*Atmospheric corrosion map
of Chile: results after one
year of exposure*

Mapa de corrosión atmosférica de Chile: resultados después de un año de exposición

Autores

VERA, R. Pontificia Universidad Católica de Valparaíso,
rvera@ucv.cl
Valparaíso, Chile

PUENTES, M. Pontificia Universidad Católica de Valparaíso,
Valparaíso, Chile

ARAYA, R. Pontificia Universidad Católica de Valparaíso,
Valparaíso, Chile

ROJAS, P. Pontificia Universidad Católica de Valparaíso,
Valparaíso, Chile

CARVAJAL, A. Pontificia Universidad Católica de Chile
Santiago, Chile

Fecha de recepción 15/06/2012

Fecha de aceptación 12/07/2012

Resumen

La corrosión metálica es un problema que se intensifica con la exposición a determinadas atmósferas, disminuyendo la vida útil del metal o aleación, creando deficiencias operativas en las plantas industriales, provocando elevados costos de reparación, detenciones y/o reemplazos. En Chile existen marcadas diferencias geográficas, demográficas e industriales, lo que hace necesario elaborar mapas de agresividad ambiental y de corrosividad, cuya información permitirá la selección adecuada de los materiales a utilizar en distintos ambientes.

En este trabajo se presentan resultados obtenidos después de un año de elaboración de un mapa de corrosión y de agresividad ambiental a nivel nacional, en términos de velocidad de corrosión, tiempo de humidificación y contami-

nantes en 31 estaciones de estudio en Chile. Para el logro del objetivo, se instalaron 124 bastidores con muestras de acero al carbono, cobre, acero galvanizado y aluminio a lo largo del país preparadas según normas ISO 9223 a 9226. En las estaciones de ensayo se miden las variables meteorológicas de temperatura, humedad ambiental, agua caída, velocidad y dirección de los vientos y radiación solar y como contaminantes contenido de cloruro y dióxido de azufre ambiental. La velocidad de corrosión de cada material se determinó por medidas de pérdida de masa.

Los resultados al año de exposición muestran variaciones que permitirán confeccionar modelos de comportamiento que harán posible seleccionar el material más adecuado.

Palabras clave: Corrosión atmosférica, mapa de corrosión de Chile, acero al carbono, acero galvanizado, cobre y aluminio.

Abstract

Metallic corrosion is a problem that is intensified by exposure to certain atmospheres, decreasing the life of the metal or alloy, creating operational inefficiencies in industrial plants, resulting in high repair costs, arrests and / or replacements. In Chile there are marked geographic, demographic and industry, making it necessary to produce maps of environmental aggressiveness and corrosiveness, whose information will enable the proper selection of materials to be used in different environments.

In this paper presents results obtained after one year of developing a national map of corrosion and environmental aggressiveness, in terms of corrosion

rate, wetting time and contaminants in 31 study sites in Chile. To achieve the goal, 124 racks throughout the country were installed with samples of carbon steel, copper, galvanized steel and aluminum prepared according to ISO 9223 to 9226. In the testing stations meteorological variables of temperature, humidity, rainfall, speed and wind direction and solar radiation, chloride content as pollutants and sulfur dioxide environment were measured. The corrosion rate of each material was measured by mass loss measurements.

The results show a year of exposure variations that will make models of behavior that allow selecting the most suitable material.

Keywords: Atmospheric corrosion, corrosivity Chilean map, carbon steel, galvanized steel, copper, aluminium.

1. Introducción

La corrosión atmosférica es un proceso por el cual los metales y aleaciones reaccionan con especies presentes en el ambiente dando lugar a la formación de diversos tipos de productos de corrosión tales como óxidos, hidróxidos, sales, etc. Las características de los compuestos químicos formados desde el punto de vista de la adherencia, grado de compactidad, insolubilidad y morfología inciden directamente en el grado de protección que puedan ofrecer al material (Morcillo y Feliú, 1993; Rosales, 1997; Santana, Santana y González, 2003).

La acción de la atmósfera sobre los metales o aleaciones constituye uno de los mayores problemas planteados por la corrosión. Las estadísticas dicen que más del 50% de las pérdidas por corrosión se deben a la corrosión atmosférica. De ahí la importancia de realizar estudios de corrosión atmosférica en Chile, país que se caracteriza por tener una diversidad de climas, por ser costero (contaminación de cloruro por aerosol marino) y por presentar en algunas zonas contaminación industrial por dióxido de azufre (SO_2), gas que en presencia de humedad origina lluvia ácida.

Es sabido que para los responsables del diseño de sistemas de protección y mantenimiento de estructuras metálicas expuestas a la atmósfera es muy necesario conocer el tiempo de vida útil de ellas y en este contexto el presente trabajo se encuentra inserto dentro del Proyecto INNOVA-CORFO 09CN14-5879, período 2010-2014, "Construcción de mapas de corrosividad atmosférica de Chile para los metales y aleaciones de mayor interés tecnológico, que permitan seleccionar de manera óptima los materiales a utilizar en las diferentes zonas ambientales del país".

El proyecto es de bien público y tiene como mandante a la Dirección de Obras Portuarias, como interesados a la Armada de Chile, el Ministerio del Medio Ambiente, las empresas Puerto Ventanas y Galvanizadora B. Bosch, la Corporación de Desarrollo Tecnológico de la Cámara de Construcción y como oferente (encargado de traspasar los resultados al público) la Asociación Chilena de Corrosión.

La selección de los sitios de investigación del proyecto se realizó desde la perspectiva de la variabilidad climática del territorio nacional, como también de la cercanía al mar y en algunos casos a zonas industriales. Se instalaron 31 estaciones de ensayo a lo largo de Chile, tal como se muestra su distribución en la Fig. 1 y que corresponden a los lugares de: Arica, Putre, Pampa del Tamarugal, Antofagasta, San Pedro de Atacama, Copiapó, Huasco, Coquimbo, Vicuña, Val-

paraíso, Quintero, Quilpué, Isla de Pascua, Curauma, Los Andes, Río Blanco, Casablanca, Santiago (PUC), Santiago (B. Bosch), Rancagua, Coronel, Laja, Temuco, Puerto Varas, Valdivia, Ensenada, Puerto Montt, Puerto Chacabuco, Coyhaique, Punta Arenas y Antártica. Los materiales en estudio fueron acero al carbono, cobre, acero galvanizado y aluminio.

Este proyecto considera entregar a la comunidad mapas de agresividad ambiental y de corrosividad, como también la proposición de especificaciones técnicas para el uso de materiales metálicos de construcción expuestos al medio ambiente. Se ha confeccionado una página web que se actualiza durante el desarrollo del proyecto.

2. Procedimiento experimental

La investigación ha comenzado en marzo del año 2010 y se realizará por un período de 3 años. En cada sitio se instalaron 4 bastidores confeccionados en acero galvanizado y cada uno de ellos contenía las respectivas muestras metálicas (acero al carbono, cobre, acero galvanizado y aluminio) de dimensiones 10 cm de ancho, 10 cm de largo y 0,4 cm de espesor, todas ellas expuestas en un ángulo de 45° en los bastidores y separadas por aisladores plásticos de acuerdo a las normas ISO 9223 a 9226. Paralelamente, en los sitios de estudio, se instalaron los dispositivos para medición bimensual del contenido de contaminantes de cloruro y dióxido de azufre ambiental (Fig. 2).

Adicionalmente en algunos lugares de estudio donde no se disponía de información meteorológica se instalaron estaciones meteorológicas para obtener los datos de temperatura, humedad ambiental, cantidad de agua caída, velocidad y dirección de los vientos. Los datos obtenidos mensualmente permitirán confeccionar las cartas de isotermas e isoyetas necesarias para la mejor comprensión de las condiciones meteorológicas locales y regionales las que servirán de base para la construcción de los mapas. Además, con los datos de temperatura y de humedad relativa se determinará mensualmente el tiempo de humidificación (TDH).

El deterioro de los materiales será evaluado cada 3 meses por medidas de pérdida de masa por triplicado (norma ASTM G50) y la morfología del ataque del metal por microscopía electrónica de barrido (MEB) utilizando un equipo JEOL 5410 asociado a un analizador EDAX 9100 para caracterización elemental. Para la identificación de los productos de corrosión se utilizará la técnica de difracción de rayos X empleando un instrumento SIEMENS D 5000 con radiación a de CuK y monocromador de grafito 40KV/30mA con un rango de barrido de $0,5-70^\circ$.

3. Resultados y discusión

Las variables meteorológicas medidas fueron: temperatura, humedad relativa, cantidad total de lluvia caída y velocidad del viento. Los resultados promedios muestran diferencias notorias entre las distintas estaciones, donde el mayor valor de humedad (88%) y de temperatura (23°C) se presenta en Isla de Pascua y el menor valor de temperatura en las estaciones de Punta Arenas (5°C) y Antártica. La velocidad del viento alcanza un mayor valor en la estación de San Pedro de Atacama (22,5 m s⁻¹) y la cantidad de lluvia caída mayor es la estación de Valdivia (1444,8 mm). La variación de humedad relativa y de temperatura influye en los cambios de tiempo de humidificación (tiempo que realmente el material se encuentra húmedo) en los distintos lugares, como por ejemplo, en Isla de Pascua (98,9%), Coquimbo (83,8%) y Putre (3,2%).

En la Fig. 3 se muestra la variación promedio del contenido ambiental de cloruro y de dióxido de azufre para cada estación. Se tienen lugares donde el contaminante principal es el cloruro, por su ubicación cercana a la costa chilena y hacia el interior (zonas cordilleranas) el contenido de ambos contaminantes es muy bajo (Los Andes, Vicuña, Laja). El mayor contenido de SO₂ se alcanza en la estación de Coronel por estar instalada en el interior de una industria y en un menor grado la estación de Quintero, que se encuentra ubicada en área industrial, como también muy cercana al mar.

En la Fig. 4, aplicando tratamiento de datos por quimiometría y empleando la norma ISO 9223 se presentan los contenidos promedios de deposición de cloruro (salinidad, S) y deposición de dióxido de azufre (P). En ella se observa que los lugares donde se encuentran las estaciones de Quintero, Arica, San Pedro de Atacama e Isla de Pascua son quienes tienen un mayor contenido de cloruro y les corresponde una clasificación de agresividad (S2). La estación de San Pedro de Atacama se encuentra a 2440 metros sobre el nivel del mar y 216000 metros alejada de la costa, y su mayor contenido de cloruro ambiental se debe a su cercanía a un salar en el norte de Chile. La estación de Coronel es la que presenta un mayor contenido de SO₂ (P1). La estación con menor contaminación es la que se ubica en Laja que se encuentra cerca de la cordillera y en zona rural (S0, P0). La mayoría de las estaciones se encuentran en la clasificación S1, P0. Las variaciones entre los valores de cloruro obtenidos para distancias al mar similares dependen principalmente si el lugar se encuentra en altura, apantallado por edificios o la dirección de los vientos es hacia la costa.

En la Fig. 5 se presentan los datos de velocidad de corrosión obtenidos para acero al carbono en función

del tiempo de exposición. En ella se observa en general que la velocidad de corrosión disminuye en el tiempo debido a la formación de películas de óxido de diferentes espesores que actúan como barrera frente al medio ambiente. Sin embargo, este comportamiento no se cumple en la estación de Quintero y además, los valores de velocidad de corrosión obtenidos a los diferentes meses de exposición para esta estación superan la clasificación de corrosión, C5. Estos resultados son concordantes con la clasificación de agresividad comentada en párrafos anteriores y también con trabajos realizados previamente por los autores (Vera, Rosales, Moriena, 1997; Vera, Delgado, Rosales, 2006; Vera, Delgado, Rosales, 2007). Dado que esta estación se encuentra localizada en el interior de una empresa almacenadora de distintos productos que posteriormente se embarcan a diferentes lugares, entre ellos concentrado de cobre. Este material generalmente cubre las probetas expuestas y al tener un comportamiento catódico en comparación con el acero incrementa el proceso de corrosión aumentando los valores de velocidad de corrosión.

Al comparar las figuras 3 y 4 se nota que existe una relación positiva entre contenido de deposición de cloruro, de dióxido de azufre y velocidad de corrosión. Un incremento en cada una de estas variables genera un aumento en la velocidad de corrosión, considerando además, el tiempo de humidificación, la cantidad total de lluvia caída, que para la estación de Coronel es 900 mm, Valdivia de 1500 mm y Ensenada de 1300 mm. En esta figura también se observa que la velocidad de corrosión del acero en las estaciones de Arica, Isla de Pascua, Huasco, Antártica y Coronel al cabo de los primeros 3 meses de exposición es mayor que en el resto de las estaciones, excepto Quintero. Estos datos concuerdan con los obtenidos al clasificar la agresividad ambiental de cada lugar.

En forma general en la mayoría de las estaciones para el acero se encontraron como productos de corrosión mezclas de Fe₂O₃, Fe₃O₄, FeS y presencia de SiO₂ proveniente de polvo del lugar.

Por otra parte, en la Fig. 6 A, B y C se muestra la morfología del producto de corrosión del acero en las estaciones de Isla de Pascua, Putre y Huasco al año de exposición, respectivamente. Es notoria la poca cantidad de producto de corrosión presente sobre acero en la estación de Putre lo que es concordante con la velocidad de corrosión obtenida (alrededor de 10 µm año⁻¹) y con la agresividad del medio ambiente. El aspecto superficial del acero en las estaciones de Huasco (67 µm año⁻¹) e Isla de Pascua (52 µm año⁻¹) también concuerda con los datos obtenidos de velocidad de corrosión, ya que para Huasco se observa una mayor

cantidad de producto de corrosión, de un tamaño mayor y con fisuras en comparación con el aspecto que presenta el acero en Isla de Pascua. La velocidad de corrosión al año de exposición es mayor para el acero en la estación de Huasco. La observación en corte del espesor de los productos de corrosión de las muestras de Arica y Putre son concordantes con los datos de velocidad de corrosión obtenidos (Fig. 7).

El análisis EDAX en los productos de corrosión para el acero en las estaciones marinas muestra en general la presencia de los elementos de Fe, O, Cl, Si y Ca.

En la Fig. 8 se presentan los datos de velocidad de corrosión obtenidos para acero galvanizado en función del tiempo de exposición. Los mayores valores de velocidad de corrosión para este material se obtienen en las estaciones de Quintero ($12,2 \mu\text{m año}^{-1}$), Arica ($7,9 \mu\text{m año}^{-1}$) y en menor grado Huasco ($3,4 \mu\text{m año}^{-1}$), Antofagasta ($1,9 \mu\text{m año}^{-1}$) e Isla de Pascua ($1,7 \mu\text{m año}^{-1}$) y en el resto de las estaciones la velocidad de corrosión de acero galvanizado es menor o igual a $1 \mu\text{m año}^{-1}$.

El valor de velocidad de corrosión de acero galvanizado en Arica se encuentra en segundo lugar con respecto al comportamiento del material en las otras estaciones, las razones se atribuyen a la actividad que presenta el Zn en medio cloruro y dado que esta estación se encuentra localizada a 10 m del borde costero y como la temperatura del mar en este lugar es alrededor de 20°C se favorece el proceso de evaporación de sales que junto a la existencia de vientos del suroeste se propicia una mayor deposición de sales sobre el material.

Los análisis por DRX identificaron la presencia de $(\text{Zn}_5\text{Cl}_2(\text{OH})_8\text{H}_2\text{O})$ simonkoleita, ZnO (cincita) y SiO_2 (polvo) en los productos de corrosión formados sobre acero galvanizado en las estaciones de mayor agresividad en ambiente marino. El EDAX mostró la presencia de los elementos Zn, Cl, O y Si. En aquellas estaciones donde la velocidad de corrosión del galvanizado es menor a $1 \mu\text{m año}^{-1}$ la morfología de los productos de corrosión observada por MEB muestra zonas irregulares entre superficie con capas finas de producto de corrosión y zonas de material desnudo.

En la Fig. 9 se presentan los datos de velocidad de corrosión obtenidos para cobre en función del tiempo de exposición. Es importante observar que la velocidad de corrosión de cobre en las diferentes estaciones es del orden de 10 veces menor en comparación con el comportamiento de acero al carbono. Los valores mayores de velocidad de corrosión se alcanzan en las estaciones de Arica ($8,6 \mu\text{m año}^{-1}$), Quintero ($5,8 \mu\text{m año}^{-1}$), Antofagasta ($3,3 \mu\text{m año}^{-1}$) e Isla de Pascua ($2,4 \mu\text{m año}^{-1}$), donde el contaminante principal es el

ión cloruro por encontrarse ubicadas cercanas al borde costero. La estación de Casablanca se encuentra localizada a 19.200 m del borde costero, sin embargo, el comportamiento del cobre en este medio alcanza una velocidad de corrosión de $3,2 \mu\text{m año}^{-1}$, un valor similar a los obtenidos para cobre en algunas estaciones ubicadas en zonas marinas. Esta estación se encuentra en el interior de una viña donde se agrega a los parrones pesticidas, los que podrían ser los causantes de dicho comportamiento. En estas condiciones los productos de corrosión formados son de color morado. En la mayoría de las estaciones la categoría de agresividad basada en el valor obtenido de velocidad de corrosión concuerda con la clasificación lograda en función del medio ambiente.

Los productos de corrosión formados sobre cobre en estaciones marinas son de color verde y se han identificado principalmente como $\text{Cu}_2\text{Cl}(\text{OH})_3$ (atacamita) y su morfología depende del contenido de cloruro ambiental al que el metal se encuentre expuesto. En estaciones alejadas del sector costero el principal producto de corrosión es Cu_2O (cuprita). Se suma en todas las estaciones la presencia de SiO_2 proveniente de suelo. En general los análisis EDAX muestran la presencia de elementos tales como: Cu, O, S, Si, Ca y Cl.

En la Fig. 10 se presentan los datos de velocidad de corrosión obtenidos para aluminio en función del tiempo de exposición. Esta determinación se basa en un proceso de corrosión general y comúnmente este metal presenta corrosión localizada con la presencia de picaduras de distintas profundidades en ambiente marino (presencia ión cloruro). La pérdida de masa generada por la formación de picaduras es mínima, por tanto los valores de velocidad de corrosión obtenidos son pequeños en la mayoría de las estaciones alcanzando como máximo $1 \mu\text{m año}^{-1}$.

Sin embargo, la velocidad de corrosión de aluminio en Quintero, Antofagasta, Arica y Huasco es superior, especialmente en la estación de Quintero que se encuentra muy cerca del borde costero (5 m) con nieblas advectivas provenientes del océano con alta carga de sales en suspensión y además, tiene un mayor contenido de SO_2 ambiental con la presencia de polvillo negro y películas adherentes de compuestos orgánicos provenientes de industrias cercanas.

Los productos de corrosión de aluminio contienen principalmente Al_2O_3 (alúmina) de color blanquecino, granuloso y al ser observados en MEB tienen cierta orientación cristalográfica.

En general la velocidad de corrosión se ve afectada por la temperatura, humedad ambiental, tiempo de

humidificación, precipitación y formación de nieblas, que en el caso de atmósferas contaminadas generan lluvias o nieblas ácidas. Por otra parte, el viento cumple un rol importante en forma indirecta por aportes o desplazamientos de elementos gaseosos y sólidos, especialmente en áreas cercanas al mar o en zonas industriales o urbanas que afecten la corrosividad. El volumen de precipitación y el número de días de ocurrencia del evento, puede influir por disolución de productos de corrosión solubles o por erosión del material. En la Fig. 11 se presenta el mapa de corrosión obtenido para acero al carbono después de un año de exposición al medio ambiente. La velocidad de corrosión se incrementa desde la clasificación C1 a C5.

Por otra parte, por ser Chile un país costero, en las estaciones cercanas al mar la cantidad de cloruro ambiental se ve incrementada favoreciendo el proceso de corrosión. En esas condiciones el cloruro libre retenido sobre el metal corroído dependerá entre otras variables de la composición y de las propiedades que tenga el producto de corrosión formado sobre el metal, tales como, higroscopicidad, morfología y porosidad, como también de la cantidad de lluvia caída durante el tiempo de exposición (Vera, Delgado, Araya, Puentes, Guerrero, Rojas, Cabrera, Erazo y Carvajal, 2012).

4. Conclusiones

La velocidad de corrosión de un material expuesto a la atmósfera depende de las características del medio ambiente: Temperatura, humedad relativa, tiempo de

humidificación, cantidad de lluvia caída, velocidad y dirección de los vientos, radiación solar, contenido de contaminantes (cloruro, óxidos de azufre, óxidos de nitrógeno y dióxido de carbono entre otros).

La pérdida del material en el tiempo depende también de las características protectoras del producto de corrosión formado, tales como, adherencia, compactidad y solubilidad.

En esta investigación el orden de mayor a menor de la velocidad de corrosión obtenida para los diferentes materiales es:

Acero al carbono >>>acero galvanizado > cobre > aluminio

En las estaciones con un mayor contenido de cloruro ambiental y de tiempo de humidificación se obtienen los valores más altos de velocidad de corrosión para los materiales en estudio, estas son: Quintero, Coronel, Isla de Pascua, Arica, Huasco, Antártica.

La clasificación por categorías de agresividad ambiental es concordante con la obtenida para corrosividad a partir de los datos de velocidad de corrosión al año de exposición.

5. Agradecimientos

Los autores agradecen a INNOVA CORFO, a la Dirección de Investigación de la Pontificia Universidad Católica de Valparaíso y al Instituto Antártico Chileno (INACH).

Referencias

- Morcillo M., Feliú S. Mapas de España de corrosividad atmosférica, ISBN: 84-604-6673-6, Madrid, España, 1993.
- Rosales B., Mapas de corrosividad atmosférica de Argentina, CITEFA, ISBN: 987-96600, B. Aires, Argentina, 1997.
- Santana Rodríguez Juan J., Santana Hernández F. Javier, González González Juan E. "The effect of environmental and meteorological variables on atmospheric corrosion of carbon steel, copper, zinc and aluminium in a limited geographic zone with different types of environment"; Corros. Sci. 45, 799-815 (2003).
- Vera R., Rosales B., Moriena G., Evaluation of the protective properties of natural and artificial patinas on copper.

Part I. Patinas formed by immersion Corros. Sci., 41, 625-651 (1999).

Vera R., Delgado D., Rosales B., Effect of atmospheric pollutants on the corrosion of high power electrical conductors: Part 1. Aluminium and AA6201 alloy. Corros. Sci., 48, 2882-2890 (2006).

Vera R., Delgado D., Rosales B., Effect of atmospheric pollutants on the corrosion of high power electrical conductors – Part 2. Pure copper. Corros. Sci., 49, 2329-2350 (2007).

Vera R., Delgado D., Araya R., Puentes M., Guerrero I., Rojas P., Cabrera G., Erazo S., Carvajal A. "Construcción de mapas de corrosión atmosférica de Chile. Resultados preliminares", Rev. LatinAm. Metal. Mat., 32(2), 269-276 (2012).

Figura 1. Localización de las estaciones de ensayo de corrosión en Chile

Figura 2. Estación de ensayo de corrosión

Figura 3. Comparación contenido de cloruro y dióxido de azufre en las diferentes estaciones por un periodo de un año. (Unidad $\text{mg m}^{-2} \text{ día}^{-1}$)

Figura 4. Contenido de deposición de Cl^- y SO_2 y categoría de agresividad ambiental para las estaciones en estudio

Figura 5. Velocidad de corrosión promedio de acero al carbono en el periodo de estudio.

Figura 6. Aspecto superficial del producto de corrosión de acero al año de exposición en las estaciones de: A) Isla de Pascua, B) Putre y C) Huasco.

Figura 7. Aspecto en corte transversal del producto de corrosión de acero al año de exposición en las estaciones de: A) Arica, B) Putre

Figura 8. Velocidad de corrosión promedio de acero galvanizado en el período de estudio

Figura 9. Velocidad de corrosión promedio de cobre en el periodo de estudio

Figura 10. Velocidad de corrosión promedio de aluminio en el periodo de estudio

Figura 11. Mapa de corrosión de acero al carbono al año de exposición del material