



**UNIVERSIDAD MICHOACANA DE
SAN NICOLÁS DE HIDALGO**

**INSTITUTO DE INVESTIGACIONES
METALÚRGICAS**

**DETERMINACIÓN DE LA CINÉTICA DE CORROSIÓN EN
LOS ACEROS INOXIDABLES SENSIBILIZADOS AISI 316 Y
430 INDUCIDOS POR BACTERIAS TERMÓFILAS SULFATO
REDUCTORAS A 70 °C.**

T E S I S

Para obtener el grado de
**MAESTRO EN METALURGIA Y CIENCIAS DE LOS
MATERIALES**

Presenta
ING. JORGE EDUARDO ZAMUDIO JARAMILLO

Asesor
DR. RUBÉN TORRES SÁNCHEZ

MORELIA, MICH.

AGOSTO / 2007

DEDICATORIA

A Dios:

Por cada miembro de mi familia y todo lo que se me ha otorgado, por la oportunidad de seguir luchando y el aliento en los momentos difíciles.

A mi hijo Daniel:

Por la gracia de tenerte, de regalarme tu sonrisa, tus travesuras y ocurrencias, por tu amor y cariño.

A mi Lidia, mi amor y compañera:

Muchas gracias Preciosa por todo el cariño, amor y comprensión que me has brindado siempre, sin ti este trabajo no se hubiera terminado.

A mis padres:

Por el amor y las herramientas que me brindaron, ser un ejemplo a seguir. Todo lo que soy se los debo a ustedes.

A Rosa, Miguel y José, mis hermanos:

Por el cariño brindado y ser los mejores compañeros en el camino llevado.

A mi abuelita (qpd):

Por el amor recibido, sin esperar nada a cambio. Siempre te recordaremos.

AGRADECIMIENTOS

Agradezco al Dr. Rubén Torres Sánchez la oportunidad de trabajar a su lado, su apoyo y dirección.

Al Dr. Ricardo Galván, por los consejos, bibliografía y recomendaciones brindadas.

A mi cuñada Grisel Rubí por todas las atenciones y el apoyo brindado durante la parte final de este trabajo.

Al Instituto de Investigaciones Metalúrgicas y su personal académico, por la oportunidad de cursar la maestría en tan honorable institución.

Muchas Gracias.

CONTENIDO

ÍNDICE DE FIGURAS	IV
ÍNDICE DE TABLAS	VIII
RESUMEN	X
OBJETIVOS	XI

CAPITULO 1

INTRODUCCIÓN	1
--------------	---

CAPITULO 2

REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA	5
2.1 CORROSIÓN	5
2.1.1 Morfología de la Corrosión	7
2.2 CORROSIÓN INDUCIDA POR MICROORGANISMOS	14
2.2.1 Aspectos Microbiológicos	17
2.2.2 Bioensuciamiento	18
2.2.3 Microorganismos causantes de corrosión	19
2.2.4 Bacterias Sulfatoreductoras	20
2.3 ASPECTOS TERMODINÁMICOS DE LA CORROSIÓN	24
2.4 ELECTROQUÍMICA DE LA CORROSIÓN	26
2.4.1 Polarización por Activación	27
2.4.2 Polarización por Concentración o Difusión	28

2.4.3 Polarización Combinada	29
2.4.4 Teoría del Potencial Mixto	30
2.4.5 Pasivación	32
2.5 ACEROS INOXIDABLES	34
2.5.1 Características de los Aceros AISI 316 y 430.	36

CAPITULO 3

DESARROLLO EXPERIMENTAL	37
3.1 RECOLECCIÓN DE BACTERIAS.	38
3.1.1 Preparación de Medio de Cultivo.	38
3.1.2 Recolección de Muestras.	38
3.2. AISLAMIENTO Y CARACTERIZACIÓN.	39
3.3. PREPARACIÓN DE PROBETAS METÁLICAS.	39
3.3.1 Sensibilizado.	39
3.3.2 Preparación de electrodos de trabajo.	40
3.4. CARACTERIZACIÓN METALOGRAFICA.	40
3.5. INOCULACIÓN DE MEDIO.	41
3.6. DETERMINACIÓN DE pH Y CONCENTRACIÓN DE H ₂ S.	41
3.7. ANÁLISIS DE SUPERFICIE.	43
3.8. VELOCIDAD DE CORROSION POR PÉRDIDA DE PESO.	43
3.9 PRUEBAS ELECTROQUÍMICAS DE POLARIZACIÓN	44

CAPITULO 4

RESULTADOS Y DISCUSIÓN	47
4.1 IDENTIFICACIÓN DE BACTERIA.	47
4.2 CARACTERIZACIÓN METALOGRAFICA.	48

4.3. DETERMINACIÓN DE pH Y CONCENTRACIÓN DE H ₂ S.	52
4.4. VELOCIDAD DE CORROSIÓN POR PÉRDIDA DE PESO.	54
4.5. ANÁLISIS DE SUPERFICIE.	56
4.6. PRUEBAS ELECTROQUÍMICAS DE POLARIZACIÓN	64

CAPITULO 5

CONCLUSIONES	71
APÉNDICE A: Propiedades de los Aceros AISI 316 Y 430	73
APÉNDICE B: Composiciones de los Medios de Cultivo	76
REFERENCIAS	78

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 2.1. Distribución de fallas en ductos de hidrocarburos de PEMEX	6
Figura 2.2. Precipitación de carburos en los aceros y su influencia en la corrosión intergranular.	10
Figura 2.3. Curva de polarización esquemática en un medio con iones cloro y uno con ausencia de ellos.	12
Figura 2.4. Proceso autocatalítico que ocurre durante la corrosión por picadura.	13
Figura 2.5. Etapas de crecimiento de microorganismos en ambientes cerrados: 1) Etapa de adaptación. 2) Etapa de crecimiento. 3) Etapa estacionaria. 4) Etapa de muerte.	17
Figura 2.6. Influencia de la bacteria sulfato reductora sobre un acero.	23
Figura 2.7. Representación esquemática del comportamiento cinético del electrodo de hierro puro en solución acida.	31
Figura 2.8. Curva de polarización anódica.	33
Figura 3.1. Diagrama de bloques para el trabajo experimental.	37
Figura 3.2. Electrodo de trabajo.	40

Figura 3.3. Celda electroquímica.	44
Figura 3.4. Diagrama esquemático de polarización catódica y anódica.	46
Figura 4.1. Micrografía de bacterias sulfatoreductoras. Microscopía electrónica de barrido, 5000x.	48
Figura 4.2. Micrografía de acero inoxidable AISI 316 de llegada, atacado con HNO ₃ , HCl y glicerina. Microscopía óptica, 50x.	48
Figura 4.3. Micrografía del acero inoxidable AISI 316 sensibilizado a 650°C, atacado con HNO ₃ , HCl y glicerina. Microscopía óptica, 50x.	49
Figura 4.4. Micrografía de acero inoxidable AISI 316 sensibilizado a 950°C, atacado con HNO ₃ , HCl y glicerina. Microscopía óptica, 50x.	50
Figura 4.5. Micrografía de acero inoxidable AISI 430 de llegada, atacado con reactivo de Villela. Microscopía óptica, 50x.	50
Figura 4.6. Micrografía de acero inoxidable AISI 430 sensibilizado a 650°C, atacado con reactivo de Vilella. Microscopía óptica, 50x.	51
Figura 4.7. Micrografía de acero inoxidable AISI 430 sensibilizado a 950°C, atacado con reactivo de Villela. Microscopía óptica, 50x.	52
Figura 4.8. Curva de concentración de H ₂ S y mediciones de pH durante las 8 semanas del experimento.	53
Figura 4.9. Velocidad de corrosión por pérdida de peso (mm/año).	56

Figura 4.10. Micrografía de picadura en acero inoxidable AISI 316 de llegada, 28 días de exposición. Microscopía electrónica de barrido, 2500x.	58
Figura 4.11. Micrografía de picadura en acero inoxidable AISI 316 de llegada, 56 días de exposición. Microscopía electrónica de barrido, 2500x.	58
Figura 4.12. Micrografía de picadura en acero inoxidable AISI 430 de llegada, 28 días de exposición. Microscopía electrónica de barrido, 2500x.	59
Figura 4.13. Micrografía de picadura en acero inoxidable AISI 430 de llegada, 56 días de exposición. Microscopía electrónica de barrido, 2500x.	59
Figura 4.14. Micrografía de picadura en acero inoxidable AISI 316 sensibilizado a 650°C, 28 días de exposición. Microscopía electrónica de barrido 2500x.	60
Figura 4.15. Micrografía de picadura en acero inoxidable AISI 316 sensibilizado a 650°C, 56 días de exposición. a) Corrosión en límites de grano, b) Corrosión en la superficie de grano. Microscopía electrónica de barrido, 2500x.	61
Figura 4.16. Micrografía de picadura en acero inoxidable AISI 430 sensibilizado a 650°C, 28 días de exposición. Microscopía electrónica de barrido, 500x.	62
Figura 4.17. Micrografía de picadura en acero inoxidable AISI 430 sensibilizado a 650°C, 56 días de exposición. Microscopía electrónica de barrido, 500x.	62
Figura 4.18. Micrografía de biopelícula en la superficie del acero inoxidable AISI 316 sensibilizado a 950°C, 56 días de exposición. Microscopía electrónica de barrido, 250x.	63

Figura 4.19. Micrografía de picadura en acero inoxidable AISI 430 sensibilizado a 950°C, 56 días de exposición. Microscopía electrónica de barrido, 2500x.	64
Figura 4.20. Curvas anódicas de polarización para el acero AISI 316, 28 días de exposición	66
Figura 4.21. Curvas anódicas de polarización para el acero AISI 316, 56 días de exposición	66
Figura 4.22. Curvas anódicas de polarización para el acero AISI 430, 28 días de exposición.	67
Figura 4.23. Curvas anódicas de polarización para el acero AISI 430, 56 días de exposición.	68
Figura 4.24. Comparativo de las velocidades de corrosión obtenidas para el acero AISI 316 por pérdida de peso (P. Peso) y mediante pruebas electroquímicas (P. Electroquímicas).	69
Figura 4.25. Comparativo de las velocidades de corrosión obtenidas para el acero AISI 430 por pérdida de peso (P. Peso) y mediante pruebas electroquímicas (P. Electroquímicas).	70

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1. Industrias y las áreas donde se presenta la corrosión por microorganismos.	15
Tabla 2. Características de la bacteria sulfato reductora	47
Tabla 3. Velocidades de corrosión calculadas por pérdida de peso del acero AISI 316 expuesto a bacterias sulfato reductoras a 70°C.	54
Tabla 4. Velocidades de corrosión calculadas por pérdida de peso del acero AISI 430 expuesto a bacterias sulfato reductoras a 70°C.	55
Tabla 5. Resultados de la evaluación de la corrosión por picadura en el acero AISI 316 expuesto a bacterias sulfato reductoras a 70°C.	57
Tabla 6. Resultados de la evaluación de la corrosión por picadura en el acero AISI 430 expuesto a bacterias sulfato reductoras a 70°C.	57
Tabla 7. Datos de los aceros AISI 430 y 316 utilizados para calcular la velocidad de corrosión	64
Tabla 8. Velocidades de corrosión para el acero AISI 316	65
Tabla 9. Velocidades de corrosión obtenidas para el acero AISI 430	68
Tabla 10. Propiedades físicas de los aceros inoxidable AISI 316 y 430.	73

Tabla 11. Propiedades Térmicas de los aceros inoxidables AISI 316 y 430.	73
Tabla 12. Propiedades Mecánicas de los aceros inoxidables AISI 316 y 430.	74

RESUMEN

Para aislar la bacteria con la que se indujo la corrosión en los aceros AISI 316 y 430, se tomó una muestra de agua de los condensados de vapor de la Unidad Tejamaniles del campo geotermoeléctrico de los Azufres, Michoacán. Esta muestra fue inoculada en diversos medios de cultivo a 70°C, y seleccionar el medio de crecimiento adecuado. Posteriormente se aisló una colonia de bacterias sulfato reductoras.

Se cortaron probetas de acero AISI 316 y 430 de 1 cm² y se sensibilizaron una parte de ellas a 650°C y a 950°C. Después de ser desbastadas y desengrasadas, se pusieron en contacto con la bacteria sulfato reductora.

Mediante la medición de pH, la determinación de la concentración del ácido sulfhídrico, la realización de pruebas electroquímicas de polarización y el análisis de superficie, se determinó la corrosividad inducida por dichos microorganismos y se evaluó el efecto de la sensibilización en cada uno de los aceros.

De los resultados obtenidos, se determinó la velocidad de corrosión inducida por este tipo de bacterias para ambos aceros. Además, se encontró una notable disminución de la resistencia a la corrosión por picaduras inducidas bacteriológicamente en el acero AISI 430 a las temperaturas de 950 °C y 650°C, principalmente en esta última. En el caso del acero AISI 316, las temperaturas de sensibilizado de 650°C y de 950°C disminuyen de manera casi similar la resistencia a la corrosión inducida por bacterias sulfato reductoras.

OBJETIVOS

- Determinar el efecto que las bacterias sulfato reductoras, provenientes del condensador de la unidad de Tejamaniles del campo geotermoeléctrico de Los Azufres, Michoacán, puedan tener en la inducción de corrosión en los aceros inoxidable AISI 316 y 430 a temperaturas de 70°C.
- Determinar el efecto de la sensibilización a temperaturas de 650°C y 950°C de los aceros AISI 316 y 430 en el proceso de corrosión bacteriana.

CAPÍTULO 1 INTRODUCCIÓN

La corrosión es un proceso natural, como resultado de la tendencia inherente de los metales a formar compuestos más estables, generalmente óxidos. Entre los mecanismos de corrosión, hay uno que fue identificado hace más de 100 años, pero que ha demostrado ser un verdadero problema para la industria moderna en las últimas décadas: la Corrosión Inducida Microbiológicamente (CIM). Este tipo de corrosión se refiere a la degradación de un metal provocada por la presencia o actividades de los microorganismos y/o los productos producidos por su metabolismo.

Estos microorganismos inducen procesos electroquímicos que conllevan a 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.

En años recientes,¹ del análisis de costosas fallas por picaduras en plantas nucleares, de procesos químicos y de la industria papelera, se han tenido reportes de que el acero inoxidable es particularmente susceptible a la Corrosión Inducida por Microorganismos. Para evitar la corrosión, las industrias han tomado una o varias de las siguientes medidas para sus sistemas de operación:

- Tratamiento con luz ultravioleta.
- Uso de Biocidas (ozono, sales de cobre, peróxido de hidrógeno, formaldehído, triazinas, dioxaborinanos)
- Reducción de estancamientos de agua al mínimo y de puntos muertos.
- Instalación de filtros y programas de retro-lavado.
- Recubrimientos de las estructuras enterradas con asfalto, plásticos o concreto².

La corrosión localizada iniciada o acelerada por microbios, bacterias y hongos fue identificada por primera vez en el año de 1895 por Beijerinck³, quien observó que las bacterias sulfato reductoras inducían un incremento de la corrosión en estructuras de hierro.

En el año de 1931, Stephenson y Strickland⁴ realizaron un estudio en las líneas de transporte de petróleo e identificaron la bacteria *Desulfovibrio desulfuricans* como causante de la corrosión acelerada en aquellas instalaciones.

Un gran avance ocurrió en 1934, cuando Kuhr, C.A.H. y Van deer Vulgt³, establecieron un modelo acerca de la corrosión inducida por bacterias sulfato reductoras el cual ha servido de punto de partida para investigaciones posteriores. En este modelo, se establece el papel de las BSR en la despolarización catódica del metal.

A finales de la década de los setenta, se dio un gran impulso cuando B. Characklis⁵ comenzó a publicar sus descubrimientos acerca de las biopelículas, destacando su papel protector a las colonias microbianas de agentes externos y la creación de celdas de concentración de oxígeno, disminuyendo en gran medida la resistencia a la corrosión de los materiales.

A principios de los ochenta se creó la NACE (*National Association of Corrosion Engineers*), institución que tiene como fin la divulgación de estudios de corrosión.

D. A. Moreno y colaboradores⁶ presentaron un estudio sobre el uso de la polarización potenciodinámica para el análisis de picadura en el acero inoxidable (AISI 304, 316 y 316L, entre otros) por la bacteria mesófila *Desulfovibrio desulfuricans* a 30°C. En este estudio encontraron que hacen falta concentraciones mayores a 10^{-2} M de ácido sulfhídrico para inducir la corrosión en la superficie de los

aceros inoxidable, de lo contrario el comportamiento pasivo de estos materiales permanece inalterado.

F. L. Roe⁷ y colaboradores simularon la corrosión microbiológicamente inducida por depósitos extracelulares de biopolímeros. Concluyeron que el grado de corrosión es independiente de la estructura química de la biopelícula, al comparar una de grupos carboxilatos con una sin ellos. Dedujeron también que la aniquilación de los microorganismos no detiene la CIM, ya que las celdas de aeración diferencial creadas por la distribución heterogénea de la biopelícula es uno de los mecanismos responsables de la corrosión.

P. M. Natishan y colaboradores⁸ trabajaron con algunos metales de transición y el acero AISI 430 para determinar la influencia de 2 cepas de bacterias sulfato reductoras sobre ellos. Concluyeron que la velocidad de corrosión dependerá tanto de las celdas de aeración diferencial presente como de la formación de una capa de sulfuro en la superficie que impide la despolarización catódica.

D.A. Jones y P. S. Amy⁹ compararon las reacciones de celda electroquímica producidas por los microorganismos con los diagramas de Pourbaix. Confirman las observaciones experimentales acerca de que la corrosión es inducida mediante la reducción de sulfatos para formar ácido sulfhídrico y sulfuros de hierro, la solubilización de la película de óxido pasiva y la formación de ácidos corrosivos.

Dentro del Instituto de Investigaciones Metalúrgicas de la UMSNH, se ha estado trabajando con la corrosión inducida por bacterias sulfato reductoras en aceros inoxidable. R. Torres Sánchez y colaboradores¹⁰ caracterizaron la morfología de la corrosión del acero AISI 304 inducida por BSR a 50 y 90 °C, obteniendo los potenciales de picadura y las velocidades de corrosión para este sistema.

J. Zamudio Jaramillo¹¹ evaluó la corrosión inducida por una bacteria sulfato reductora a 40°C en el acero inoxidable AISI 304. En este estudio, se evaluó la

corrosión por picaduras que producidas por este tipo de microorganismos, además de obtenerse curvas de polarización y velocidades de corrosión.

M. Rodríguez¹² determinó la influencia de las BSR en la corrosión de los aceros inoxidables AISI 304 y 316 a 50°C. Además, pudo determinar que la biopelícula formada por estas bacterias era de mackinawita y pyrrhotita.

CAPÍTULO 2

REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA

2.1 CORROSIÓN

La corrosión es definida como la destrucción o deterioro de materiales y de sus propiedades como resultado de la exposición al medio ambiente. Este deterioro es ocasionado por las reacciones electroquímicas entre el material y el entorno. En este último, los compuestos inorgánicos (NaCl, H₂SO₄, H₂S, etc.) son más corrosivos que los compuestos orgánicos (gasolina, nafta, aceite).¹³

Los principales efectos dañinos causados por la corrosión pueden ser clasificados de la forma siguiente:

- Paros operativos en la industria: los cuales son frecuentemente ocasionados por pequeños cambios en las condiciones operativas y/o en la adición de nuevas sustancias, presentándose fallas de corrosión inesperadas, debido a la falta de estudio previo.
- Contaminación del producto: este es un grave problema en las industrias de alimentos, farmacéuticas, de pigmentos y de semiconductores, en las cuales la pequeña introducción de iones metálicos en solución pueden ocasionar la descomposición catalítica y una mala calidad del producto.
- Costos de mantenimiento y operación: entendiéndose como costos de mantenimiento todas aquellas prácticas llevadas a cabo para eliminar o disminuir las condiciones en las cuales los equipos y tuberías son degradados con una mayor rapidez, tales como la protección catódica, recubrimientos, etc.
- Pérdida de producto: la corrosión puede producir fugas en equipo y tuberías la cual se agrava si el producto resulta explosivo, inflamable (industria

petroquímica y de transporte), radioactivo (como en el caso de los sistemas de enfriamiento de las centrales nucleares), o simplemente nocivo al medio ambiente

- Baja eficiencia: en los intercambiadores de calor se forman sedimentos o una biopelícula de microorganismos, con lo que disminuyen su capacidad de transferencia de calor.
- Sobrediseño: en el cual, debido a la ausencia de información acerca de la corrosividad de un ambiente, provoca la utilización de materiales con mayor resistencia pero más caros, o el aumento de los espesores del equipos innecesarios.
- Apariencia: un material corroído tiene una mala impresión a la vista, por lo que se gastan numerosos recursos para evitar o eliminar ese aspecto en autos, rejas, puentes y edificios.

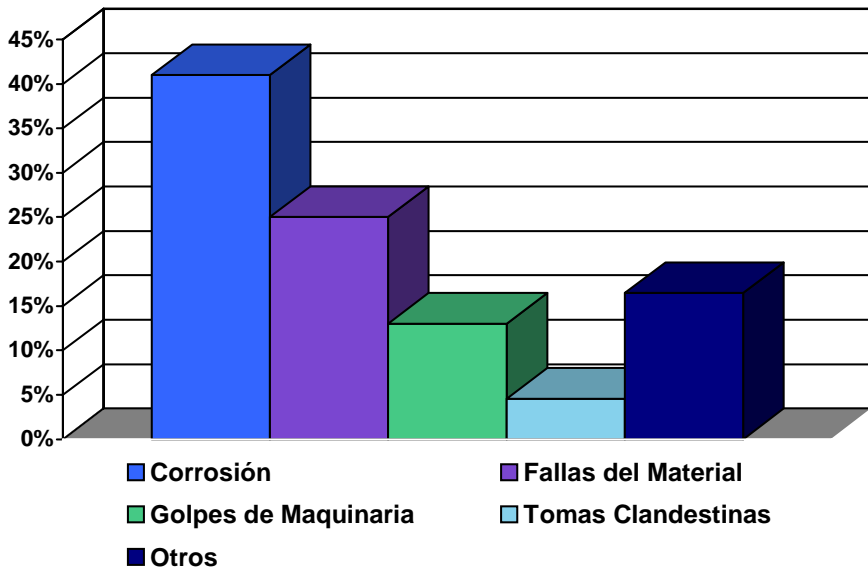


Figura 2.1. Distribución de fallas en ductos de hidrocarburos de PEMEX¹⁴

Los costos ocasionados por la corrosión son muy grandes. En Estados Unidos, se han estimado que los costos directos de la corrosión absorben \$ 276 billones de dólares al año, lo cual representa el 3.1% del PIB de ese país. También se estima que entre el 25 y 30% de ese costo se hubiera podido ahorrar con buenas prácticas en contra de la corrosión.¹⁵ En México no se tienen estudios sobre las pérdidas anuales, pero se puede tener una idea de la magnitud del problema con la **Figura 2.1**, en la cual se muestran las principales fallas en el sistema de distribución de PEMEX durante el 2001.¹⁴

2.1.1 Morfología de la Corrosión

La corrosión se ha clasificado tradicionalmente en 8 tipos diferentes, los cuales no incluyen la corrosión inducida por microorganismos. Esta última será tratada posteriormente:

- **Corrosión Generalizada o Uniforme**, la cual es caracterizada por una reacción electroquímica que procede uniformemente sobre el total o una gran fracción de la superficie expuesta. Toma lugar un adelgazamiento total hasta que el metal eventualmente falla. La corrosión uniforme es relativamente fácil de medir y predecir, haciendo a las fallas desastrosas relativamente raras. Debido a que afecta uniformemente una superficie, puede ser controlada mediante protección catódica, el uso de cubiertas o pinturas o simplemente especificando una tolerancia de corrosión.

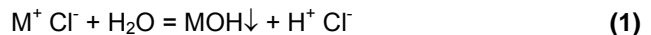
- **Corrosión Galvánica**, la cual ocurre cuando existe una diferencia de potencial entre dos metales no similares sumergidos en una solución conductora, con un flujo de electrones entre ellos. En este acople bimetálico, el material menos noble se volverá el ánodo de la celda de corrosión y tenderá a corroerse a un grado acelerado. El material más noble actuará como cátodo. Una relación altamente indeseable es tener un área pequeña como ánodo y una grande como cátodo, ya que la corriente galvánica es concentrada en el

área anódica, y ocurren rápidas pérdidas de material del ánodo disuelto bajo estas condiciones.

Su control se puede efectuar haciendo una buena selección de materiales acoplados, es decir, lo más cercano posible dentro de la tabla de valores de la fuerza electromotriz, aplicación de cubiertas y aislantes, diseño de partes anódicas más anchas o reemplazables y con la adición de inhibidores.

- **Corrosión en Hendiduras**, la cual es una degradación localizada y es asociada con pequeños volúmenes de soluciones estancadas en agujeros, superficies de empaques, juntas, uniones, debajo de cabezas de tornillos y remaches, etc. Este ataque corrosivo ocurre como resultado de una celda de concentración de oxígeno que se forma en estos lugares.

Inicialmente ocurren las reacciones de oxidación ($M \rightarrow M^+ + e^-$) y reducción ($O_2 + 2H_2O + 4e^- \rightarrow 4OH^-$) sobre la superficie completa. Sin embargo, la difusión de oxígeno en una grieta es restringida, generándose una celda de aeración diferencial entre las grietas (microambiente) y una superficie externa. El metal se continuará disolviendo, lo cual tiende a producir un exceso de cargas en la solución (M^+). Este exceso de cargas se balancea con la migración de iones cloro, e incluso de iones hidroxilos, a la hendidura ocurriendo la **Reacción (1)**, acelerando el grado de disolución de la mayoría de los metales:



- **Corrosión por Disolución Selectiva**, en la cual es removido el elemento más electronegativo de una aleación. El más común es la remoción selectiva del zinc en las aleaciones de latón, pero se da también en el aluminio, cobalto, cromo y en el hierro, en el cual queda solo una estructura de grafito, lo que le da nombre a la grafitización.

- **Degradación Mecánicamente Asistida**, o Corrosión por Erosión, la cual es el incremento en el grado de deterioro de un metal por el movimiento relativo entre un fluido corrosivo y la superficie del metal. El metal es removido de la superficie como iones disueltos o en forma de productos de corrosión que son mecánicamente barridos de la superficie del metal, formando patrones direccionales. Dentro de este tipo de corrosión se encuentran la cavitación y la fricción.

- **Corrosión bajo Tensión (SCC – Stress Corrosion Cracking)** la cual se refiere al agrietamiento causado por la presencia simultánea de esfuerzos cortantes y un medio específico corrosivo. El metal queda virtualmente sin atacar en la mayor parte de su superficie, apareciendo finas grietas que progresan a través de él, ocasionando la falla del material en esfuerzos dentro del rango de diseño. Los factores que afectan al SCC son la temperatura, la composición de la solución, la naturaleza, la estructura del material y el esfuerzo aplicado.

- **Corrosión Intergranular**, en donde la degradación del material toma lugar en los límites de grano, con un mínimo de corrosión dentro de ellos. Es causada por impurezas, enriquecimiento de uno de los elementos aleantes o la falta de uno de estos elementos en los límites de grano.

En el caso de los aceros inoxidable, se han reportado numerosas fallas debido a la corrosión intergranular en ambientes que debieran exhibir excelente resistencia a la corrosión, debido a que al ser calentados a temperaturas entre 425 y 815°C¹⁶ se sensibilizan y son susceptibles a este mecanismo de corrosión. Arriba de 815°C hay una coalescencia de los carburos de cromo, se solubilizan y por debajo de 425°C el grado de difusión del carbono es tan bajo que no permite la formación de carburos.

En el rango de temperatura indicado, el carburo de cromo (Cr_{23}C_6) es virtualmente insoluble y precipita fuera de la solución sólida si el contenido de carbono es de 0.02% o mayor. El cromo es removido resultando en un metal con un menor contenido de este en el área adyacente de los límites de grano, y por lo tanto con una menor resistencia a la corrosión (**Figura 2.2**). Además, por estar en contacto con dos zonas de composición diferente, se presenta una relación de área desfavorable, en donde la zona con menor contenido de cromo protege a los granos, produciéndose un rápido ataque en los límites, con un menor o nulo ataque en el grano.

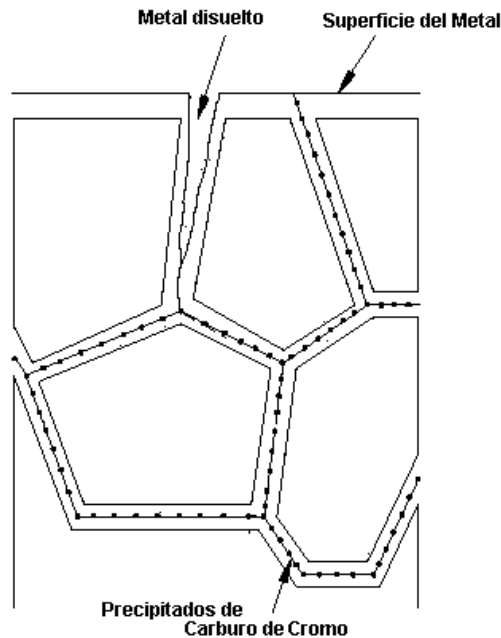


Figura 2.2 Precipitación de carburos en los aceros y su influencia en la corrosión intergranular.

A este tratamiento térmico en el cual se produce carburos y una disminución de cromo en los límites de grano de los aceros inoxidables se le conoce como sensibilizado a la corrosión intergranular.

Otros elementos tienen un efecto secundario. El Níquel incrementa la actividad del carbono en la solución sólida, facilitando la precipitación de carburos, y por lo tanto incrementan la sensibilización. El Molibdeno sigue el comportamiento del cromo, precipitándose como carburo en los límites de grano y contribuyen a la sensibilización. Sin embargo, tiene un menor efecto debido a su menor concentración en las aleaciones.

Los estabilizadores y aceros con contenidos de carbono menores de 0.02% son utilizados para controlar esta forma de destrucción.

- **Corrosión por Picaduras**, el cual es un ataque extremadamente localizado que resulta en hoyos en el metal como resultado de una falla en la película pasiva. Generalmente se describe como picadura cualquier cavidad en donde la profundidad de la misma sea igual o mayor que el área superficial. Este ataque es uno de los más destructivos, ocasionando que un recipiente o tubería falle con un pequeño porcentaje de pérdida de peso. Su detección es difícil debido a su tamaño pequeño y a que son cubiertos por los productos de la corrosión.

Las picaduras son usualmente asociadas con líquidos estancados, al incrementar la velocidad de flujo disminuye el ataque. Los aceros inoxidable son los materiales más susceptibles a la corrosión por picadura. En electrolitos que contienen iones halógeno, la estabilidad de la película pasiva es reducida por los aniones que penetran y destruyen la película. En la **Figura 2.3** se ilustra la manera en que los iones Cloro reducen el ancho de la zona pasiva.

Cuando una picadura comienza, puede crecer o puede haber una repasivación. La etapa de iniciación requiere de un largo tiempo, sin embargo, después de que la picadura comienza la propagación puede ser rápida

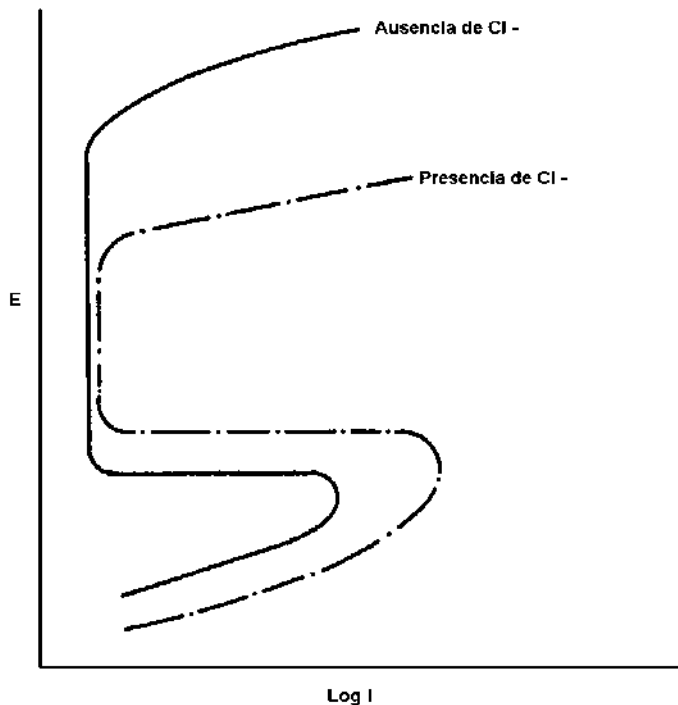
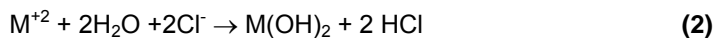


Figura 2.3. Curva de polarización esquemática en un medio con iones cloro y uno con ausencia de ellos.

Las picaduras se forman mediante un proceso autocatalítico, creándose condiciones estimulantes y necesarias para continuar con la actividad. En un metal M sumergido en una solución con iones cloro disueltos, una picadura comenzará cuando la disolución del metal es mayor en una zona, generalmente en áreas con rasguños, defectos, dislocaciones o de composición diferente, por lo cual los iones Cl^- emigraran para mantener la electroneutralidad local.¹⁷ Con un alto contenido de Cl^- , se desarrollan microambientes de bajo pH en las islas por una reacción de hidrólisis:



Hay también una alta concentración de iones hidrógeno, lo cual estimula la disolución del metal y el proceso se acelera con el tiempo. Debido a que la solubilidad de oxígeno es virtualmente cero en soluciones concentradas, no ocurre la reducción del oxígeno dentro de la picadura, sino que se lleva a cabo en la superficie adyacente. En la **Figura 2.4** se muestra el desarrollo autoestimulado de la picadura.

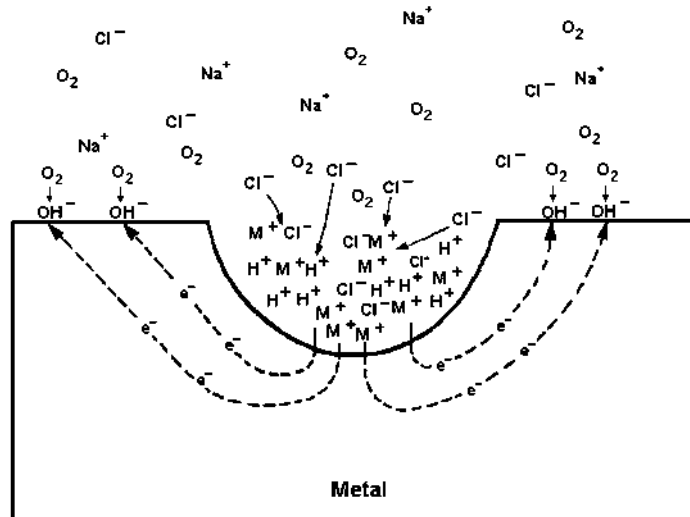


Figura 2.4. Proceso autocatalítico que ocurre durante la corrosión por picadura.

La picadura se inicia cuando alcanza un potencial crítico de picadura, E_{pit} . La presencia de cloro en una solución ácida generalmente incrementa las corrientes anódicas potencioestáticas, en especial la corriente en E_{pit} . Este incremento en la densidad de corriente alrededor de E_{pit} mide la disolución anódica de bajo sobrevoltaje dentro de las picaduras, el cual se vuelve visible en el potencial crítico

Una capa insoluble de $Fe(OH)_3$ se colecta en la boca de la picadura cuando el Fe^{+2} se difunde hacia el exterior de la picadura., sin embargo, la capa impide su rápido escape, pero es lo suficientemente porosa para permitir la migración

de Cl^- . Ocurre una polarización anódica en el interior de la picadura por el acople de la superficie exterior del cátodo pasivo.

En las etapas avanzadas, la picadura puede ser tan profunda que la reducción de H^+ en las paredes de la picadura cerca de la superficie exterior es posible, mientras que en el fondo de la picadura sostiene la disolución anódica.

En general los puntos débiles de la película pasiva son aquellas con heterogeneidades químicas como los límites entre la matriz y las inclusiones no metálicas, en los precipitados de segunda fase y en las inclusiones con gran reactividad química comparada con el metal o la aleación misma. Los sitios preferenciales de las picaduras son aquellas con inclusiones de sulfuros. Mezclas de $(\text{MnFe})\text{S}_x$ y sulfuros se han asociado como los nucleantes más potentes. Los sulfuros pueden crear una micro celda en el cual se acelera la disolución anódica del metal cercano.^{18, 19} En los límites de las fases austenita y ferrita del acero inoxidable AISI 308 duplex, las picaduras se nuclean preferencialmente debido a la alta concentración de sulfuro en la interfase.²⁰

Se han realizando diversos estudios para mejorar su resistencia con diferentes aleaciones, de los cuales se concluye que el contenido de cromo, níquel, molibdeno y nitrógeno la incrementan, mientras que el silicio, titanio, azufre y carbono la disminuyen.

La prevención y el control ante este tipo de ataque se logran con la selección de materiales y con la adición de inhibidores.

2.2 CORROSIÓN INDUCIDA POR MICROORGANISMOS

Conocida como MIC por sus siglas en ingles (Microbiologically Induced Corrosion), es el deterioro del metal por un proceso corrosivo que ocurre como resultado de la actividad microbiana. Estos microorganismos viven y se reproducen a

pH entre 0 y 11 y a temperaturas entre 0 y 90°C y a presiones superiores de 15,000 lb/in².

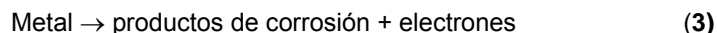
De acuerdo a estimaciones, MIC es responsable del 20% de todos los daños de corrosión²¹. Los costos directos se estiman en \$50 billones de dólares al año²². En la **Tabla 1** se muestran las industrias con problemas con corrosión inducida por microorganismos y las áreas más afectadas.²³

Tabla 1. Industrias y las áreas donde se presenta la corrosión por microorganismos.

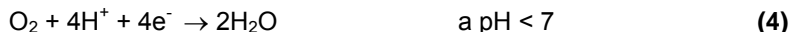
INDUSTRIAS	ÁREAS PROBLEMÁTICAS
Procesamiento Químico	Tanques y tuberías de Acero Inoxidable, especialmente en áreas soldadas.
Generación de Energía Nuclear	Tuberías y tanques de acero inoxidable y al carbón, tuberías de enfriamiento de bronce, aluminio, y cobre-níquel.
Petroquímicas y de Gas	Sistemas de manejo de hidrocarburos.
Transporte por tuberías subterráneas	Sistemas con pH neutro y presencia de materia orgánica.
Tratamiento de agua	Intercambiadores y tuberías.
Manejo y Tratamiento de Residuos	Estructuras de concreto y de concreto reforzado.

Para que se lleve a cabo MIC es necesario que los microorganismos causantes estén presentes en el ambiente. A la vez, estos necesitan que la temperatura de operación del proceso esté en el rango de soporte del metabolismo microbiano y que el ambiente contenga nutrientes y una fuente de energía, ya sea química o luminosa, para la manutención de ellos.

Buchanan y Stansbury²⁴ establecieron las reacciones catódicas y anódicas relacionadas con MIC. En su modelo, la reacción anódica es generalizada como:



Las reacciones catódicas son:



Las primeras dos reacciones ocurren en ambientes con oxígeno disuelto y las dos últimas en medios anaerobios. En este modelo se muestra que las reacciones catódicas están en función de la presencia de oxígeno disuelto y del pH. El paso más importante de la reacción ocurre en la superficie de la interfase del metal, debido a que el avance de la reacción se encuentra en función del potencial de la interfase.

Diversos factores metalúrgicos logran disminuir o aumentar la velocidad de corrosión inducida por bacterias. Uno de ellos son los elementos aleantes. Szlarska-Smialowska²⁵ hizo notar el efecto de los elementos aleantes en las picaduras. Al incrementar los niveles de níquel y en especial cromo y molibdeno disminuye la susceptibilidad de picadura. Las inclusiones de sulfuro son promotoras de corrosión localizada, en especial de picaduras.²⁶

Los tratamientos térmicos de sensibilizado aumentan la susceptibilidad a MIC, ya que disminuyen la resistencia a la corrosión. Videla *et al.*²⁷ encontraron que los tratamientos térmicos de sensibilizado de los aceros inoxidables AISI 304 y 410 reducen la resistencia a la corrosión por picadura en presencia de BSR y de iones agresivos.

2.2.1 Aspectos Microbiológicos

Los tres requerimientos que necesita un microorganismo para sobrevivir son una fuente de carbono orgánico (*heterotrofos*) o inorgánico (*autotrofos*), una fuente de energía (química (*quimiotrofos*) o luminosa (*fototrofos*)) y un sistema de respiración anaeróbica o aeróbica. Además requieren de una temperatura, que puede ser mínima en la que crecen de forma lenta, óptima en donde crecen de forma rápida, y en caso de excederse de esta en unos cuantos grados, su crecimiento cae abruptamente a cero.

Todos los microorganismos presentan un ciclo de crecimiento poblacional en un ambiente cerrado o medio de cultivo por lotes, el cual consta de 4 fases (**Figura 2.5**)²⁸:

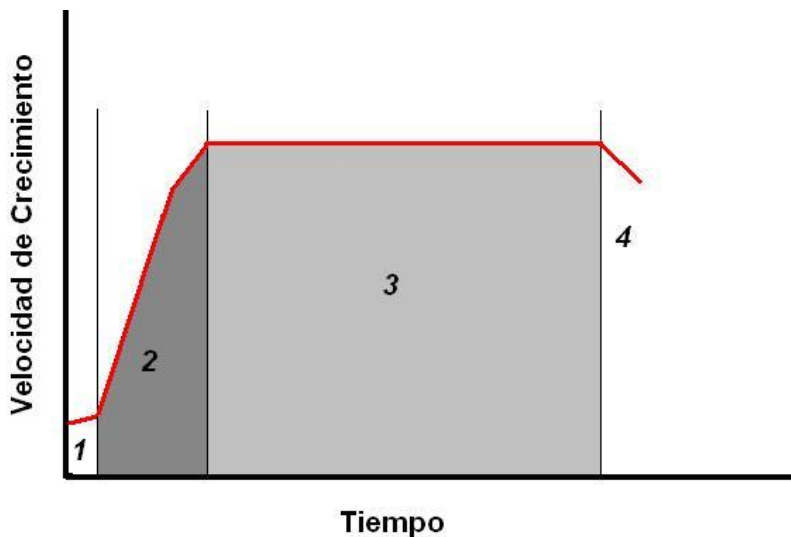


Figura 2.5. Etapas de crecimiento de microorganismos en ambientes cerrados: 1) Etapa de adaptación. 2) Etapa de crecimiento. 3) Etapa estacionaria. 4) Etapa de muerte.

- **Fase de Adaptación**, la cual inicia cuando un microorganismo es inoculado en un medio fresco, el crecimiento no inicia inmediatamente sino después de

un tiempo, el cual dependerá de las condiciones del medio y del cultivo en sí. Esta etapa es consecuencia a la necesidad de ciertos constituyentes que son sintetizados por los mismos microorganismos.

- **Fase de Crecimiento Exponencial**, durante esta fase, el número de células se duplica, inicialmente de forma lenta, pero después se da un incremento mayor en la velocidad de crecimiento. El grado de crecimiento exponencial dependerá de las condiciones ambientales (temperatura, composición del medio) y de las características genéticas del organismo.

- **Fase Estacionaria**, el crecimiento exponencial no ocurre indefinidamente, ya que el crecimiento se limita debido a la escasez de nutrientes esenciales en el medio y/o exceso de algunos productos de desecho a un nivel inhibitorio. En esta etapa no hay un incremento neto del número de células, donde sigue habiendo duplicación pero hay muerte de organismos.

- **Fase de Muerte**, Si la incubación continua después de que la población ha alcanzado su fase estacionaria, los organismos podrán mantenerse vivos y continuar metabolizando, pero también pueden morir. Si esto ocurre han entrado a la última etapa.

2.2.2 Bioensuciamiento

En el instante cuando una superficie metálica es sumergida en una solución acuosa, se comienza a formar una biopelícula. El primer paso consiste en la adsorción de material orgánico, a la que se le llama película condicionante, la cual se encuentra formada en las primeras dos horas. Esta película modifica las propiedades de la superficie sólida influyendo en la fijación bacteriana.²⁹

Posteriormente se da la formación de la película primaria, constituida por bacterias, protozoos, diatomeas, las cuales se acercan a la superficie por medio de fuerzas de atracción y repulsión, estableciendo contactos por medio de polímeros

extracelulares. Una vez atada, el organismo empieza a producir un biopolímero extracelular. La cantidad de biopolímero producido puede exceder la masa de la bacteria por un factor de 100 o más, y tenderá a proveer un ambiente protector al organismo. Este biopolímero consiste principalmente de polisacáridos y agua (90%).³⁰ El polisacárido dependerá de la especie pero típicamente están hechos de glucosa, manosa, galactosa y xilosa. La gelatinización de algunos biopolímeros puede ocurrir por la adición de cationes bivalentes tales como calcio o magnesio. La interacción electrostática entre grupos funcionales carboxilatos en el polisacárido y los cationes bivalentes resultan en un efecto de puente entre las cadenas del polímero. Esta biopelícula protege a las bacterias del ambiente externo, creando un microambiente propicio para el crecimiento.

La velocidad de colonización y la densidad de esta película dependerán de la ubicación de la superficie metálica en la serie galvánica.³¹ Una vez que la bacteria produce su biopelícula, numerosos problemas empiezan a crecer, incluyendo reducción de la eficiencia de transferencia de calor, formación de depósitos minerales, fugas y corrosión.

Por último se produce la fijación de algas y organismos invertebrados, produciéndose enormes comunidades de macroorganismos.

2.2.3 Microorganismos Causantes de Corrosión

Son comúnmente clasificados de acuerdo a su habilidad de crecer en presencia o ausencia de oxígeno.

Entre los organismos aeróbicos, los más comunes son las bacterias sulfoxidantes, como las *thiobacillus thiooxidans* capaces de oxidar el azufre elemental o aquellos compuestos sulfurosos a ácido sulfúrico de acuerdo a la

Ecuación (8):



Estos microorganismos pueden vivir en ambientes con bajo pH y producen concentraciones localizadas de ácido sulfúrico arriba del 5% en peso. Son encontrados en campos de azufre, de petróleo y en las tuberías de desagüe, en donde pueden causar un ataque rápido de las tuberías de cemento.

Otro microorganismo aerobio son las bacterias oxidantes de hierro, como las *Gallionella*, *Sphaerotilus*, *Lepthothrix* y *Cenothrix*, las cuales oxidan el ión soluble Fe^{+2} a la forma insoluble Fe^{+3} . Al parecer, concentran los iones cloro produciendo cloruro férrico, el cual es extremadamente agresivo y pica el acero inoxidable al producir pH cercanos a 1.

2.2.4 Bacterias Sulfatoredutoras

Las bacterias sulfato reductoras (BSR) utilizan el ión sulfato (SO_4)⁻² como el más importante receptor de electrones durante la respiración anaerobia, metabolizando el ácido sulfhídrico (H_2S) como producto final. Están presentes en casi todos los tipos de hábitat y aunque son obligadamente anaerobias, se pueden encontrar en una amplia gama de ambientes oxigenados creando simbiosis con microorganismos con bacterias aeróbicas y son reconocidas por su papel en la corrosión de hierro y sus aleaciones en ambientes terrestres y acuáticos. Este tipo de bacterias incluyen los géneros *Desulfovibrio*, *Desulfobacter*, *Desulfomaculum*, *Desulfomonas*, *Desulfobacterium*, *Desulfobulbus*, *Desulfococcus*, *Desulfonema*, *Desulfosarcina*, *Desulfomicrobium*

Descubiertas en 1895 por Beijerinck³², las BSR crecen bajo condiciones de pH de 5 a 9.5. Su tamaño celular oscila en 0.5 - 2 μm de diámetro y con longitud de 1 a 5 micrones, la mayoría son Gram negativas. Los depósitos negros en los aceros inoxidables son característicos de estas bacterias, el cual es predominantemente sulfuro de hierro en diferentes estequiometrías. Estos microorganismos atacan a casi todos los materiales ingenieriles comunes incluyendo hierros, aceros, aceros inoxidables, aluminio, zinc, cobre y sus aleaciones.²³

Ciclo de Respiración Anaeróbica de las BSR

La respiración consiste, en el transporte de electrones de un donador a un receptor, a través del cual hay una liberación de energía mediante esta reacción de oxido-reducción que es utilizada por los organismos para su metabolismo. En la respiración aeróbica es el oxígeno el receptor de electrones, mientras que en la anaeróbica pueden ser los nitratos, metano, o en el caso que nos ocupa, sulfatos.

La reducción del ión sulfato se realiza por medio de tres etapas intermedias:

- 1.- La enzima ATP sulfurilaza une el ión sulfato al ATP (trifosfato de adenosina) para formar APS (fosfosulfato adenosina), ya que el ión sulfato es muy estable y no puede ser utilizado sin ser primero activado.
- 2.- Se produce la reducción del radical sulfato del APS y la liberación el ión sulfito (SO_3)⁻² y el AMP.
- 3.- Una vez que el ión sulfito es liberado, se continúa la reducción hasta el ión sulfuro (S^{-2}), y su posterior expulsión fuera del microorganismo.

Los electrones necesarios para la reducción, son transportados por una membrana citoplásmica, los cuales son obtenidos del hidrógeno, ya sea directamente del ambiente o generados por ciertos donadores de electrones como el lactato por la enzima hidrogenada situada en la parte externa del citoplasma. Los átomos de hidrógeno son oxidados, permaneciendo los protones por fuera de la membrana, mientras que los electrones son transferidos a través de esta.

Mecanismo de Corrosión

Tradicionalmente se ha utilizado la teoría de Von Wolzogen Kuhr y Van der Vlugt expuesta en 1934 para explicar el mecanismo por el cual se lleva a cabo la corrosión por BSR.³³

$4 \text{ Fe} \rightarrow 4 \text{ Fe}^{+2} + 8 \text{ e}^{-}$	Reacción Anódica	(9)
$8 \text{ H}_2\text{O} \rightarrow 8 \text{ H}^{+} + \text{OH}^{-}$	Disociación del agua	(10)
$8 \text{ H}^{+} + 8 \text{ e}^{-} \rightarrow 8 \text{ H}^{+}$	Reacción Catódica	(11)
$\text{SO}_4^{-2} + 8 \text{ H} \rightarrow \text{S}^{-2} + 4 \text{ H}_2\text{O}$	Despolarización por SRB	(12)
$\text{Fe}^{+2} + \text{S}^{-2} \rightarrow \text{FeS}$	Producto de Corrosión	(13)
$3 \text{ Fe}^{+2} + 6 \text{ OH}^{-} \rightarrow 3 \text{ Fe} (\text{OH})_2$	Producto de Corrosión	(14)



Este proceso involucra la remoción del hidrógeno por la enzima hidrogenaza de la bacteria, el cual es usado para reducir el ión sulfato en sulfuro. Sin embargo, tiene varios puntos en contra, uno de ellos es que involucra que el factor de conversión del hierro debería ser de 4 a 1 sobre el de sulfuro de hierro, pero en la práctica este valor varía entre 0.9 y 1.³⁴

Alternativamente, se han propuesto algunos otros mecanismos, los cuales se cree que actúan de forma paralela:

- **Generación de H₂S.** Este ácido es un producto de algunos procesos metabólicos. Acelera la corrosión disolviendo los óxidos de la superficie del metal y acelerando la reacción catódica.
- **Formación de celdas de concentración de oxígeno con la biopelícula de las BSR.** Una celda de concentración (o aeración diferencial) es el resultado de una diferencia de potencial causada por diferentes cantidades de oxígeno disuelto entre dos sitios. El área con una mayor concentración de oxígeno actúa como cátodo mientras que la de menor concentración lo hace como ánodo. La biopelícula producida por las BSR forma una celda en la superficie del metal, con lo cual puede iniciar una picadura. Las picaduras crecen con la acumulación de iones ferrosos en la base de la picadura.

- Formación de productos de corrosión sulfurados con los iones metálicos, que aumentan la disolución del metal al formar pares galvánicos entre las películas de productos y el metal. Inicialmente la película de sulfuro es mackinawita (FeS_{1-x}), la cual protege de alguna manera al material, pero a concentraciones de hierro más altas hay una ruptura y pérdida de la película debida a la conversión a smytita (Fe_3S_4) y pirrotita (Fe_{1-x}S).³⁵
- **Producción de compuestos fosforados altamente corrosivos y volátiles.**³⁶ Las BSR producen H_2S , el cual si no reacciona para producir mackinawita o si la película se rompe, se forman estos compuestos fosforados con la acción del ácido sulfhídrico sobre fosfatos, los cuales corroen el hierro produciendo fosfuro de hierro (Fe_2P) como producto de corrosión.

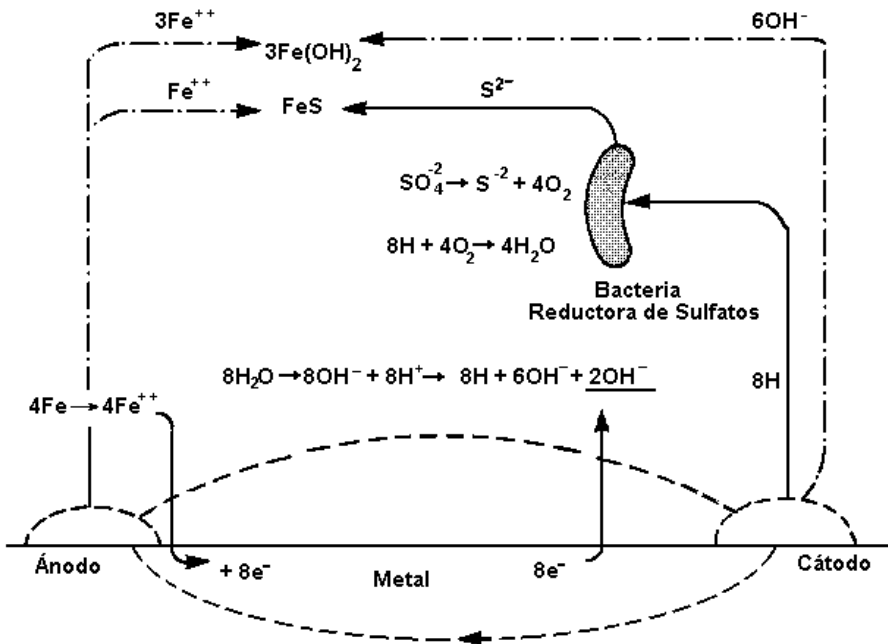


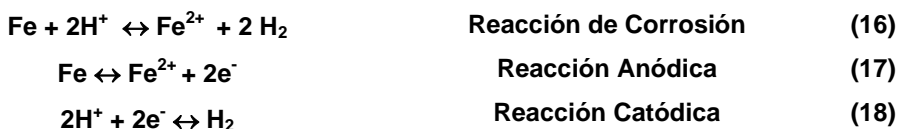
Figura 2.6. Influencia de la bacteria sulfato reductora sobre un acero.³⁷

- **Despolarización catódica**, la corrosión es detenida en respuesta a los procesos catódicos y anódicos. La reacción catódica (**Ecuación 11**) disminuiría si el ión hidrógeno no es removido del cátodo, ya sea por evolución de un gas o por acción del oxígeno. A esta disminución se le conoce como polarización catódica. El potencial inicial disminuye debido al efecto de flujo de corriente en el cátodo o en sus cercanías. La despolarización catódica es la remoción del ión hidrógeno, incrementando en gran manera el grado de corrosión.

En la **Figura 2.6**, se esquematiza el proceso de despolarización inducido por las bacterias sulfatoreductoras.

2.3 ASPECTOS TERMODINÁMICOS DE LA CORROSIÓN

Todos los procesos metálicos de corrosión involucran la transferencia de una carga electrónica en soluciones acuosas. La reacción involucrada en este proceso (**Ecuación (16)**) puede ser separada en una reacción anódica y una reacción catódica, las **Ecuaciones (17) y (18)** indican las reacciones del Hierro en un medio ácido.



El metal se disuelve a través de la **Ecuación (17)** liberando electrones hacia el seno del metal, los cuales emigran hacia la superficie adyacente, la cual actúa como cátodo, donde reacciona con los iones hidrógeno en solución para formar gas hidrogeno (**Ecuación (18)**).

Cuando una reacción química sucede espontáneamente, libera energía, la cual puede ser empleada para efectuar algún tipo de trabajo, y es a lo que lo que se

denomina el cambio de energía libre de una reacción y se representa como ΔG . Un valor negativo de ΔG corresponde a una reacción espontánea.

La fuerza que impulsa el flujo de electrones es la diferencia de potencial entre los sitios anódicos y catódicos, la cual es también conocida como potencial de celda, de óxido reducción o electroquímico (E). Viene definida por la diferencia entre el potencial catódico (E_c) y el potencial anódico (E_a), esto es:

$$E = E_c - E_a \quad (19)$$

El cambio de energía libre de una reacción química es directamente proporcional al potencial de celda generado, como indica la **Ecuación (20)**.

$$\Delta G = - n F E \quad (20)$$

Donde:

F = constante de Faraday.

n = número de electrones involucrados

El potencial de celda puede ser calculada por la ecuación de Nernst (**Ecuación (21)**):

$$E = E^\circ + 2.3 \frac{R T}{n F} \ln \frac{a_{\text{oxid}}}{a_{\text{red}}} \quad (21)$$

Donde:

E° = Potencial del electrodo estándar (mV)

R = Constante de los gases.

T = Temperatura absoluta.

n = Número de electrones transferidos en la reacción.

a = Actividad de las especies oxidantes y reductoras.

El potencial redox es muy utilizado para predecir el comportamiento de la corrosión, ya que por regla general aquellos metales con potenciales más activos (negativos) que el potencial del hidrógeno tenderán a corroerse en soluciones ácidas, y metales como cobre y plata que no se corroen en soluciones ácidas. Si hay oxígeno disuelto hay la posibilidad de la reducción de éste y tenderán a corroerse espontáneamente o de formar una película pasiva que lo protegerá de la corrosión.

Ahora bien, debido a que los potenciales de media celda cambian con la concentración, se deben hacer cálculos antes de predecir la dirección espontánea en concentraciones diferentes a la unidad de actividad.

2.4 ELECTROQUÍMICA DE LA CORROSIÓN

Debido a que los sistemas corrosivos no se encuentran en equilibrio, los cálculos termodinámicos no pueden ser utilizados al momento de establecer la velocidad de corrosión. Esencialmente, en un metal sumergido en una solución ácida ocurre la disolución del material (**Ecuación (17)**) y la evolución del hidrógeno (**Ecuación (18)**). Ambas ocurren en la interfase entre la superficie del metal y la solución, aunque en sitios diferentes. En el ánodo ocurre el proceso de oxidación (disolución del metal) y en el cátodo el proceso de reducción.

El potencial del metal deja de estar en equilibrio, debido al flujo de una corriente de electrones en su superficie, que es lo que se conoce como polarización. La magnitud de polarización se mide frecuentemente en términos de sobrevoltaje (η). El sobrevoltaje es la medida de la polarización con respecto al potencial de equilibrio de un electrodo. Se presentan dos tipos de polarización por activación y por concentración.

Antes de analizar los dos tipos de polarización, se debe establecer la densidad de corriente de intercambio (i_0). Considere de nuevo la evolución del hidrógeno. En el equilibrio el grado de oxidación y el de reducción deben ser iguales. En este punto hay un intercambio finito entre las moléculas de hidrogeno y los iones de hidrogeno,

los cuales pueden expresarse en términos de moles reaccionantes por centímetro cuadrado por segundo. Debido a que son 2 electrones consumidos durante la reducción de 2 iones hidrogeno y son 2 los electrones liberados durante la oxidación de una molécula de hidrogeno, el grado de reacción puede ser expresado en términos de la densidad de corriente por medio de la ley de Faraday:

$$r_{oxid} = r_{red} = \frac{i_o}{n F} \quad (22)$$

Donde:

r_{oxid} = Grado de oxidación en el equilibrio.

r_{red} = Grado de reducción en el equilibrio.

n = Número de electrones

F = Constante de Faraday= 96500 C

i_o = Densidad de corriente de intercambio

La densidad de corriente de intercambio (i_o) es el grado de oxidación y reducción en el equilibrio expresadas en términos de densidad de corriente. La magnitud de esta se encuentra en función de la relación entre las especies oxidantes y reductoras, la naturaleza de estas y la temperatura del sistema, a la vez de la rugosidad de la superficie.

2.4.1 Polarización por Activación

La cual se refiere a las reacciones electroquímicas que son controladas por el paso lento en la secuencia de reacción. Esto se puede explicar considerando la reacción de evolución del hidrógeno (**Ecuación (18)**) 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 una transferencia de electrones resultado de la reducción de un metal debe ocurrir. Dos átomos de hidrógeno se combinan para formar una molécula de hidrógeno. Estas moléculas reaccionan para formar una burbuja de gas hidrógeno. La velocidad de la

reducción de hidrógeno va a ser controlada por la etapa más lenta de las anteriormente descritas.

La relación entre la velocidad de reacción y el sobrevoltaje de polarización por activación es:

$$\eta_a = \pm \beta \log \frac{i}{i_o} \quad (23)$$

Donde:

η_a = Sobrevoltaje por activación

β = Constante de Tafel. El valor de β para las reacciones electroquímicas varía entre 0.05 y 0.15 Volts, aunque se toma generalmente como 0.1 Volt.

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

i_o = Densidad de corriente de intercambio.

2.4.2 Polarización por Concentración o Difusión

Se refiere a aquellas reacciones electroquímicas que son controladas por la difusión en el electrolito. Considerando de nuevo la evolución del hidrógeno, a bajas velocidades de reducción, la distribución de los iones hidrógeno en la solución adyacente a la superficie del electrodo es relativamente uniforme. A velocidades mayores, la región adyacente a la superficie del electrodo tendrá una deficiencia de iones hidrógeno, y si se incrementa, se alcanzará una limitación determinada por el grado de difusión de los iones hidrógeno a la superficie del electrodo. A este grado de limitación se le conoce como densidad de corriente de difusión límite (i_L), la cual puede ser expresada como:

$$i_L = \frac{D n F C_B}{x} \quad (24)$$

Donde:

D = Coeficiente de difusión de los iones reactantes

C_B = Concentración de iones reactivos en el seno del líquido

x = Espesor de la capa de difusión.

n = Número de electrones

F = Constante de Faraday

Si consideramos un electrodo en donde no hay una polarización por activación entonces la ecuación para la polarización por concentración se define como:

$$\eta_c = 2.3 \frac{RT}{nF} \log \left(1 - \frac{i}{i_L} \right) \quad (25)$$

Donde:

η_c = Sobrevoltaje por activación.

R = Constante de los gases.

T = Temperatura absoluta.

n = Número de electrones

F = Constante de Faraday

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

i_L = Densidad de corriente de difusión límite

2.4.3 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 (ácido concentrado). 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.

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 (η_T) de un electrodo es la suma de las contribuciones de polarización por activación (η_a) y polarización por concentración (η_{conc}):

$$\eta_T = \eta_a + \eta_{conc} \quad (26)$$

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 será:

$$\eta_{diss} = \beta_a \log \frac{i_a}{i_o} \quad (27)$$

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 por difusión limitante. La reacción total para el proceso de reducción está dada por la combinación de las **Ecuaciones (8) y (10)**:

$$\eta_{red} = -\beta_c \log \frac{i_c}{i_o} + 2.3 \frac{RT}{nF} \log \left(1 - \frac{i_c}{i_o} \right) \quad (28)$$

2.4.4 Teoría del Potencial Mixto

La utilización de esta teoría queda demostrada al considerar electrodos mixtos, los cuales son probetas de metal que se encuentran en contacto con 2 o más sistemas de oxido-reducción. Se encuentra basada en dos hipótesis:

- 1.- Cualquier reacción electroquímica puede ser dividida en 2 o más reacciones parciales de oxidación y reducción.

2.- No hay acumulación neta de cargas eléctricas durante una reacción electroquímica.

Un electrodo mixto es una muestra de metal que está en contacto con 2 o más sistemas de oxidación-reducción, como puede ser el hierro sumergido en ácido clorhídrico diluido. Bajo estas condiciones, el metal es corroído y las reacciones electroquímicas que ocurren pueden ser representadas como en la **Figura 2.7**. Si consideramos que el electrodo en equilibrio con sus iones, este sería representado por un potencial reversible correspondiente a la reacción hierro – iones de hierro – electrodo y su correspondiente densidad de corriente de intercambio. Por otra parte, si consideramos la reacción electrodo-hidrógeno que ocurre en la superficie del hierro bajo condiciones de equilibrio, este particular estado de equilibrio puede ser representado por el potencial reversible del electrodo de hidrogeno y la correspondiente densidad de corriente de intercambio para esta reacción en la superficie.

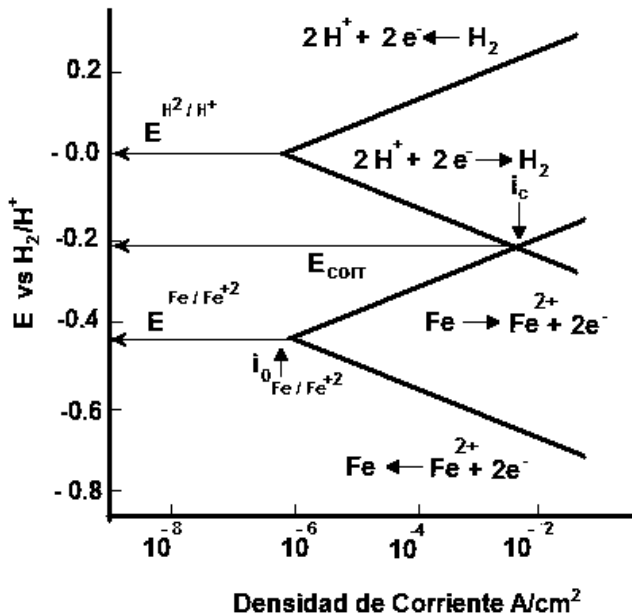


Figura 2.7. Representación esquemática del comportamiento cinético del electrodo de hierro puro en solución ácida.

El único punto en este sistema en donde el grado de oxidación es igual al de reducción es la intersección representada por el potencial de corrosión (E_{corr}), en donde la disolución del hierro es igual a la evolución del hidrogeno expresada en términos de densidad de corriente. Por cada ión de hierro liberado, 2 electrones son utilizados para formar una molécula de hidrogeno. Solo en este punto la conservación de la carga permanece constante. La densidad de corriente que corresponde a este punto es la densidad de corriente de corrosión (i_{corr}), el cual corresponde con el grado de disolución del hierro.

2.4.5 Pasivación

La Pasivación es una condición en la cual un metal activo pierde su reactividad química bajo ciertas condiciones ambientales, como resultado de la formación de una película de óxido protector con una alta polarización anódica en la superficie del metal. Esta película es usualmente de 30 Å de espesor. En este estado pasivo el grado de corrosión es de 10^4 a 10^6 veces menor que en el estado activo. Sin embargo, este estado es relativamente inestable y sujeto a dañarse.

En la **Figura 2.8** se muestra una curva de polarización típica para aleaciones que muestran un comportamiento activo – pasivo. 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. El término potencial de celda abierta (E_{corr}) es el potencial de la medición de un electrodo de trabajo con respecto a un electrodo de referencia o a otro electrodo cuando ninguna corriente neta fluye de ó hacia él. Mediante la densidad de corriente crítica (i_c), se puede evaluar la velocidad de corrosión.

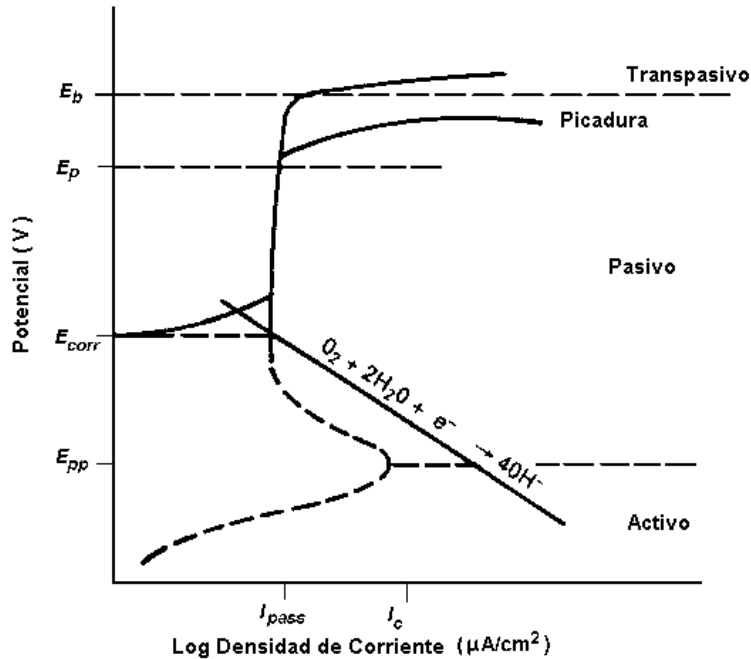


Figura 2.8. Curva de polarización anódica.

Cuando el potencial aplicado es incrementado suficientemente, el rango de corrosión repentinamente decrece. Este comportamiento corresponde al inicio de una región pasiva. El potencial primario de pasivación (E_{pp}) se refiere al potencial arriba del cual la película pasiva se vuelve estable. En esta región, la densidad de corriente pasiva (i_{pass}) es menor que la densidad de corriente crítica (i_c) y la velocidad de disolución permanece constante independientemente del potencial.

Un incremento mayor en el potencial 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. Una variable de peculiar importancia es la llamada potencial de picadura (E_p), la que denota el potencial arriba del cual una picadura puede nuclear y crecer, pero debajo de esta es difícil que ocurra.

El potencial transpasivo (Eb) es el potencial arriba del cual la película pasiva se torna inestable y la velocidad de corrosión aumenta de nuevo.

2.5 ACEROS INOXIDABLES

Los aceros inoxidableables son aquellos que en su composición tienen al menos 11% de cromo. Este elemento les proporciona una película pasiva delgada al oxidarse, la cual exhibe una excelente resistencia a la corrosión en diversos ambientes.

Los aceros inoxidableables se dividen en 4 grupos:

Grupo I Martensíticos, los cuales pueden ser endurecidos por tratamientos térmicos. Su resistencia a la corrosión es menor que los grupos II y III. Son usados en aplicaciones que requieren moderada resistencia a la corrosión más una alta dureza, como partes de válvulas, baleros y instrumentos quirúrgicos.

Grupo II Ferríticos, son aceros no endurecibles por tratamientos térmicos. Ofrecen una gran resistencia a la corrosión por esfuerzos, en especial en aguas con altos contenidos de cloruros. El único tratamiento que puede ser utilizado para este tipo de aceros es el recocido.

Cuando estos aceros, en especial los grados 430 y 434, son enfriados de manera rápida de temperaturas superiores a los 925°C se vuelven quebradizos debido a la transformación de austenita a 30% de martensita. Esto puede ser corregido por tratamientos de temporizado de entre 650°C y 790°C que suavizan la aleación.

Otro problema en estos aceros es la fragilización producido por fases intermetálicas y de Lave, las cuales son formadas en aceros con más de 14% de Cr y la adición de algunos elementos tales como el niobio y/o molibdeno a temperaturas entre 595°C y 1000°C y son enfriados a temperatura ambiente. Estos compuestos

incrementan la dureza y decrecen la ductilidad y la resistencia a la corrosión. Estas fases pueden ser disueltas involucrando temperaturas superiores a los 1000°C.

Dentro de este grupo, cae el acero inoxidable AISI 430, el cual presenta una buena resistencia a la corrosión atmosférica. Es usado en plantas de oxidación de amonio para la fabricación y almacenamiento de HNO₃. También es usado en anillos de quema de combustible. Las temperaturas a las cuales se recomienda el tratamiento de recocido para este acero son de 705 a 790°C.

Grupo III Austeníticos: Son esencialmente no magnéticos y no pueden ser endurecidos por tratamiento térmico, sino por trabajo en frío. Pueden ser adquiridos trabajados en frío o recocidos. Poseen una mejor resistencia a la corrosión debido a que contienen níquel, el cual es un elemento estabilizador de la austenita, incrementando el tamaño del campo austenítico.

Después de que el material sea unido por soldadura o sea sometido a un tratamiento térmico, requieren de un subsiguiente recocido para recuperar su ductilidad. Es durante este proceso que los carburos de cromo son disueltos, lo que decrece la posibilidad de corrosión intergranular. Debido a que la precipitación de carburos ocurre en temperaturas entre 425°C y 900°C, es deseable que la temperatura de recocido sea superior a esos límites. De hecho, es deseable una temperatura de alrededor 1025°C para lograr que casi todos los carburos se hayan disuelto antes de comenzar el enfriamiento e impedir el crecimiento de granos.

Debido a que los carburos de cromo en la serie 310 se precipitan más rápidamente que los aceros de este grupo, es deseable el enfriamiento con agua considerando los límites de distorsión que en el acero pueda permitirse.

Los aceros austeníticos tienen una buena resistencia al agrietamiento, consecuentemente estos aceros deben ser calentados arriba de 900°C para lograr un adecuado relevado de esfuerzos. A temperaturas menores solo se obtiene entre

el 30 y 40% de relevado de esfuerzos. Se logran mejores resultados con el enfriamiento lento, ya que el logrado con agua u otros métodos rápidos reintroducen esfuerzos.

A este grupo pertenece el acero inoxidable AISI 316, el cual ofrece una mejor resistencia a la corrosión a las picaduras, al ácido sulfúrico y a los ácidos orgánicos. Es utilizado en tanques de almacenamiento de agua desmineralizada, en tuberías de servicio, propulsores de bombas y piscina de combustible gastado. Las temperaturas recomendadas para el recocido en este acero es de 1040 a 1120°C.

Los aceros inoxidables referidos como inoxidables 18-8 (18% Cromo, 8% Níquel) son comúnmente utilizados en la construcción de sistemas de tuberías. En muchas industrias, como las de energía nuclear, son usados por su gran propiedad de picarse antes de romperse. Son usados en ambientes de alta pureza de agua, como sistemas de enfriamiento y auxiliares de reactores, de emergencia, de alimentación de agua y condensadores.

Estos aceros han presentado vulnerabilidad a MIC durante el arranque de plantas, cuando es utilizada agua no tratada o potable para la fase de pruebas pre-operacionales por su contenido de microorganismos. Las soldaduras y las zonas adyacentes presentan picaduras características de MIC.

Grupo IV, el cual lo conforman los aceros que son endurecidos por envejecimiento. Se pueden obtener resistencia a la tensión de 200,000 lb/in². Estos aceros son utilizados en la industria aeronáutica y de misiles.

2.5.1 Características de los Aceros AISI 316 y 430.

En el **Apéndice A** se presentan las propiedades físicas, térmicas y mecánicas más importantes de los aceros inoxidables AISI 316 y 430.

CAPITULO 3

DESARROLLO EXPERIMENTAL

Como se mencionó en el capítulo anterior, la corrosión inducida por bacterias, en nuestro caso, sulfato reductoras, puede ser reconocida por la formación de picaduras en el acero. Para determinar su efecto, se ha propuesto utilizar la práctica estándar de la ASTM G46 – 94 para evaluar la corrosión por picaduras, así como medir las velocidades de corrosión mediante curvas potenciodinámicas y pérdida de peso.

El desarrollo experimental llevado a cabo se presenta en el diagrama de la **Figura 3.1**.

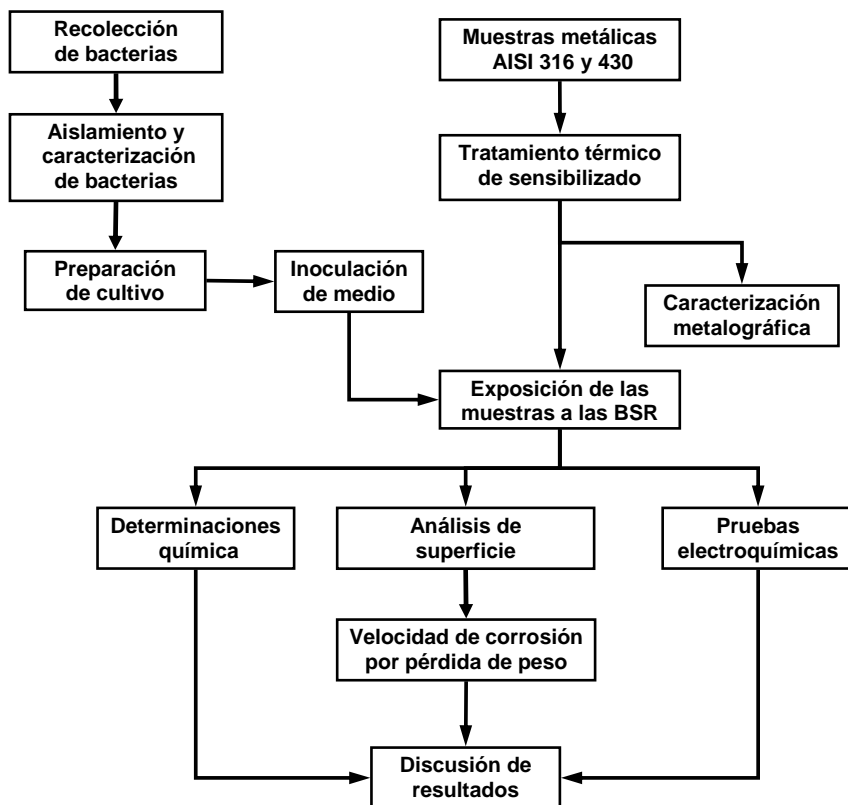


Figura 3.1. Diagrama de bloques para el trabajo experimental.

3.1 RECOLECCIÓN DE BACTERIAS.

3.1.1 Preparación de Medio de Cultivo.

Como se mencionó anteriormente, las bacterias sulfato reductoras necesitan para su crecimiento un ambiente anaerobio y rico en sulfatos. Para procurarles este ambiente se utilizaron diferentes medios de crecimiento líquidos, diseñados para este tipo de microorganismos. Los medios utilizados fueron Baar, D2 (Desulfovibrio), D3 (Desulfovibrio con lactato) y Starkey. Las composiciones químicas de estos medios se reportan en el **APENDICE B**.

Para preparar los medios líquidos, se utilizaron las recomendaciones del Microbiological Media de R. M. Handbook³⁸ Todos los componentes se disolvieron en un litro de agua destilada. Se ajustó el pH de la solución a 7.5 ± 0.2 a 25 °C con solución al 5% de NaOH o HCl según sea el caso. Posteriormente se vaciaron en tubos de vidrio con tapa roscada, se esterilizaron mediante el uso de una autoclave a una presión de 15 psi y 120 °C durante 15 minutos, se dejaron enfriar y se guardaron en refrigeración hasta su utilización.

Para preparar el medio sólido, se le agregó a la receta 12 gr. de Agar y 3 gr. de gelrite, al mismo tiempo que los demás ingredientes, se esterilizaron en autoclave y se dejaron enfriar.

3.1.2 Recolección de Muestras.

Para la obtención de la bacteria sulfato reductora, motivo del estudio, se tomó una muestra de agua de los condensados de la unidad de Tejamaniles de la planta geotermoeléctrica de “Los Azufres”, Michoacán. Se inoculó con 1 ml. de condensado a tubos de cada uno de los medios esterilizados arriba mencionados en un ambiente anaerobio y se introdujeron en una cámara de incubación a 70 °C por 5 días.

Al final de estos 5 días, se detectaron visualmente la formación de sulfuro de hierro (precipitado negro), como producto del metabolismo que indica la presencia de

bacterias sulfato reductoras. A la vez, se comprobó mediante el olfato la presencia de ácido sulfhídrico (H₂S) por su característico olor a huevo podrido. Se decidió la utilización del medio Starkey por ser el medio en el que mejor se desarrollaron las bacterias. .

3.2. AISLAMIENTO Y CARACTERIZACIÓN.

En un ambiente previamente esterilizado, anaerobio y con material aséptico, se extrajo 1 ml de la solución contenida en los tubos de medio Starkey que mostraron crecimiento bacteriano y se colocó en el medio Starkey sólido. Posteriormente, con un asa previamente esterilizada con la flama del mechero, se inoculó la superficie del medio en forma de estrías, con el fin de extender el material bacteriano y aislar colonias de microorganismos. Se dejó en una incubadora hasta detectar el crecimiento de colonias de microorganismos a una temperatura a 70 °C. De estas colonias, se extrajo masa microbiana por medio de un asa esterilizada y se inoculó en tubos de medio líquido Starkey.

3.3. PREPARACION DE PROBETAS METALICAS.

Para la realización de las pruebas electroquímicas se prepararon 180 muestras de cada uno de los aceros inoxidables de 1 x 1 cm y de 1mm de espesor. La superficie de estas probetas se desbastó con papel lija de tamaño de grano del número de 120, 400 y 600.

3.3.1 Sensibilizado.

Se utilizaron 120 probetas de Acero AISI 430 y 120 de AISI 316 para darles el tratamiento de sensibilizado: 60 probetas a 650 °C y 60 a 950 °C. Cada paquete se envolvió en una lámina de acero inoxidable (AISI T302), para evitar el contacto con el oxígeno del aire de las probetas con el fin de evitar su oxidación al momento de sacarlas del horno, y se introdujeron al horno de tratamiento térmico. Se expusieron al tratamiento de sensibilizado durante 45 minutos a la temperatura requerida, 1

paquete de AISI 430 y otro de 316 a 650 °C, y 1 paquete de cada grado para 950 °C. Posteriormente se enfriaron al aire a temperatura ambiente.

3.3.2 Preparación de electrodos de trabajo.

En la **Figura 3.2** se muestran los electrodos de trabajo que se utilizaron para las pruebas electroquímicas. Estos electrodos fueron fabricados con las probetas de AISI 430 y 316, de llegada y sensibilizados a 650 y 950 °C, las cuales fueron unidas con soldadura de estaño a un cable de cobre calibre 14 a la superficie de cada probeta. Posteriormente se montaron en resina epóxica dejando descubierto únicamente la cara contraria al cable.

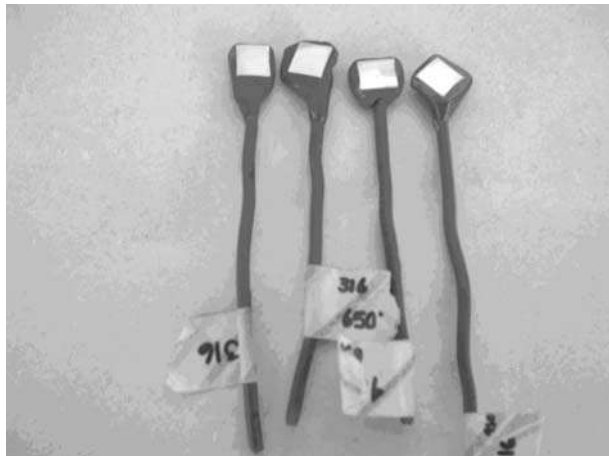


Figura 3.2. Electrodos de trabajo.

Se dejaron secar durante 24 horas y se desbastaron los bordes de la resina, de tal manera que quede solamente 1 cm² de la probeta metálica, al descubierto. Se dejaron en un desecador hasta su utilización.

3.4. CARACTERIZACION METALOGRAFICA.

El objetivo de esta práctica es revelar los detalles de estructura, tales como inclusiones, grietas, condiciones de superficie, etc.

Se tomó una probeta de AISI 430 y de AISI 316 de llegada y una probeta de los aceros sensibilizados a 650 °C y a 950 °C. Se montaron en resina y se desbastaron con lijas del número 200, 400, 600 y 1500. Posteriormente se pulieron a calidad espejo con paño y pasta de diamante y se atacaron químicamente. Para este ataque, se hicieron varias pruebas con diferentes reactivos. Los reactivos con que se obtuvieron los mejores resultados fueron: Videla para AISI 430 y con una mezcla de 10 ml de HNO₃, 20 ml de HCl y 30 ml de glicerina³⁹ para el AISI 316. Posteriormente se enjuagaron con alcohol y se secaron con aire caliente y se observaron con el microscopio metalográfico.

3.5. INOCULACION DE MEDIO.

Los tubos de medio Starkey anteriormente inoculados sirvieron como cultivo madre durante el experimento. Antes de tomar una muestra, fueron homogenizados mediante agitación. En un ambiente anaerobio y aséptico, se tomaron 1ml de estos tubos y se inocula en tubos de medio Starkey esterilizado.

Las probetas, así como los electrodos de trabajo, se desbastaron con papel de lija de tamaño de grano 600, se colocaron las probetas a un vaso de precipitados que contiene acetona durante 10 min para remover todas las impurezas y grasa de la superficie del metal antes de introducir las a los tubos inoculados.

El número de tubos que se inocularon para cada prueba se indica en cada apartado, así como el tipo de probeta (como electrodo de trabajo o solo la muestra de acero) que se utilizó para cada tipo de acero y su temperatura de sensibilización (de llegada, 650 y 950°C).

La técnica utilizada para cada experimento se describe a continuación.

3.6. DETERMINACION DE pH Y CONCENTRACIÓN DE H₂S.

La duración de la prueba se fijó en 8 semanas. Se decidió medir el pH y la concentración de H₂S durante los primeros 2 días cada 4 hrs., posteriormente una

vez cada 24 hrs. durante la primera semana, cada tercer día durante las 4 primeras semanas y finalmente a las 8 semanas. Todas las mediciones se hicieron por triplicado, agregando una probeta de cada tipo de acero a las mediciones de 4 y 8 semanas. Se utilizaron 2 tubos sin inocular como pruebas testigo para cada medición, a los que también se expuso al medio una probeta de cada tipo de acero a las mediciones de 4 y 8 semanas.

El pH es una variable importante al momento de determinar la corrosividad de un medio. Para medir esta variable se utilizó un pHmetro Corning modelo 25 para medir el pH a cada uno de los tubos al inicio del análisis cuantitativo.

Para la determinación de la concentración de H₂S se utilizó el método volumétrico de yodometría⁴⁰. Las soluciones que se utilizaron son:

- **Solución de tiosulfato de sodio 0.01N.** Se disuelven 2.484 g de tiosulfato de sodio en agua en un litro de agua destilada en un matraz volumétrico. La normalidad exacta es determinada titulando contra una solución estandarizada de yoduro de potasio comercial marca HYCEL de México de concentración de 0.01N.
- **Solución de Yodo 0.01 N.** Se disuelven 0.6346 g de yodo sublimado, 7.5 g de yoduro de potasio y 6 ml de agua destilada en 500 ml de agua en un matraz volumétrico. Se guarda en un frasco ámbar y se titula contra la solución de tiosulfato de sodio.
- **Acido acético al 10%.**
- **Solución de almidón (como indicador).** Para su preparación, se disuelve 1 g de almidón en 100 ml de agua destilada y se hierve. Esta solución se guarda en un frasco ámbar.

A un tubo con tapa roscada se le añadió 20 ml de solución de yodo, 5 ml 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 sodio. Para conocer la cantidad de ácido sulfhídrico en ppm (partes por millón) se aplicó la **Ecuación (29)**.

$$\text{ppm} = 341 * (\text{volumen de I}_2) * (N_{I_2}) - (\text{volumen Na}_2\text{SO}_3) * (N_{\text{Na}_2\text{SO}_3}) \quad (29)$$

3.7. ANALISIS DE SUPERFICIE.

De las probetas expuestas al medio inoculado con la bacteria, se retiraron 3 muestras de cada acero y temperatura de sensibilizado a los 28 días. Se sumergieron en solución de glutaraldehído (2.5 gr. de glutaraldehído en 97.5 ml de agua destilada) durante 45 minutos para fijar las bacterias sulfato reductoras y su biopelícula a la probeta. Posteriormente, se sumergieron en alcohol etílico al 15, 30, 45, 60, 70 y 100% durante 15 minutos para deshidratar el material orgánico. A los 56 días se retiraron otras 3 y se realiza el mismo procedimiento.

Se utilizaron también 6 probetas de cada acero y de cada temperatura de sensibilizado en medio Starkey sin inocular como testigos, retirando 3 muestras a los 28 días y las últimas 3 al final de los 56 días.

Las probetas se metalizan con una película de oro para poder ser observados en el Microscopio Electrónico de Barrido (MEB). Posteriormente se utilizó el microscopio óptico para la determinación la densidad, el tamaño y las dimensiones de picadura.

3.8. VELOCIDAD DE CORROSION POR PÉRDIDA DE PESO.

Las muestras utilizadas para la medición de la velocidad de corrosión por pérdida de peso fueron pesadas antes de la inducción a la corrosión en una balanza analítica. Se utilizaron 3 probetas de cada acero y de cada temperatura de

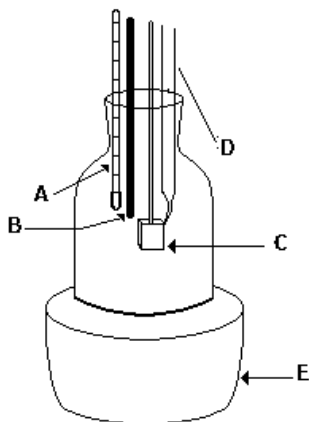
sensibilizado, las cuales fueron expuestas a medio Starkey inoculado por bacterias sulfato reductoras. A la vez, se utilizaron 3 probetas de cada acero y de cada temperatura de sensibilizado como testigo.

Se sacaron las probetas al final de las 8 semanas. Se les hizo una limpieza mecánica, limpiando con una goma blanca y agua; química, sumergiendo por 10 minutos en acetona, y posteriormente con un equipo de limpieza ultrasónica. Se dejaron en un desecador por 24 horas y se pesaron de nuevo con la balanza analítica.

Posteriormente, las probetas fueron analizadas bajo el microscopio óptico para determinar la densidad y profundidad de picadura. La evaluación de estos parámetros se basó en la norma ASTM G46-94.⁴¹

3.9 PRUEBAS ELECTROQUÍMICAS DE POLARIZACION

Para la realización de las pruebas de velocidad de corrosión se usó una celda de corrosión, la cual está equipada con tres electrodos: el electrodo de prueba o también llamado de trabajo, el electrodo auxiliar (grafito) y el electrodo de referencia, para este estudio se utilizó un electrodo de calomel. En la **Figura 3.3** se ilustra con detalle la celda electroquímica de corrosión del sistema y electrodos utilizados.



- A) Termómetro
- B) Electrodo de grafito.
- C) Electrodo de trabajo.
- D) Electrodo de calomel.
- E) Manta de calentamiento.

Figura 3.3. Celda electroquímica.

Como electrodo de trabajo se utilizaron las probetas de acero inoxidable AISI 316 y 430.

Las curvas potenciodinámicas se corrieron con un Potenciostato EG&G Princeton Applied Research Modelo 1973 con una velocidad de barrido de 10 mV / seg.

En este estudio se realizaron mediciones de potencial de corrosión y de la densidad de corriente en el medio Starkey sin inocular, a los 28 y 56 días.

En un ambiente anaerobio y aséptico, se inocularon los tubos con medio Starkey y se colocaron en la incubadora. A los tiempos establecidos para cada experimento, se sacaron los tubos y se colocan en una cámara esterilizada y con ambiente anaerobio. La probeta se introdujo al medio y se conecta a la celda electroquímica y se mide el potencial de corrosión.

Cuando se estabiliza el potencial, el potenciómetro se calibró y se corrió el experimento. Los valores de estas fueron registrados por un equipo de cómputo conectado al equipo y son graficados el potencial contra el logaritmo de la densidad de corriente. De estas curvas se obtiene la densidad de corriente de corrosión (i_{corr}).

La densidad de corrosión se obtiene en la intersección del proceso catódico con el anódico, este punto de cruce es conocido como potencial mixto (E_{mix}) o potencial de corrosión (E_{corr}). La densidad de corriente de corrosión puede obtenerse extrapolando los datos obtenidos por la curva de polarización, como se indica en la **Figura 3.4**.

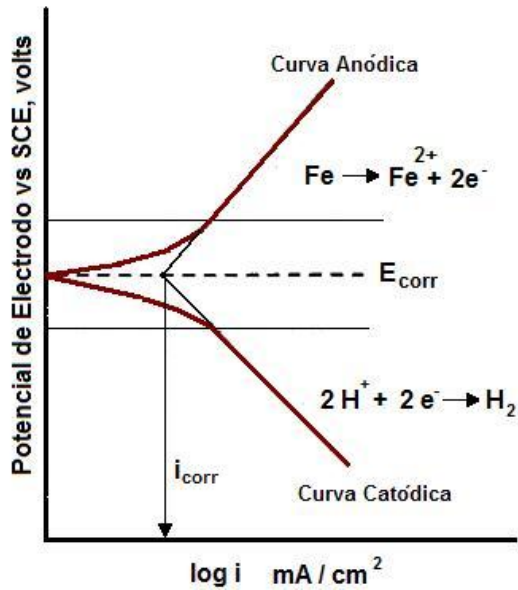


Figura 3.4. Diagrama esquemático de polarización catódica y anódica.

Con la densidad de corriente de corrosión (i_{corr}) se puede obtener la velocidad de corrosión aplicando la ley de Faraday mediante la **Ecuación (30)**.

$$\text{mm / año} = \frac{0.003277 \cdot a \cdot i_c}{n \cdot D} \quad (30)$$

Donde:

a = Peso atómico del metal.

n = Número de electrones perdidos.

D = Densidad en g/cm^3 del metal o aleación

CAPITULO 4

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1 IDENTIFICACION DE BACTERIA.

Como se mencionó anteriormente, el medio de cultivo utilizado en el desarrollo fue el Starkey, que fue el medio en el que se obtuvieron mejores resultados de crecimiento bacteriano. De los cultivos obtenidos en la inoculación de las bacterias en medio sólido se desprenden las características mencionadas en la **Tabla 2**.

Tabla 2. Características de la bacteria sulfato reductora

Forma celular	Bacilos
Tamaño	1.5 – 2 μm
Gram	Negativa
Morfología colonial	Colonia de color amarillento con bordes crenados.
Tamaño de la colonia	0.5 cm
pH óptimo de crecimiento	6.7
Temperatura óptima de crecimiento	70 °C.
Crecimiento	Anaeróbico

En la **Figura 4.1**, se puede apreciar una colonia de bacterias sulfato reductoras junto con su biopelícula adherida a la superficie de la muestra, producto de la actividad metabólica de los microorganismos.

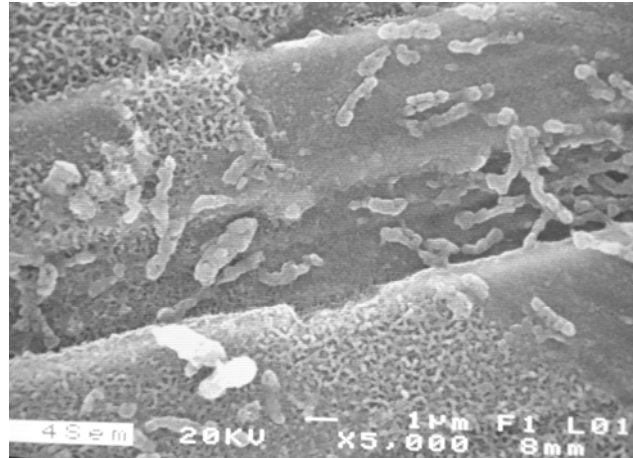


Figura 4.1. Micrografía de bacterias sulfatoredutoras. Microscopía electrónica de barrido, 5000x.

4.2 CARACTERIZACIÓN METALGRÁFICA.

A continuación, se presentan las **Figuras 4.2, 4.3 y 4.4**, en las se pueden observar las probetas de acero AISI 316 después del desbaste y el ataque químico con la solución de ácido nítrico, clorhídrico y glicerina.

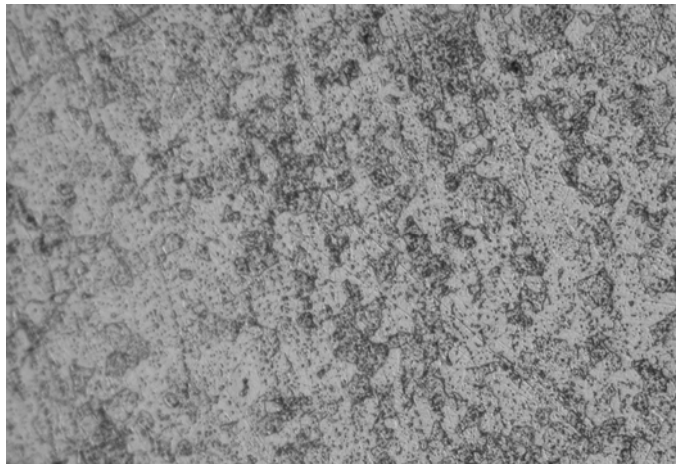


Figura 4.2. Micrografía de acero inoxidable AISI 316 de llegada, atacado con HNO_3 , HCl y glicerina. Microscopía óptica, 50x.

En la **Figura 4.2** se puede apreciar la muestra de acero AISI 316 de llegada. Es una microestructura austenítica. En esta no se aprecian los límites de grano, por lo que no existe susceptibilidad a la corrosión intergranular.

En la **Figura 4.3** se muestra al acero AISI 316 sensibilizado a 650 °C. Es una microestructura austenítica. En esta imagen se pueden apreciar los límites de grano. De acuerdo con la práctica de la ASTM A 262-98 ⁴², muestra una morfología de estructura dual, en donde se puede apreciar que no hay una separación en los límites de grano, (**a, Figura 4.3**), por lo que la sensibilización que ha alcanzado el material todavía es aceptable, con respecto a la susceptibilidad a la corrosión intergranular.

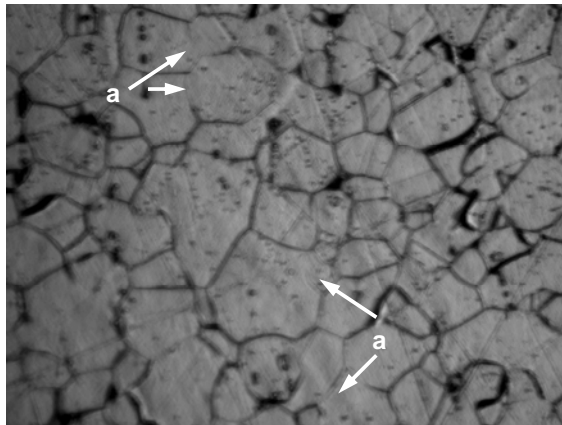


Figura 4.3. Micrografía del acero Inoxidable AISI 316 sensibilizado a 650°C, atacado con HNO₃, HCl y glicerina. Microscopía óptica, 50x.

Para el caso del acero AISI 316 sensibilizado a 950 °C, se presenta la **Figura 4.4**. La estructura que presenta es austenítica.

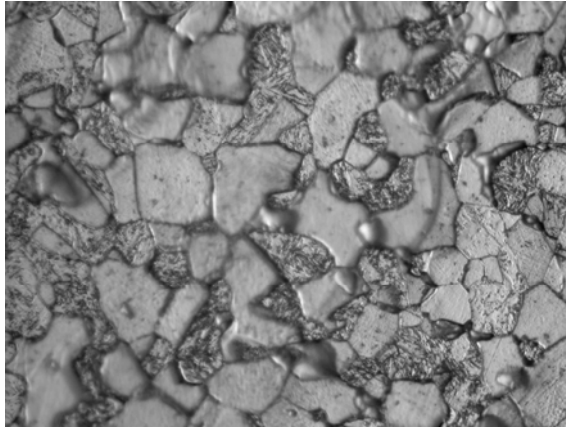


Figura 4.4. Micrografía de acero inoxidable AISI 316 sensibilizado a 950°C, atacado con HNO₃, HCl y glicerina. Microscopía óptica, 50x.

Con respecto al acero AISI 430, se presentan las **Figuras 4.5, 4.6 y 4.7**, las cuales fueron obtenidas con el microscopio óptico después del desbaste y el ataque químico con el reactivo de Villela. En la **Figura 4.5**, se muestra al acero AISI 430 de llegada, con una microestructura ferrítica.

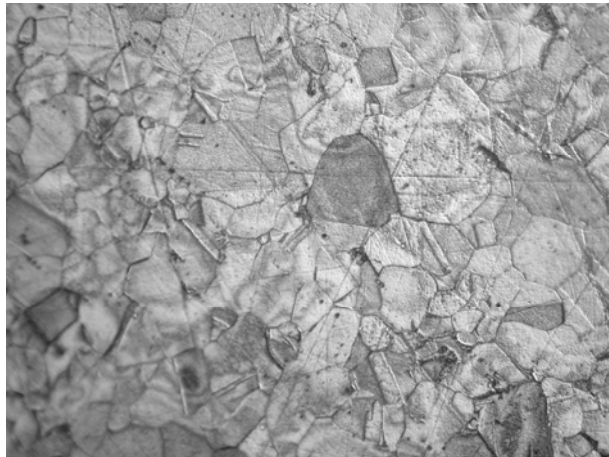


Figura 4.5. Micrografía de acero inoxidable AISI 430 de llegada, atacado con reactivo de Villela. Microscopía óptica, 50x.

Se presenta al acero inoxidable AISI 430 sensibilizado a 650°C en la **Figura 4.6**. De acuerdo a literatura, se presenta precipitación de carburos de cromo en los límites de grano a esa temperatura.^{8,16} Utilizando la práctica de la ASTM A 262-98, se puede clasificar como una morfología de estructura dual, con un grado de sensibilización aceptable.

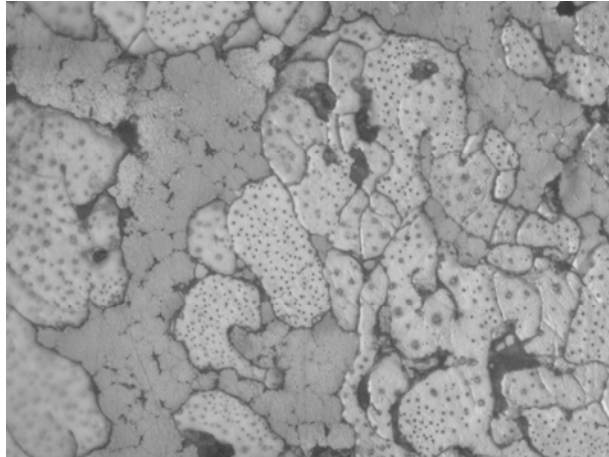


Figura 4.6. Micrografía de acero inoxidable AISI 430 sensibilizado a 650°C, atacado con reactivo de Vilella. Microscopía óptica, 50x.

El acero inoxidable AISI 430 sensibilizado a 950°C se muestra en la **Figura 4.7**. La microestructura de este acero en tales condiciones es ferrítica.

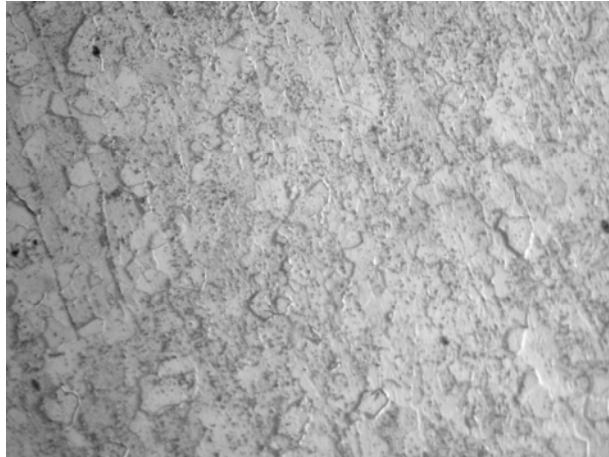


Figura 4.7. Micrografía de acero inoxidable AISI 430 sensibilizado a 950°C, atacado con reactivo de Villela. Microscopía óptica, 50x.

4.3. DETERMINACION DE PH Y CONCENTRACIÓN DE H₂S.

En la **Figura 4.8**, se muestran los resultados de las mediciones de pH y las determinaciones de la concentración de H₂S, los cuales son indicadores de la actividad metabólica de la bacteria sulfato reductora.

Utilizando ambas curvas, se puede deducir el ciclo de crecimiento de la bacteria motivo de este estudio. La primera fase, de adaptación, es de solo un par de horas, el pH del medio disminuye hasta 7. La segunda etapa, la de crecimiento exponencial, comienza a las 4 horas de inoculación del medio, incrementándose la concentración de H₂S de 11ppm a las 4hrs hasta 50ppm a las 36hrs. En este período, el pH disminuye hasta 6.5. A partir de este momento, la concentración de H₂S se mantiene casi constante, entre las 50 y 60 ppm durante las siguientes 3 semanas, lo que corresponde a la fase de meseta, en un estado de relativo equilibrio. Posteriormente, la concentración decae durante los siguientes días hasta llegar a 37 ppm al final del experimento, en donde se disminuye el metabolismo y crecimiento bacteriano.

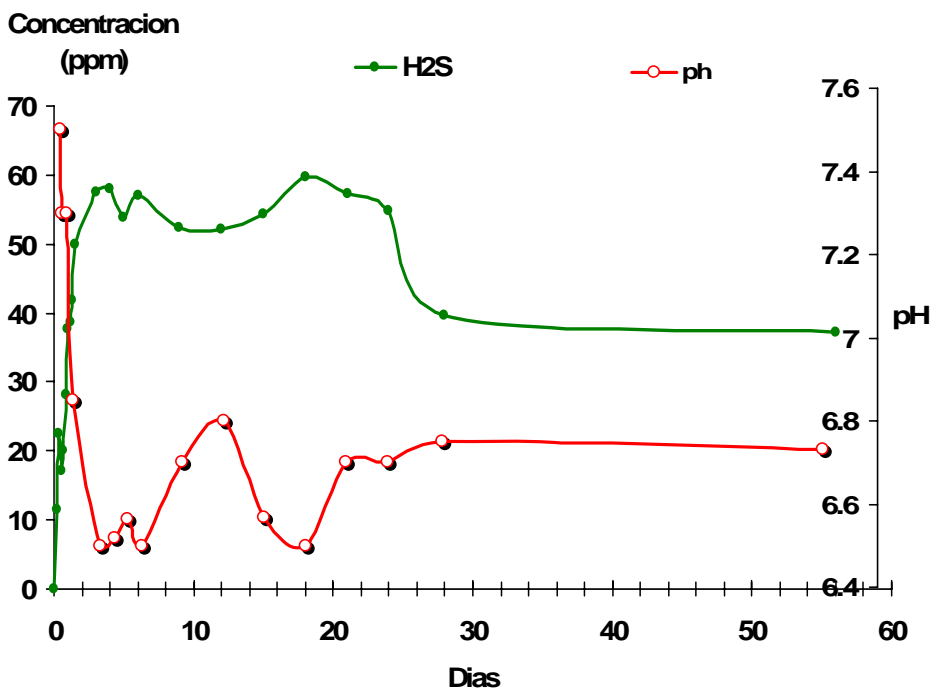


Figura 4.8. Curva de concentración de H₂S y mediciones de pH durante las 8 semanas del experimento.

Desde el punto de vista de la corrosión, la etapa más interesante del ciclo es la de crecimiento exponencial, ya que en esta etapa es donde se alcanzaría la mayor velocidad de corrosión, evidenciado con el incremento de la concentración de H₂S el creciente metabolismo de la bacteria sulfato reductora. Es en esta etapa en donde la bacteria, por medio de la enzima hidrogenaza, comienza la despolarización catódica de la superficie del metal, ocurriendo la ruptura de la película protectora de óxido de cromo y ocurre las picaduras.

El incremento de la concentración de H₂S acelera la corrosión, ya que ataca a la película pasiva de la superficie del metal y acelera la reacción catódica.

En la etapa de meseta, las bacterias continúan iniciando picaduras y agrandando las ya existentes. Sin embargo, el metabolismo bacteriano ya ha alcanzado un equilibrio.

4.4. VELOCIDAD DE CORROSION POR PÉRDIDA DE PESO.

Para la evaluación de la velocidad de corrosión por esta técnica se utilizo la Ecuación (31).

$$\text{mm / año} = \frac{87600 W}{D A T} \quad (31)$$

Donde:

W = Pérdida de Peso (gr).

D = Densidad (gr /cm³).

A = Área (cm²).

T = Tiempo (hr).

En las **Tablas 3** y **4** se muestran los resultados de la pérdida de peso de las probetas inducidas a corrosión, las probetas utilizadas como blancos y su correlación con la velocidad de corrosión, las cuales son comparadas en la **Figura 4.9**.

Tabla 3. Velocidades de corrosión calculadas por perdida de peso del acero AISI 316 expuesto a bacterias sulfato reductoras A 70°C.

		Tratamiento Térmico					
		De Llegada		Sensibilizado a 650°C		Sensibilizado a 950°C	
Perdida de peso (W) en gr	muestra	inoculados	blancos	inoculados	blancos	inoculados	blancos
	A	0.0051	0.0005	0.0123	0.0013	0.0115	0.0017
	B	0.0098	0.0002	0.0101	0.0003	0.0129	0.0004
	C	0.0057	0.0002	0.0081	0.0007	0.0087	0.0007
Vel. De corrosión (mm/año)		0.05797	0.00253	0.08583	0.006754	0.0932	0.0059

De acuerdo con estos resultados, se puede apreciar que tanto el acero AISI 316 y como el AISI 430 de llegada presenta una mayor resistencia a la corrosión

inducida por esta bacteria sulfato reductora cuando no se le ha dado el tratamiento de sensibilizado, debido a la ausencia de precipitados de carburos de cromo.

A primera vista, se deduciría que el acero ferrítico es más resistente a la corrosión inducida por bacterias, sin embargo hay que aclarar que la velocidad por pérdida de peso es solo una referencia para nuestro caso, ya que las picaduras ocasionadas pueden ocasionar la falla del material por perforación con solo un pequeño porcentaje de pérdida de peso con respecto a la estructura completa.

Tabla 4. Velocidades de corrosión calculadas por pérdida de peso del acero AISI 430 expuesto a bacterias sulfato reductoras a 70°C.

		Tratamiento Térmico					
		De llegada		Sensibilizado a 650°C		Sensibilizado a 950°C	
Pérdida de peso (W) en gr	muestra	inoculados	blancos	inoculados	blancos	inoculados	blancos
	A	0.0053	0.0003	0.0259	0.0008	0.019	0.0021
	B	0.0017	0.0006	0.0257	0.0002	0.0074	0.0023
	C	0.0062	0.0003	0.0078	0.0015	0.0082	0.0023
Vel. de corrosión (mm/yr)		0.03714	0.003377	0.16716	0.007035	0.09737	0.018855

Para el caso de los aceros sensibilizados a 650°C, las probetas de acero AISI 430 son las que presentan una menor resistencia a la corrosión de todas las muestras utilizadas. Esto se debe al daño en la película pasiva provocado por la precipitación del carburo de cromo en los límites de grano. Como consecuencia de esto, la probabilidad de formación de picadura se incrementara. Esta también sería la causa de la disminución de peso en el acero AISI 316 sensibilizado a 650°C.

Para el caso del AISI 430 sensibilizado a 950°C, este presenta una velocidad de corrosión mayor al acero de llegada y menor al acero sensibilizado a 650°C. La redisolución de carburo de cromo se ha estado llevando a cabo, sin embargo no se ha alcanzado el grado de protección de la superficie que tenía antes del sensibilizado.

En el caso del AISI 316 sensibilizado a 950°C, no se tuvo una diferencia en la velocidad de corrosión significativa con respecto al del mismo material 650°C, sin embargo, sí se aprecia que es casi 2 veces mayor a la del acero AISI 316 de llegada.

Los resultados obtenidos se comparan mas adelante con los obtenidos por curvas de polarización en la sección 4.6

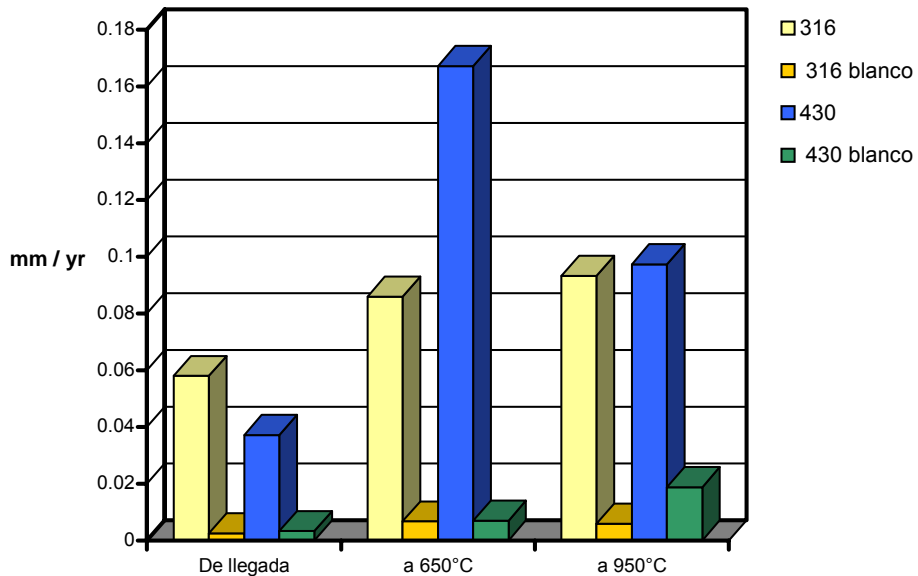


Figura 4.9. Velocidad de corrosión por pérdida de peso (mm/año).

4.5. ANÁLISIS DE SUPERFICIE.

En la **Tablas 5 y 6** se pueden observar los resultados acerca de la densidad, tamaño y profundidad de las picaduras encontradas en las probetas inducidas a la corrosión microbiana. En las probetas que se utilizaron como testigo no se encontraron picaduras, por lo que se consideran nulos tanto en tamaño como en densidad de picadura.

Tabla 5. Resultados de la evaluación de la corrosión por picadura en el acero AISI 316 expuesto a bacterias sulfato reductoras a 70°C.

AISI 316.	De llegada		Sensibilizado a 650 °C		Sensibilizado a 950 °C	
	Tiempo de Exposición (Días)	28	56	28	56	28
Densidad Promedio (Pic / cm ²)	3.66	8.6	4	10.3	No Presenta Picaduras	
Tamaño Promedio (µm ²)	28.2	122.3	38	135.4		
Profundidad Máxima (µm)	2.1	7.6	3.3	8		

Tabla 6. Resultados de la evaluación de la corrosión por picadura en el acero AISI 430 expuesto a bacterias sulfato reductoras a 70°C.

AISI 430.	De llegada		Sensibilizado a 650 °C		Sensibilizado a 950 °C	
	Tiempo de Exposición (días)	28	56	28	56	28
Densidad Promedio (Pic / cm ²)	4	9.6	9	14	2.3	3.3
Tamaño Promedio (µm ²)	31.5	40.4	233.3	426	58	85.1
Profundidad Máxima (µm)	1.8	4.3	8.1	18.6	3.4	5.6

En todos los aceros, la densidad y el tamaño de las picaduras fueron incrementándose con respecto al tiempo. Esto se puede apreciar al comparar las picaduras del acero AISI 316 de llegada de la **Figura 4.10**, de dimensiones de 12 x 5µm, con la **Figura 4.11**, de 21 x 15 µm. Al estar más tiempo bajo la acción del metabolismo bacteriano, la corrosión por picadura es mayor.

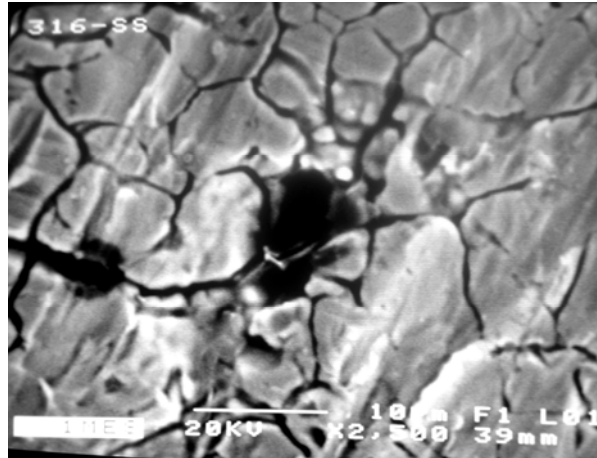


Figura 4.10. Micrografía de picadura en acero inoxidable AISI 316 de llegada, 28 días de exposición. Microscopía electrónica de barrido, 2500x.

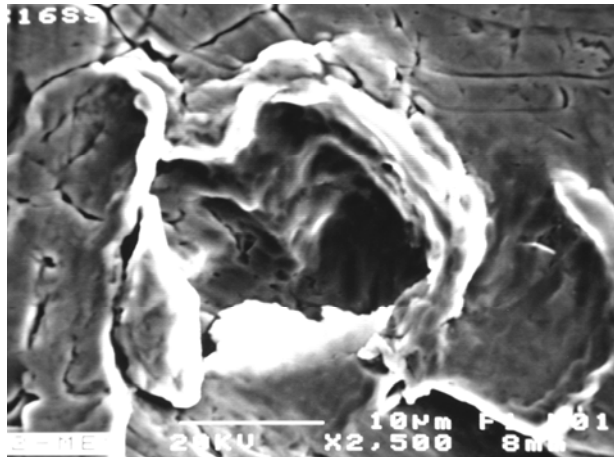


Figura 4.11. Micrografía de picadura en acero inoxidable AISI 316 de llegada, 56 días de exposición. Microscopía electrónica de barrido, 2500x.

En el caso del Acero AISI 430 de llegada, se presentó un incremento en la densidad y tamaño promedio, encontrándose una picadura de mayores dimensiones a los 28 días, presentada en la **Figura 4.12**, con dimensiones de $4.1 \times 4.6\mu\text{m}$.

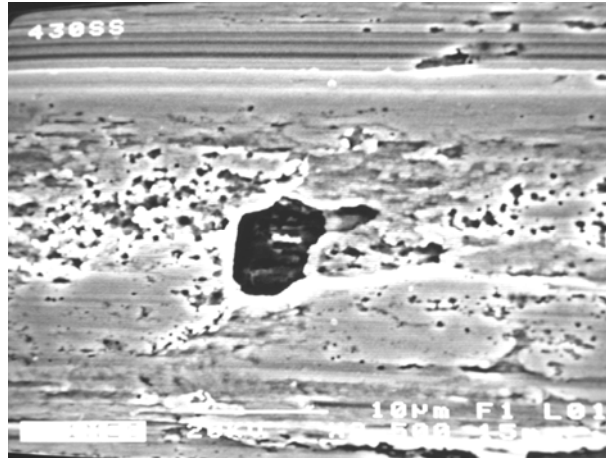


Figura 4.12. Micrografía de picadura en acero inoxidable AISI 430 de llegada, 28 días de exposición. Microscopía Electrónica de Barrido, 2500x.

En la **Figura 4.13** se presenta una picadura de $4.1 \times 3\mu\text{m}$ con 56 días de exposición.

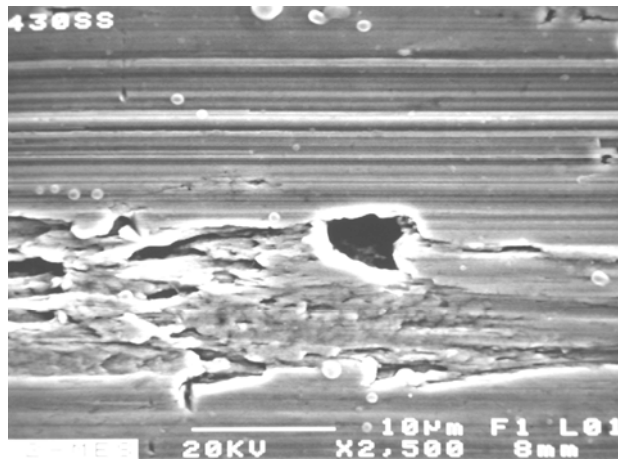


Figura 4.13. Micrografía de picadura en acero inoxidable AISI 430 de llegada, 56 días de exposición. Microscopía electrónica de barrido, 2500x.

Un aspecto que resalta en las picaduras de este acero, es la forma de las picaduras, diferente a la forma elíptica de las producidas en el acero AISI 316 de llegada. En las del AISI 430 se presenta una picadura central rodeada por una degradación de la superficie del metal. Se pudiera sugerir que la picadura estuviera avanzando de forma horizontal por debajo de la superficie del metal, sugiriéndose la realización de un corte de sección transversal para examinar estas picaduras.

Para el acero inoxidable AISI 316 sensibilizado a 650°C se presentó un pequeño incremento de la dimensiones y de la densidad de picadura con respecto al de llegada. En la **Figura 4.14.** se muestra una picadura de 7 x 5µm.

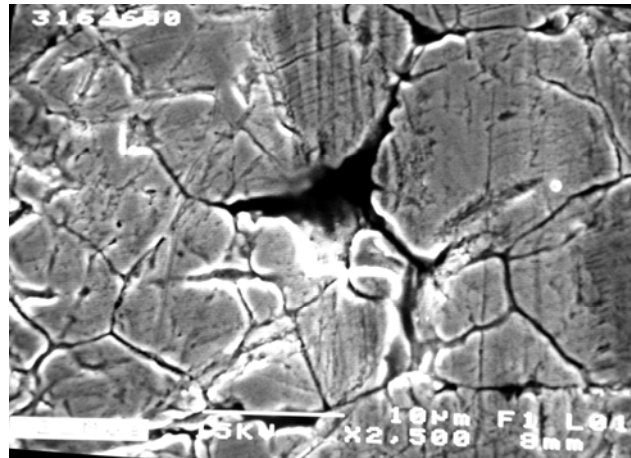


Figura 4.14. Micrografía de picadura en acero inoxidable AISI 316 sensibilizado a 650°C, 28 días de exposición. Microscopía electrónica de barrido 2500x.

En la **Figura 4.15**, se muestra una picadura de diámetro aproximado de 5 µm con 56 días de exposición, tiene una forma angosta pero profunda. En esta se aprecia que la corrosión bacteriana no solo se dio en los límites de grano (**a** en la **Figura 4.15**), sino que también se ocurrió la degradación del acero dentro del grano (**b** en la **Figura 4.15**). Este ataque puede ser explicado por la difusión de cromo hacia los límites del grano, con lo que la protección aportada por película pasiva queda disminuida.

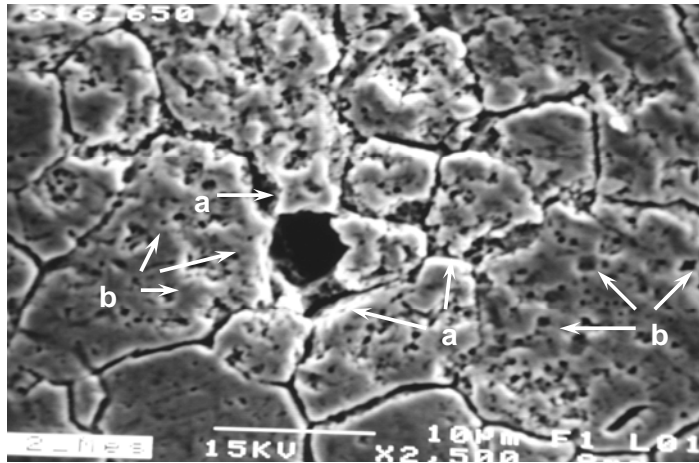


Figura 4.15. Micrografía de picadura en acero inoxidable AISI 316 sensibilizado a 650°C, 56 días de exposición. a) Corrosión en límites de grano, b) Corrosión en la superficie de grano. Microscopía electrónica de barrido, 2500x.

En el acero AISI 430 sensibilizado a 650 °C se presentaron las picaduras de mayor tamaño y en mayor numero, lo cual concuerda con la mayor velocidad de corrosión obtenida por pérdida de peso. En la **Figuras 4.16** y **4.17**, se presentan picaduras de 75 x 55μm a los 28 días de exposición y otra de 110 x 120μm a los 56 días de exposición.

El mayor grado de corrosión por picaduras se debe a una mayor precipitación de carburos de cromo en los límites de grano, provocando una disminución de la película pasiva en varias zonas. Estas zonas resultan en sitios activos que son aprovechados por las bacterias sulfato reductoras, se crean zonas donde ocurre la despolarización catódica y se producen las picaduras.

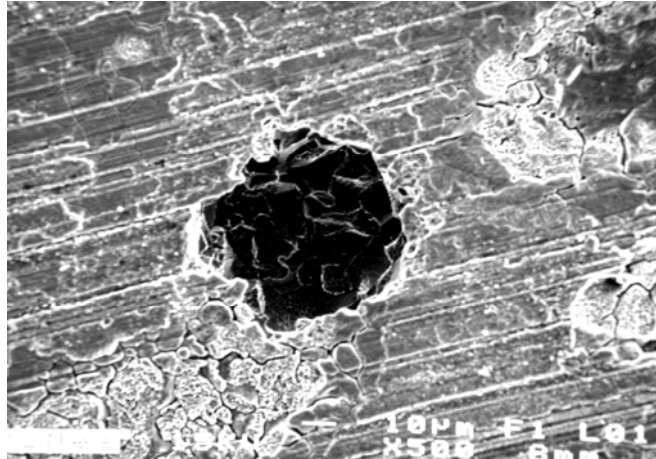


Figura 4.16. Micrografía de picadura en acero inoxidable AISI 430 sensibilizado a 650°C, 28 días de exposición. Microscopía electrónica de barrido, 500x.

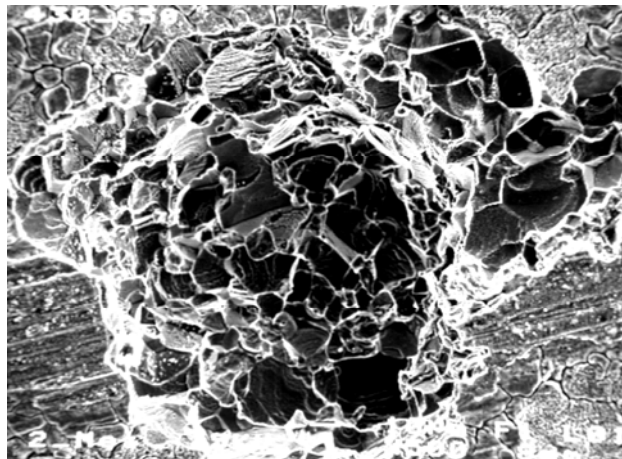


Figura 4.17. Micrografía de picadura en acero inoxidable AISI 430 sensibilizado a 650°C, 56 días de exposición. Microscopía electrónica de barrido, 500x.

En el caso de las probetas de acero AISI 316 sensibilizado a 950°C, no se obtuvo evidencias de picaduras en ninguna de las probetas. Conociendo que en el acero AISI 316 de llegada efectivamente tuvo picaduras provocadas por el metabolismo de las bacterias sulfato reductoras al despolarizar la superficie del

acero, este resultado no es el esperado, ya que se asumía la presencia de picaduras. En la **Figura 4.18** se muestra la superficie del acero 316 sensibilizado a 950°C.

Además, en los tubos en donde estuvieron sumergidas las probetas tuvieron precipitados de sulfuro de hierro y un pH de alrededor de 6.7, que concuerda con los resultados mostrados en la **Figura 4.9**, evidenciando la actividad bacteriana.

Se sugiere que hubo movimientos involuntarios de los tubos, por lo que las bacterias no se pudieron fijar en la superficie de la probeta. Al no estar en contacto con el metal, las bacterias no llevan a cabo la despolarización catódica del metal.

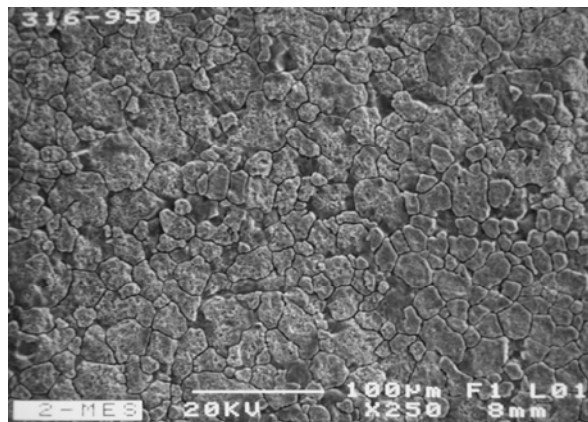


Figura 4.18. Micrografía de biopelícula en la superficie del acero inoxidable AISI 316 sensibilizado a 950°C, 56 días de exposición. Microscopía electrónica de barrido, 250x.

En las probetas del acero AISI 430 sensibilizado a 950 °C se presenta la corrosión por picadura, como se observa en la **Figura 4.19**, con dimensiones aproximadas de 10 µm X 5 µm. Tanto las dimensiones como la densidad de picadura son menores que con el acero AISI 430 sensibilizado a 650 °C.

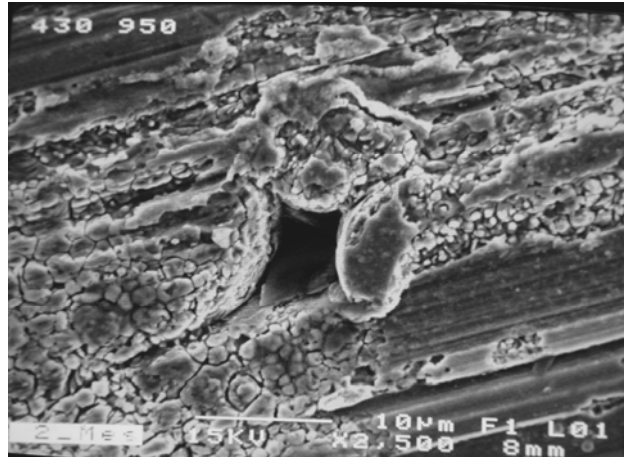


Figura 4.19. Micrografía de picadura en acero inoxidable AISI 430 sensibilizado a 950°C, 56 días de exposición. Microscopía electrónica de barrido, 2500x.

4.6. PRUEBAS ELECTROQUÍMICAS DE POLARIZACION

Como se mencionó anteriormente, las curvas potenciodinámicas se llevaron a cabo con un Potenciostato Galvanostato EG&G Princeton Applied Research Modelo 1973 con una velocidad de barrido de 10 mV / seg.

De estas curvas se obtuvieron los potenciales de corrosión (E_{corr}) y las densidades de corriente de corrosión (i_{corr}), las cuales se muestran en la **Tabla 8** para el acero AISI 316 y en la **Tabla 9** para el acero AISI 430. La densidad de corriente de corrosión se utilizó para determinar la velocidad de corrosión por medio de la **Ecuación (30)**. Los datos utilizados se muestran en la **Tabla 7**.

Tabla 7. Datos de los aceros AISI 430 y 316 utilizados para calcular la velocidad de corrosión

	Acero AISI 316	Acero AISI 430
Peso Atómico (a)	56.2260 g/mol	54.8375 g/mol
Densidad (D)	7.98 g/cm ³	7.72 g/cm ³
Num. de electrones (n)	2	2

Tabla 8. Velocidades de corrosión para el acero AISI 316

Acero AISI 316		E_{corr} (V)	i_{corr} (mA/cm ²)	Velocidad de corrosión (mm/año)
28 días	De llegada	-0.432	-2.444	0.0415
	Sensibilizado a 650°C	-0.469	-2.218	0.0697
	Sensibilizado a 950°C	-0.455	-2.331	0.0538
56 días	De llegada	-0.454	-2.332	0.0538
	Sensibilizado a 650°C	-0.451	-2.148	0.0821
	Sensibilizado a 950°C	-0.434	-2.264	0.0629

En la Figuras 4.20 y 4.21 se puede apreciar las curvas anódicas obtenidas para el acero AISI 316 y sus temperaturas de sensibilizado (de llegada, a 650°C y a 950°C) después de su exposición a la bacteria sulfato reductora por 28 y 56 días. De acuerdo a estas curvas, se puede apreciar que el acero AISI 316 sufre una pasivación inmediatamente después de ser sumergido en el medio. Sin embargo, conforme el potencial se vuelve positivo, se pierde esta pasivación en los aceros sensibilizados, esto se ve reflejado en el aumento de la densidad de corriente, y por lo tanto de la velocidad de corrosión.

En el acero AISI 316 sensibilizado a 650 °C se presenta una segunda región de pasividad cuando es expuesto a los 56 días (a, Figura 4.20), en donde la superficie del metal se cubre con una película de óxidos y sulfuros que lo protegen. Posteriormente, la densidad de corriente vuelve a aumentar conforme aumenta el potencial y con ello el grado de corrosión

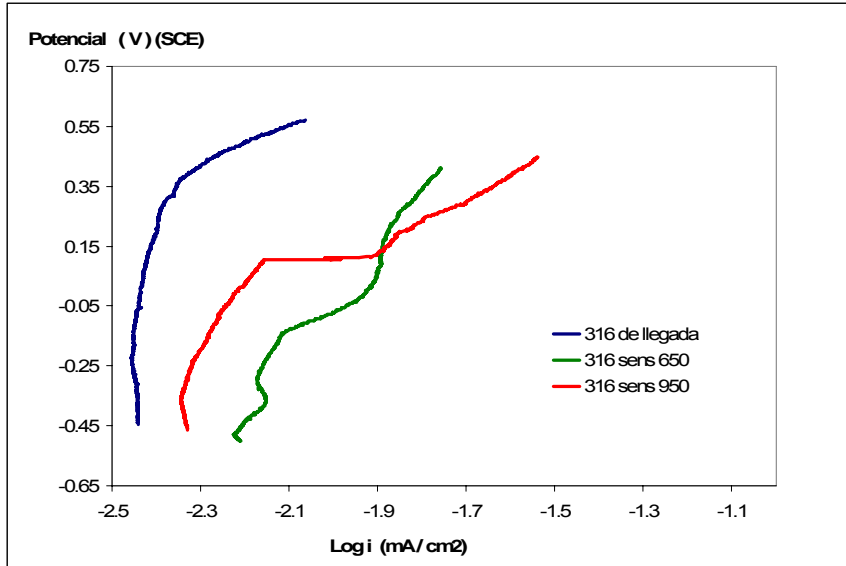


Figura 4.20. Curvas anódicas de polarización para el acero AISI 316, 28 días de exposición.

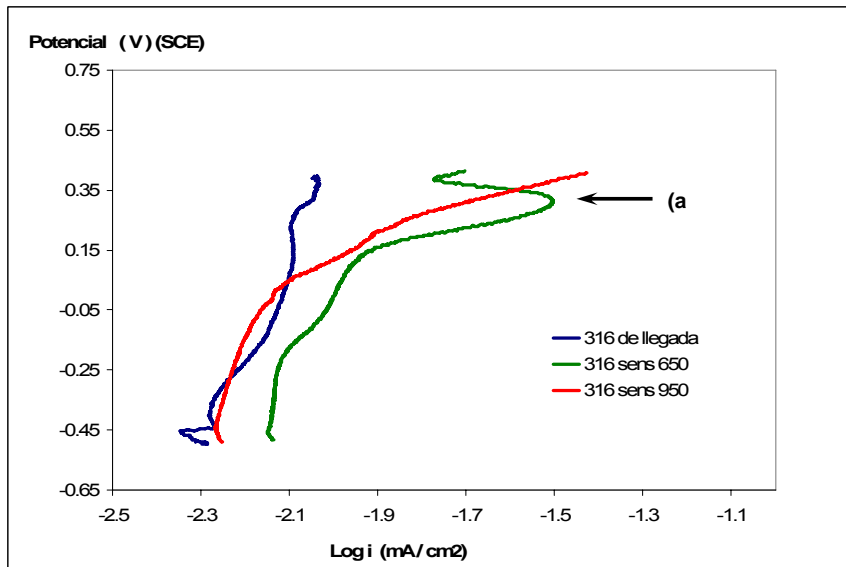


Figura 4.21. Curvas anódicas de polarización para el acero AISI 316, 56 días de exposición

En las **Figuras 4.22** y **4.23** se puede apreciar las curvas anódicas obtenidas para el acero AISI 430 y sus temperaturas de sensibilizado (de llegada, a 650°C y a 950°C). Al igual que el acero AISI 316, el acero AISI 430 también se observa una pasivación instantánea al sumergirse en el medio.

El acero AISI 430 de llegada permanece pasivado durante la duración del experimento. De la misma manera, los aceros sensibilizados pierden este estado de pasivación, al pasar por un potencial más positivo la densidad de corriente aumenta en gran medida, con lo que aumenta la resistencia a la corrosión.

En la **Tabla 9**, se presentan las velocidades de corrosión obtenidas con la densidad de corriente de corrosión para el acero AISI 430.

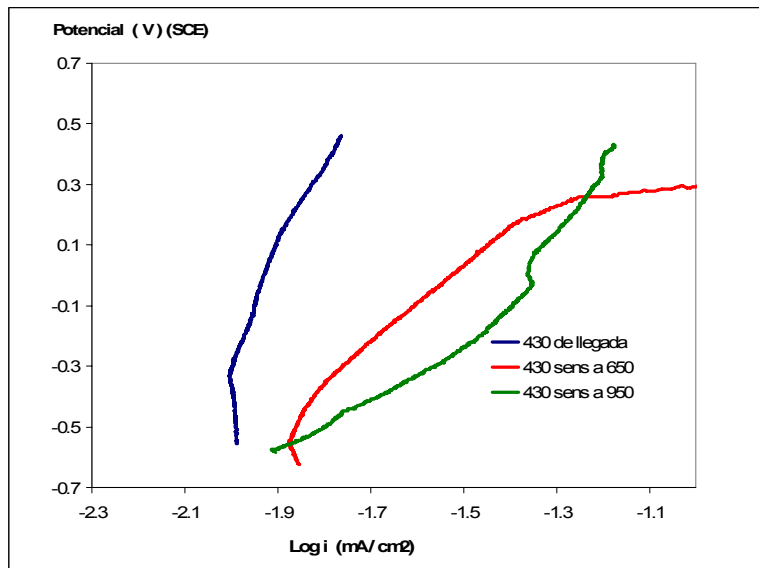


Figura 4.22. Curvas anódicas de polarización para el acero AISI 430, 28 días de exposición.

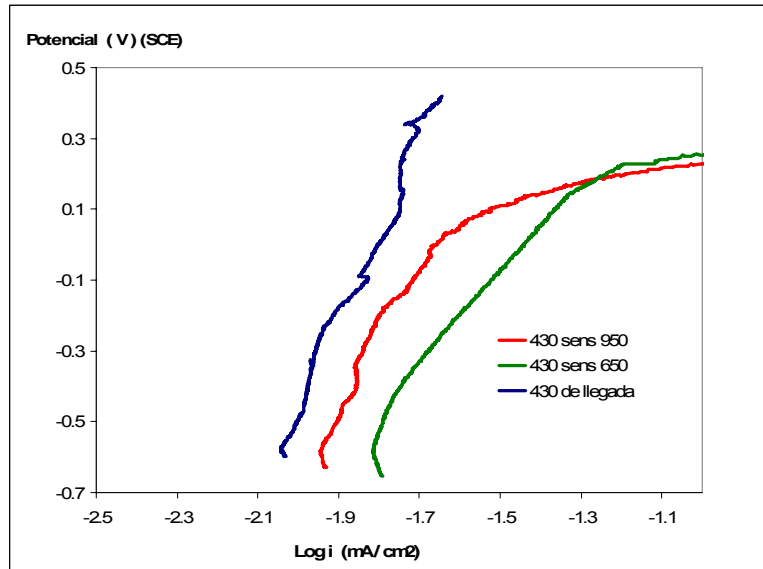


Figura 4.23. Curvas anódicas de polarización para el acero AISI 430, 56 días de exposición.

Tabla 9. Velocidades de corrosión obtenidas para el acero AISI 430

Acero AISI 316		E_{corr} (V)	i_{corr} (mA/cm ²)	Velocidad de corrosión (mm/año)
28 días	De llegada	-0.5493	-1.9867	0.1158
	Sensibilizado a 650°C	-0.6026	-1.8567	0.1562
	Sensibilizado a 950°C	-0.5853	-1.9065	0.1392
56 días	De llegada	-0.573	-2.039	0.1027
	Sensibilizado a 650°C	-0.595	-1.8114	0.1734
	Sensibilizado a 950°C	-0.581	-2.264	0.1272

Las velocidades obtenidas mediante las curvas anódicas de polarización son comparadas con las velocidades obtenidas por pérdida de peso en la **Figura 4.23** y en la **Figura 4.24**.

En la **Figura 4.24** se presentan las velocidades de corrosión obtenidas para el acero 316. En ella se puede apreciar que en ambos métodos se encontró que el acero AISI 316, con una menor resistencia a la corrosión, es el sensibilizado a 650°C, lo cual correspondería con la mayor densidad y dimensiones de picadura encontrados en el análisis de superficie.

Como se mencionó anteriormente, esta disminución en la resistencia a la corrosión se debió a la difusión y precipitación de carburos de cromo a los límites de grano, debilitándose la película pasiva en la superficie del grano

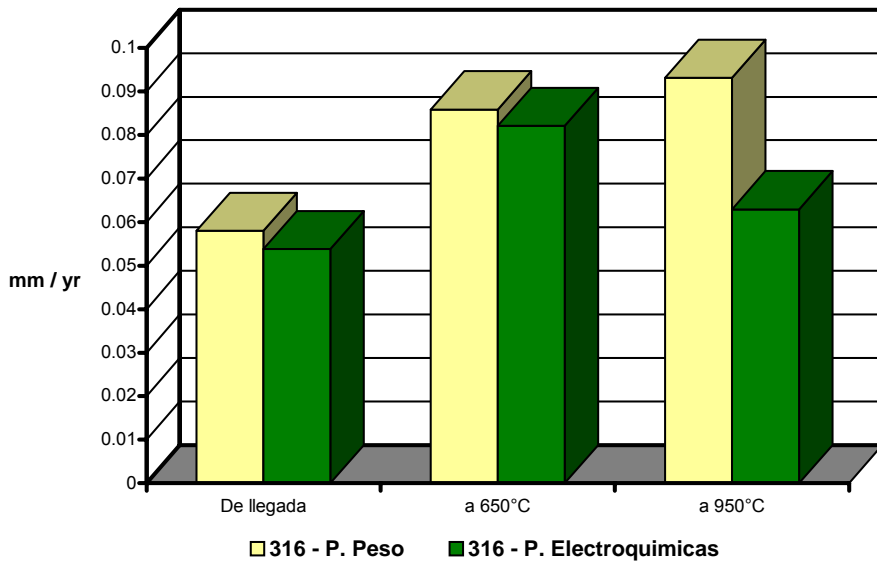


Figura 4.24. Comparativo de las velocidades de corrosión obtenidas para el acero AISI 316 por pérdida de peso (P. Peso) y mediante pruebas electroquímicas (P. Electroquímicas).

De acuerdo a la velocidad de corrosión obtenida por el método electroquímico, se observa que la velocidad de corrosión del acero AISI 316 al sensibilizarlo a 950 °C, es mayor al de llegada, lo cual hace suponer que todavía existe cierta difusión

de cromo hacia los límites de grano, disminuyendo la película pasiva en el grano. De tal manera que la velocidad de corrosión aumenta.

En la **Figura 4.25** se presentan las velocidades de corrosión que se obtuvieron para el acero AISI 430. La velocidad de corrosión obtenida mediante la densidad de corriente de corrosión para el acero AISI 430 de llegada es de dos veces más que la reportada por pérdida de peso.

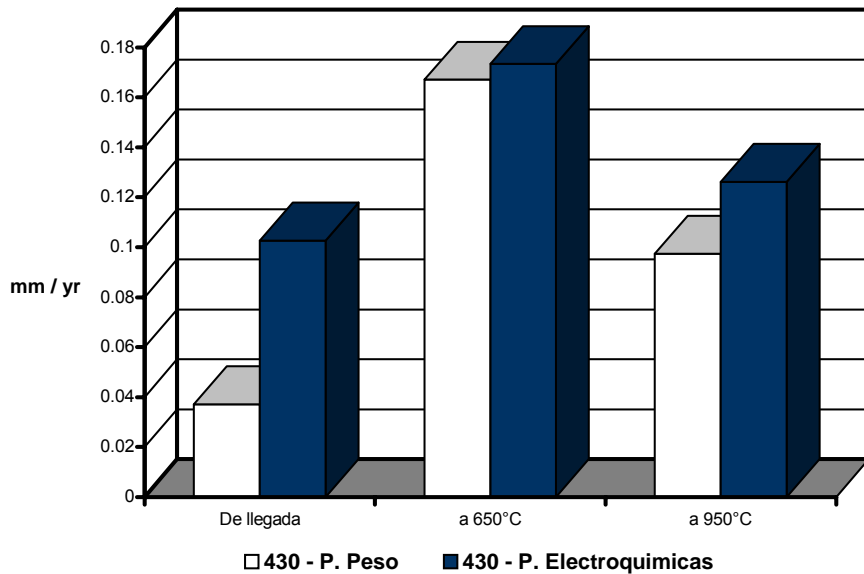


Figura 4.25. Comparativo de las velocidades de corrosión obtenidas para el acero AISI 430 por pérdida de peso (P. Peso) y mediante pruebas electroquímicas (P. Electroquímicas).

En cuanto los aceros AISI 430 sensibilizados, ambos métodos muestran que la difusión de cromo debido a las temperaturas de 650 y 950 °C disminuyen su resistencia a la corrosión, en mayor medida a 650°C, lo cual es confirmado mediante el análisis de superficie realizado, en donde se encontraron una gran cantidad de picaduras y de mayor tamaño.

CAPÍTULO 5

CONCLUSIONES

- El microorganismo obtenido del campo geotermoeléctrico de los Azufres, Michoacán, es una bacteria sulfato reductora, con una temperatura óptima de crecimiento de 70 °C. Mediante la microscopía óptica y electrónica de barrido se obtuvieron las características morfológicas de la bacteria.
- Esta bacteria puede disminuir el pH del medio hasta 6.5, con una concentración de H₂S producto de su metabolismo de máxima de 60 ppm.
- Mediante el análisis de superficie, se encontró que la sensibilización a 650°C aumenta en mayor medida la probabilidad de que ocurre una picadura en ambos aceros, siendo especialmente mayor en el acero AISI 430. Este aumento en la probabilidad es debido a la difusión de cromo hacia los límites de grano, lo cual deja debilitada la película protectora de la superficie del metal. Es en los límites de grano los lugares más activos en donde pueda ocurrir una picadura.

En el caso de la temperatura de sensibilizado de 950 °C, el acero AISI 430 presenta también un incremento en el número de picaduras y su tamaño promedio con respecto al acero de llegada. Para el acero AISI 316, no se obtuvieron resultados de picaduras en la superficie del metal.

- A través de los métodos de pérdida de peso y de curvas de polarización, se pudo obtener las velocidades de corrosión para ambos aceros. Estas mostraron un mayor grado de avance cuando los aceros fueron sensibilizados

a 650°C, lo cual queda confirmado por el análisis de superficie. Para la temperatura de 950 °C también se registró un aumento.

- Debido a la adición de los elementos aleantes níquel y molibdeno en el acero AISI 316, los cuales proporcionan una mayor estabilidad en la película pasiva, este acero resultó ser más resistente a la corrosión que el acero AISI 430, el cual basa su película protectora en solo cromo y un pequeño porcentaje de níquel.

- En base a los resultados se puede enlistar a los aceros y sus tratamientos en base a su resistencia a la corrosión inducida por bacterias, de menor a mayor: AISI 430 sensibilizado a 650°C – AISI 430 sensibilizado a 950 °C – AISI 430 de llegada – AISI 316 sensibilizado a 650°C – AISI 316 sensibilizado a 950 °C – AISI 316 de llegada.

APÉNDICE A: Propiedades de los Aceros AISI 316 Y 430

Tabla 10. Propiedades Físicas de los aceros inoxidables AISI 316 y 430.

Tipo AISI	316	430
	Serie 300 Aceros al Cromo - Níquel - Molibdeno	Serie 400 Aceros al Cromo
Estructura	Austenítica	Ferrítica
Composición		
Carbono	Max 0.08%	Max 0.10 %
Manganeso	Max 2 %	Max 1 %
Silicio	Max 1 %	Max 1 %
Cromo	16 a 18 %	16 a 18 %
Níquel	10 a 14 %	Max 0.5 %
Otros	2.00 a 2.50 % Mo	
Características	Alta resistencia a la corrosión, notable en Medio ácido.	Buena resistencia general a la corrosión. Formable
Densidad (g/cm³)	7.95	7.7

Tabla 11. Propiedades Térmicas de los aceros inoxidables AISI 316 y 430.

Tipo AISI	316	430
Intervalo de Fusión (°C)	1371 – 1398	1427- 1510
Calor Especifico a 20°C (J/Kg°K)	500	460
Conductividad Térmica (W/m °K)		
a 100 °C	16	26
a 500 °C	21	27

Coefficiente Medio de Expansión Térmica (x 10⁻⁶ / °C)		
0 / 100 °C	6.02	10.40
0 / 300 °C	16.20	11.00
0 / 500 °C	17.46	11.40
0 / 700 °C	18.54	11.90

Tabla 12. Propiedades Mecánicas de los aceros inoxidables AISI 316 y 430.

Tipo AISI	316	430
Modulo de Elasticidad (N/mm²)	193,000	200,000
Dureza Brinell		
Recocido (HB)	130 / 185	135 / 180
Trab. En Frio (HB)	-----	180 / 230
Dureza Rockwell		
Recocido (HRB)	70 / 85	75 / 88
Resistencia a la Tracción		
R_m (N/mm²)		
Recocido		440/590
Trab. en Frio	540/690	610/900
Límite Elástico R_p (N/mm²)		
Recocido		250/400
Trab. en Frío	205/410	400/860
Elongación en 50mm (A(%))		
Recocido	60 / 40	30/22
Resist. al Impacto		
KCUL(J/cm.)	160	50
KVL(J/cm.)	180	65

Limite Elástico 0.2%, R_p (N/Mm²) Mínimo a 300 °C a 400 °C a 500 °C	140 125 105	245 215 155
Limite de Fluencia (N/mm²) a 550 °C a 600 °C a 700 °C a 800 °C	82 62 20 6.5	29.42 16.67 5.88 - - - -
Recocido	Enfriado rápido desde 1008 / 1120 °C	Enfriado al aire desde 750 / 815 °C
Temple (°C)	No templable	No templable
Forja Comienzo (°C) Finalización (°C)	1200 925	1060 650
Temperatura Máxima de Operación Serv. Continuo Serv. Intermitente	840 925	840 890
Soldabilidad	Muy Buena	Soldadura Frágil
Maquinado	Bueno	Muy Bueno

APÉNDICE B: Composiciones de los Medios de Cultivo

Composiciones por litro de los medios de cultivo utilizados:

➤ BAAR.

Lactato de sodio	3.5 gr.
MgSO ₄ ·7H ₂ O	2.0 gr.
K ₂ HPO ₄	1.0 gr.
CaSO ₄	1.0 gr.
NH ₄ Cl	0.5 gr.
FeSO ₄ (NH ₄)·6H ₂ O	0.5 gr.
Levadura	1.0 gr.

➤ D2 (Desulfovibrio)

Glucosa	5.0 gr.
Peptona	5.0 gr.
Extracto de carne	3.0 gr.
MgSO ₄	1.5 gr.
NaSO ₄	1.5 gr.
Extracto de levadura	0.2 gr.
Sulfato ferroso amoniacal	0.1 gr.

➤ D3 (Desulfovibrio con lactato)

Lactato de sodio	10.0 gr.
Glucosa	5.0 gr.
Peptona	5.0 gr.
Extracto de carne	3.0 gr.
MgSO ₄	1.5 gr.
NaSO ₄	1.5 gr.
Extracto de levadura	0.2 gr.
Sulfato ferroso amoniacal	0.1 gr.

> Starkey

Lactato de sodio	3.5 gr.
MgSO ₄ * 7H ₂ O	2.0 gr.
Na ₂ SO ₄	1.0 gr.
NH ₄ Cl	1.0 gr.
Extracto de levadura	1.0 gr.
KH ₂ PO ₄	0.5 gr.
CaCl ₂ * 2H ₂ O	0.1 gr.
Sulfato Ferroso amoniacal	0.5 gr.
Cisteina * HCl	0.75 gr.

REFERENCIAS

-
- ¹ Institute of Nuclear Power Operations, *Microbiologically Influenced Corrosion (MIC)*, Institute of Nuclear Power Operations Significant Events Report, SER 73-84 (1984).
- ² Fontana, M. G.; *Corrosion Engineering*, p. 396, Mc-Graw Hill Book Company, 3ª Edición (1986).
- ³ Von Wolzogen Kuhr, C.A.H; and Van deer Vulgt; *The Graphitization of Cast Iron Electrochemical Process in Anaerobic, Water* Vol. 18 p.147 - 165, The Hauge (1934).
- ⁴ Puckorius, Paul R; y Brooke, J. M.; *Consideraciones para el tratamiento de aguas para el control de corrosión inducida por microbios (MIC) en sistemas de agua de centrales generadoras*, Seccion B, Puckorius Associates, Evergreen, Co.(1994).
- ⁵ Characklis, W. G; Marshall, K.C.; *Biofilms*, John Wiley, New York, 1990.
- ⁶ Moreno, D. A., et. al.; *Use of Potentiodynamic Polarization to Assess Pitting of Stainless Steels by Sulfate Reducing Bacteria*, The Journal of Science and Engineering Corrosion, Vol. 48, No. 3, NACE (1992).
- ⁷ Roe, F.L.; Lewandowski Z y Funk, T. *Simulating Microbiologically Influenced Corrosion by Depositing Extracellular Biopolymers on Mild Steel Surfaces*; The Journal of Science and Engineering Corrosion, Vol. 52, No. 10, p.744-752, NACE (1996).
- ⁸ Natishan, P.M.; Jones-Meehan, J; et al.; *Corrosion Behavior of Some Transition Metals and 430 Steel Metals Exposed to Sulfate-Reducing Bacteria*; The Journal of Science and Engineering Corrosion, Vol. 55, No.11, p. 1062-1068, NACE (1999).
- ⁹ Jones, D.A. y Amy, P.S; *A Thermodynamic Interpretation of Microbiologically Influenced Corrosion*, The Journal of Science and Engineering Corrosion, Vol.58, No. 8, p. 638-645, NACE (2002).
- ¹⁰ Torres-Sanchez, R.; et. al.; *Corrosion of AISI 304 stainless steel induced by thermophilic sulfate reducing bacteria (SRB) from a geothermal power unit*, Materials and Corrosion 52, p. 614-618, WILEY- VCH (2001).
- ¹¹ Zamudio-Jaramillo, J. E; Tesis *Determinación de la Cinética de Corrosión por una Bacteria Termofílica en el Acero Inoxidable AISI 304*, Facultad de Ingeniería Química, UMSNH (2001).

-
- ¹² Rodríguez-Martínez, M; Tesis *Estudios de la formación del Fe_xS_x producto de la corrosión inducida por bacterias sulfatoreductoras termófilas anaeróbicas en los aceros AISI 304 y 316*, Instituto de Investigaciones Metalúrgicas, UMSNH (2004).
- ¹³ Fontana, M. G.; *Corrosion Engineering*, p. 4-11, Mc-Graw Hill Book Company, 3ª Edición (1986).
- ¹⁴ Ríos, R. R.; *Degradación por corrosión de ductos para transporte de hidrocarburos*, Tesis de Licenciatura, Universidad Autónoma del Estado de Morelos (2002).
- ¹⁵ Koch, G. H.; Brongers P. H.; y Thompson, N. G.; *Cost of Corrosion Study Unveiled*, p. 5 - 13, Material Performance, NACE, Julio (2002).
- ¹⁶ Jones, D. A., *Principles and Prevention of Corrosion*, p 315. 2ª Edición, Prentice Hall, NJ (1996).
- ¹⁷ Evans, U. R. *Corrosion* Vol 7, p. 238 (1951).
- ¹⁸ Szklarsza-Smialowska Z.; *Pitting Corrosion of Metals*, p. 301, NACE, Houston, TX, USA, (1986).
- ¹⁹ Janik-Czakor, M.; Szummer, A. y Szklarsza-Smialowska, Z; *Br. Corros J.*, Vol. 7, p. 90 (1972).
- ²⁰ Devine, T. M.; *J. Electrochem. Soc.* Vol. 38 (2) (1979).
- ²¹ Flemming, H. C.; *Economical and technical overview*, Microbially Influenced Corrosion of Materials, Springer-Verlag, Berlín/Heidelberg (1996).
- ²² Walsh D. P.; Danford, D. M. and Huff, T.; *The effect of microstructure on microbiologically influenced corrosion*, JOM, Vol. 45. No. 9, p. 22-30, (1993).
- ²³ Dexter, S. C.; *Localized biological corrosion en Metals Handbook*, Vol 13, 9ª Edición (1987).
- ²⁴ Buchanan, R. A. and Stansbury, E. E.; *Fundamentals of coupled electrochemical reactions as related to microbially influenced corrosion*, Microbially Influenced Corrosion and Biodeterioration, Dowling, N. J., et al., NACE, Houston TX, (1991).
- ²⁵ Szklarska-Smialowska Z., *Pitting Corrosion of Metals*, p. 311, NACE, Houston, TX (1986).
- ²⁶ Starkey, R. ; *Biologically Induced Corrosion*, p. 3, NACE, Houston, TX (1986)

- ²⁷ Videla, H. A.; de Mele, M. F. L.; Moreno, D. A.; *et al.*, *Influence of Microstructure on the Corrosion Behaviour of Different Stainless Steel*, Corrosion 91, Paper 104, NACE, Houston TZ (1991).
- ²⁸ Brock, Thomas D., *Biology of Microorganisms*, p.315 – 340, Prentice Hall 8ª Edición (1997).
- ²⁹ Loeb, G. I. y Neihof, R. A.; *Applied Chemistry at Protein Interfaces*, Adv. in Chem Series 145, Amer. Chem Soc., Washington, DC, p. 319 - 335 (1975).
- ³⁰ Characklis, W. J. and Marshall, K. C.; *Biofilms*, John Wiley and Sons, p. 316 (1990).
- ³¹ Eashwar, M. y Ivers. V. J.; *B. Electrochem.* 2, p. 341 (1986).
- ³² Von Wolzogen Kuhr, C.A.H; and Van deer Vulgt; *The Graphitization of Cast Iron Electrochemical Process in Anaerobic*, Water Vol. 18 p.147 - 165, The Hauge (1934).
- ³³ ASM Metals Handbook, *Corrosion*, Vol 13, American Society for Metals, Metals Park, OH (1987).
- ³⁴ Tiller, A. K.; *Electrochemical aspects of microbial corrosion: an overview*, Microbial Corrosion, The Metals Society, London (1983).
- ³⁵ Gariboglio, Miguel A.; Stuart A. Smith; *Corrosión e incrustación microbiológica en Sistemas de Captación y Conducción de Agua*, Consejo Federal de Inversiones, Buenos Aires, Arg. (1993)
- ³⁶ Stuparl, M. E.; Perez, M. C.; di Sarli, A. R.; *Relación entre la fijación de hierro y macrofouling y los procesos de corrosión de estructuras metálicas*, Rev. Iber. Corros y Prot., Vol XXI Núm 6, (1990).
- ³⁷ Sharpley, J. M; *Microbial Corrosion in Waterfloods*, Corrosion Vol. 17 , p. 386, (1961).
- ³⁸ Atlas, R. M.; *Microbiological Media*, p. 102, 298 – 297, 846, CRC, Boca Raton (1993).
- ³⁹ *Standard Methods for Microetching Metals and Alloys*, ASTM E 407 – 70
- ⁴⁰ *Standard Test Methods for Sulfate Reducing Bacteria in Water Formed Deposits*, ASTM D 993 – 58, p. 1174 – 1176, Reapproved 1979.
- ⁴¹ *Standard Guide for Examination and Evaluation of Pitting Corrosion*, ASTM G 46 – 94 (1999).

- ⁴² *Standard Practices for Detecting Susceptibility to Intergranular Attack in Austenitic Stainless Steels*, ASTM A 262-98, Enero 1999.