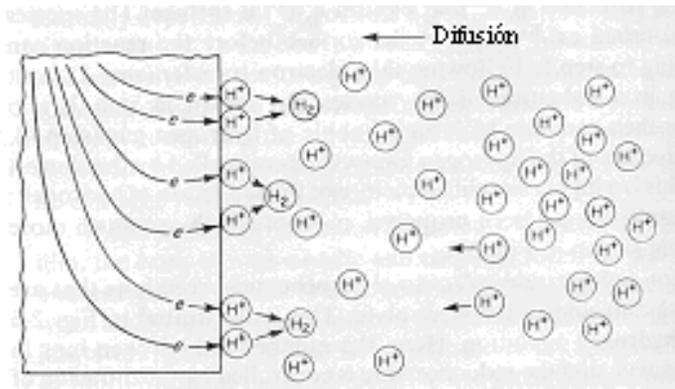


Figura 12. Representación de la polarización por concentración durante la reducción de hidrógeno¹⁷.

2.3.4.3. Polarización Combinada

La polarización por activación usualmente es el factor principal durante la corrosión en un medio conteniendo una alta concentración de las especies activas (concentrado ácido). La polarización por concentración generalmente predomina cuando la concentración de las especies reductoras es pequeña (ácidos diluidos, solución de sal aireada). En otras ocasiones la polarización por concentración durante la disolución del metal es usualmente pequeña y puede ser despreciable. Esto es solo importante durante las reacciones de reducción.





Algunos cambios en el sistema que incrementen la velocidad de difusión, disminuirán el efecto de polarización por concentración y, por lo tanto, se incrementará la velocidad de reacción. Si se incrementa la velocidad de agitación del medio corrosivo se incrementará la velocidad de reacción, solo si el proceso catódico es controlado por la polarización por concentración. Si ambas, la reacción anódica y catódica, son controladas por la polarización por activación, la agitación no tendrá influencia sobre la velocidad de corrosión.

La polarización total de un electrodo es la suma de las contribuciones de polarización por activación (n_a) y polarización por concentración (n_{conc}):

$$n_T = n_a + n_{conc} \quad \text{Ecuación 20}$$

Donde:

n_T = sobrevoltaje total

Durante la disolución anódica, la polarización por concentración no es un factor como se mencionó anteriormente y la ecuación para la cinética de disolución anódica está dada por:

$$n_{diss} = \beta \log i/i_0 \quad \text{Ecuación 21}$$

Durante procesos de reducción tales como la evolución del hidrógeno o reducción de oxígeno, la polarización por concentración, llega a ser importante de tal forma que la velocidad de reducción se acerca a la densidad de corriente limitada por difusión. La reacción total para el proceso de reducción está dada por la ecuación siguiente:

$$n_{red} = -\beta \log i/i_0 + 2.3 (RT/nF) \log (1 - i / i_L) \quad \text{Ecuación 22}$$

Para determinar la diferencia de potencial entre dos puntos de un circuito se utiliza un potenciómetro.

1.3.5. Pasivación

La pasivación es una condición en la cual un metal activo se vuelve como un cátodo, resultado de una película de óxido protector en la superficie del metal. Esta película es usualmente de pocos angstroms de espesor.



Una curva de polarización típica para aleaciones que muestran un comportamiento activo – pasivo, tales como las series 300 de acero inoxidable se muestra en la Figura 13. A la vez se muestra la curva catódica para la reducción del oxígeno disuelto.

Hay que recordar que la forma de una curva es una función de su composición, dureza y propiedades de la película que es formada a partir del paso de las regiones activa a la pasiva.

El comportamiento del metal se divide en tres regiones: activo, pasivo y transpasivo.

En la región activa, el comportamiento del metal es tal que un incremento en el potencial aplicado causa un rápido incremento del rango de corrosión. Cuando el potencial aplicado es incrementado suficientemente, el rango de corrosión decrece repentinamente. Este comportamiento corresponde al inicio de una región pasiva. Incrementando mucho más el cambio de potencial se produce un pequeño cambio en el grado de disolución anódica hasta que, eventualmente, el grado de corrosión empieza de nuevo a incrementarse en una región llamada región transpasiva, donde la película protectora es termodinámicamente inestable.

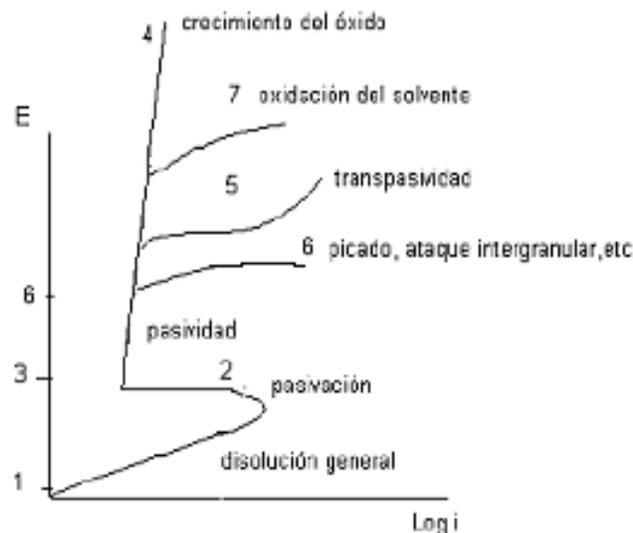


Figura 13. Curva de Polarización Anódica²⁹

Si la sobretensión es pequeña se suele observar una relación lineal entre la sobretensión y el logaritmo de la corriente. En la zona 1-2 se dice que el metal se disuelve en forma activa. En la zona 2-3 aparece una zona de pasividad (sobre el metal se forma una película muy delgada de



óxido que dificulta su disolución). Si la película pasivante es aisladora, al aumentar el potencial el óxido pasivante irá aumentando su espesor sin que se note un aumento importante de la corriente, es la zona 3-4. (por ejemplo: Al, Zr, Te, etc).

Se dan otros casos en que ocurren otros fenómenos como los indicados por las curvas 5, 6, 7. Curva 5: cuando la película pasivante está formada por elementos que pueden oxidarse a una valencia mayor y dar productos solubles, se nota también un aumento de la corriente acompañado por disolución del metal. Este fenómeno se conoce como transpasividad, y lo presentan elementos tales como el cromo, o el manganeso, así como las aleaciones de que forman parte. Curva 6: por encima de cierto potencial cuando hay presentes ciertos iones "agresivos" cloruros, nitratos, bromuros, etc. La película pasivante puede perder estabilidad y se produce un fenómeno de corrosión localizada, el picado y lo presentan metales tales como el hierro, cromo, etc. (El picado crea problemas muy serios). Curva 7: Si el óxido pasivante es buen conductor de electrones una vez alcanzado el potencial de desprendimiento de oxígeno, la solución comenzará a descomponerse y se notará aumento en la corriente de corrosión. Si el potencial se puede mantener entre los valores 3 y 8 la corrosión será despreciable y se dice que hay protección anódica. Por debajo de 1 también la corrosión se torna imposible.

1.3.6. Técnicas Electroquímicas

Las posibilidades actuales que brinda la electrónica en relación al manejo de señales eléctricas, ha favorecido el desarrollo de un número importante de técnicas electroquímicas. Si tenemos en mente que todas las técnicas tienen en común la aplicación de una perturbación al electrodo bajo estudio y al posterior análisis de la respuesta del sistema, ambos aspectos pueden ser realizados de diversas maneras, de acuerdo a la disponibilidad instrumental.

Actualmente, la mayoría de los equipos disponibles en el mercado permiten contar con un gran número de técnicas sin necesidad de modificar el sistema de medida. Las distintas perturbaciones aplicadas al electrodo son conocidas usualmente como el programa aplicado.





Este programa puede tener distintas características de acuerdo al tipo de técnica en cuestión. Muchas de estas técnicas se pueden realizar por medio de un potenciostato, en este método se reportan todas las variaciones de potencial existentes en un circuito formado por dos electrodos y se muestran en una gráfica, dependiendo de la intensidad de corriente aplicada al circuito. Por medio del potenciostato se puede sacar las siguientes curvas³⁰:

1. *Potenciostática*. El potencial (E) se mantiene constante y se mide la variación de la corriente (i) que circula en el sistema.
2. *Galvanostática*. Es cuando la corriente que circula por el sistema se mantiene constante y se mide la variación del potencial.
3. *Potenciodinámica*. En este método el potencial del sistema se hace variar con el tiempo de manera uniforme y se registra el cambio correspondiente que sufre la corriente del sistema.
4. *Galvanodinámica*. La corriente que circula en el sistema se hace variar de manera uniforme con el tiempo y se registra el cambio correspondiente que sufre el E.

Otra técnica que se puede utilizar para determinar la velocidad de corrosión es la determinación de resistencia a la polarización. Partiendo nuevamente de la ecuación de Butler-Volmer para la variación de la corriente con el potencial en el estado estacionario

$$i = i_{corr} \left[e^{\frac{2,303}{b_a} n} - e^{\frac{-2,303}{b_c} n} \right] \quad \text{Ecuación 23}$$

La resistencia de polarización R_p es definida como la tangente de la curva $i = f(E)$ en E_{corr}



$$R_p = \left(\frac{dE}{di} \right)_{E_{corr}} \quad \text{Ecuación 24}$$

Derivando la ecuación 23 en E_{corr} se obtiene

$$\left(\frac{di}{dE} \right)_{E_{corr}} = \frac{1}{R_p} = i_{corr} \left(\frac{2.303}{b_a} + \frac{2.303}{b_x} \right) \quad \text{Ecuación 25}$$

y entonces:

$$i_{corr} = \frac{b_a b_c}{2.303(b_a + b_c)} \frac{1}{R_p} = \frac{B}{R_p} \quad \text{Ecuación 26}$$

De esta manera, se puede determinar la corriente de corrosión, si se conocen las pendientes de Tafel y la pendiente del potencial de corrosión de la función $E = f(i)$.

Por otro lado, tiene como punto favorable que no es necesario producir una gran polarización en la probeta lo cual lo convierte en un ensayo no destructivo, y que puede realizarse el experimento en tiempos cortos si la corriente a medir no es demasiado baja³¹.

1.4 Aceros

Los aceros son aleaciones de hierro carbono; el acero es una aleación de hierro con pequeñas cantidades de otros elementos, es decir, hierro combinado con un 1% aproximadamente de carbono. Generalmente, el porcentaje de carbono no excede de 1,76%. El acero se obtiene sometiendo al arrabio a un proceso de descarbonación y eliminación de impurezas (oxidación del elemento carbono)

Atendiendo al porcentaje de carbono, los aceros se clasifican en:

- Aceros hipoeutectoides, si su porcentaje de carbono es inferior al punto S (eutectoide), o sea al 0.89%.
- Aceros hipereutectoides, si su porcentaje de carbono es superior al punto S.

Desde el punto de vista de su composición, los aceros se pueden clasificar en dos grandes grupos:



1. **Aceros al carbono:** formados principalmente por hierro y carbono .
2. **Aceros aleados:** Contienen, además del carbono otros elementos en cantidades suficientes como para alterar sus propiedades (dureza, tamaño de grano, templabilidad, resistencia a la corrosión).

Una clasificación más general es la que se muestra en la figura 14.

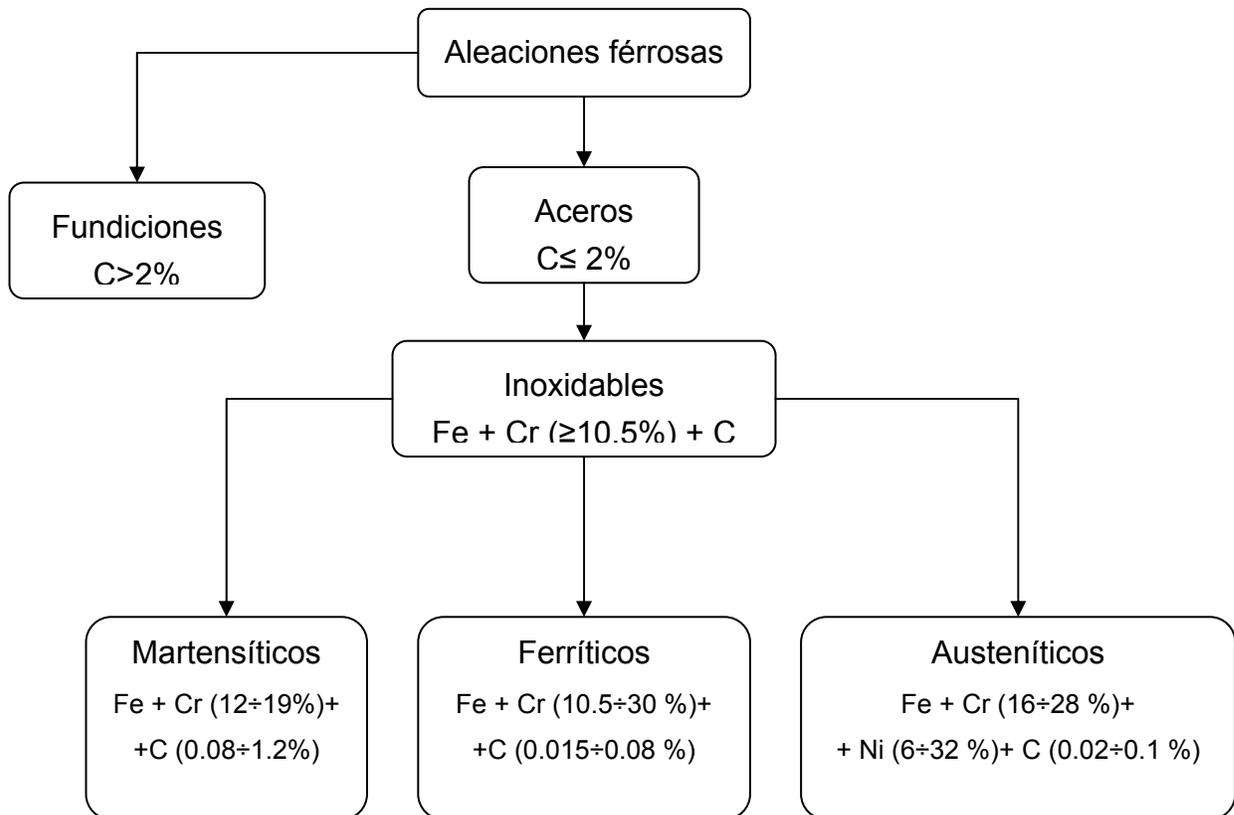


Figura 14. Diagrama de la clasificación de Aceros³²

1.4.1. Tipos de Aceros Inoxidables

Tal como el nombre lo indica, los aceros inoxidables son más resistentes a la corrosión que los aceros al carbono y de baja aleación. Son ampliamente utilizados cuando hay peligro de corrosión acuosa cerca de la temperatura ambiente, o por gases y líquidos a temperatura elevada.





La mayor resistencia a la corrosión se debe a la adición del elemento cromo en las aleaciones de hierro y carbono. Debido a la adición de dicho elemento de aleación, el acero genera una película delgada protectora de varios óxidos (entre los cuales se encuentra el óxido de cromo, Cr_2O_3) en la superficie.

A pesar de ser sumamente delgada, esta película invisible se encuentra fuertemente adherida al metal y lo protege contra distintos tipos de corrosión, renovándose inmediatamente cuando es dañada por abrasión, corte, maquinado, etc. Pero, si la película pasiva es dañada en un medio en el cual las condiciones no permiten su restauración (por ejemplo, medios reductores), el acero va a corroerse tal como los aceros al carbono o de baja aleación. La cantidad mínima de cromo necesaria para conferir esta resistencia superior a la corrosión no está perfectamente definida. Por ejemplo, el Instituto Americano del Hierro y el Acero (AISI) ha elegido el 10% de cromo como la línea divisoria entre aceros aleados y aceros inoxidable, mientras que otros establecen este límite entre el 10.5% y el 11%. En la tabla 5, se puede ver la casi totalidad de los elementos que entran en la composición de los diferentes aceros inoxidables. Los elementos nocivos, en cantidades apreciables, pueden disminuir la resistencia a la corrosión o la resistencia mecánica.

Tabla 5. Componentes de los aceros inoxidables³³

Elementos básicos	Fe, Cr, Ni, Mo, N
Elementos importantes (>0.5%)	Mn, Si, Cu, Ti, Nb, Al, W, V, Co
Elementos menores (<0.5%)	B, Ce, S, Se, Te
Elementos nocivos	C, S, P Si, Co, O, H, metales de bajo punto de fusión (Sn, Zn,Pb)

Como consecuencia de la adición de los elementos de aleación se producen distintos tipos de aceros inoxidables. La clasificación se hace según su estructura cristalina y los tipos de precipitados. Cada familia tiene diferentes propiedades mecánicas y de resistencia a la corrosión.

Grupo A (Austeníticos): Tienen en general un contenido de níquel entre el 8 y el 20%, y de cromo entre el 17 y el 25%. Las aleaciones austeníticas de níquel-cromo-hierro fueron desarrolladas en Alemania durante los años 1909-1912 por Benno Strauss y Edward Maurer.





Los trabajos posteriores realizados por Strauss y otros más recientes condujeron a los aceros de 18% de cromo – 8% de níquel, popularmente llamados 18-8 (AISI 304), que son tan ampliamente utilizados en la actualidad en fregaderos, calderas, tubería.

Grupo B (Martensíticos): Son aceros que contienen poco cromo y relativamente mucho carbono. En esta serie se tiene como tipo básico el que posee 13% de cromo, correspondiendo al AISI-410. Todos los martensíticos contienen entre 12 y 17% de cromo, y de 0,1 a 1% de carbono. Su principal ventaja es el endurecimiento por temple: la fase austenita se obtiene en caliente y con un enfriamiento por temple se transforma en martensita. Esta fase, de estructura tetragonal centrada en el cuerpo, es muy dura y frágil. Hay posibilidades de obtener un acero con mejores propiedades mecánicas con tratamientos térmicos. Las aleaciones templables pueden someterse a tratamiento térmico para darles alta dureza, debido a su alta resistencia a la oxidación, se emplean mucho en cuchillería, hojas de afeitar, instrumentos quirúrgicos y dentales, resortes para funcionamiento a altas temperaturas válvulas de bola y sus asientos, y aplicaciones similares. La gama de temperaturas para templado depende de la composición; pero, en general, cuanto mayor sea la temperatura para enfriamiento por inmersión, tanto más duro será el producto. Es preferible el enfriamiento por inmersión en aceite; pero en formas delgadas e intrincadas, el templado se debería obtener mediante enfriamiento con aire. El templado no disminuye la dureza de la pieza; en estas condiciones estos aceros muestran una notable resistencia a los ácidos de frutas y productos vegetales, lejías, amoníaco y otros agentes corrosivos. Metalúrgicamente el Cr es un formador de Ferrita y composiciones con 11 a 14 % Cr pueden ser tratadas térmicamente. Calentando estas aleaciones aproximadamente a 950°C se austenizarán y luego, debido a la alta templabilidad que le confieren los elementos de aleación, con enfriamiento aun muy lentos tales como enfriamiento al aire se transformarían en martensita. Para este trabajo se va a utilizar un acero AISI 410, martensítico y su composición específica se muestra en la Tabla 6:

Tabla 6. Composición química del 410²⁹

C	Cr	Mn	S
0,10	13,00	1,00	1,00





Grupo C (Ferríticos): Contienen una baja cantidad de carbono y entre 12 y 30% de cromo. En esta familia el tipo de acero más utilizado es el que tiene un 18% de cromo, siendo un ejemplo de este el acero AISI 430. A este grupo se le llama con frecuencia hierro inoxidable, debido a su bajo contenido de carbono. La aleación posee gran ductilidad, la facilidad para trabajarlo en frío o en caliente, así como excelente resistencia a la corrosión y suele tener un costo relativamente bajo. Aunque estas aleaciones de bajo carbono y cromo no pueden endurecerse con tratamiento térmico, si pueden endurecerse a un grado considerable al trabajarlas en frío. Las aleaciones que contienen de 16 a 18 % de Cr son, probablemente, las más útiles de los aceros al cromo, debido a sus propiedades para formación y de revenido por enfriamiento gradual e intermitente. Se emplean mucho en equipo para cocina, maquinaria para instalaciones lecheras, decoraciones para interiores, ornamentos para automóviles y equipo químico. Para resistir condiciones de oxidación a altas temperaturas, se aumenta el contenido de Cr entre 25 y 30 %.

Aleaciones con más de 12.7% de Cr, tienen la estructura Cúbica centrada en el Cuerpo (b.c.c) del Fe alfa desde temperatura ambiente hasta el punto de fusión. Al no atravesar durante el calentamiento el campo austenítico, cúbico centrado en las caras (f.c.c) del Fe gamma, no pueden austenizarse y templarse para formar martensita. Debe recordarse que en estos aceros debe limitarse el %C para que no se transformen a martensita. Por esto a estos aceros no se les puede aplicar un temple por esto se le realiza un recocido.

Estas aleaciones son útiles para toda clase de piezas para hornos que no estén sujetas a esfuerzos intensos. Dado que la resistencia a la oxidación es independiente del contenido de carbono, las aleaciones suaves, fáciles de forjar, de bajo contenido de carbono puede laminarse para formar placas, chapas y láminas; pueden producirse piezas de fundición duras, resistentes al desgaste, a partir de aleaciones no forjables, con alto contenido de carbono³⁴. Para este trabajo el que se va a utilizar es el acero inoxidable ferrítico AISI 430 y su composición se presenta en la tabla 7.

Tabla 7. Composición química del 430²⁹

Tipo	% C	% Cr	% Ni
AISI 430	0.12 max	14 - 18	0.5 max



CAPÍTULO 2. DESARROLLO EXPERIMENTAL

Para poder realizar esta investigación se planteó un desarrollo experimental el cual se muestra en el siguiente diagrama de bloques:

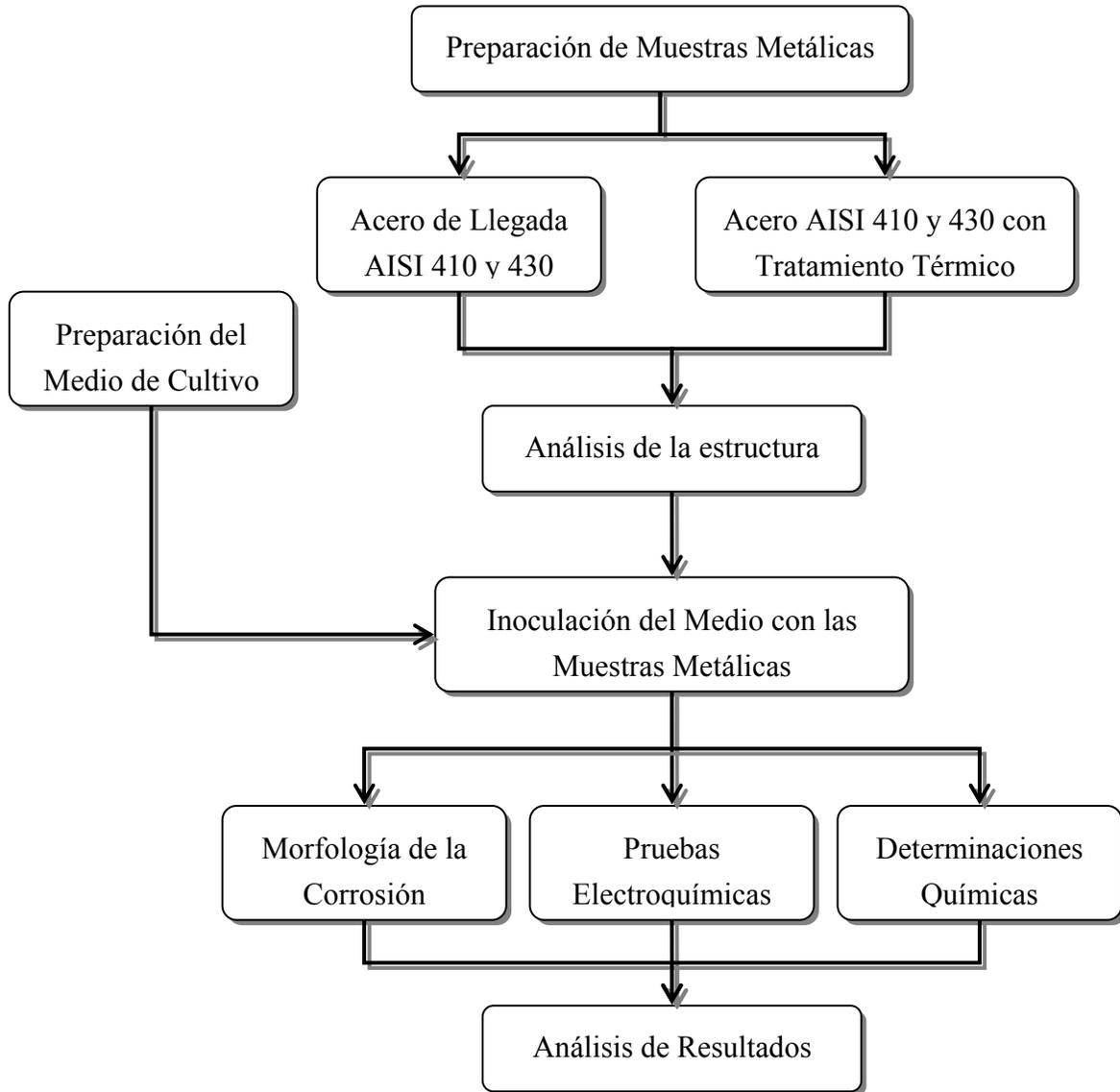


Figura 15. Diagrama de flujo del desarrollo experimental planteado.





2.1. Preparación de Muestras de Acero

Para la preparación de las muestras de los aceros estudiados, se utilizó lámina grado comercial de acero inoxidable AISI 410 y 430 con un espesor de 1.5 mm; se cortaron 120 probetas de 1cm² para ser utilizadas posteriormente en pruebas electroquímicas. Fueron desbastadas con lijas del No 200, 400 y 600 para obtener una rugosidad estándar en todas las probetas, después se lavaron con agua destilada y enjuagadas con alcohol etílico después se secaron por medio de aire inducido.

Posteriormente las muestras se trataron con una solución de ácido clorhídrico al 10% de volumen durante 5 minutos para decaparlas e inmediatamente se enjuagaron con agua destilada. Se desengrasaron con acetona por inmersión durante otros 5 minutos, después se dejaron en un desecador.

Se seleccionaron dos muestras una de cada acero (del 410 y 430) para caracterizar su microestructura; para esto se desbastaron hasta la lija de 1500 y se pulió a espejo por medio de un paño y alúmina. Después de pulirse se atacaron con el reactivo llamado glyceresia por 15 segundos el cual reveló el tipo de microestructura³⁵.

2.2. Tratamiento Térmico de las Muestras de Acero

A la mitad de las probetas obtenidas se les realizó un tratamiento térmico el cual fue el siguiente: Para el acero AISI 410 se cortaron piezas de una lámina con una cortadora mecánica de las cuales a 25 piezas se les realizó un temple de la siguiente manera

- Se envolvieron en lámina de acero inoxidable AISI 302.
- Se metieron al horno y se calentaron las piezas a 950°C en un tiempo de 9 minutos.
- Se sacaron las piezas y se enfriaron al aire

Después del tratamiento térmico se desbastaron para ser utilizados en las pruebas posteriores y se selecciono una muestra para pulido a espejo y se analizó la estructura.





La preparación de la probeta que se le realizó al acero AISI 430 fue el siguiente:

Se cortaron las probetas de una lámina de acero de 1.5 mm de espesor y se obtuvieron 25 piezas para realizarles un recocido de la siguiente manera.

- Se envolvieron en lámina de acero inoxidable AISI T302
- Se metieron al horno y se calentaron las piezas a 800°C en un tiempo de 15 minutos
- Se enfriaron al horno.

Después del tratamiento térmico se desbastaron para ser utilizados en las pruebas posteriores y se selecciono una muestra para pulido a espejo y se analizó la estructura³⁶.

Al acero 410 se le aplicó un tratamiento térmico de temple para aumentar la dureza del acero y al acero 430 no se le puede aplicar un temple por esto se le aplicó un recocido y se aplicaron estos tratamientos por que son los que se le aplican mas comercialmente a estos tipos de aceros para su diferentes aplicaciones.

2.3. Preparación del Medio de Cultivo.

Partiendo de una sepa de bacterias que se tenía en el laboratorio el cual fue colectada en el campo geotérmico “Los Azufres”, Michoacán, las bacterias se cultivaron *in vitro* bajo condiciones asépticas; Así, todos los instrumentos y recipientes de cultivo se esterilizaron para evitar el crecimiento de esporas, que pudieran causar contaminación en los inóculos. La esterilización del material se realizó por calor húmedo, se empleó una autoclave a una temperatura de entre 120 – 121°C durante 15 minutos. Las piezas u objetos se envolvieron, ya sea en papel destrasa o en una bolsa de material sintético resistente a altas temperaturas.

Después de esterilizar el equipo necesario para inocular se seleccionaron medios de cultivos para las BSR de acuerdo al manual de medios de cultivo de microbiología y los medios que se utilizaron se muestran en la Tabla 8:



**Tabla 8.** Composición química de los medios de cultivo³⁷

BAAR		STARKEY	
COMPONENTES	CANTIDAD	COMPONENTES	CANTIDAD
Lactato de sodio	3.5 ml	Lactato de sodio	3.5 ml
MgSO ₄ 7H ₂ O	2.0 gr	MgSO ₄ 7H ₂ O	2.0 gr
K ₂ HPO ₄	1.0 gr	Na ₂ SO ₄	1.0 gr
CaSO ₄	1.0 gr	NH ₄ Cl	1.0 gr
NH ₄ Cl	0.5 gr	KH ₂ PO ₄	1.0 gr
Solución sulfato amonio ferrosa	0.5 gr	CaCl ₂ .2H ₂ O	0.1 gr
		Cysteina	0.75 gr
Solución de extracto de levadura	1.0 gr	Solución de sulfato de amonio ferroso	1.0 gr
		Solución de extracto de levadura	1.0 gr

Medio líquido

Los reactivos de la tabla 8 se disolvieron, con agitación constante en agua destilada en un matraz aforado de 1lt. El pH de los dos medios de cultivos que se utilizaron debe de ser de 7.5 ± 0.2 a 25 °C, pudiendo ajustarse con gotas de soluciones de hidróxido de sodio o ácido acético al 5% en volumen para aumentarlo o disminuirlo, según sea el caso, y con ellas se llenaron tubos de tapa roscada con 30 ml. de cada solución después se esterilizaron en una autoclave a 15 psi y 121 °C durante 20 minutos.

Medio sólido

Para la preparación del medio sólido, a los medios líquidos se le agrega el agar y se disuelve mediante agitación constante, después se pone a esterilizar en un matraz y se tapa con una torunda de algodón, se cubre con papel aluminio y se sujeta con cinta testigo, después es llevado al autoclave a una temperatura de 121°C a una presión de 15 psi, con una permanencia de 15 minutos a esas condiciones.





El medio esterilizado se saca del autoclave y se deja enfriar hasta que se pueda manipular con las manos, posteriormente se lleva a cabo el vaciado del medio a las cajas petri. El vaciado del medio se tiene que hacer lo más cercano al mechero para evitar contaminación. Toda la zona cercana al mechero debe ser limpiada con alcohol. Posteriormente, se dejó enfriar la solución y antes de que solidifique se vacía en cajas petri y se dejan en una incubadora a 50°C durante 24 horas.

2.4. Inoculación en medio líquido.

Se tomó por medio de una asa metálica una cantidad de líquido del tubo en donde se encuentran las bacterias y se inocularon 48 tubos para cada tipo de bacteria, después se ponen a incubar a temperaturas de 50 y 70 °C la de 50°C por 24 hr y la de 70° por 48 hr y se observan para detectar si hay un crecimiento de los tubos y poder inocular en medio sólido. Las muestras en tubos inoculados y sus condiciones de preparación se muestran en la Tabla 9.

Tabla 9. Total de tubos a inocular

TIPO DE ACERO	MUESTRA DE LLEGADA	TIEMPO DE INCUBACION		No DE TUBOS INOCULADOS
		Hrs.	Días	
410	M1	192	8	3
	M2	384	16	3
	M3	768	31	3
	M4	1440	62	3
431	M1	192	8	3
	M2	384	16	3
	M3	768	31	3
	M4	1440	62	3
TOTAL	BACTERIA A 50°C			24





En la tabla 9 se muestran solo los tubos que se ocupan para inocular solo la bacteria de 50°C con el acero de llegada faltarían otros 24 tubos para el acero con tratamiento térmico en total de tubos serían 48 tubos a inocular con la bacteria de 50°C, se ocuparían otros 48 tubos para la bacteria de 70°C. En total se inocularon 96 tubos para realizar todo el experimento.

2.5. Inoculación en Medio Sólido.

Se prepara medio sólido y se vacía en una caja Petri que se deja reposar 24 hr, después del reposo se observa que la caja no presente contaminación (como esporas o colonias de bacterias), posteriormente, con una varilla que previamente a sido pasada por la flama del mechero para eliminar impurezas con la caja petri abierta pero cerca de la flama del mechero se realiza el frotis sobre el medio sólido que puede ser de dos formas que son: en forma de cuadrante (colonias aisladas) y simple, al terminar de realizar el frotis siempre se debe introducir un poco la varilla en el medio. La tapa de la caja petri debe pasarse por la flama del mechero antes de taparse para evitar contaminación, por último se sellan las cajas con cinta adhesiva. Se colocan las cajas petris en una pequeña caja de vacío y se meten en las estufas con la temperatura que le corresponde a cada una de las bacterias, se dejan hasta que ya exista un crecimiento de las bacterias en las cajas.

2.6. Identificación de Bacteria.

Una vez que ya crecieron las colonias de las bacterias en el medio sólido utilizando un ambiente previamente esterilizado, se colocó en un portaobjeto 1 o 2 gotas de agua destilada y esterilizada. Mediante el anillo esterilizado y enfriado en el medio sólido, se obtuvo una pequeña muestra del cultivo bacteriano y se emulsificó en el portaobjetos. Se fijó el cultivo pasando el portaobjetos varias veces en la flama del mechero, evitando que el vidrio se sobrecaliente, y se dejó secar al aire. De la caja que se sacó la muestra se toma otra igual pero esta se inocular en medio líquido de para poder reproducir la bacteria que creció en el medio sólido. Para poder ver las bacterias fijadas en el portaobjetos y poder identificarla se le aplica una tinción de Gram.





2.6.1. Tinción de Gram.

A el portaobjetos con la bacteria fijada se coloca sobre una rejilla y se le agrego cristal violeta dejándolo en contacto con la bacteria por un lapso de 1 minuto, se enjuago con agua después se le agrego lugol y se deajo por 1 minuto más, se lavó con agua posteriormente, y se decoloro con alcohol cetona, por último se le agrega una gota de safranina y se deajo en contacto 20 seg después se enjuago con agua.

Cuando los frotis se secaron, a las muestras se le colocó una gota de aceite de inmersión y se observan por el microscopio óptico con capacidad de resolución 1000x, se observa el tamaño, la forma y el color de las bacterias para poder identificarlas; para posteriormente tomar fotografías correspondientes;. Si se observa que se tiene diferentes tipos de bacterias hay que repetir toda esta operación con el tubo que se acaba de inocular y esto se hace hasta que se tiene una colonia de bacterias. Una vez que se tiene la colonia de bacterias se inoculan varios tubos con esta bacteria y se le agrega la muestra metálica que ya se tenía preparada para darle su tiempo de permanencia en la estufa y poder realizar las siguientes pruebas.

2.7. Determinaciones Físicas

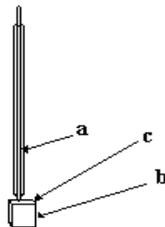
Las determinaciones físicas que se realizaron en este proyecto de investigación se describen a continuación:

2.7.1. Pruebas Electroquímicas de Polarización

Para la realización de las pruebas de corrosión se prepararon probetas de acero inoxidable 410 y 430, las cuales fueron unidas a un alambre de cobre de calibre 14 como material conductor. Para evitar el contacto de la solución con las otras caras de la probeta se utilizó un recubrimiento epóxico (Figura 16), se colocó en un tubo de precipitado junto con la bacteria que previamente identificada, se le dio un tiempo de permanencia.



Se usó un sistema equipado con tres electrodos: el electrodo de prueba o también llamado de trabajo (muestra preparada), el electrodo auxiliar (grafito) y el electrodo de referencia, para este estudio se utilizó un electrodo de calomel. La disposición de la celda, se muestra en la Figura 16.



- a) Alambre de cobre
- b) Probeta de acero
- c) Resina protectora



Figura 16. Preparación de la muestra

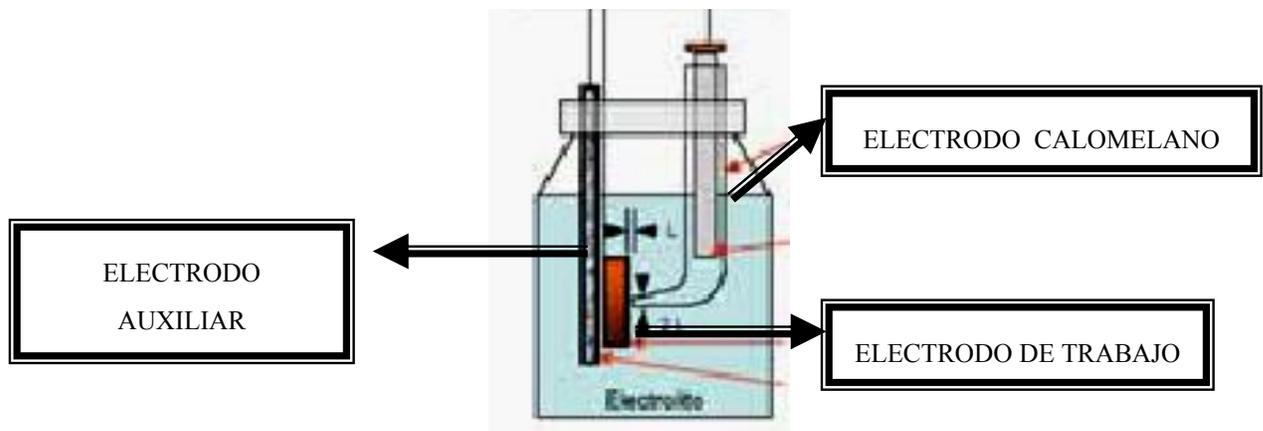


Figura 17. Celda electroquímica utilizada³⁸

La celda de la Figura 17 va conectada a un potenciostato, la temperatura se reguló empleando un medio de calentamiento externo. Las curvas de polarización se realizaron a las 8, 16, 31 y 62 días de inoculación. Después de realizar las curvas de polarización, se estabilizó el equipo una hora.





2.7.2. Análisis Superficial con el MEB

Después de los diferentes días de exposición (8, 16, 31 y 62 días) a las que se sometieron las probetas metálicas en presencia de las BSR para ser analizadas con el MEB. Para ello las probetas fueron extraídas del medio de inoculado y sumergidas en glutaraldehído por 45 minutos, enjuagadas con agua destilada y posteriormente durante 15 minutos en etanol al 15, 30, 45, 60, 75, 90 % y etanol absoluto. Por último son llevadas al desecador por 24 horas. Y se llevaron a metalizar para favorecer la conducción superficial de las muestras y obtener mejores imágenes del MEB.

La inspección de estas muestras metálicas con las bacterias fijadas, se efectuó en un microscopio de barrido JEOL 6400 que se encuentra en el Instituto de Investigaciones Metalúrgicas.

2.8. Determinaciones Químicas.

Las determinaciones químicas se realizaron para poder medir que tanto modifican las BSR el medio líquido que las rodea, para esto se realizó lo siguiente:

2.8.1. Medición del pH

El pH es una variable importante al momento de determinar el grado de acidez del medio de cultivo después de los diferentes tiempos de exposición.

Se utilizó un pH-metro Corninge modelo 25 para medir pH a cada uno de los tubos al inicio de las determinaciones químicas.

2.8.2. Determinación del Ácido Sulfhídrico

Este método se basa en la determinación por yodimétrica. El análisis cuantitativo de H₂S se realizó siguiendo el procedimiento descrito en la norma ASTM D 993-58 (1979).





Las soluciones utilizadas fueron:

- Solución de tiosulfato de Sodio 0.01N. Se disolvió 2.484 g de tiosulfato de sodio en agua y se diluyeron en 1 litro en un matraz volumétrico. La normalidad exacta se determinó titulado contra una solución estandarizada de yoduro de potasio comercial marca HYCEL de México S.A de C.V. con concentración de 0.01N.
- Solución de Yodo 0.01 N. Se disolvieron 0.6346 g de yodo sublimado, 7.5 g de yoduro de potasio y 6 ml. de agua y se diluyo en 500 ml en un matraz volumétrico. Se guardó en un frasco ámbar y se tituló contra la solución de tiosulfato de sodio.
- Ácido acético al 10 %.
- Solución de almidón (como indicador). Se disolvió 1 g de almidón en 100 ml de agua destilada y se hirvió. Esta solución se guardo en un frasco ámbar.

A un tubo con tapa roscado se le añadieron 20 ml de solución de yodo, 5 mililitros de ácido acético y 1 ml de solución de almidón. Se tomaron 5 ml de uno de los tubos con solución inoculada, y se agitó. Se tituló por retroceso con la solución de tiosulfato de sodio³⁹.

Se calculan las ppm de H₂S con la siguiente expresión⁴⁰:

$$\text{ppmH}_2\text{S} = (\text{AB}-\text{CD})(341) \quad \text{Ecuación 27}$$

Donde:

A = Solución de yodo agregada (ml).

B = Normalidad de la solución de yodo.

C = Solución de Na₂S₂O₃ que se requiere para la titulación (ml).

D = Normalida de la solución de Na₂S₂O₃.



CAPÍTULO 3. DISCUSIÓN DE RESULTADOS

3.1 Microestructura de los Aceros.

Después de preparar metalográficamente el acero 410 se le tomaron microfotografías con el microscopio metalográfico (ver Figura 18):

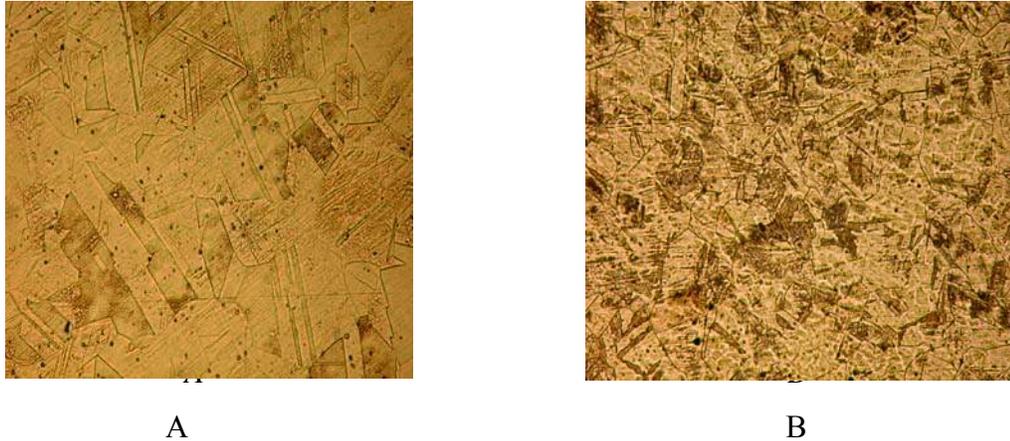


Figura 18. Microscopía óptica: micrografía del acero 410, (A) de llegada, (B) con tratamiento térmico, ataque con glyceresia, 100x

El acero fue atacado con glyceresia (10ml HNO_3 , 35ml HCL , 30ml glycerol) para revelar las estructuras cristalinas; en la Figura 18 (A) se revelaron dos fases, la ferrita y la martensita. La fase más oscura corresponde a la martensita; en el caso de la Figura 18 (B) debido al tratamiento térmico parte de la fase ferrita se transformó a martensita que es la parte más oscura y hay precipitados de carburos de cromo.

El otro acero inoxidable en que se trabajó fue el acero AISI 430 también se preparó metalográficamente (ver Figura 19):

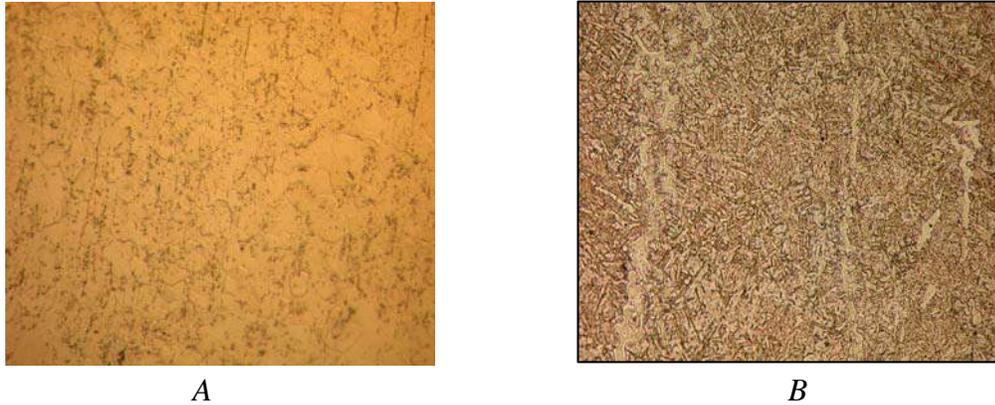


Figura 19. Micrografía tomada a 100 x del acero 430, (A) de inicio, (B) con tratamiento térmico de recocido.

El acero fue atacado con gliceregía para revelar las estructuras cristalinas en el caso de la Figura 19 (A) la microestructura consiste de granos equiaxiales de ferrita y en la figura 19 (B) Aparte de la ferrita presenta partículas de carburos de cromo dispersadas que son los puntos negros.

3.2. Identificación de las Bacterias.

Para poder obtener una colonia de bacterias que tuviera las mismas características se repitió varias veces la operación de inocular en medio sólido y al final se consiguió aislar la siguiente colonia de bacterias que se muestra en la figura 20.



Figura 20. Colonia de bacterias de 50°C, inoculado en medio sólido Barr.

En la Figura 20 se observa una colonia de bacterias sulfato-reductoras termófilas anaerobias, que creció en el medio sólido Barr a 50°C con 3 días de incubación. Sus características se representan en la tabla 10:

Tabla 10. Características de la colonia de bacteria de 50°C

CARACTERISTICAS	COLONIA
Forma	Semicircular
Borde	Crenado
Pigmento	Blanco con centro café
Consistencia	Suave

Cuando se obtuvo un tipo de colonia de bacterias, se tomó un poco de esta colonia por medio de una asa metálica y se fijo en un porta objetos, después se le realizó una tinción Gram para poder analizarlo en el microscopio óptico (ver Figura 21)

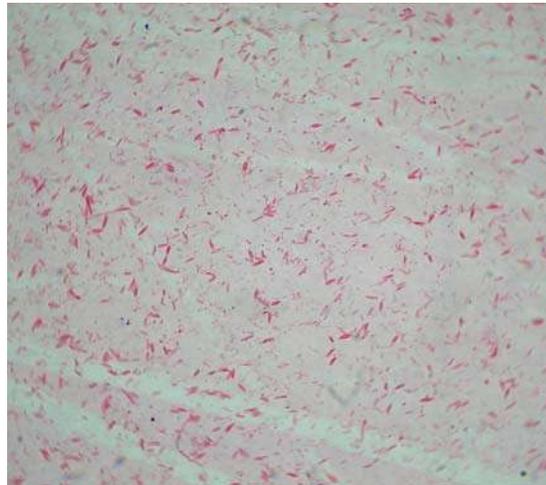


Figura 21. Fotografía de la bacteria de 50°C tomada a 1000x, presenta una forma de bacilo, creció en medio Barr y presenta una tinción Gram negativa

Cuando se analizó la bacteria por medio del microscopio se observaron algunas características de la bacterias y en conjunto con algunos datos obtenidos anteriormente se construyó la tabla 11:



Tabla 11. Características de la bacteria de 50°C

CARACTERISTICAS DE LA BACTERIA	DESULFOTOMACULUM NIGRIFICANS
Gram	negativa
Forma de la célula	Bacilo
Dimensiones de la célula	1 µm
Crecimiento en anaerobiosis	Estricto
Reducción de sulfatos	+
Crecimiento en medio mineral	Baar
pH inicial	7.5
Temperatura óptima de crecimiento	50°C
Formación de endosporas	+

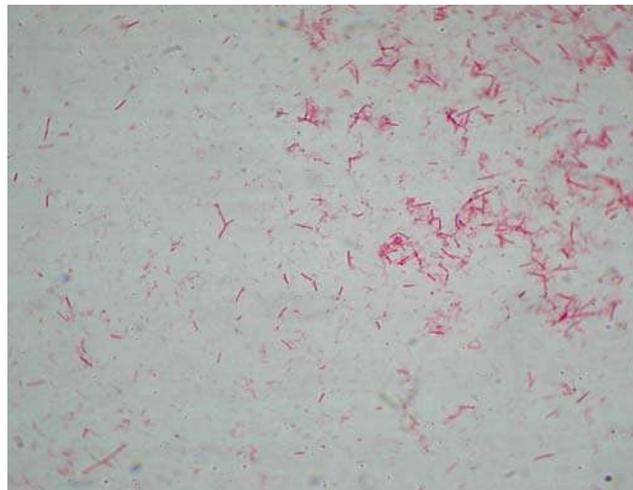


Figura 22. Colonia de bacterias de 70°C inoculada en medio sólido con 6 días de incubación. En la Figura 22 se observa colonias de bacterias sulfato reductoras termófilas anaerobias, que crecieron en el medio sólido Starkey a 70°C con 6 días de incubación. Sus características son las que se muestran en la Tabla 12.

Tabla 12. Características de la colonia de bacterias de 70°C

CARACTERISTICAS	COLONIA
Forma	Alargadas
Borde	Crenado
Pigmento	Blanco
Consistencia	Suave

Al obtener una colonia de bacterias se le realizó un frotis con la tinción Gram determinándose que el tipo de bacteria es bacilar, como lo muestra la Figura 23.

**Figura 23.** Fotografía tomada a 1000x de la bacteria de 70°C, presenta bacilos Gram negativa

Las observaciones por medio del microscopio y otras características que se presenta la bacteria se resumen en la tabla 13:

**Tabla 13.** Características de la bacteria de 70°C

CARACTERISTICAS DE LA BACTERIA	TERMODESULFOBACTERIUM
Gram	negativa
Forma de la célula	Bacilo
Dimensiones de la célula	2 μm
Crecimiento en anaerobiosis	Estricto
Reducción de sulfatos	+
Crecimiento en medio mineral	Starkey
pH Inicial	7.5
Temperatura óptima de crecimiento	70°C
Formación de endosporas	-

3.3 Medición del pH.

En la Figura 24, se muestran los resultados de la medición de los valores del pH a diferentes días de incubación de las bacterias, desde su primer día hasta los 62 días de incubación.



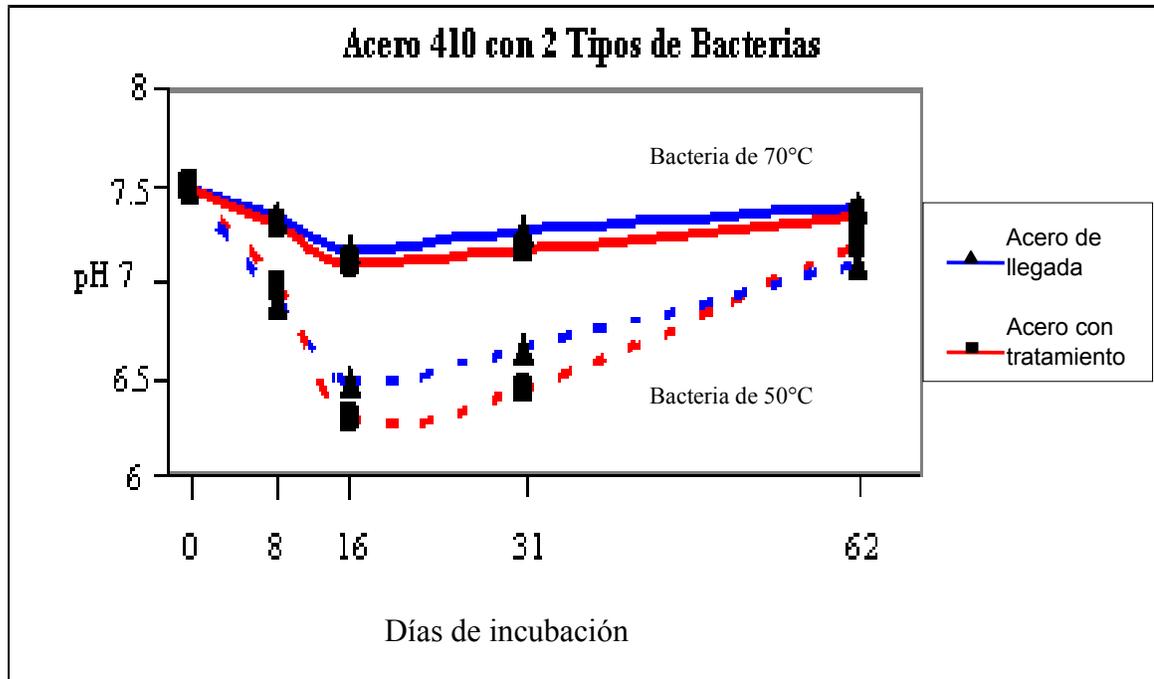


Figura 24. pH del acero 410 de llegada y con tratamiento térmico de temple para los dos tipos de bacterias.

El pH de los medios se ajustó a 7.5, al inocular los tubos se le agregó la muestra metálica y se les midió el pH a los 8, 16, 31 y 62 días de exposición.

Las bacterias BSR que se utilizaron crecieron en un medio con un pH de 7.5, y como se observa en la Figura 24 los valores de pH van disminuyendo hasta los 16 días de exposición luego los valores del pH medido suben poco a poco hasta valores de 6.8 a 7.3, esto es debido principalmente, a que al pasar el tiempo de incubación las bacterias se van desarrollando cada vez mas hasta su punto máximo de crecimiento que es a los 16 días.

Analizando la Figura 24 se observó que de acuerdo a los valores medidos se tiene un medio más ácido en el acero tratado térmicamente y esto es porque al realizar el temple el acero cierto porcentaje de cromo se transformo en carburo de cromo (como se observa en las figuras 15 y 16) y el resto de cromo que no se transformó no fue suficiente para proteger al acero de la corrosión ocasionada por las bacterias.



En la Figura 25 se puede observar el comportamiento de la acidez que se presentó durante los diferentes días de exposición en el acero inoxidable 430 ante las bacterias de 50°C y 70°C.

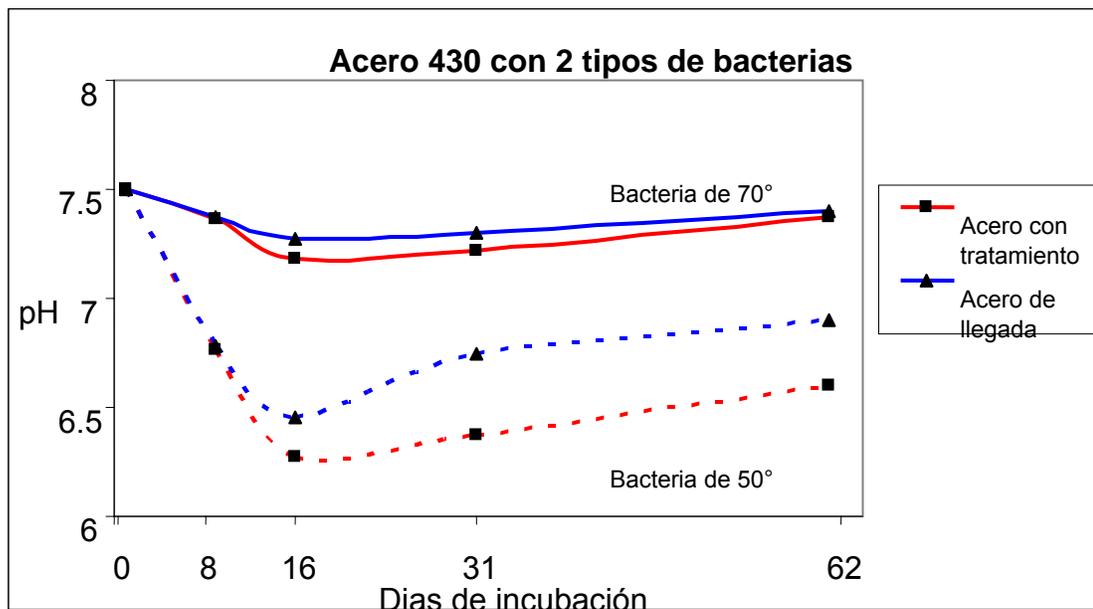


Figura 25. pH del acero 430 para los dos tipos de bacterias, de llegada y con tratamiento térmico.

Comparando las figuras 24 y 25 se puede observar que en los dos casos la acidez del medio disminuye hasta los 16 días de exposición y luego sube poco hasta que se estabiliza. También en los dos casos el acero que está tratado térmicamente es el que presenta un medio más ácido. La diferencia entre las figuras 24 y 25 es que en la Figura 25 se tienen valores de pH más ácidos que en la Figura 24 y por lo que en el caso de la Figura 25 se comprueba que hay un mayor crecimiento de bacterias por la producción de ácido que se midió; ya que al haber más bacterias en el medio utilizado habrá una mayor cantidad de productos de su metabolismo.

3.4. Determinación cuantitativa del ácido sulfhídrico

Se determinó la concentración del ácido sulfhídrico en partes por millón por medio de la prueba de yodometría; los cambios en sus concentraciones se muestran en la figuras 26 y 27.

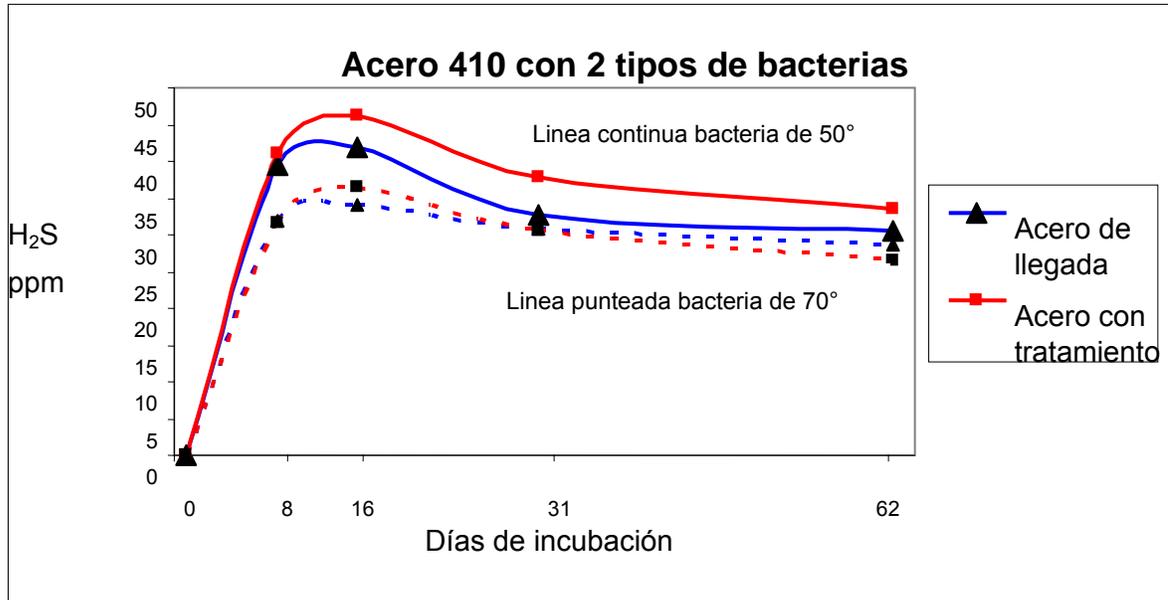


Figura 26. Concentración de ácido sulfhídrico medido en el acero 410 para las bacterias de 50 y 70°C

A los 16 días de inoculadas es cuando se encuentra la mayor concentración de H₂S; después baja la concentración del H₂S hasta el valor más bajo que fue de 26.357 ppm de H₂S, esto es por que el H₂S se convierte a gas y al destapar los tubos donde se encuentran las probetas este se pierde.

Como el ácido sulfhídrico se produce por el metabolismo de las bacterias al reducir las fuentes de sulfato del medio controlado (lactato, sulfato de magnesio, sulfato de calcio, sulfato ferroso amoniacal), las fuentes de sulfatos se agotan, ocasionando que disminuya el metabolismo de la bacteria produciendo una menor concentración de H₂S como se registra a partir de los 16 de exposición y la concentración de H₂S se estabiliza como se observa en los días 31 y 62 de exposición.

En el acero 430 ocurre un comportamiento parecido al acero 410 como se puede observar en la Figura 27.



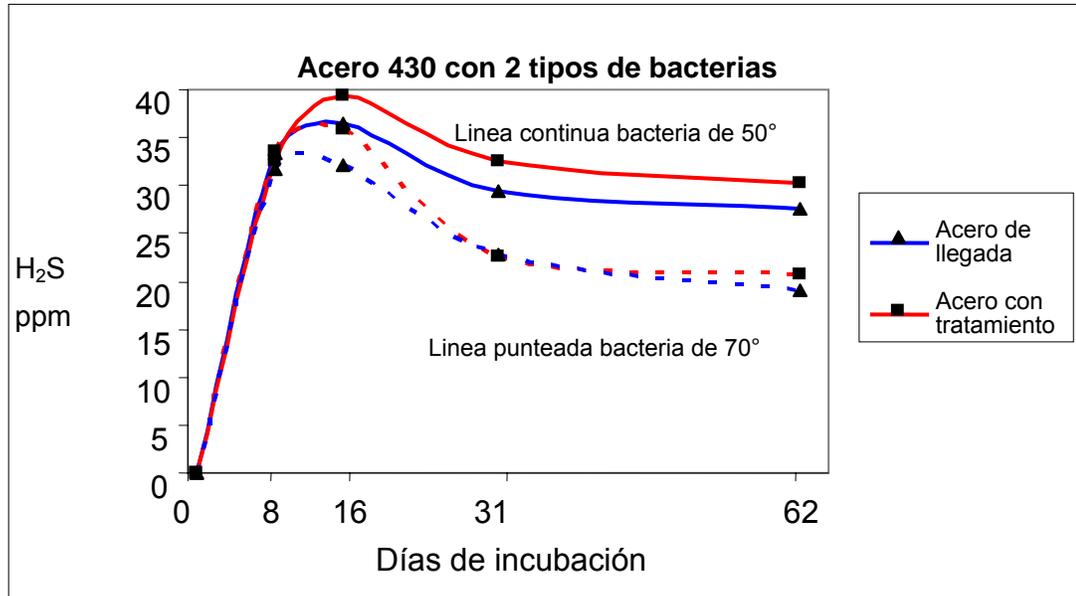


Figura 27. Concentración del ácido sulfhídrico que se midió para los dos tipos de bacterias en el acero 430

En el acero 410 se presenta una mayor cantidad de H₂S que el 430 y esto se debe a que hay una mayor actividad bacteriana en el medio en que se encuentra el acero 410. Como se muestra en las Figuras 24 y 25, el medio en el que estaban expuestas las muestras del acero 410 es en el que se registra una concentración de pH más ácido.

Los resultados presentados en las figuras 26 y 27 concuerdan con los resultados obtenidos en la medición de pH ya que a los 16 días se observa el mayor crecimiento de las colonias de bacterias; se determina que al haber mayor cantidad de bacterias estas debido a su metabolismo promueve la formación de más ácido sulfhídrico y por lo tanto el pH del medio es más bajo y, es de esperarse, que se presente un mayor ataque corrosivo en el acero que esté expuesto a condiciones más ácidas. Al analizar las gráficas de medición de pH y de la cuantificación del H₂S se puede notar que en los dos tipos de acero utilizados las condiciones en que las bacterias se pudieron desarrollar más y generaron una mayor variación en el pH es cuando el acero fue tratado térmicamente y el acero 410 al que se realizó el temple es el que presenta el medio más ácido y mayor cantidad de H₂S.



Esto es debido a que por composición química del acero inoxidable el porcentaje de cromo entre el 430 y 410 es diferente, debido a que el acero 430 tiene una mayor cantidad de cromo tiene más posibilidades de soportar un ataque corrosivo ocasionado por las bacterias BSR utilizadas que el 410, además de que, al calentar el acero para el tratamiento térmico, se provoca que se transforme cierta cantidad de cromo al precipitarse como carburo de cromo provocando que no se forme de manera correcta la capa protectora de óxido de cromo que protege al metal de ataques corrosivos.

3.5. Análisis superficial con Microscopio Electrónico de Barrido (MEB)

Para observar el efecto causado por la actividad bacteriana en la superficie de las muestras metálicas (410 y 430), se observaron en un microscopio de barrido marca JEOL 6400 y los resultados obtenidos se muestra en las figuras siguientes:

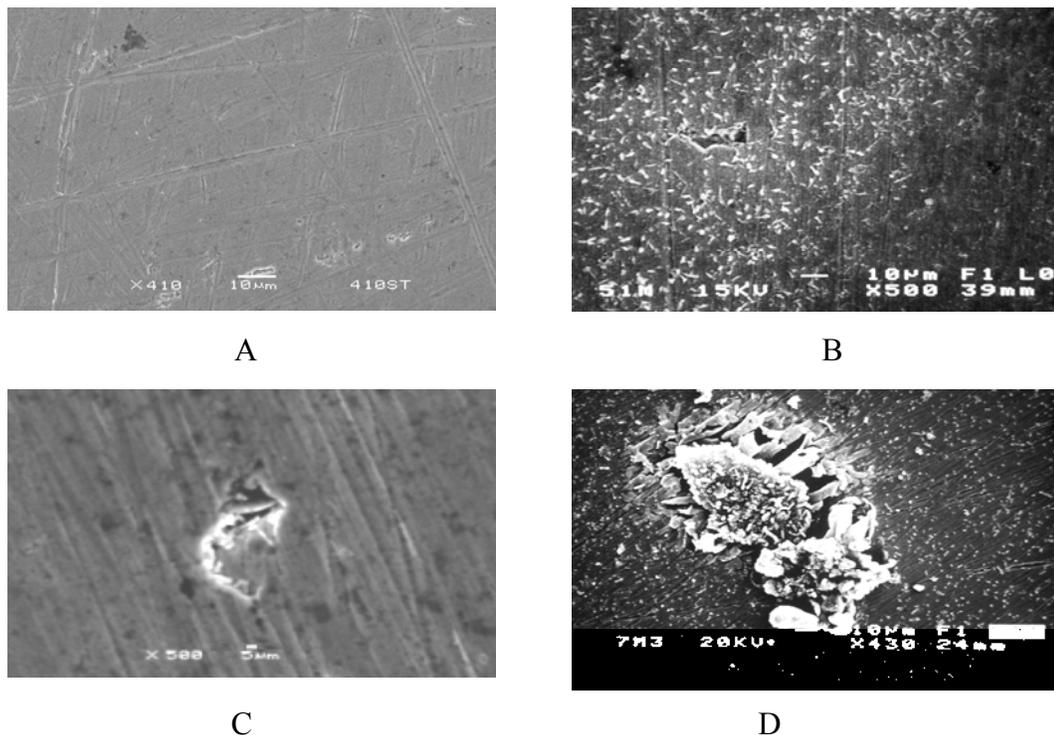


Figura 28.- Acero AISI 410 de llegada, en medio inoculado con bacterias de 50°C, (A) 8, (B) 16, (C) 31, (D) 62 días de exposición, tomadas entre 400X y 500 X en el MEB.



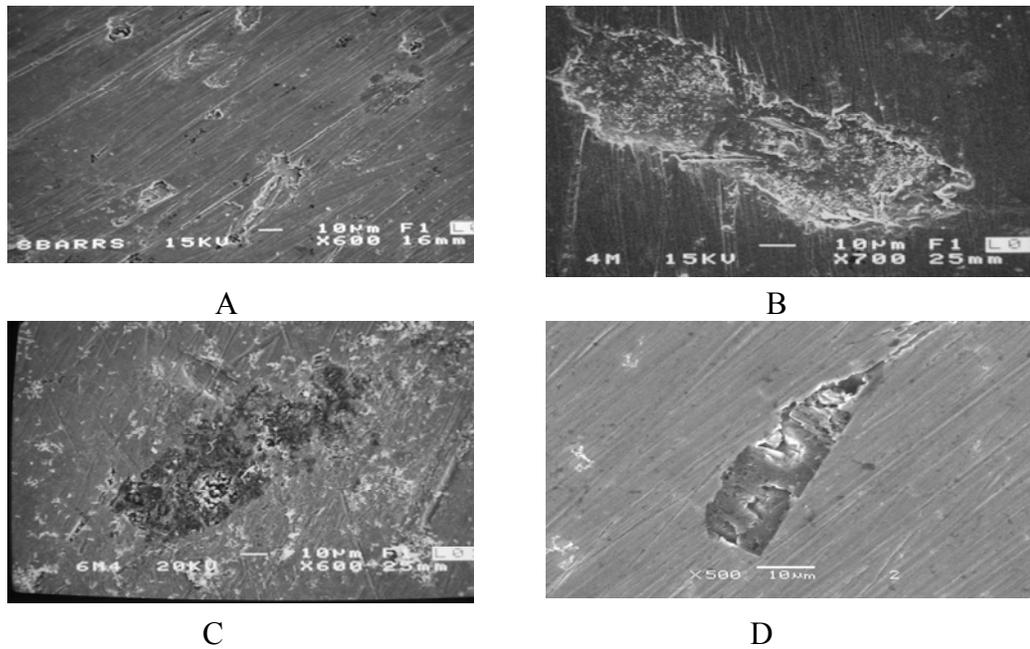


Figura 29.- El acero AISI 410 se expuso a la bacteria de 50°C a: (A) 8, (B) 16, (C) 31, (D) 62 días; a este acero se le realizo un temple, tomadas entre 600X y 700 X.

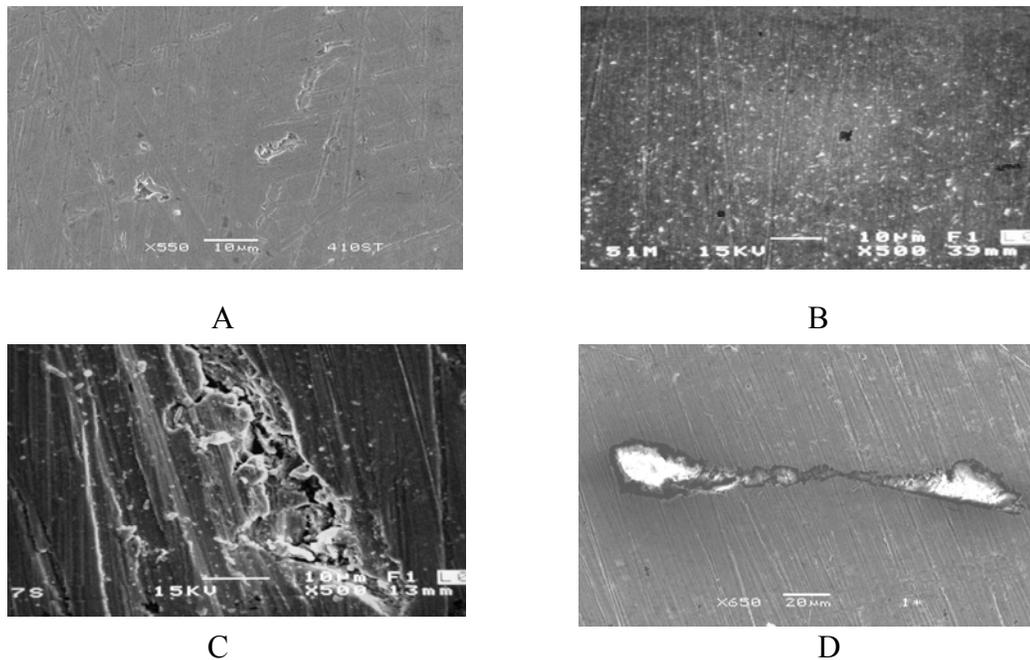


Figura 30.- Micrografía tomada en el MEB del Acero AISI 410 expuesto a la bacteria de 70°C a: (A) 8, (B) 16, (C) 31, (D) 62 días; de llegada, tomadas entre 500X y 600 X.



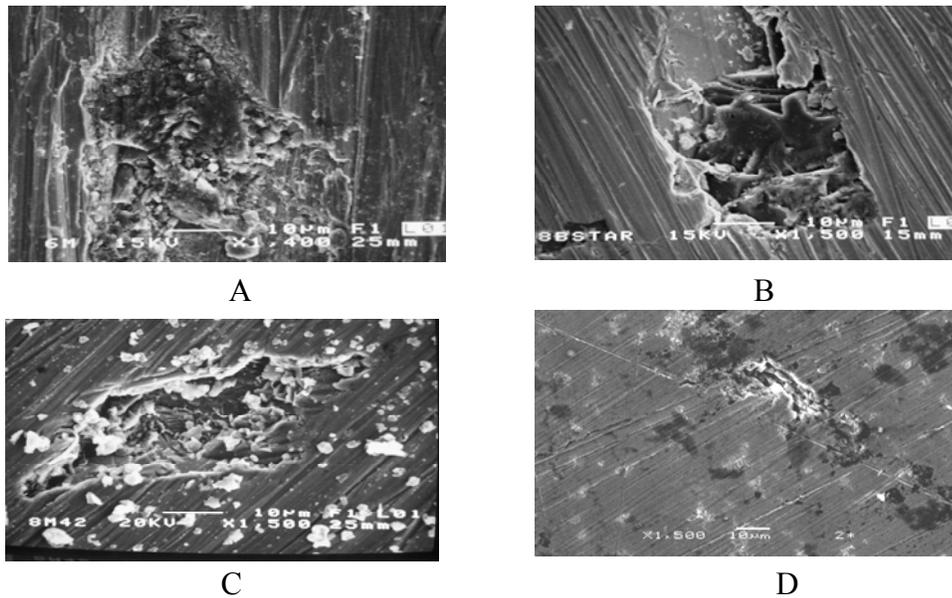


Figura 31.- El acero AISI 410 con tratamiento térmico fue expuesto a la bacteria de 70°C a: (A) 8, (B) 16, (C) 31, (D) 62 días. La muestra presenta diversas picaduras, tomadas entre 1400X y 1500 X.

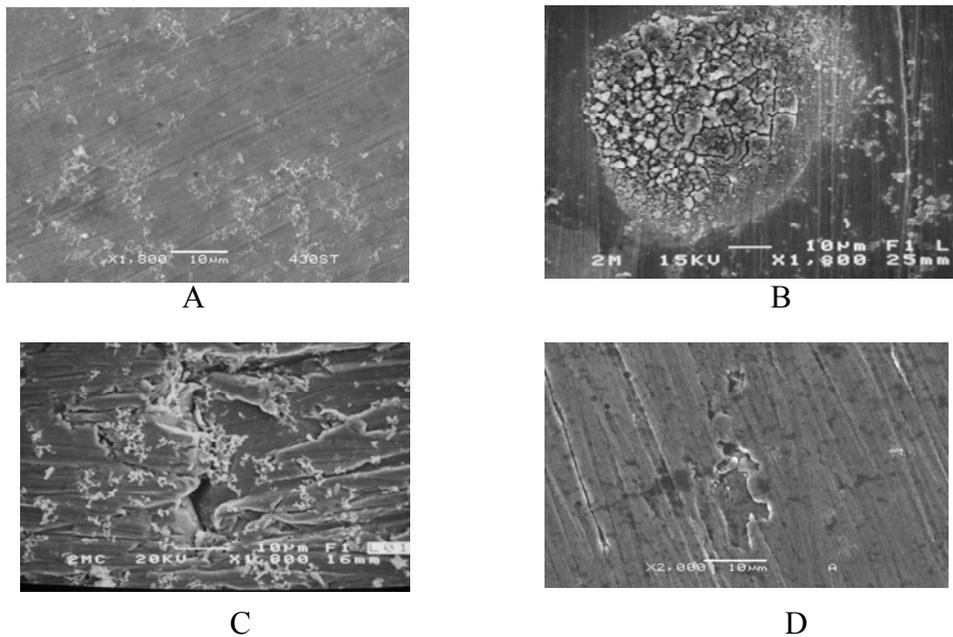


Figura 32.- Acero AISI 430 de llegada observado en el MEB, el medio fue inoculado con bacterias de 50°C a: (A) 8, (B) 16, (C) 31, (D) 62 días de exposición, el acero se presenta menos dañado que el acero 410.



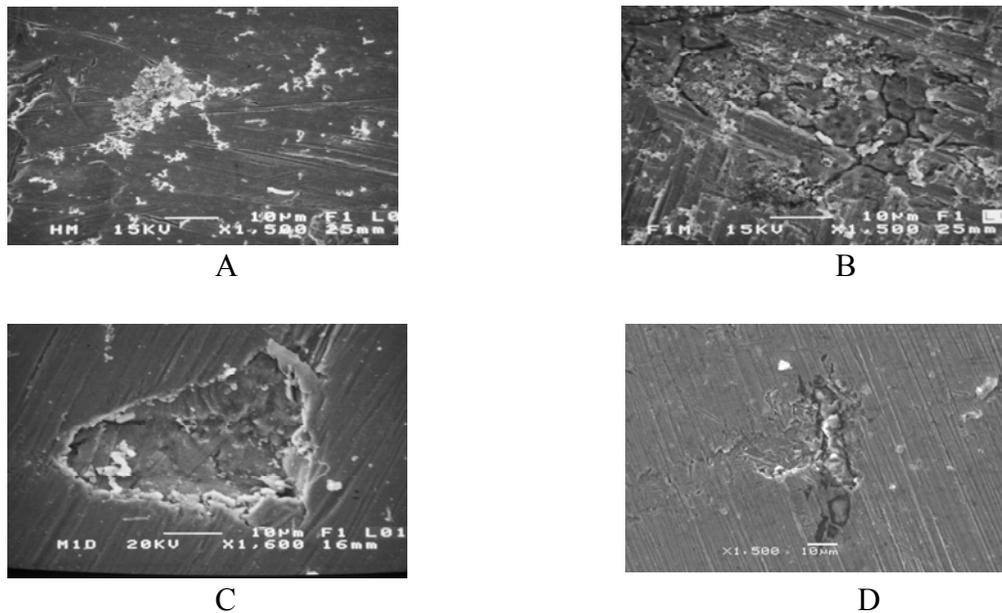


Figura 33.- Micrografía del acero AISI 430 expuesto a la bacteria de 50°C a: (A) 8, (B) 16, (C) 31, (D) 62 días; el acero se le aplicó tratamiento térmico de recocido, se observan bacterias dentro de la picadura, tomadas entre 1500X y 1600 X.

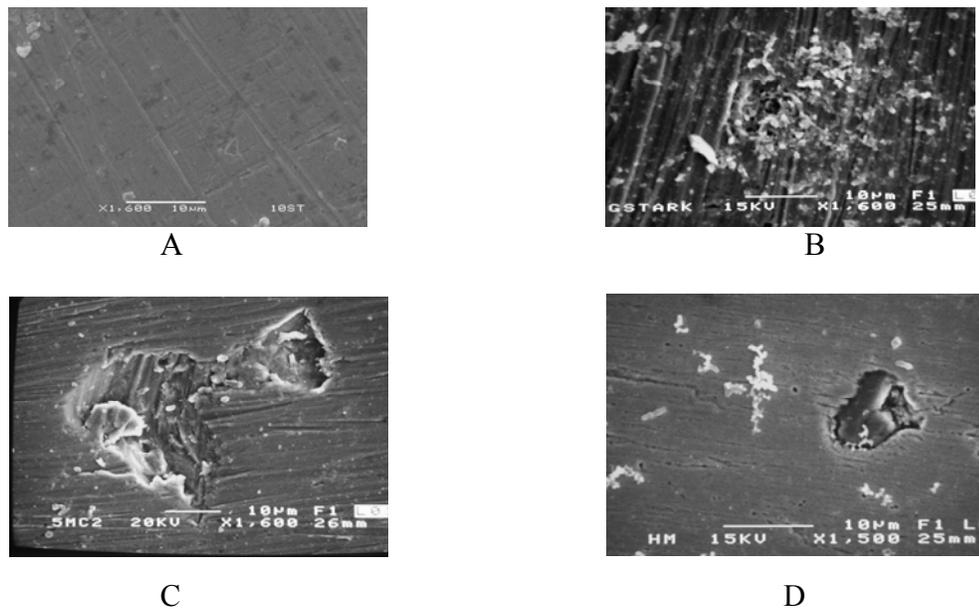


Figura 34.- Micrografía tomada en el MEB del Acero AISI 430 expuesto a la bacteria de 70°C a: (A) 8, (B) 16, (C) 31, (D) 62 días; de llegada, se observa bacterias dentro y fuera de la picadura, tomadas entre 1500X y 1600 X.



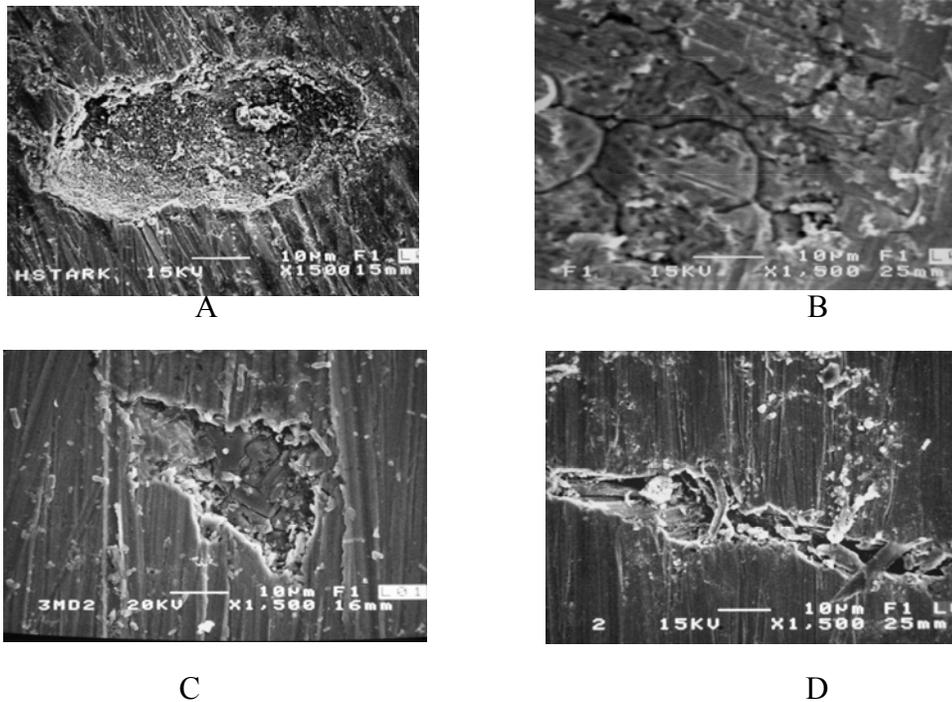


Figura 35.- Acero inoxidable AISI 430 expuesto a la bacteria de 70°C a: (A) 8, (B) 16, (C) 31, (D) 62 días; el acero se le realizó un recocido, el acero presenta una superficie con diversas picaduras, tomadas entre 1500X y 1600 X.

Comparando las micrografías obtenidas con el Microscopio Electrónico de Barrido se puede observar que en todos los casos hay presencia de corrosión por picadura desde los 8 días y a tiempos mayores de exposición de las muestras, se observa un mayor ataque de las bacterias debido a que la capa de óxido de cromo que protege al metal no está protegiendo al metal, provocando que se genere un ataque localizado sobre la superficie del metal.

El acero que presenta un mayor ataque es el acero 410 con tratamiento térmico que fue expuesto a la bacteria de 50°C; ya que comparando las fotografías son las probetas que presentan un mayor ataque y el acero que se observa con un menor ataque es el acero 430 de llegada y esto es debido a este acero es el que tiene mayor porcentaje de cromo y tiene una mejor protección ante este tipo de corrosión ocasionada por las bacterias como tiene una mayor cantidad de cromo en su composición química tiende a formar una capa de óxido de cromo compacta.





También se puede observar en las micrografías la presencia de las bacterias sulfato-reductoras alrededor y adentro de la picadura comprobando la existencia de las bacterias en la formación de las picaduras.

Las picaduras se forman por rompimiento de la película pasiva del acero inoxidable debido al metabolismo de las bacterias sulfato reductoras se forma el ácido sulfhídrico, bajando el pH por debajo de la biopelícula y actúan como despolarizador catódico acelerando de forma localizada la corrosión.

Una vez que esta formada la picadura debajo de la colonia de bacterias la picadura seguirá creciendo ya que en esa zona se dan las condiciones idóneas para que la bacteria siga creciendo y siga generando condiciones más ácidas.

3.6. Pruebas electroquímicas de Polarización.

En estas pruebas se utilizó un potencióstato Soltaron Analytical UK 1280 para obtener las curvas potenciodinámicas. Las curvas se analizaron con el programa CorrWare Version 2.90 con una velocidad de barrido 10 mV/s. Se realizaron 5 curvas, una de medio sin inocular (control), a 8 días, 16 días, 31 días y 62 días de inoculación, con el fin de observar el comportamiento del acero al aumentar el tiempo de incubación de las bacterias de 50°C y 70°C.

En las figuras 36 y 37 se presentan las curvas de polarización obtenidas para el acero AISI 410 sin tratamiento térmico para las bacterias de 50°C y para la bacteria 70°C



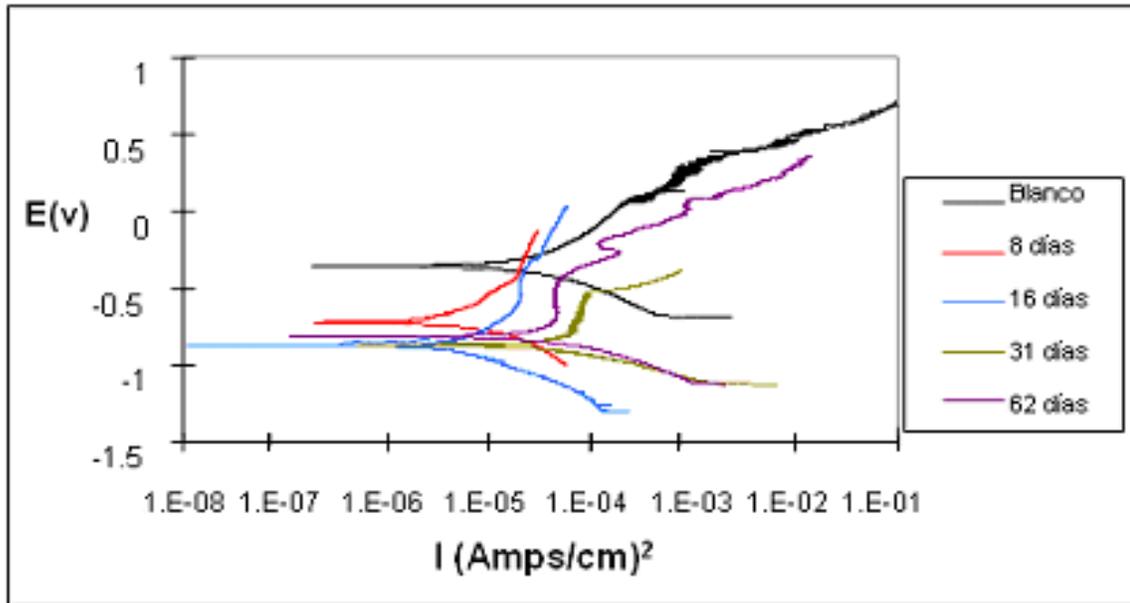


Figura 36. Curvas de polarización del acero AISI 410 expuesto a la bacteria de 50°C en el acero de llegada.

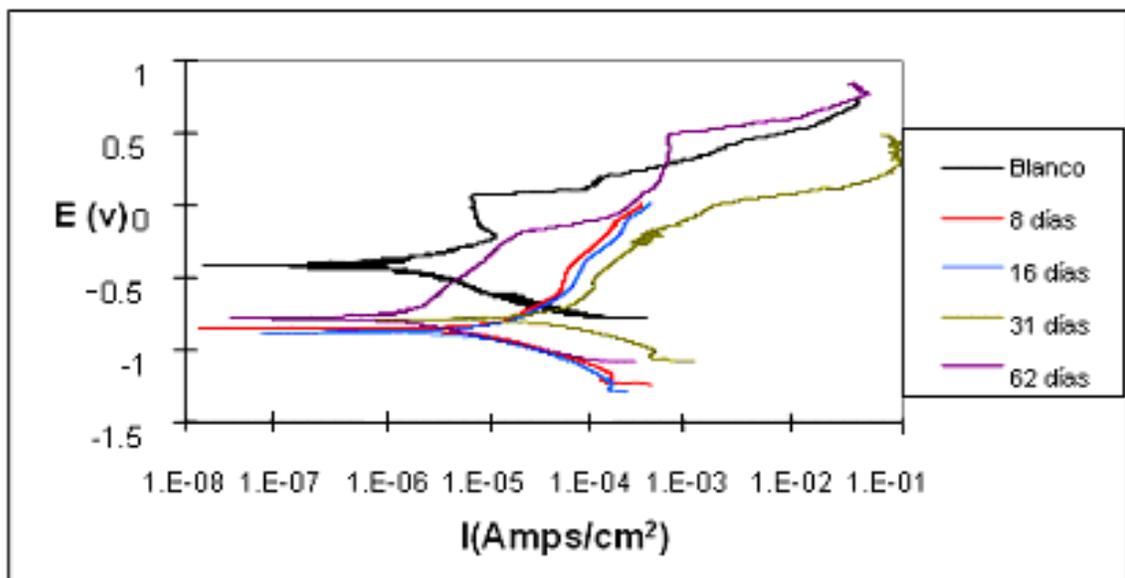


Figura 37. Curvas potenciodinámicas para el acero inoxidable 410 inoculado con bacteria de 70°C sin tratamiento térmico





Analizando las curvas de las Figuras 36 y 37 con el potenciostato Soltaron Analytical UK 1280 en el programa CorrWare Version 2.90, se obtuvieron para cada día de exposición los siguientes valores para el potencial de corrosión, cuando comienza el inicio de la pasivación y el inicio de las picaduras (ver Tabla 14).

Tabla 14. Valores obtenidos de las curvas polarización de un acero 410 de llegada.

Acero Inoxidable AISI 410 de llegada										
	Expuesto a la bacteria de 50°C					Expuesto a la bacteria de 70°C				
Días de exposición	blanco	8	16	31	62	blanco	8	16	31	62
Ecorr (v)	-0.35	-0.72	-0.88	-0.86	-0.81	-0.04	-0.85	-0.87	-0.78	-0.77
Inicio de pasivación (v)	0.0734	-0.52	-0.54	-0.73	-0.61	-0.12	-0.46	-0.53	-0.49	-0.53
Inicio de picadura (v)	0.32	-0.46	-0.37	-0.52	-0.41	0.07	-0.32	-0.35	-0.41	-0.17

Con los valores resaltados en rojo de la tabla anterior se indica que en los dos tipos de bacterias a los 16 días es cuando se tiene un potencial de corrosión más negativo que es cuando se tiene una mayor concentración de H₂S y es cuando se tienen las condiciones más ácidas en nuestro medios de inoculados.

Se puede observar que los dos tipos de bacterias que se tienen, influyen de manera diferente en la velocidad de corrosión. Comparando las gráficas entre el blanco con el medio inoculado se puede ver que el medio que tiene las bacterias presenta un potencial más negativo. Y de los dos tipos de bacterias la que presenta un potencial más negativo es en la bacteria de 50°C por que es la que presenta una mayor actividad microbiológica.

Las curvas potenciodinámicas obtenidas para el acero 410 se presentan en las figuras 38 para la bacteria de 50°C y 39 para la bacteria de 70°C



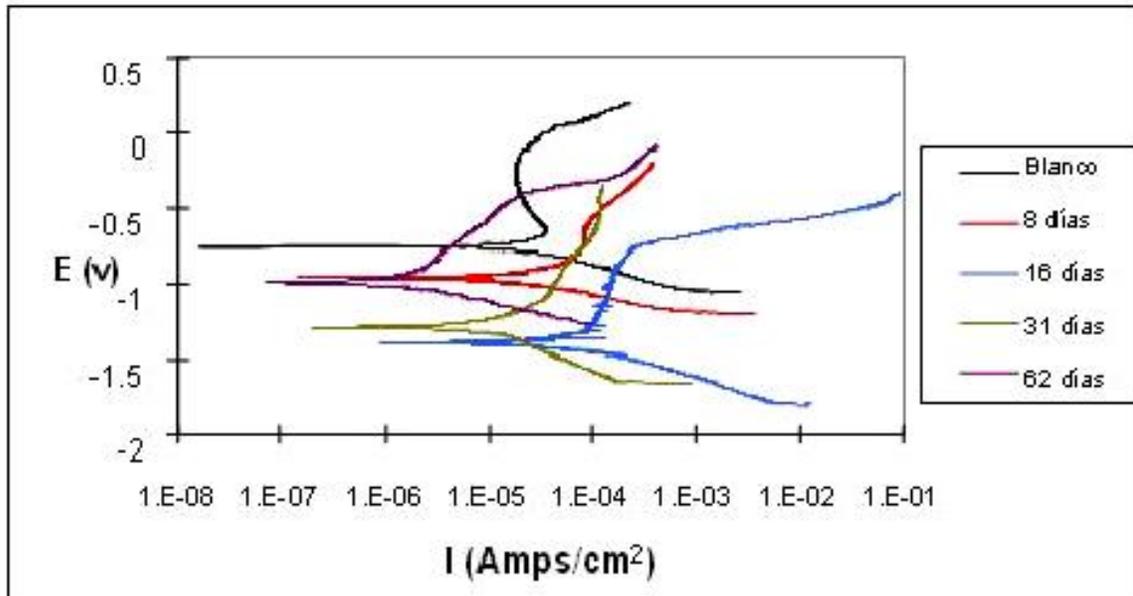


Figura 38. Curvas del acero 410 con tratamiento térmico inoculado con bacteria de 50°C

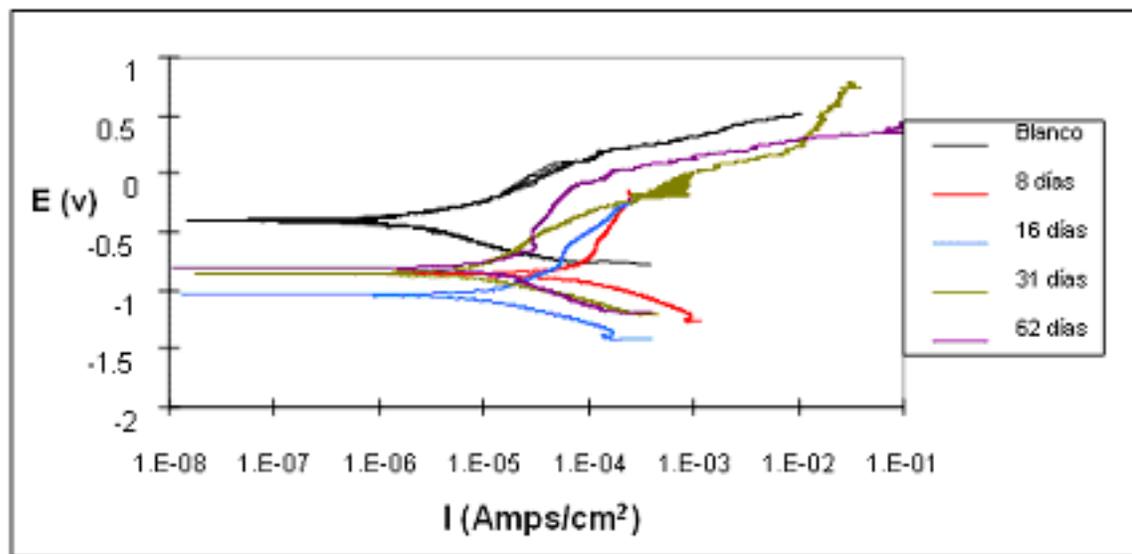


Figura 39.- Curvas del acero 410 inoculado con bacteria de 70°C con tratamiento térmico

De las curvas potenciodinámicas, de las Figuras 38 y 39, se obtuvieron los valores para el potencial de corrosión, el inicio de pasivación y el inicio de la picadura que se presentaron en las muestras metálicas expuestas a dos tipos de bacterias (ver Tabla 15).



Tabla 15. Potenciales de corrosión para el acero 410 con tratamiento térmico para diferentes días de exposición.

Acero Inoxidable AISI 410 con tratamiento térmico										
	Expuesto a la bacteria de 50°C					Expuesto a la bacteria de 70°C				
Días de exposición	blanco	8	16	31	62	blanco	8	16	31	62
E_{corr} (v)	-0.7581	-0.95	-1.41	-1.28	-0.98	-0.4	-0.86	-1.04	-0.86	-0.79
Inicio de pasivación (v)	-0.553	-0.73	-1.11	-1.1	-0.73	-0.051	-0.71	-0.7	-0.17	-0.55
Inicio de picadura (v)	-0.068	-0.57	-0.73	-0.83	-0.4	0.108	-0.45	-0.49	0.024	-0.74

Analizando y comparando las curvas potenciodinámicas de las Figuras 36, 37, 38, 39 se puede observar que, a mayor tiempo de permanencia entre en el acero y las bacterias, los potenciales de corrosión son mas negativos hasta los 16 días (valores resaltados en rojo) de permanencia que es cuando se registra el valor más negativo de potencial, para los siguientes días de permanencia se registran valores más positivos.

Estos potenciales concuerdan con los valores obtenidos en las mediciones de pH y en la cuantificación de ácido sulfhídrico ya que, en estas gráficas se comprobó que el día de permanencia que se encuentran en mayor actividad las bacterias es el mismo en el que se registra el potencial de corrosión más bajo, que es a los 16 días de exposición y es cuando hay mayor velocidad de corrosión.

Por medio de estas graficas se puede comprobar que las bacterias aumentan la velocidad de corrosión ya que las gráficas de color negro representa una curva potenciodinámica del blanco, presenta las velocidades de corrosión más bajas, mientras que en las demás gráficas que estaban expuestas a bacterias sulfato-reductoras presentan las velocidades de corrosión mayores. Además, se puede observar en las Figuras 36, 37, 38, 39 que la bacteria de 50°C es más corrosiva que la de 70°C en este tipo de aceros ya que presenta un potencial más negativo, mayores cantidades de ácido sulfhídrico, pH más bajos y las fotografías obtenidas el acero presentan una mayor ataque corrosivo.



Las graficas potenciodinámicas que se obtuvieron para el acero 430 de llegada con los dos tipos de bacterias de 50°C y 70°C se muestran en las figuras 40 y 41.

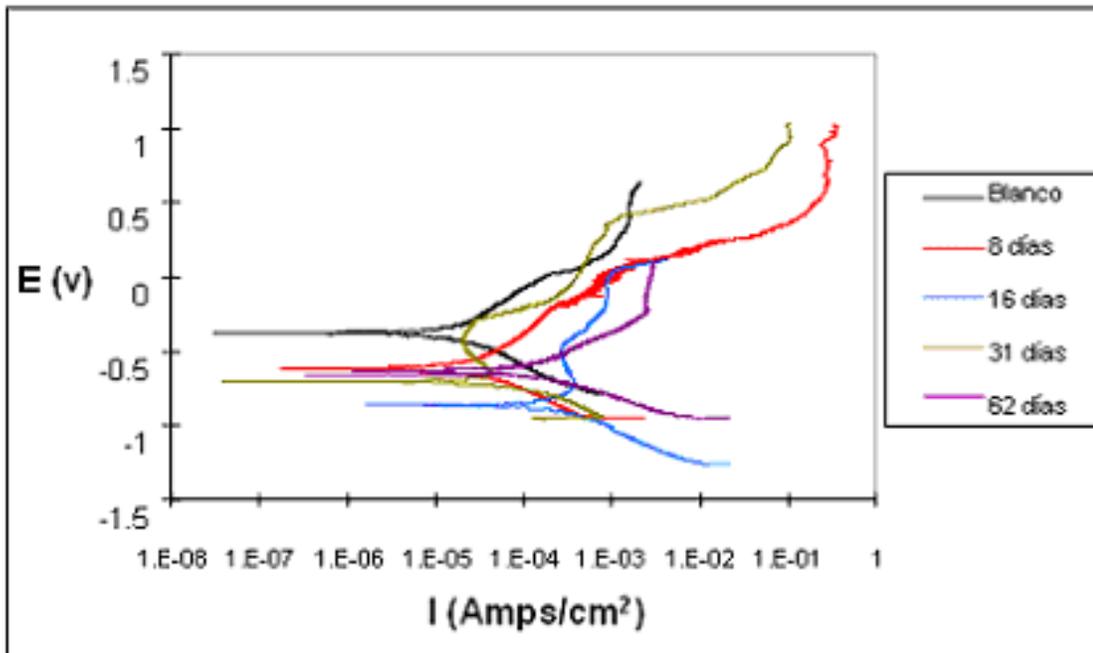


Figura 40. Curvas del acero 430 inoculado con bacteria de 50°C acero de llegada

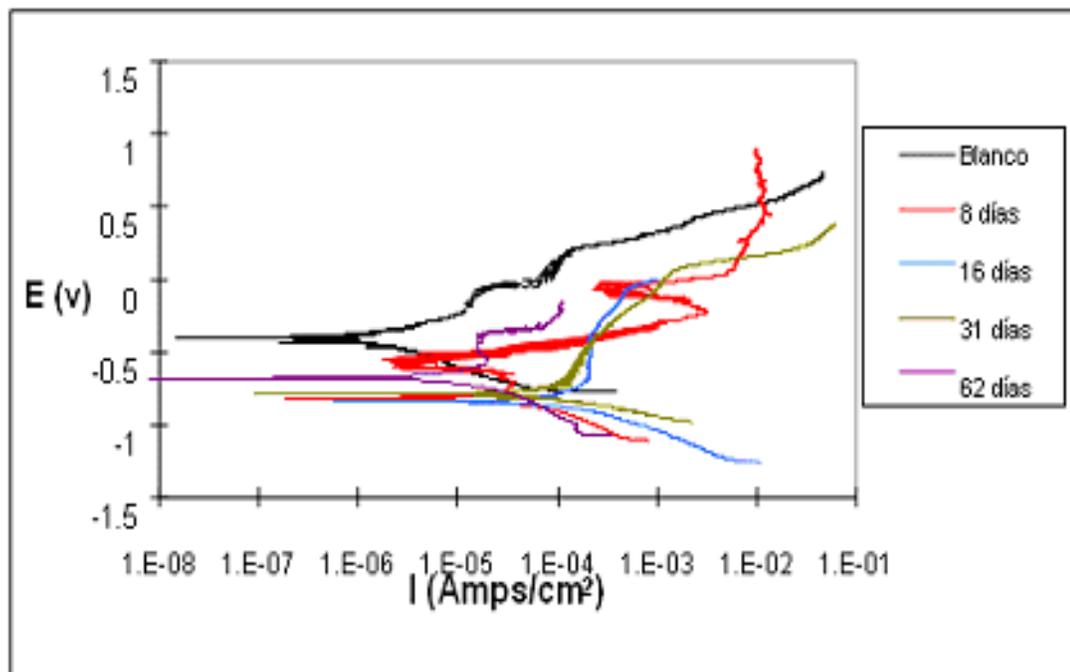


Figura 41. Curvas del acero 430 inoculado con bacteria de 70°C acero de llegada





De acuerdo a las curvas potenciodinámicas anteriores se obtuvieron potenciales de corrosión que se presentan en la Tabla 16.

Tabla 16. Valores obtenidos para el acero 430 sin tratamiento térmico.

Acero Inoxidable AISI 430 de llegada										
	Expuesto a la bacteria de 50°C					Expuesto a la bacteria de 70°C				
Días de exposición	blanco	8	16	31	62	blanco	8	16	31	62
E _{corr} (v)	-0.382	-0.61	-0.86	-0.71	-0.66	-0.405	-0.81	-0.84	-0.78	-0.68
Inicio de pasivación (v)	-0.234	-0.16	-0.69	-0.57	-0.43	-0.189	-0.65	-0.62	-0.6	-0.52
Inicio de picadura (v)	0.047	0.115	-0.43	-0.27	-0.17	-0.126	-0.51	-0.33	-0.7	-0.36

En las figuras 40 y 41 comparando las gráficas con las del acero 410 se pude observar que los potenciales de corrosión (resaltado en rojo) tienden a ser más positivos y esto es debido a que este tipo de bacterias son más corrosivas con el acero 410 que con el 430 y esto es debido a que el acero 430 esta más protegido que el 410 por su mayor cantidad de cromo en su composición química.

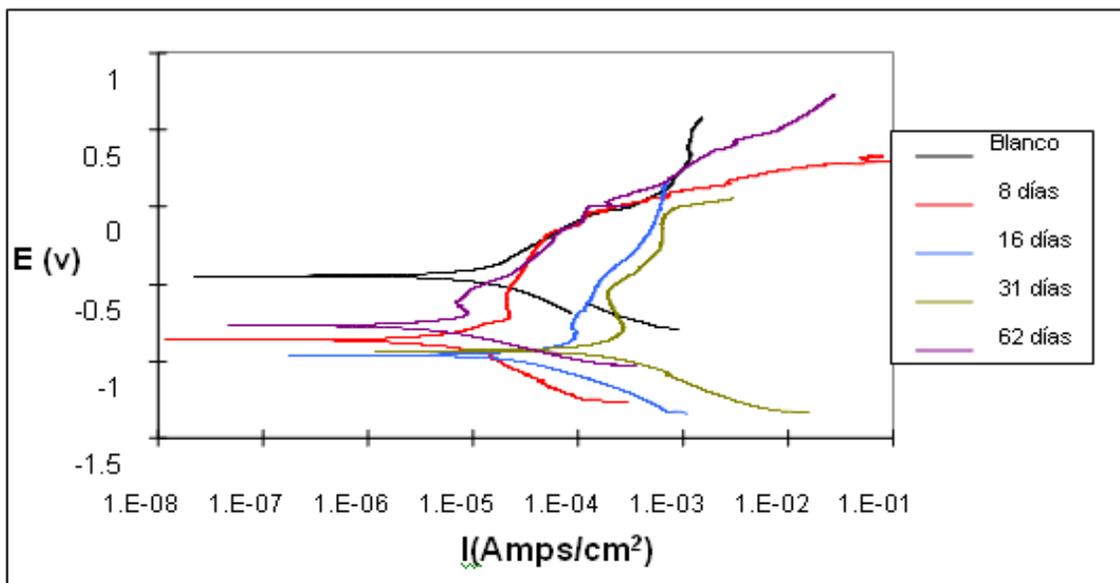


Figura 42. Curvas del acero 430 inoculado con bacteria de 50°C con tratamiento térmico



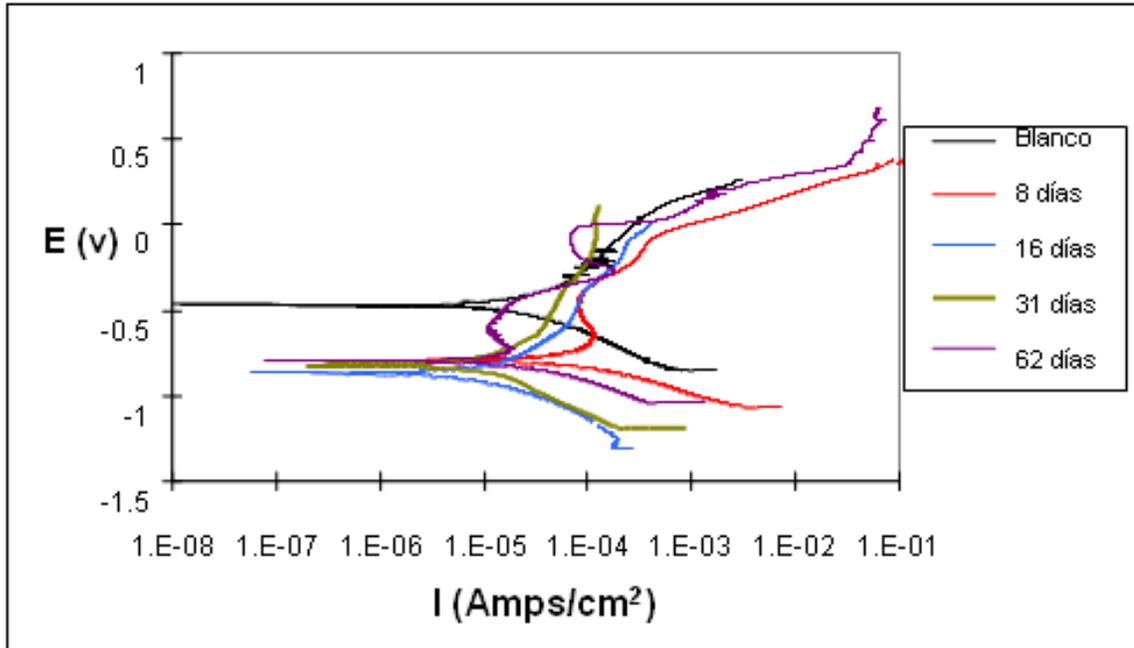


Figura 43. Curvas del acero 430 inoculado con bacteria de 70°C con tratamiento térmico

Analizando las curvas obtenidas por el potencióstato de las figuras 42 y 43 se obtuvieron los datos de la Tabla 17 de acuerdo a los diferentes días de exposición de las muestras metálicas para el acero 430

Tabla 17. Voltajes obtenidos para diferentes días de exposición para el acero 430 con tratamiento térmico

Acero Inoxidable AISI 430 con tratamiento térmico										
Días de exposición	Expuesto a la bacteria de 50°C					Expuesto a la bacteria de 70°C				
	blanco	8	16	31	62	blanco	8	16	31	62
E _{corr} (v)	-0.382	-0.79	-0.89	-0.86	-0.71	-0.471	-0.79	-0.87	-0.82	-0.81
Inicio de pasivación (v)	-0.001	-0.56	-0.72	-0.66	-0.51	-0.195	-0.59	-0.51	-0.54	-0.65
Inicio de picadura (v)	0.168	-0.08	-0.56	-0.41	-0.44	-0.086	-0.36	-0.36	-0.35	-0.41



Como puede observarse en estas figuras los potenciales de corrosión del acero se desplazan hacia valores más negativos a medida que se desarrollan las bacterias. Esto indica que, a medida que las bacterias se reproducen, habrá mayor concentración de H_2S y la lámina de acero tiende hacia mayor corrosión.

Su punto más bajo es a los 16 días que es cuando la corrosión se encuentra más activa en el proceso. Al añadirse las bacterias al medio, las curvas de polarización muestran la forma clásica de sistemas pasivos, con una zona perpendicular al eje de las X correspondiente a las corrientes de pasivación. En los dos tipos de aceros se puede observar que, al aplicarle el tratamiento térmico, la velocidad de corrosión aumenta y el acero se observa más dañado comparándolo con los aceros que no fueron tratados térmicamente.

Se determinaron las velocidades de corrosión para las diferentes condiciones que se tenían y las curvas obtenidas se presentan las figuras 44, para el acero AISI 410 y 45 para el acero AISI 430 de llegada y sin tratamiento térmico

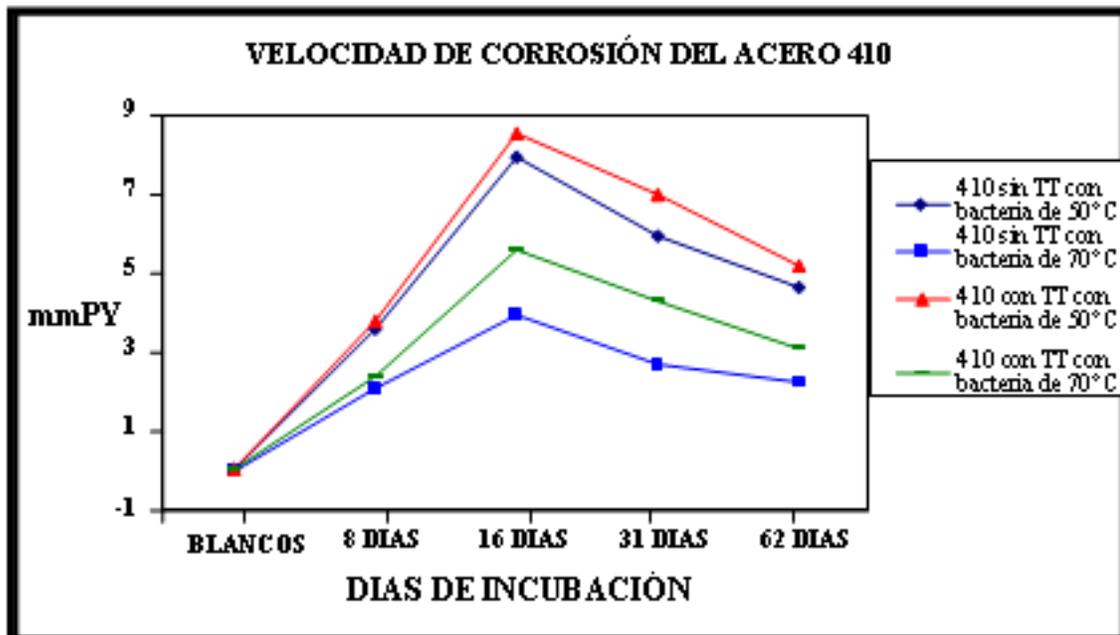


Figura 44. Velocidad de corrosión en milímetros por año del acero AISI 410



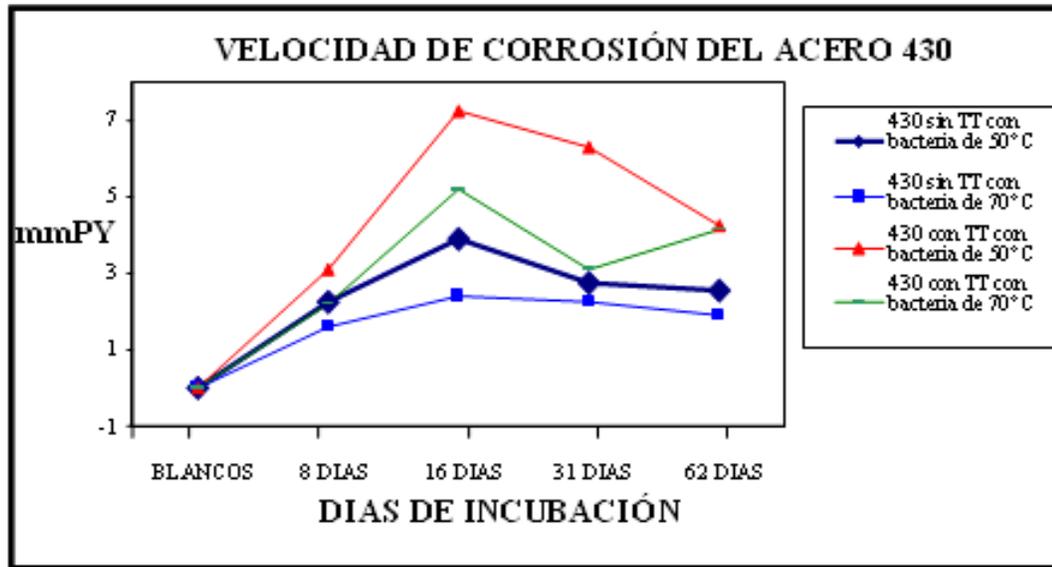


Figura 45. Curvas de la velocidad de corrosión para el acero AISI 430

En las figuras 44 y 45, se puede observar la velocidad de corrosión en el acero 410 es mayor que la de acero 430 ya que el acero 410 a los 16 días tiene un valor 8.56 mmPY con la bacteria de 50°C, mientras que en el acero 430 es de 7.249 mmPY con la misma bacteria y mismas condiciones. Estos valores concuerdan con las demás gráficas ya que el día que las bacterias presentan un mayor crecimiento es cuando hay una mayor velocidad de corrosión.

En la Tablas 18, 19, 20 y 21 se comparan todos los resultados obtenidos de las pruebas realizadas anteriormente para su análisis:

Tabla 18. Valores obtenidos de las diferentes pruebas para el acero 430 con la bacteria de 50°C

Acero AISI 430 con Bacteria de 50°C										
	Inicio		8 días		16 días		31 días		62 días	
	DE LLEGADA	TRATAM. TERMICO								
pH	7.5	7.5	6.97	6.78	6.47	6.27	6.75	6.47	6.9	6.6
H ₂ S (ppm)	0	0	33.41	33.52	32.88	39.37	22.84	32.4	27.48	33.64
V _{corr} (mmPY)	0.011	0.019	2.27	3.1	3.9	7.249	2.73	6.28	2.552	4.26



**Tabla 19.** Valores obtenidos de las diferentes pruebas para el acero 430 con bacteria de 70°C

Acero AISI 430 con Bacteria de 70°C										
	Inicio		8 días		16 días		31 días		62 días	
	DE LLEGADA	TRATAM. TERMICO								
pH	7.5	7.5	7.37	7.36	7.27	7.18	7.3	7.22	7.4	7.37
H ₂ S (ppm)	0	0	31.7	33.52	32.14	35.95	22.51	22.21	19.13	20.63
V _{corr} (mmPY)	0.021	0.024	1.58	2.207	2.41	5.21	2.24	3.1	1.89	4.14

Tabla 20. Valores obtenidos de las diferentes pruebas para el acero 410 con bacteria de 50°C

Acero AISI 410 con Bacteria de 50°C										
	Inicio		8 días		16 días		31 días		62 días	
	DE LLEGADA	TRATAM. TERMICO								
Ph	7.5	7.5	6.91	6.76	6.45	6.3	6.66	6.35	7.1	7.2
H ₂ S (ppm)	0	0	39.41	41.06	41.88	46.25	32.77	37.84	30.48	33.2
V _{corr} (mmPY)	0.029	0.033	3.59	3.8	7.9	8.56	5.95	7	4.64	5.2

Tabla 21. Valores obtenidos de las diferentes pruebas para el acero 410 con bacteria de 70°C

Acero AISI 410 con Bacteria de 70°C										
	Inicio		8 días		16 días		31 días		62 días	
	DE LLEGADA	TRATAM. TERMICO								
pH	7.5	7.5	7.33	7.3	7.2	7.1	7.28	7.16	7.39	7.35
H ₂ S (ppm)	0	0	31.85	31.57	34.07	34.07	32.77	30.49	28.58	26.35
V _{corr} (mmPY)	0.022	0.037	2.1	2.4	3.9	5.6	2.71	4.3	2.248	3.12





Con esta comparación de datos se puede observar claramente que las bacterias sí afectan en el proceso de corrosión del material ya que en todos los casos presentados al momento de inocular el medio con las bacterias aumenta la velocidad de corrosión de manera significativa, además de que de manera física se pudo observar que las muestras metálicas que fueron expuestas a las bacterias presenta un daño mayor que en los metales que sólo estaban en presencias del medio sin inocular.

Observando las Tablas 18, 19,20 y 21 se puede ver que las bacterias sí influyen por que aumentan la velocidad de corrosión como se puede ver en el caso del acero 410 tratado térmicamente con sólo el medio para la bacteria de 50°C se tiene una velocidad de 0.033 mmPY mientras que el mismo acero expuesto a la bacteria de 50°C la velocidad de corrosión se ve modificada y se obtuvo una velocidad de 8.56 mmPY.

La bacteria de 50 °C en estas condiciones llega a corroer hasta 0.85 cmPY de este acero que es un gran cambio y que si no se controla puede ocasionar grandes pérdidas de diferentes formas al momento de fallar las piezas que estén construidas con este tipo de material y que se encuentre en presencia de dichas bacterias.

Y esta tendencia se repite en los demás casos que se analizo el comportamiento donde se comprueba que la presencia de estas bacterias sí influyen la velocidad de corrosión aumentándola en diferentes intensidades, como en el caso del acero 430 tratado térmicamente con sólo el medio se tiene una velocidad de 0.024 mmPY por año y expuesto el mismo acero a la bacteria de 70°C la velocidad de corrosión que se obtuvo fue de 5.21 mmPY, que comparándola con la velocidad de corrosión del acero 410 analizada anteriormente no es relativamente tan grande, pero la velocidad sí se modificada en presencia de bacterias BSR.





Al comparar también los datos se observa que el tiempo en que se encuentra más activas las bacterias es a los 16 días, esto se puede ver comparando los valores de la tabla 20 en color negritas con los valores en cursiva que es cuando en el medio se encuentran las condiciones más ácidas y se tienen más cantidad de ácido sulfhídrico además es cuando se registra mayor velocidad de corrosión y en las fotografías se observa que la lamina de acero inoxidable se encuentra mas picada que días anteriores. Y la muestra que se encuentra más corroída por las bacterias es la probeta que se trató térmicamente. De los dos tipos de aceros, el AISI 410 es el que presenta un ataque más agresivo y esto es principalmente por el contenido de cromo que se tiene en cada tipo de acero ya que el acero AISI 430 que tiene más porcentaje de cromo es el que se presenta menos corroído.





CONCLUSIONES

- Las bacterias sulfatóreductoras aisladas de 50°C para el presente estudio pertenecen al genero *desulfotomaculum*. Y las bacterias de 70°C pertenecen a *termodesulfobacterium*. El medio en las que crecieron las bacterias de 50°C fue el *Baar* y las bacterias de 70°C crecieron en el medio *Starkey*. Las 2 baterías son gram negativa.
- La etapa más activa en ambas bacterias de 50°C y 70°C es a los 16 días de exposición en este tiempo hay una disminución del pH del medio *Starkey* de 7.5 a 7.1, y del *Baar* de 7.5 a 6.2.
- El tipo de corrosión que presenta es por picadura. A mayor tiempo de incubación la picadura del metal va en aumento y van apareciendo más en la superficie del material. Las picaduras se presentan desde los 8 días de exposición en las bacterias de 50 y 70°C en los dos tipos aceros estudiados.
- En las curvas de polarización a mayor tiempo de exposición de las muestras metálicas a las bacterias BSR se puede observar que los potenciales de corrosión son más negativos ocasionando que se presente más corrosión.
- Se comprobó que estas bacterias sí afectan a los aceros inoxidables AISI 410 y 430 ya que se obtuvo una velocidad de corrosión mayor en las probetas que fueron expuestas a las bacterias sulfatóreductoras que en el acero que sólo estaba en presencia del medio sin inocular.





- La mayor velocidad de corrosión que se obtuvo fue para el acero 410, al que se le aplicó un tratamiento térmico de temple y expuesto a la bacteria de 50° C el cual presento una velocidad de 8.56 mmPY; y la menor velocidad que se obtuvo para estas mismas condiciones pero sin bacteria de 50 °C fue de 0.033 mmPY

- Los aceros sometidos a los tratamientos térmicos presentan una corrosión más avanzada, el metal que más se afecta es el 410 por el temple que se le realizó debido principalmente por la pérdida de la capa de protección de óxido de cromo debido a la precipitación de Cr a carburos de cromo, lo mismo ocurre en el acero 430 que dando desprotegidos para la corrosión bacteriana.

- De los dos tipos de BSR que se utilizaron la bacteria que ocasiona un mayor ataque corrosivo en los aceros inoxidables utilizados fue la bacteria de 50°C es la que presenta una mayor velocidad de corrosión.



REFERENCIAS

- ¹ Ford T.E. MICROBIOLOGICAL INFLUENCED CORROSION, NACE, vol. 13 p. p. 20-25, 1984.
- ² Turgoose, S Sydney ELECTROCHEMICAL PROCESS. Mc Graw Hill 2^a .Edición 1992 p. p. 147-165.
- ³ Gerhardus H. Koch, Michiel P.H., Brongers, And Neil G. Thompson Cost of Corrosion by Industry Sector, Suplement to Material Performance, NACE, Julio 2002.
- ⁴ Furussaka., c., Y. Nagatsuka, and S. Ishikuri. SURVIVAL OF SULPHATE-REDUCING BACTERIA IN OXIC OF PADDY SOILS. 1991. P: 259-266. In Berthelin (ed). Diversity of environmental biogeochemistry. Elsevier. New York.
- ⁵ Videla Hector A./Salvarezza Roberto, INTRODUCCIÓN A LA CORROSIÓN MICROBIOLÓGICA, primera edición, editorial Edgard blucher, 1984
- ⁶ Kearns, J., Little, B.J. (eds) 1994. MICROBIOLOGICALLY INFLUENCED CORROSION TESTING. ASTM, STP 1232, Philadelphia. PA, pp 297.
- ⁷ Touvinen, O.H., Mair, D.M. 1986. CORROSION OF CAST IRON PIPES AND ASSOCIATED WATER QUALITY EFFECTS IN DISTRIBUTION SYSTEMS IN BIODETERIORATION 6 (S. Barry., D. R. Houghton, G.C. Llewlllyn, C, E. O, Rear, eds), CAB International/The biodeterioration Society Slough, U.K, 223-227.
- ⁸ Pintado, J. L. Moreno, F. 1986. CORROSIÓN MICROBIOLOGÍA EN CENTRALES HIDROELÉCTRICAS. CORROSIÓN Y PROTECCIÓN. XVII. 361-366.
- ⁹ Silva, A.J.N., Tanis, J.N. Silva, J.O. silva, R. A. ALCOHOL INDUSTRY BIOFILM





AND THEIR EFFECT ON CORROSION OF 304 STAINLESS STEEL. IN BIOLOGICALLY INDUCED CORROSION. (S.C. Dexter ed). NACE –8. Internacional corrosión conference series, NACE, Texas1986. pags 76-82.

¹⁰ C. M, nelson M.R. Schuppenhaver, D. C. Clark. APLIED AND ENVIRONMENTAL MICROBIOGY, p.p. 357-3580, vol. 128, (2004), p.1191.

¹¹ Bolivin, J., Laishley, E.J., Bryant, R.D., Costeron, J.W. THE INFLUENCED OF ENZIME SYSTEMS ON MICROORGANISM INDUCED CORROSION. Corrosión. Paper No 128. 1990.

¹² Dexter, S.C. 1976. INFLUENCE OF SUBSTRATE WETTABILITY ON THE FORMATION OF BACTERIAL SLIME FILMS ON SOILD SURFACE IMMERSSED IN NATURAL SEAWATER. 6th. Intern. Congr. On Marine Corr. And Fouling Proc. Juan Les Pins. Antibes, France. 137-144.

¹³ Coleman, M.L., D.B. Hedrick, D.R. Loveley., D.C. While and K. Pye. 1993. REDUCTION OF FE (III) IN SEDIMENTS BY SULPHATE REDUCING BACTERIAL. Nature 361:436-438

¹⁴ Ing. Samuel Rosario Francia, Ing. Juan Carlos Yácono Llanos, MATERIALES: LA CORROSIÓN, SU TRADICIÓN Y ALCANCES, ,.pag2, 2001.

¹⁵ Joan Genescá Llongueras ,Javier Ávila Mendoza, MÁS ALLÁ DE LA HERRUMBRE fondo de cultura económica, México, D.F 1995.

¹⁶ Jones, A. D. PRINCIPLES AND PREVETION OF CORROSION, Editorial Macwell Mc Millan, International edition, 1992.

¹⁷ FONTANA, Mars. CORROSION ENGINEERING BOARD. Mc Graw Hill Book



Company. EEUU, 1986, Tercera Edición

¹⁸ Roberge, Pierre R. HANDBOOK OF CORROSION ENGINEERING McGraw-Hill, 2º Edición, 1991, pag80-90

¹⁹ F. Gutmann Jones, PRINCIPLES OF CORROSION, Second Edition, Prentice-Hall, Printed in the United States of America, (1996), p. 1-108, 146-150, 368-370.

²⁰ Chantereau, J. CORROSION BACTERIENNE. TECHNIQUE ET DOCUMENTATION. 1980, 2ª Edición, págs. 10, 61 y 151.

²¹ Iverson P.W., MECHANISM OF ANAEROBIC CORROSION OF STEEL BY SULFATE REDUCING BACTERIA, MP, March 1984, pags 28-30.

²² Veiga, M. C., R. Méndez, J. M. Lema., L.F., Bott, T.R., Fletcher, M. and Capdeville. BIOFILMS SCIENCE AND TECHNOLOGY. Kluwer Academic Publishers (Netherlands), 1992 pp 421-434.

²³ Gaylarde, C.C.; Beech, I.B. MOLECULAR BASIS OF BACTERIAL ADHESION TO METALS. MICROBIAL CORROSION. C.A.C. Sequeira y A.K.Tiller. Elsevier Applied Science. New York, 1988, pág. 20.

²⁴ Von Wolzogen Kuhr C. A. H. Y Van der Vlugt I. S. THE GRAPHITATION OF CAST IRON ELECTROCHEMICAL PROCESS IN ANAEROBIC SOIL. WATER, revista vol 18, p. p. 147-165, 1934

²⁵ Angell, P. J. S. Luo, D. C. White. MICROBIALY SUSTAINED PITTING CORROSION OF 304 STAINLESS STEEL. *Sci.* 1995. pags1085-1096 .

²⁶ Sawyer, D.T. y J. L. Roberts. EXPERIMENTAL ELECTROCHEMISTRY FOR



CHEMISTS. New York. John Wiley & Sons, 1987 pag 50

²⁷ Ives, G. Janz. REFERENCE ELECTRODES THEORY AND PRACTICE, New York, Academia Press, 1969 pag 80.

²⁸ Dexter, S.C. and Zhang, H.J. CORROSION POTENTIAL OF STAINLESS ALLOYS, Proc. 11th *Int. Corrosion Cong.*, 1990, pp. 433.

²⁹ J. A. Gonzalez Fernández, CONTROL DE LA CORROSION, Estudio y medida por técnicas electroquímicas, Centro Nacional de Investigaciones Metalúrgicas – Consejo Superior de Investigaciones Científicas, Madrid: 1989.pag 200

³⁰ Y. Meas, J. Uruchurtu, A Martínez. TECNICAS ELECTROQUIMICAS PARA EL CONTROL Y ESTUDIO DE LA CORROSIÓN, Facultad de Química de la UNAM, 2002, México, pags 9-27.

³¹ Carranz, TÉCNICAS ELECTROQUÍMICAS PARA LA MEDICIÓN DE LA VELOCIDAD DE CORROSIÓN, Monografía para curso en Ingeniería en materiales, 2001.

³² Practical Guideline for the fabrication of Duplex Stainless Steels, Revised Edition, International Molybdenum Association, 2001.

³³ Ing. sergio g. laufgang, ACEROS INOXIDABLES, Termo Soldex s.a Tratamiento Termico De Soldadura – Prueba Hidráulica De Gasoductos, 2003, pag 40-80

³⁴ Ing. Eusebio Dionicio Padilla, Ing. Pablo Antonio Nuñez Jara, COMPORTAMIENTO DE LOS ACEROS INOXIDABLES FRENTE A LA CORROSIÓN ELECTROQUÍMICA, Vol. I N°02 , Diciembre 1998, pag 80-120.





³⁵ Navarrete, B. M., DETECCIÓN DE BACTERIAS TERMÓFILAS PROMOTORAS DE LA CORROSIÓN EN EL CAMPO GEOTÉRMICO DE LOS AZUFRES Y SU AGRESIVIDAD EN EL ACERO INOXIDABLE 316 TRATADO TÉRMICAMENTE, Tesis de Maestría, Instituto de Investigaciones Metalúrgicas (UMSNH), Morelia, Mich, 1998, p. 28-35.

³⁶ Paul M. Unterweiser, Howar E. Boyer, HEAT TREATER'S GUIDE STANDARD PRACTICES AND PROCEDURES FOR STEEL, ASM, 1982 pag 418-439.

³⁷ R. Atlas. HANDBOOK FOR MICROBIOLOGICAL MEDIA, 2000

³⁸ Bockris J.O'M., N. Bonciocat y F. Gutmann, AN INTRODUCTION TO ELECTROCHEMICAL SCIENCE, Wykeham Pub., Londres, 1974. pag 150.

³⁹ Pecsok, R.L. MÉTODOS MODERNOS DE ANÁLISIS QUÍMICO CUALITATIVO, Limusa, 1983, pag 150-160 .

⁴⁰ Norma de ASTM D993, Standard Test Methods for SULFATE-REDUCING BACTERIA IN WATER AND WATERFORMED DEPOSITS, ASTM, 1980, pags 1174-1177.

