



UNIVERSITAT DE  
BARCELONA

## Corrosión ambiental en el Área Metropolitana de Barcelona

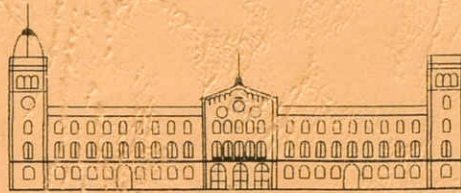
Luis Sarrado Soteras



Aquesta tesi doctoral està subjecta a la llicència **Reconeixement- NoComercial – Compartir Igual 4.0. Espanya de Creative Commons.**

Esta tesis doctoral está sujeta a la licencia **Reconocimiento - NoComercial – Compartir Igual 4.0. España de Creative Commons.**

This doctoral thesis is licensed under the **Creative Commons Attribution-NonCommercial-ShareAlike 4.0. Spain License.**



UNIVERSITAT DE BARCELONA

DEPARTAMENT D'ENGINYERIA QUÍMICA I METAL·LÚRGIA

CORROSIÓN AMBIENTAL EN EL ÁREA METROPOLITANA DE  
BARCELONA

LUIS SARRADO SOTERAS

BARCELONA, SETIEMBRE DE 1998



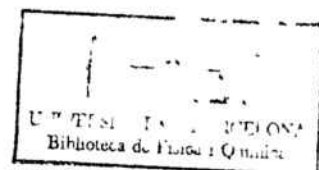


PERE MOLERA SOLÀ, professor titular del Departament d'Enginyeria  
Química i Metal·lúrgia de la Universitat de Barcelona

CERTIFICA:

Que la memòria titulada *Corrosión ambiental en el Área Metropolitana de Barcelona*, que presenta el Sr. Luis SARRADO SOTERAS per optar al grau de Doctor en Ciències Químiques, ha estat realitzada sota la seva direcció en el Departament d'Enginyeria Química i Metal·lúrgia de la Universitat de Barcelona

Barcelona, setembre de 1998





UNIVERSITAT DE BARCELONA

DIVISIÓ III

DEPARTAMENT D'ENGINYERIA QUÍMICA I METAL·LÚRGIA

Programa: Ciència dels Materials Metà·lics

Bienni: 1991-93

CORROSIÓN AMBIENTAL EN EL ÁREA METROPOLITANA  
DE BARCELONA

Memoria presentada para optar al grado de Doctor en  
Ciencias Químicas por el Sr. Luis Sarrado Soteras, bajo  
la dirección del Profesor Pere Molera i Solà

Barcelona, setiembre de 1998

## AGRADECIMIENTOS

Al Dr. Pere Molera i Solà, por su inestimable ayuda y su paciente dedicación.

Al Servei de Control Ambiental de la Mancomunidad de Municipios del Área Metropolitana de Barcelona, y en especial al Dr. Lluís Gustems i Romeu por su ayuda.

A mis compañeros del Departament d'Enginyeria Química i Metal·lúrgia, especialmente a la Sra. Ana Bolarín y al Sr. Manuel Pérez.

A los Servicios Científico-Técnicos de la Universitat de Barcelona por su ayuda y colaboración.

# Índice

1. INTRODUCCIÓN .....	1
1.1. Objetivo.....	1
1.2. Antecedentes .....	3
1.3. Teoría .....	5
1.3.1. Procesos que tienen lugar en un sistema en corrosión.	5
1.3.2. Influencia de la Humedad .....	6
1.3.3. Clasificación de las atmósferas según el tiempo de humectación .....	13
1.3.4. Influencia de la temperatura .....	13
1.3.5. Corrosión en atmósferas no contaminadas .....	14
1.3.6. Influencia del dióxido de azufre .....	15
1.3.7. Efecto sinérgico entre contaminación por dióxido de azufre y humedad relativa en el proceso de corrosión del acero .....	21
1.3.8. Influencia de los cloruros .....	22
1.3.9. Influencia de las partículas sólidas en suspensión ...	26
1.3.10. Influencia de los sulfatos .....	28
1.3.11. Nivel de contaminación. Relación entre la corrosión del acero y del zinc .....	29
1.3.12. Estimación de la corrosión atmosférica mediante la técnica de "alambre sobre tornillo" .....	30
1.3.13. Influencia del tiempo .....	32
1.3.14. Corrosión ambiental del aluminio .....	35
1.3.15. Corrosión ambiental del aluminio anodizado .....	38
1.3.16. Corrosión ambiental del acero al carbono y de los aceros inoxidables .....	39
1.3.17. Corrosión ambiental del cobre .....	43
1.3.18. Velocidad de corrosión a partir de los parámetros	

2.4.1. De campo .....	73
2.4.2. Electroquímicos .....	76
2.4.3. Metalografía .....	78
3. RESULTADOS .....	79
3.1. De campo .....	79
3.1.1. Temperatura .....	79
3.1.2. Humedad relativa .....	80
3.1.3. Horas con $HR \geq 70\%$ .....	81
3.1.4. Horas con $HR \geq 80\%$ i <i>TDH</i> .....	82
3.1.5. Horas con $HR \geq 85\%$ .....	83
3.1.6. Factor de humectación .....	84
3.1.7. Cloruros .....	85
3.1.8. Dióxido de azufre .....	86
3.1.9. Partículas atmosféricas en suspensión: TPS .....	87
3.1.10. Sulfatos .....	88
3.1.11. Pérdidas de masa .....	89
3.2. Electroquímicos .....	96
3.3. Microscopía .....	98
4. DISCUSIÓN .....	101
4.1. Ensayos de Campo .....	101
4.1.1. La ecuación de Guttman y su aplicación a los datos meteorológicos del Área Metropolitana de Barcelona .....	101
4.1.2. Relaciones entre el tiempo de humectación con humedades superiores al 80 % y el tiempo de humectación con humedades superiores al 70 % .....	101
4.1.3. Relaciones entre el tiempo de humectación con humedades superiores al 85 % y el tiempo de humectación con humedades superiores al 80 % .....	103

4.1.4. Comportamiento frente a la corrosión del aluminio en comparación con el del aluminio anodizado .....	103
4.2. Ecuación de Passano .....	104
4.3. Tiempo de exposición de los diferentes metales y progreso de la corrosión .....	118
4.4. Relación entre el coeficiente a y los niveles de contaminantes .....	120
4.5. Discusión sobre los coeficientes de correlación obtenidos en el Área Metropolitana de Barcelona .....	138
4.6. Comparación de las ecuaciones obtenidas en el Área Metropolitana de Barcelona y las obtenidas en otros trabajos ....	138
4.7. Relación entre la corrosión del acero y del zinc. Calibrado de atmósferas .....	142
4.8. Relación entre la corrosión por cloruros y la composición química de los aceros estudiados .....	145
4.9. Relación entre el potencial de corrosión y el índice de protección .....	148
4.10. Relación entre el potencial de corrosión y los coeficientes de corrosión atmosférica .....	150
5. CONCLUSIONES .....	153
6. PROBLEMÁTICA PENDIENTE .....	157
7. BIBLIOGRAFÍA .....	158
8. TABLAS .....	169
9. FIGURAS .....	201

## 1. INTRODUCCIÓN

### 1.1. Objetivo

La acción de la atmósfera sobre los metales plantea graves problemas de corrosión y, dado que la mayoría de las construcciones metálicas operan al aire libre, este fenómeno adquiere gran importancia en las zonas más desarrolladas e industrializadas. A nivel mundial, el 80% del metal que se produce, una vez en servicio, está expuesto a la acción corrosiva de la atmósfera. Según Tomashov (1), más de un 50% de las pérdidas por corrosión se deben a la corrosión atmosférica. Si se tiene en cuenta que estas pérdidas pueden ser del orden del 2% del PIB a partir del año 1980 (2), los costes de la corrosión en España superarían el medio billón de peseta anuales.

Según el Servei de Control Ambiental de la Mancomunidad de Municipios del Área Metropolitana de Barcelona los procesos de corrosión provocaron en el año 1989 unas pérdidas económicas evaluadas en 5.000 millones de pesetas anuales (3). Esta cantidad

parece muy pequeña en comparación del 2% del PIB antes citado teniendo en cuenta que se trata de una zona industrial.

Parece obvio que un mejor conocimiento de los mecanismos que actúan en la corrosión de los metales expuestos a la atmósfera repercutirá en una mejor protección de los mismos y, por lo tanto, en una disminución sustancial de las pérdidas económicas. Los estudios de la corrosión atmosférica pretenden, entre otros, los siguientes objetivos:

-Lograr un inventario de datos para confeccionar un mapa de corrosividad atmosférica.

-Desarrollar ecuaciones empíricas con las que predecir la corrosión de los metales en distintas atmósferas.

En los estudios clásicos de corrosión se han utilizado los valores de contaminantes obtenidos por métodos de deposición. Con la progresiva extensión de las redes automáticas de control de la contaminación atmosférica se comienza a disponer de una gran cantidad de datos, obtenidos automáticamente y recopilados en grandes archivos históricos mediante procedimientos informáticos. Sin embargo, estos datos no corresponden a valores de deposición de contaminantes, sino de niveles de contaminantes en el medio atmosférico.

Los objetivos de este trabajo son:

1.- Estudiar la influencia de los contaminantes más frecuentes en el Área Metropolitana de Barcelona sobre la corrosión de los materiales estudiados en esta importante zona industrial, urbana y marina.

2.- Comprobar la idoneidad de los niveles de contaminantes, obtenidos a partir de las mediciones de las redes automáticas de control de contaminación, para ser relacionados con la corrosión de los materiales metálicos estudiados.

3.-Estudiar la influencia de los parámetros meteorológicos sobre la corrosión de los materiales estudiados.

4.- Seleccionar las magnitudes relacionadas con los factores meteorológicos que parecen más apropiadas para describir la corrosión ambiental.

5.- Estudiar la relación que existe entre la composición de algunos de estos materiales, como por ejemplo los aceros inoxidables S30400, S31600, S40900, S43000, S43400, y la corrosión ambiental en el Área Metropolitana de Barcelona.

Se realizan ensayos de corrosión en once estaciones del Área Metropolitana de Barcelona. Se exponen a la intemperie muestras de aluminio, aluminio anodizado, cobre térmico, acero al carbono y los aceros inoxidables S30400, S31600, S40900, S43000, S43400 y S44400 durante períodos de tiempo variables, realizándose extracciones periódicas.

Se determina la corrosión por la pérdida de masa de las muestras después de proceder a la eliminación de los productos de corrosión. Durante el tiempo de exposición se miden los factores meteorológicos y de contaminación ambiental: temperatura, humedad relativa, niveles de cloruros, dióxido de azufre, sulfatos y partículas sólidas. Se relaciona el avance de la corrosión con los factores antes citados, obtenidos en estaciones localizadas en ambientes diversos: marinos, industriales, urbanos.

## 1.2. Antecedentes

En E.E.U.U., desde 1906, la American Society for Testing and Materials (A.S.T.M.) ha realizado, a través de sus diversos comités, estudios sobre corrosión en el acero, cobre y otros metales con tiempos de exposición de hasta 20 años en atmósferas corrosivas (4).

En el Reino Unido, Vernon (5), en 1922, comenzó a evaluar el impacto que sobre los metales ejercen los distintos climas. En este mismo país se han realizado estudios de corrosividad ambiental por C.I.R.I.A. (Construction Industry Research and Information Association). El Instituto de Física y Química de la Academia de Ciencias de la Unión Soviética ha realizado importantes contribuciones (6).

Los estudios sistemáticos de corrosión atmosférica se iniciaron en España durante el año 1968 con un trabajo de Guillén y Feliu sobre la corrosión de probetas de acero en seis ambientes distintos. Los primeros trabajos son una simple evaluación del alcance de la corrosión atmosférica, relacionándola con los parámetros meteorológicos (humedad relativa (*HR*), lluvia, etc), sin tener presentes los niveles de contaminantes (7).

A partir de 1969 el CENIM (8) comienza a relacionar la corrosión con los contaminantes, particularmente el SO<sub>2</sub>, en el Área Metropolitana de Madrid. Posteriormente, el CENIM ha efectuado estudios en una red de estaciones, que comprende diez atmósferas tipo, distribuidas por toda la geografía española (9). Mediante esta red se llevan a cabo estudios de corrosión de larga duración (10).

Se han instalado, con posterioridad, otras redes patrocinadas por diferentes organismos. Estas son:

-Área Metropolitana de Madrid (35 estaciones) (8).

-Cataluña (12 estaciones) (11).

-Cuenca Hidrográfica del Tajo (34 estaciones) (9).

-Cuenca Hidrográfica del Sur (16 estaciones) (12).

-La Red de control de la Corrosividad Atmosférica en Galicia se instaló en 1984 y estaba formada por 50 estaciones inicialmente (13).

En el ámbito geográfico de la ciudad de Barcelona y su área de influencia (Área Metropolitana de Barcelona) se pueden citar los siguientes trabajos:

-Un estudio sobre la corrosión ambiental de varios aceros mediante ensayos efectuados por el Puerto de Barcelona. Los resultados se compararon con los obtenidos en una zona urbana de la misma ciudad (14). El trabajo se desarrolló entre 1983 y 1984.

-Un estudio de cuatro años de duración, iniciado en 1987 por el Área Metropolitana de Barcelona para evaluar el comportamiento frente a la corrosión de 12 materiales expuestos a la corrosión ambiental en 11 estaciones distribuidas por toda la geografía de la zona (3).

-Un proyecto de investigación sobre la agresividad ambiental se inicia en 1991 por el Ayuntamiento de Barcelona con la instalación de cien puntos de control por todo el término municipal. Los materiales ensayados son el acero al carbono y el zinc (15).

### **1.3. Teoría**

#### **1.3.1. Procesos que tienen lugar en un sistema en corrosión.**

En un sistema en corrosión tienen lugar los siguientes procesos (16,17 y 18):

1.- Absorción de los reactivos en la superficie metálica (intercambio reactivo).

La deposición puede ser gaseosa o en forma de partículas (deposición seca), o bien en forma disuelta o ionizada (deposición húmeda).

Los depósitos secos son disueltos, ionizados y activados por la superficie mojada, por las precipitaciones, la condensación de agua o por otros procesos físicos, como la absorción inducida por higroscopia.

2.- Iniciación del proceso de corrosión.

Sin el efecto directo de los agentes corrosivos, la mayor parte de los metales utilizados en la técnica son pasivos. Para iniciar la corrosión esta pasividad debe ser anulada. Hay unas condiciones críticas para cada uno de los metales (principalmente la concentración superficial de los iones acumulados). Los aceros inoxidables y el aluminio necesitan unas concentraciones sustancialmente más elevadas de los iones estimuladores de la corrosión.

Una vez que se ha vencido la pasividad (uniformemente o en partes aisladas de la

superficie del metal) la corrosión continúa si las condiciones son favorables para la existencia de un electrólito en la superficie.

### 3.- Desarrollo de una capa de productos de corrosión.

La formación y el crecimiento de capas de productos sólidos de corrosión cambia completamente el sistema. Esta capa protege parcialmente la superficie del metal del contacto con los contaminantes, pero al mismo tiempo puede actuar como una reserva de iones corrosivos. Las propiedades físicas y químicas de los productos de corrosión deciden sus efectos en la cinética de la corrosión en esta fase. Si se forma una capa dura y fuertemente unida al sustrato de productos insolubles el efecto corrosivo disminuye e incluso puede cesar: es el caso del cobre. En el hierro se forman sales solubles, principalmente sulfato ferroso, que posteriormente se oxidan e hidrolizan, y así progresa la corrosión.

### 4.- Progreso de la corrosión en condiciones estacionarias.

Después de algún tiempo del inicio del fenómeno corrosivo se alcanza una situación relativamente estable a largo término, caracterizada por una velocidad constante y caracterizada por una situación de quasi-equilibrio entre los tres componentes del sistema: la atmósfera, definida por sus propiedades ambientales, la capa de productos de corrosión con propiedades quasi-constantes y la superficie del metal.

Los factores más influyentes en la corrosión atmosférica son: la humedad relativa, el dióxido de azufre, los cloruros, las partículas en suspensión, el tiempo o duración del experimento y la temperatura del ambiente (19, 20 y 21).

#### 1.3.2. Influencia de la Humedad

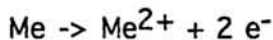
El proceso de corrosión atmosférica tiene lugar siempre que se forma una capa de electrólito sobre el metal. Dado que el proceso de corrosión es de tipo electroquímico, éste se

ve favorecido cuando la superficie metálica está humedecida. Las precipitaciones acuosas (lluvia, nieve o niebla) y la condensación de humedad por cambios de temperatura son los principales promotores de la corrosión.

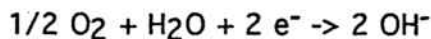
A temperatura ambiente, en una atmósfera seca y limpia, la corrosión es inapreciable, pero en presencia de humedad alcanza valores significativos. En la atmósfera húmeda y contaminada la corrosión tiene lugar mediante un mecanismo electroquímico, donde la fina capa de humedad forma una película sobre el material y actúa como electrólito.

La velocidad de las reacciones de corrosión aumenta con la concentración de las sustancias capaces de ionizarse en la película de humedad. Bajo esta película, el metal se corroe por medio de un proceso catódico de reducción de oxígeno procedente del aire. Únicamente en el caso de un alto grado de contaminación por productos ácidos adquiere importancia la reacción de descarga de iones hidrógeno. El proceso anódico de corrosión del metal (Me), supuesto bivalente, y los mencionados procesos catódicos pueden expresarse de modo simplificado por las reacciones siguientes:

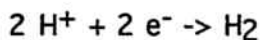
Proceso anódico:



Proceso catódico en medio neutro:



Proceso catódico en medio ácido:



Para películas con espesores muy pequeños, la corrosión es despreciable. Películas con

espesores de unos pocos micrómetros ya son visibles y la corrosión alcanza valores altos, pero que dependen del espesor de la película. Cuando la capa de humedad es gruesa, la corrosión toma valores prácticamente constantes. El material está en este caso en condiciones de inmersión con control catódico (figura 1).

La formación de esta película de electrólito puede tener lugar mediante distintos mecanismos (22):

- La caída de las gotas de lluvia sobre un material origina, por una parte, una capa líquida de gran espesor y, por otra parte, la renovación de la película durante la lluvia lava la superficie del material de especies corrosivas. En estas condiciones el proceso de corrosión queda inhibido.

- Si la superficie del material queda mojada por lluvia fina, la capa líquida es muy delgada y queda saturada de oxígeno atmosférico, con lo que la corrosión es más intensa .

- La capa de humedad producida por la niebla es más fina que la de lluvia. No se presenta el efecto de lavado. En estas condiciones la corrosión viene potenciada .

- Se puede formar la película por condensación, cuando el agua pasa del estado de vapor al estado líquido sobre una superficie de metal fría. El agua condensa sobre la superficie del material si éste tiene puntos de nucleación. La superficie del material, que está a una temperatura más baja, absorbe calor. En estas condiciones se origina una capa visible de humedad.

La formación de rocío depende de la humedad relativa (*HR*) del aire y del cambio de temperatura del metal. Cuanto más seco está el ambiente, mayor ha de ser el descenso de temperatura que motive la condensación de humedad; por el contrario, con una *HR* alta basta una ligera disminución de temperatura para llevar la atmósfera al estado de saturación. Así, para una *HR* del 80%, un cambio de temperatura de 3 ó 4°C puede producir la condensación de humedad, mientras que a una *HR* del 50% hace falta que la temperatura disminuya de 9 a

10°C. La amplitud de la variación diaria de la temperatura está influida por numerosos factores. En terrenos secos y áridos, la amplitud es mayor que en suelos húmedos y cubiertos de vegetación. Las mayores oscilaciones suelen registrarse en el verano, en los días claros, y las menores, durante los días nublados (22).

- Cuando la superficie del material retiene moléculas de agua mediante interacciones de tipo físico (adsorción). En este fenómeno hay una concentración de agua sobre la superficie adsorbente. La adsorción depende del material y de las condiciones experimentales, como por ejemplo, la humedad relativa. Así, a una humedad relativa del 55 % se pueden adsorber unas 15 capas moleculares sobre el hierro, y si la humedad relativa es del 100 % se puede llenar hasta unas 100 capas de moléculas (23).

- La quimisorción es consecuencia de interacciones químicas entre el agua y la superficie del material. El proceso de quimisorción termina cuando la superficie queda recubierto por una monocapa adsorbida. La quimisorción puede tener lugar a humedad relativa baja, especialmente en presencia de iones cloruro o compuestos amoniacales. En medios con estas especies, el electrólito sobre el material presenta además un alto contenido de especies agresivas. La presencia de sales higroscópicas juega un papel importante en la corrosión al facilitar la retención de agua líquida sobre la superficie del metal.

- Cuando la superficie del material presenta microporos o resquicios hay condensación de humedad por efecto de la capilaridad. Este mismo fenómeno puede ocurrir también cuando sobre dicha superficie se han acumulado productos de corrosión o depósitos sólidos que forman microporos o resquicios capilares. Favorecen la condensación capilar las superficies rugosas, las superficies cubiertas por productos de corrosión de naturaleza porosa y las superficies en las que se ha depositado polvo.

Aunque la lluvia moja manifiestamente la superficie metálica también puede lavar la superficie metálica de polvo y contaminantes. Así, en atmósferas fuertemente contaminadas, una lluvia intensa, por su efecto de lavado, puede ser bastante menos corrosiva que el rocío o

la niebla, que no limpian de contaminante la superficie del metal. El volumen de agua tampoco permite cuantificar la humectación de la superficie puesto que una lluvia intensa puede tener el mismo efecto que otra de menor intensidad pero de mayor duración.

La humedad relativa es, en porcentaje, la relación entre la presión parcial de vapor de agua en el aire y la presión de saturación de vapor de agua en el aire a la misma temperatura. Generalmente la corrosión del hierro y otros metales es insignificante para HR por debajo del 60% (22).

Para evaluar la incidencia de la humedad en los procesos de corrosión se utiliza habitualmente el tiempo de humectación (*TDH*). Se define el tiempo de humectación como el número de horas que el porcentaje de humedad relativa supera un determinado valor umbral. Normalmente este valor umbral de humedad es del 70, del 80 o del 85% .

El Comité ISO/TC 156 estima (24) el *TDH* como el tiempo a lo largo de un año en que se cumplen simultáneamente las condiciones  $HR \geq 80\%$  y temperatura  $> 0^{\circ}\text{C}$ . Esta última condición está motivada porque la congelación del electrolito a temperaturas bajo cero detiene el funcionamiento de las pilas de corrosión. En zonas templadas, como el Área Metropolitana de Barcelona, es muy difícil que las temperaturas bajen por debajo de los cero grados centígrados con una humedad relativa superior al 80%.

En estudios de corrosión ambiental hay que correlacionar las pérdidas de masa de probetas que han experimentado tiempos de exposición diferentes con algún valor que mida la humectación. Naturalmente esta humectación debe estar expresada por una magnitud independiente del tiempo de exposición. Por esta razón se define el factor de humectación,  $f_h$ .

Se define factor de humectación,  $f_h$ , (24) como “el cociente entre el número de horas en que la humedad iguala o supera un determinado umbral y el número de horas totales correspondientes a la duración del experimento”. Es un número adimensional, menor de la unidad. El umbral de humedad suele ser el 70%, el 80% ó el 90%.

Para evaluar el efecto de la humedad sobre la corrosión sería ideal conocer el tiempo de humectación (*TDH*) a través de determinaciones directas, tales como las que se realizan con medidores del tipo de pila bimetálica (25, 26, 27 y 1). Pero este instrumental no es frecuente en las estaciones meteorológicas. Sin embargo, todas las estaciones miden siempre los valores de la humedad relativa.

Para determinar el *TDH* se utiliza el siguiente procedimiento:

Con los datos diarios de *HR* a las 1 h, 7 h, 13 h y 18 h compilados en las hojas del Instituto Nacional de Meteorología se dibujan las gráficas aproximadas de la variación de *HR* a lo largo de cada uno de los días de exposición. Estas gráficas permiten establecer el número de horas en que *HR* supera determinados niveles.

En algunas estaciones meteorológicas se realizan cuatro lecturas diarias a intervalos constantes de seis horas. En otras estaciones los intervalos no son constantes.

Dada la dificultad para obtener datos homogéneos en todas las estaciones meteorológicas se prefiere, en ocasiones, utilizar los valores de la humedad relativa media,  $HR_m$ , obtenida por lectura directa de los higrómetros.

En algunos casos es imposible, incluso, la determinación directa de  $HR_m$ . Entonces se utilizan fórmulas empíricas basadas en el número de días de lluvia o la cantidad de agua precipitada. En la bibliografía aparecen relaciones empíricas, enunciadas por diversos autores, de gran utilidad para calcular el tiempo de humectación cuando no se dispone de aparatos destinados a tal fin. Entre ellas destaca la encontrada por Guttman (23), que ha sido ampliamente aplicada por diversos autores:

$$TDH/t = 41,022 - 2,629 HR + 0,0328 HR^2 \quad [1]$$

donde:

$TDH/t$  = fracción de humectación

$TDH$  = tiempo de humectación

$t$  = tiempo de exposición

$HR$  = humedad relativa

Según Guttman, esta ecuación resulta de utilidad para humedades relativas entre 50 y 90%, que encajan perfectamente con las que se detectan en las estaciones de ensayo que forman parte de este trabajo.

Benarie y Lipfert (28), en un análisis estadístico a escala mundial han demostrado que el  $TDH$  que se registra directamente con sensores electroquímicos se relaciona significativamente con el número de días de lluvia, a través de la ecuación:

$$TDH = 1,686 \cdot 10^{-3} + 3,66 \cdot 10^{-3} \cdot D \quad [2]$$

donde:

$D$  = número de días al año con precipitación y temperatura media  $> 0^{\circ}\text{C}$ .

Feliu y Morcillo (21), utilizando datos del Instituto Nacional de Meteorología, han puesto de relieve una relación expresada gráficamente en la figura 2, entre los valores de la  $HR$  media y las horas anuales con  $HR \geq 80\%$ , que permite calcular los valores de  $TDH$  para cualquier lugar de España con sólo conocer la  $HR$  anual media del lugar de exposición.

Puesto que el  $TDH$  total abarca únicamente una parte del período completo de exposición, pudieran plantearse dudas sobre la posibilidad de relacionar la corrosión con los niveles medios de contaminación. Sin embargo, a partir de las observaciones de Schickorr (29) parece claro que los contaminantes se acumulan sobre la superficie metálica, lo mismo cuando las condiciones son favorables al proceso corrosivo que cuando no lo son, para

producir su pleno efecto en cada nueva humectación. Por este motivo, está justificado plantear las ecuaciones de correlación en función de aquellos niveles medios de contaminación, aun cuando se refieren al tiempo completo de exposición y no solamente al *TDH*.

### **1.3.3. Clasificación de las atmósferas según el tiempo de humectación.**

El ISO TC/156 Technical Committee (24) establece cinco categorías para las atmósferas según los diferentes tiempos de humectación. La categoría 1 corresponde a interiores con acondicionamiento de aire. La categoría 2 corresponde a interiores sin acondicionamiento de aire. La categoría 3 corresponde a exteriores en climas secos y fríos. La categoría 4 corresponde a exteriores en todas las zonas climáticas excepto secas y frías. La categoría 4 corresponde a zonas húmedas y a ambientes húmedos sin ventilación.

### **1.3.4. Influencia de la temperatura**

En teoría, un cambio de temperatura puede afectar a la corrosión metálica en la atmósfera. Al subir la temperatura aumenta la velocidad de las reacciones electroquímicas, pero, al mismo tiempo, se acelera la evaporación de la humedad depositada sobre el metal, disminuye la concentración de oxígeno y de otros gases corrosivos disueltos en ella e incluso pueden producirse cambios en las propiedades protectoras de las capas de productos de corrosión. A veces, no se detecta ningún efecto apreciable de esta variable en un amplio intervalo de temperatura. En general, el efecto de la temperatura es considerablemente menor que el del *TDH* o el de la contaminación ambiental (19).

Teóricamente un incremento de la temperatura debería conllevar un aumento de la velocidad de corrosión. Pero al aumentar la temperatura también se seca la superficie del metal, con lo cual puede disminuir la velocidad de corrosión. Es probable que los efectos más importantes de la temperatura sean la mejora de la difusión de los iones en la superficie metálica y el incremento de la sequedad, pero ambos efectos son antagónicos.

Barton (20) predijo que la velocidad de corrosión para el cobre es independiente de la temperatura.

### 1.3.5. Corrosión en atmósferas no contaminadas

Gran cantidad de equipos, maquinaria diversa, redes de distribución de energía eléctrica, instalaciones agrícolas, etc, durante su vida en servicio están expuestos a atmósferas rurales poco contaminadas. Por tanto, tiene interés obtener datos de corrosión en estas últimas atmósferas, para analizar el efecto exclusivo de las variables meteorológicas en ellos.

En 1976, el CENIM inició un trabajo (30, 31 y 32) para estudiar la influencia de los factores exclusivamente meteorológicos en la corrosión en zonas rurales no contaminadas. Se eligieron tres zonas meteorológicas de España claramente diferenciadas: Centro, Noroeste y Sur. Dentro de cada zona se distribuyeron probetas en un gran número de estaciones rurales alejadas de todo núcleo urbano o industrial y de la costa; por tanto, en estaciones aparentemente exentas de contaminantes.

Las estaciones estaban en las proximidades de estaciones meteorológicas próximas de las que el INM dispone de datos completos. Se confeccionaron tablas en las que figuran los datos de corrosión para cuatro metales (acero, zinc, cobre y aluminio) y los datos meteorológicos correspondientes a los períodos de exposición, de 1 año de duración.

Los investigadores del CENIM determinaron por procedimientos estadísticos la influencia de las variables meteorológicas en la corrosión atmosférica mediante la técnica de regresión lineal múltiple. Se consideraron las dos siguientes funciones de correlación:

$$C = f_1 (HR, T, L) \quad [3]$$

$$C = f_2 (W, T, L) \quad [4]$$

donde  $C$  es la corrosión anual de cada metal expresada en micrómetros ( $\mu\text{m}$ ) para el acero, zinc y cobre y en  $\text{g}/\text{m}^2$  para el aluminio),  $HR$  es la humedad relativa media anual (expresada en %),  $W$  es el  $TDH$  medio anual (expresado en horas, durante las cuales  $HR > 80\%$  y  $T > 0^\circ\text{C}$ ),  $T$  es la temperatura media anual (expresada en grados Celsius) y  $L$  es el número de días de lluvia al año.

De las funciones de regresión obtenidas se observó:

a) Se obtenían similares coeficientes de correlación utilizando la  $HR$  o el  $TDH$  como variable independiente. Está justificado, por tanto, utilizar la  $HR$  en lugar del  $TDH$ , ya que  $HR$  es el parámetro que dan los aparatos de medida de las estaciones meteorológicas, siendo  $TDH$  un parámetro obtenido por medio de cálculos laboriosos, a partir de datos incompletos y con la admisión de hipótesis difícilmente justificables.

b) Los altos coeficientes de correlación obtenidos para el acero y el zinc indicaron una influencia significativa de la meteorología en la corrosión atmosférica de estos dos metales.

c) Los bajos coeficientes de correlación obtenidos para el cobre y el aluminio hacen dudar de la validez de las relaciones planteadas entre los datos de corrosión y las variables meteorológicas.

### 1.3.6. Influencia del dióxido de azufre

El aire sin contaminar tiene una cantidad muy pequeña de dióxido de azufre que proviene de la descomposición de la materia viva, en la que se genera  $\text{H}_2\text{S}$ . Posteriormente, el sulfuro de hidrógeno se oxida a  $\text{SO}_2$ .

El dióxido de azufre está presente tanto en atmósferas industriales como urbanas. Se produce en la combustión de carbones y combustibles, algunos de los cuales pueden tener un porcentaje medio de 6% de azufre. Según P. Chovin (33) la emisión total en Francia en 1970 fue de 2 millones de toneladas anuales. En el Reino Unido, de 6 millones de toneladas

anuales y en los Estados Unidos de Norteamérica, 343 millones de toneladas (34 y 35).

Las emisiones de SO<sub>2</sub> en España en el año 1985, se estiman en 2,6 millones de toneladas, de las que 3/4 partes proceden de combustiones no industriales. Del resto, son la combustión industrial (12%), el refinado de petróleo (5%) y el transporte (3%) las más representativas. Esta emisión en función de la superficie, es de 4339 kg/km<sup>2</sup>, estando muy irregularmente repartida en los diferentes territorios según las determinaciones de F. Fernández Patier (36).

Sin embargo, la progresiva utilización de combustibles para calefacción más limpios, como el gas natural, las mejoras en los diseños de motores y las restricciones al tráfico automovilístico hacen que los niveles de SO<sub>2</sub> hayan disminuido progresivamente en los últimos años.

La presencia de dióxido de azufre en la atmósfera es bastante frecuente en concentraciones que varían ampliamente dependiendo de la naturaleza de las industrias y de las plantas de generación de energía de la región, así como de la época del año, etc.

El ataque sobre el acero se acelera notablemente cuando la concentración sobrepasa los 0,1 mg · m<sup>-3</sup>, nivel que se alcanza fácilmente en algunas ciudades, especialmente en invierno. Sin embargo, los niveles de este contaminante han descendido notablemente en los últimos 20 años, dado el interés actual por disminuir la contaminación atmosférica.

Según Barton (20), si la concentración de dióxido de azufre es inferior a 0,22 mg SO<sub>2</sub> · dm<sup>-2</sup>d<sup>-1</sup>, este gas no tiene prácticamente influencia en la corrosión del acero. Knotkova-Cermakova (4) proponen 0,17-0,27 mg SO<sub>2</sub> · dm<sup>-2</sup>d<sup>-1</sup> como el nivel umbral para la corrosión del acero. Para el zinc y el cobre, la corrosión es significativa cuando el nivel de contaminación supera 0,49-0,55 mg SO<sub>2</sub> · dm<sup>-2</sup>d<sup>-1</sup>.

El SO<sub>2</sub> se oxida a SO<sub>3</sub> en un proceso en que las pequeñas gotas de agua y las partículas en suspensión actúan como catalizadores. Para la oxidación del dióxido de azufre se han propuesto dos mecanismos diferentes.

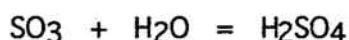
Un mecanismo consiste en la oxidación fotoquímica del SO<sub>2</sub> (37):



El rendimiento de esta reacción depende de la intensidad de la reacción solar que llega a la Tierra en la gama de frecuencias comprendida entre 0,20 y 0,50 micrómetros.

Según Urone *et al.* (38) el SO<sub>2</sub> del aire se puede oxidar mediante un proceso catalítico. La oxidación tiene lugar en presencia de diversos óxidos metálicos (aluminio, calcio y hierro) en estado de polvo finamente divididos.

El SO<sub>3</sub> reacciona rápidamente con agua para formar ácido sulfúrico



El ácido sulfúrico, con gran afinidad para el agua, atrae más gotas formando un humo blanco o aerosol que ha sido bautizada con el nombre de "smog" ácido.

El carácter de las industrias de una determinada zona, las fuentes de energía utilizadas y la época del año son los factores determinantes de la concentración de SO<sub>2</sub> en la atmósfera.

En concentraciones superiores a 0,1 µg · m<sup>-3</sup> la corrosión del acero se acelera notablemente.

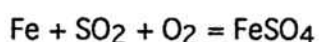
El dióxido de azufre tiene un efecto acelerador de la corrosión, al combinarse con la humedad. En presencia de dióxido de azufre la corrosión se puede producir con valores menores de humedad relativa. El mecanismo del proceso implica una primera etapa de

captación del gas en la superficie del metal, influyendo en ello la rugosidad de la superficie metálica y el agua superficial, ya que tiene una solubilidad en agua mayor que el oxígeno. A continuación hay una etapa de oxidación del SO<sub>2</sub> a sulfato y por último la verdadera etapa de corrosión metálica.

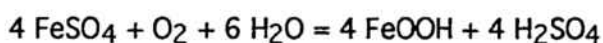
La adsorción de SO<sub>2</sub> en las superficies metálicas limpias de herrumbre depende, en general, de la humedad relativa. Si la humedad relativa no supera el 80% la adsorción disminuye considerablemente. Hay que tener presente que la solubilidad del SO<sub>2</sub> en agua es unas 2600 veces mayor que la del oxígeno, y por tanto, aunque sea muy bajo su contenido en la atmósfera, la concentración en el electrolito y sus efectos pueden ser del mismo orden que los del oxígeno.

Una vez que la superficie metálica está recubierta por una capa corroída, la adsorción aumenta considerablemente. Así los productos de la corrosión del hierro y del zinc presentan una alta adsorción del SO<sub>2</sub> aun a bajas humedades relativas. No ocurre lo mismo en el caso del cobre, pues sus productos de corrosión forman una capa relativamente impermeable al paso del SO<sub>2</sub>.

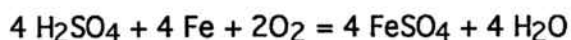
Según Schickorr (29), la capa de herrumbre del acero corroído absorbe el SO<sub>2</sub> tan rápidamente como si fuera un papel de filtro empapado en álcali, y este proceso continúa casi independientemente del HR y de la temperatura. Sin embargo, sólo durante los períodos en que la HR es suficientemente alta, el SO<sub>2</sub> absorbido activa el proceso de corrosión. Como primer paso el SO<sub>2</sub> forma sulfato ferroso



que posteriormente da lugar a más herrumbre con liberación de ácido sulfúrico



Este ácido sulfúrico reacciona con el hierro para una nueva formación de sulfato de hierro



Por lo tanto, el agente corrosivo almacenado actúa a través de un proceso cíclico, que tiende a perpetuar su efecto. Se oponen a esta perpetuación, el efecto de lavado de los contaminantes por la lluvia, el desprendimiento de partículas contaminadas de herrumbre y la conversión del sulfato en sales básicas insolubles. Una sola molécula de  $\text{SO}_2$  puede causar la corrosión de más de 150 átomos de hierro. Esta oxidación es un proceso catalítico, en el que el catalizador es su propio óxido metálico.

Los gases sulfurosos se transforman y condensan a la temperatura del rocío bajo la forma de ácido sulfúrico. Esta condensación provoca una corrosión generalizada. En muchos casos la utilización de aceros inoxidables del tipo S31600 es suficiente para paliar el problema pero ocasionalmente hay que utilizar aceros inoxidables muy aleados o aleaciones Ni/Cr/Fe ó Ni/Cr/Mo.

Experimentalmente se observó (8) que la corrosión de acero en Madrid se incrementó un 30% al pasar de una atmósfera con un nivel medio anual de  $0,5 \text{ mg SO}_3/\text{dm}^2 \cdot \text{día}$  a otra de  $1,75 \text{ mg SO}_3/\text{dm}^2 \cdot \text{día}$ . El efecto del  $\text{SO}_2$  en la corrosión del Zn es mucho más marcado que en el caso del acero; la corrosión del zinc prácticamente se duplica al pasar la contaminación sulfurosa de  $0,5$  a  $1,75 \text{ mg SO}_3/\text{dm}^2 \cdot \text{día}$ .

Comparando los datos obtenidos en Madrid con los obtenidos en la región Centro de España y en Galicia(12) se observan consecuencias interesantes. La extrapolación a contaminación cero de la ecuación correspondiente al acero en Madrid, da un valor próximo a  $34 \mu\text{g}$ , lo que no concuerda con las  $10 \mu\text{g}$  encontrados para atmósferas rurales con similares TDH.

Por otro lado, la extrapolación a contaminación cero (30) para el caso de la corrosión de zinc suministra un valor de corrosión similar al obtenido en la región Centro de España . Los resultados obtenidos para el zinc parecen indicar que la contaminación sulfurosa no afecta en gran modo a la corrosión de este metal siempre y cuando no sobrepase un valor crítico, de orden de  $0,5-0,6 \text{ mg SO}_3/\text{dm}^2 \cdot \text{día}$ . Una vez sobrepasado este valor, la corrosión de zinc se muestra muy sensible a la presencia de  $\text{SO}_2$ .

Para la determinación del  $\text{SO}_2$  se han utilizado diversos procedimientos y aparatos.

Cabe destacar:

a) Métodos del peróxido de plomo

1. Discos de sulfatación. Se exponen discos en posición invertida cubiertos con una capa de  $\text{PbO}_2$ . Esta posición invertida del disco de sulfatación da lugar a una recogida mínima de ácido sulfúrico y otras especies sulfuradas provenientes de las precipitaciones atmosféricas ácidas. Se determina la concentración de éste mediante una simple valoración del sulfato de plomo. Los discos están disponibles a nivel comercial (39,40) o pueden prepararse mediante el método de Huey (41)

2. Candela. Basado en la misma absorción por  $\text{PbO}_2$  se puede utilizar el método de la candela (42).

b) Métodos basados en la captación del  $\text{SO}_2$  por  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . El  $\text{SO}_2$  se fija sobre papel de filtro empapado en  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  transformándose en sulfito de sodio. Posteriormente se oxida el sulfito, con peróxido de hidrógeno, a sulfato. El sulfato se solubiliza mediante una disolución de carbonato de sodio al 5%, se precipita con  $\text{BaCl}_2$  y se analiza por gravimetría

En la práctica se realiza mediante la campana de Liesegang (43) o por el procedimiento de la filtracita (44).

Con cualquiera de los métodos anteriormente citados se determina un nivel medio efectivo de SO<sub>2</sub> en la atmósfera a lo largo de un período de 30 días. La concentración de SO<sub>2</sub> se expresa en mg SO<sub>2</sub>/m<sup>2</sup> · día.

Si solamente se desea conocer la cantidad de contaminante depositada sobre las muestras o probetas durante un determinado periodo de tiempo, por ejemplo 100 horas, es mejor utilizar cualquier sistema de absorción, como el de la campana de Liesegang o el cartucho de dióxido de plomo de Fischer.

La determinación de SO<sub>2</sub> mediante el cartucho de Fischer de dióxido de plomo está especificada en la norma británica BS-1747 (42).

En el presente trabajo se determinaron los niveles de SO<sub>2</sub> por fluorescencia molecular de U.V., mediante espectrómetros, modelo SA-700, de la firma Columbia Scientific Industries Corporation instalados en las casetas de las estaciones de la red. Es el procedimiento más moderno y preciso de determinación de dióxido de azufre en continuo.

Las normas ISO (45), establecen cuatro categorías en cuanto a la corrosividad de las atmósferas por efecto del SO<sub>2</sub>: P<sub>0</sub>, P<sub>1</sub>, P<sub>2</sub> y P<sub>3</sub>. Estas cuatro categorías corresponden, respectivamente, a atmósferas rural, urbana, industrial e industrial fuertemente contaminada.

### **1.3.7. Efecto sinérgico entre contaminación por dióxido de azufre y humedad relativa en el proceso de corrosión del acero**

Hay un claro paralelismo entre corrosión del acero y número de horas de HR ≥70 % (12)(similar correspondencia aparece si en lugar de horas se consideran porcentajes de HR media mensual). Pero a lo largo de los meses de año varía también el nivel medio de contaminación sulfurosa siguiendo un trazado casi idéntico, se presenta la duda de precisar cuál será la verdadera influencia de uno y otro factor en las pérdidas por corrosión.

De ordinario, las estaciones de ensayo de corrosión atmosférica están situadas en lugares distantes entre sí cientos de kilómetros, quedando sometidas las probetas a condiciones meteorológicas significativamente diferentes.

En cambio, los estudios de corrosión en áreas metropolitanas presentan un problema adicional: las variaciones ambientales dentro de una misma área son muy pequeñas. En este último caso, por ser el factor meteorológico mucho más uniforme, la contaminación atmosférica adquirirá el máximo relieve en su intervención sobre la velocidad de corrosión. Es prácticamente imposible, a partir de los datos obtenidos en áreas metropolitanas, demostrar un efecto sinérgico entre la contaminación sulfurosa y la humedad

El CENIM (46,47) realizó un estudio sobre el efecto combinado de la contaminación sulfurosa y de la humedad ambiente sobre las probetas de acero expuestas en la atmósferas de Madrid. Se observa que al darse simultáneamente contenidos medios mensuales de  $\text{SO}_2$  de alrededor de  $1 \text{ mg SO}_3 / \text{dm}^2 \cdot \text{día}$ , o mayores, y un mínimo de unas 300 h/mes de  $HR > 70$  %, la acción combinada de la humedad y de la contaminación se deja sentir de modo alarmante.

### **1.3.8. Influencia de los cloruros**

Los cloruros presentes en el aire son aportados en su mayoría por el aerosol marino, aunque hay que considerar también los aportes debidos al consumo de combustibles fósiles. La cantidad de cloruro en el aire, proveniente de las gotitas de agua del mar arrastradas por el viento, depende de la distancia al mar. Ambler y Bain (48) demostraron hace ya tiempo que se produce un rápido descenso de la contaminación por cloruros al pasar de estaciones situadas en la misma línea de la costa, donde rompen las olas, a estaciones tierra adentro. Pero incluso a cientos de kilómetros del litoral se han detectado cantidades no despreciables de partículas salinas finamente divididas, que lo llegan a sedimentar.

Está establecido el importante efecto de este contaminante cuando su concentración

excede determinados niveles. De acuerdo con Ambler y Bain, únicamente las partículas de sal y las gotitas salinas de tamaño superior a  $10\ \mu\text{m}$ , al depositarse sobre la superficie metálica, influyen en el proceso de corrosión atmosférica. Puesto que estas partículas permanecen poco tiempo en la atmósfera, la corrosión pierde su carácter marino a veces a tan sólo unos pocos kilómetros de la costa. En general, se establece una relación directa entre corrosión y contenido salino. Por tanto, tiene el mayor interés conocer cómo varía el nivel de salinidad cerca de la costa, en función de la orientación y naturaleza de la costa y topografía general del terreno detrás de ella, y de la intensidad de los vientos procedentes del mar. En particular, interesa conocer el efecto de la distancia a la orilla del mar. Varios investigadores han estudiado esta cuestión. Son muy útiles en este sentido los resultados de un proyecto de la Comisión de la Comunidad Europea, EUR 7455 EN (49), en el que se estudió el decrecimiento de la salinidad con la distancia a la costa en 29 puntos típicos de la costa europea. En general, el nivel de cloruros es muy alto cerca de la orilla del mar, pero 10 km tierra adentro, el nivel de cloruros desciende a menos de  $10\ \text{mg} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{d}^{-1}$  en la mitad de las estaciones. Se juzga de interés la información recogida sobre la variación de los valores medios de concentración salina, para el conjunto de las estaciones, en función de la distancia a la costa.

Según Ambler y Bain, a partir de un cierto valor de la *HRm*, la sal depositada sobre la superficie del metal empieza a absorber agua de la atmósfera y acelera la corrosión.

Las sales del anión cloruro, como el NaCl, el CaCl<sub>2</sub> o el MgCl<sub>2</sub>, son compuestos higroscópicos y favorecen la formación de una película de humedad, incluso a humedades relativas bajas.

Asimismo, el anión cloruro participa directamente en el mecanismo de corrosión de muchos metales mediante un ataque profundo en zonas pequeñas, conocido por ataque por picaduras (50).

La picadura progresa a través de un proceso autocatalítico. El metal disuelto reacciona

con el ion cloruro que ha penetrado en la picadura con formación de ion hidrógeno. El medio ácido originado en el interior aumenta el potencial de pasivación del metal que, unido al defecto de oxígeno, por su baja solubilidad en la disolución concentrada interior, produce la continuación del ataque del metal.

Una atmósfera contaminada con cloruros puede provocar en los aceros inoxidable corrosión por picaduras. Este ataque localizado conduce a la perforación del acero inoxidable. En este caso el acero inoxidable austenítico más corriente, el S30400 (Cr 18/Ni 8), puede no ser suficientemente resistente. Para resolver el problema hay que incrementar los contenidos en Cr y Mo del acero inoxidable. La adición de níquel también incrementa la resistencia a la corrosión por picaduras. Se definen los siguientes índices de resistencia a las picaduras (51).

$$ERP_1 = \%Cr + 3\%Mo \quad [5]$$

$$ERP_2 = \%Cr + 3,3\%Mo + 1,6\%Ni \quad [6]$$

La determinación de los cloruros se realiza captando estos iones mediante la candela húmeda (45,48) o mediante la probeta de Hache (52).

El método de la candela húmeda de Ambler y Bain (45,48), figura 3, determina la velocidad de depósito de los iones cloruro utilizando una superficie cilíndrica. Alrededor de un tubo de 2,5 cm de diámetro y unos 30 cm de longitud, de material inerte (vidrio o refractario) se enrolla una tira de gasa cuyos extremos se mantienen sumergidos en una solución al 20% de glicerina y agua destilada contenida dentro de un frasco. En ocasiones se adicionan también determinados fungicidas para evitar la formación de hongos. La candela húmeda se coloca en un soporte a una distancia del suelo superior a 1 m y cubierta con un tejadillo a una distancia de 20 cm de la parte superior de la candela.

La probeta de Hache (52), figura 4, es una probeta en ángulo, de acero inoxidable, que está fijada en el bastidor o pupitre y recoge el agua de lluvia (llevando disueltos los

cloruros) y la transporta, mediante un tubo de goma o plástico flexible al interior de un matraz o recipiente esférico similar. También se conoce como método IRSID o método de la teja.

Método de Foran. Consiste en la medida de la salinidad atmosférica determinando el contenido de cloruros de la lluvia recogida en los pluviómetros.

En cualquiera de los dos procedimientos citados, la disolución de cloruros obtenida se valora una vez al mes, expresándose la contaminación por cloruros en forma de mg NaCl/dm<sup>2</sup>/día. Según un trabajo de E. Julve y J.M. Costa (53), los resultados obtenidos por ambos métodos no son concordantes.

En el presente trabajo, los cloruros fueron determinados por un procedimiento que se basa en la captación previa de todas las partículas sólidas en suspensión en la atmósfera mediante captadores de alto volumen. Se utilizaron captadores de alto volumen de la firma MCV, modelo CAV-1, instalados a unos 3 metros del suelo, siendo el caudal de aspiración de 50 m<sup>3</sup>.h<sup>-1</sup>, y recogiendo las muestras en períodos de 24 horas. Las partículas en suspensión se recogieron sobre filtros de fibra de vidrio Whatman GF/A, con una periodicidad de un día a la semana.

Para determinar los cloruros, cada uno de los filtros se introdujo en un tubo de ensayo especial, se añadió al mismo 50 ml de agua destilada y el conjunto se trató a 80°C en un baño de ultrasonidos, durante 1 hora. La disolución resultante, conteniendo los aniones solubles en agua (cloruros), se filtró y fue inyectada a un cromatógrafo iónico de la marca Dionex modelo 2010, determinándose mediante este aparato los cloruros presentes en cada muestra. Los valores de estos cloruros se expresaron en  $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ .

El ISO TC/156 Technical Committee establece cuatro categorías para las atmósferas según los niveles de cloruros, determinados según el método de la cándela húmeda (45).

Estas cuatro categorías son: S<sub>0</sub>, S<sub>1</sub>, S<sub>2</sub> y S<sub>3</sub>. S<sub>0</sub> corresponde a una atmósfera, propia de zonas alejadas de la costa, en la que los cloruros tienen una velocidad de deposición inferior a  $10 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{dia}^{-1}$ . S<sub>3</sub> corresponde a una atmósfera en la que los cloruros tienen una velocidad de deposición superior a  $80 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{dia}^{-1}$ . Esta categoría corresponde a zonas costeras.

### 1.3.9. Influencia de las partículas sólidas en suspensión

El aire sin contaminar tiene partículas sólidas de origen natural, como las erupciones volcánicas, polen de las plantas y el polvo que levanta el viento (33). El volcán St. Helen lanzó al aire, en 1981, un  $\text{km}^3$  de partículas. En 1815, el Tambora (Indonesia), en la explosión más importante de la que hay constancia, lanzó  $80 \text{ km}^3$  de partículas sólidas a la atmósfera.

El aire contaminado contiene partículas sólidas procedentes de las combustiones y de diversos procesos industriales. Los efectos que producen dependen de su procedencia. El análisis químico ayuda a establecer el origen de la contaminación por partículas sólidas.

El tamaño de las partículas determina su comportamiento y el tiempo de permanencia antes de sedimentarse (34, 35). Según su tamaño se clasifican en:

- Partículas mayores de  $10 \mu\text{m}$ . Sedimentan muy deprisa. Afectan únicamente la zona próxima al foco emisor.

- Partículas de  $10 \mu\text{m}$  a  $0,1 \mu\text{m}$ . Son las más abundantes. Permanecen varios días sin sedimentar. Su nivel se determina mediante los captadores de alto volumen.

- Partículas inferiores a  $0,1 \mu\text{m}$ . Atraviesan los filtros por lo que sus niveles no pueden ser determinados por los captadores de alto volumen sino por recuento. En una

atmósfera urbana puede haber 100 000 partículas/cm<sup>3</sup>.

Las partículas atmosféricas (TPS) contienen gran diversidad de componentes:

a) polvos inorgánicos, como sílice

b) partículas orgánicas de origen animal o vegetal

c) residuos de combustión, como humos o cenizas, y

d) emisiones sólidas en humos industriales, como óxidos, plomo, cadmio, ácido sulfúrico y sulfatos. El ácido sulfúrico y los sulfatos pueden representar hasta un 20% del total. Estudios realizados en España sobre el contenido de sulfato en TPS, en diferentes tipos de atmósfera muestran que éste varía aumentando desde el ambiente rural y el urbano hasta valores máximos en los ambientes industriales (54). Así el contenido en la atmósfera de Madrid es de un 8% y del 15% en la atmósfera de una población altamente industrial como Sestao.

Al considerar las partículas como responsables de los efectos de corrosión es determinante el tipo de granulometría que tienen y su composición química, que varía en función de los focos emisores circundantes. Para evaluar su efecto hay que tener en cuenta las condiciones meteorológicas, en especial el viento, ya que el impacto puede producir deformaciones en las superficies poco duras y al propio tiempo, erosión del material.

El primer efecto visible es el ensuciamiento de las probetas por depósito de partículas de granulometría baja (polvo). Estos polvos son centros de fijación de la humedad y de los contaminantes gaseosos que se depositan por quimi-absorción. En el caso de que las partículas sean de naturaleza salina, los depósitos se convierten en zonas de corrosión superficial de acción puntual. En una atmósfera con SO<sub>2</sub>, la acción de partículas como la sílice sobre el hierro, es pequeña, pero no así el carbón y los sulfatos, ya que sus propiedades absorbentes permiten asociar suficiente cantidad de humedad y SO<sub>2</sub> como para

activar la superficie del metal (21,55). Esta acción de las partículas aumenta la corrosión por agentes gaseosos, aún en atmósferas con humedades bajas.

Otro efecto es la acción erosiva y de impacto. Esta acción es debida a las partículas de granulometría más alta y precisa de vientos relativamente fuertes. Es importante cuando los materiales son de dureza baja o cuando están protegidos por recubrimientos susceptibles de rotura o desgaste superficial.

Las observaciones de Vernon (56) con el hierro indican que las manchas de óxido que aparecen en una exposición en un local interior guardan relación con las partículas de polvo que se depositan en la superficie del metal. Los distintos componentes del polvo se comportan de modo diferente; la sílice es pasiva, el sulfato amónico promueve el ataque y las partículas carbonosas (hollín) estimulan la corrosión si llevan adsorbidos compuestos de azufre. Expuso las muestras de hierro y de acero en una jaula de muselina que si bien dejaba pasar el aire, evitaba que las partículas de polvo llegaran al metal y se suprimieron así las manchas de óxido que de otro modo hubieran aparecido; si tras once meses de exposición protegido de esa forma se exponía el hierro al aire ordinario con partículas de polvo, la oxidación era bastante menos intensa que la del hierro expuesto directamente, pues la invisible película de óxido había alcanzado una condición capaz de proporcionar cierta protección.

Una de las mayores dificultades para establecer los niveles de partículas es que los contaminantes se miden por diferentes procedimientos no comparables entre sí (36). A veces se miden las partículas en suspensión totales (TPS) por métodos gravimétricos, mientras que en otras ocasiones se utilizan métodos reflectométricos (oscuridad de la mancha obtenida en papel de filtro blanco por el cual ha pasado el aire) constituyendo lo que se llaman humos negros (partículas negras de naturaleza carbonosa)

#### **1.3.10. Influencia de los sulfatos**

En las partículas atmosféricas se puede encontrar sulfúrico y sulfatos en una

proporción que puede llegar hasta el 20% total. Estudios realizados en España sobre el contenido en sulfatos de las TPS (54), en diferentes tipos de atmósfera (urbana, industrial y rural), muestran que dicho contenido varía entre el 8% en Madrid y el 15% en Sestao.

Los sulfatos presentes en las partículas sólidas tienen un efecto interesante y contradictorio con el mecanismo por el cual se explica la corrosión debida al dióxido de azufre. Se explica la corrosión por  $\text{SO}_2$  debido a su oxidación a ácido sulfúrico.

Sin embargo, diversos autores indican que la capa de herrumbre formado sobre los aceros mejora sus propiedades frente a la corrosión cuando en dicha capa aparecen sulfatos en los análisis de la herrumbre.

El alto nivel de sulfatos en los productos de corrosión de las probetas expuestas en Copiapó (Chile), se explica por la existencia de un microclima industrial por la cercanía de una planta de ácido sulfúrico (57).

Los niveles de  $\text{SO}_4^{2-}$  son muy elevados en las capas de herrumbre formadas sobre los aceros Corten-A (57). Este hecho está de acuerdo con la literatura que indica que el film de herrumbre del acero Corten-A tiende a mejorar su compacidad en base a la incorporación del ion  $\text{SO}_4^{2-}$  en forma diseminada (58 y 59).

### **1.3.11. Nivel de contaminación. Relación entre la corrosión del acero y del zinc**

Algunos trabajos sobre corrosión atmosférica clasifican las atmósferas únicamente por la proximidad al mar o a núcleos urbanos o industriales, lo que sólo da una idea aproximada de la verdadera corrosividad atmosférica. El conocimiento del tipo y de la concentración de los contaminantes presentes en el aire permite formarse ya una idea más precisa del tipo de atmósfera que se encuentra presente en una determinada localidad.

Se ha utilizado la relación existente entre la corrosión que experimentan el acero y el zinc para el calibrado de las atmósferas (60 y 61). El CENIM (62) expuso en 1974 probetas planas de estos materiales en las estaciones de ensayo. En una representación doble logarítmica de las corrosiones experimentadas por el hierro frente a las de zinc, la mayoría de los puntos relativos a las estaciones de ambiente industrial y urbano se distribuyeron, sin excesiva dispersión, a lo largo de una línea recta. Las atmósferas clasificadas como eminentemente marinas aparecían sus puntos bastante por encima de aquella línea y las rurales, por debajo.

### **1.3.12. Estimación de la corrosión atmosférica mediante la técnica de "alambre sobre tornillo"**

Es un método relativamente rápido para estudiar la corrosividad atmosférica y consiste en evaluar la pérdida de masa que experimenta un alambre arrollado en la rosca de un tornillo metálico que suele tener comportamiento catódico con respecto al alambre (ánodo).

Esta técnica fue utilizada por primera vez en Estados Unidos por Bell Telephone Laboratories (63) para estudiar el comportamiento galvánico de diferentes uniones bimetálicas en la atmósfera. La compañía Alcan (64 y 65) utilizó alambre de aluminio sobre tornillos de otros metales, hierro y cobre principalmente, para evaluar la resistencia a la corrosión atmosférica del aluminio en breves períodos de tiempo, generalmente tres meses.

Doyle y Godard emplearon esta técnica como método de clasificación de la corrosividad de atmósferas marinas e industriales (66 y 67). A este ensayo se le ha denominado también "CLIMAT" (iniciales de Classification of Industrial and Marine Atmospheres).

Las dimensiones y los materiales usados en las muestras están estandarizados (68). El alambre, que tiene 0,89 mm de diámetro y aproximadamente 90 cm de largo, se encuentra enrollado fuertemente en la rosca de un tornillo de otro metal o de plástico. El tornillo tiene una longitud de 10 cm y un diámetro de 1,27 cm estando roscado con una rosca de 13 hilos por pulgada (aproximadamente 5 vueltas por centímetro). El alambre está en contacto con

unos 50 mm de la longitud del tornillo y sus extremos se fijan al tornillo utilizando pequeños tornillos y arandelas de plástico. Antes del montaje se desengrasan ambos componentes y los alambres se pesan con una precisión de 0,1 mg.

Las muestras deben exponerse al aire libre (intemperie). Al terminar el período de exposición, se desmontan las muestras, se desenrollan los alambres, se eliminan los productos de corrosión de los alambres siguiendo métodos convencionales y se evalúa la pérdida de masa.

La técnica de alambre sobre tornillo se ha utilizado para evaluar la corrosividad general de una atmósfera. La elevada sensibilidad de esta técnica hace posible un rápido estudio de la corrosividad atmosférica. En los estudios realizados por Godard y Doyle, se evaluó la corrosividad de diferentes atmósferas utilizando esta técnica para el caso del aluminio sobre tornillo de plástico. Normalmente se comparan los resultados obtenidos en un lugar cuya corrosividad es desconocida con los resultados obtenidos en otros lugares de los que se dispone de información sobre su corrosividad.

La pérdida de masa, en tanto por ciento, experimentada por el alambre después de tres meses de exposición, se denomina Índice de Corrosividad Atmosférica (I.C.A.). El parámetro I. C.A. alcanza sus valores más altos en las atmósferas marinas y sus valores más bajos en las atmósferas rurales. Godard y Doyle (66) obtienen los valores mayores para el I.C.A. en las atmósferas marinas (de 0,4 a 9,0), seguidos de las atmósferas industriales (0,15 a 1,8). En atmósferas rurales los valores son los más bajos (0,0 a 0,3)

Morcillo y Feliu (69) utilizaron alambres de aluminio, hierro y zinc sobre tornillo de plástico para conocer la variación del I.C.A. con el tiempo de exposición.

La modalidad alambre sobre tornillo de plástico puede utilizarse también para estudiar la dependencia entre el grado de corrosividad general de una atmósfera y la distancia a un foco emisor de contaminación, como puede ser un complejo industrial o el mar. Doyle y Wright (70) evaluaron el aumento de la corrosividad atmosférica en una determinada zona

por la presencia de una planta industrial. Se aprecia un notable incremento del I.C. A. para el aluminio al acercarse al foco emisor de contaminación.

El Comité ISO TC/156/WG 3 (71) ha propuesto la utilización de alambres metálicos enrollados helicoidalmente alrededor de un soporte de plástico para evaluar la corrosión atmosférica de metales, en sustitución de las probetas planas convencionales. El alambre, de aproximadamente 1 m de longitud y 3 mm de diámetro, está enrollado alrededor del soporte de plástico, formando una espiral de 30 mm de diámetro. Con relación a este punto, hay que manifestar que el dato de corrosión, expresado en  $\mu\text{m}$ , varía con el tipo de probeta utilizado. En un estudio realizado en la región ártica del Canadá, Bieffer (72) ha encontrado que la velocidad de corrosión del alambre de acero sobre tornillo de plástico para un año de exposición es 1,5 veces mayor que la experimentada por probetas planas.

### 1.3.13. Influencia del tiempo

No se conocen con precisión las leyes de variación de la corrosión con el tiempo. Es una cuestión controvertida la existencia de umbrales críticos para la acción de ciertos contaminantes. Existe un vacío de conocimientos acerca del efecto conjunto de varios contaminantes, como ocurre en las zonas industriales y urbanas cercanas al mar. Por falta de criterios más precisos se suele atribuir idéntico efecto a las horas de lluvia, rocío y niebla que a las de humectación en la formación de capas de productos de corrosión y en la consiguiente disminución de la velocidad de corrosión.

Passano propone (73) que la pérdida de masa de un material expuesto a la corrosión puede ajustarse a una ecuación del tipo:

$$\Delta m/A = a \cdot t^n \quad [7]$$

en la que  $\Delta m/A$  es la pérdida de masa por unidad de área y  $t$  es el tiempo. Los valores de  $a$  y de  $n$  dependen del material estudiado y, para un material determinado, de los niveles de los contaminantes y de los parámetros meteorológicos de la estación en la que se han

efectuado los ensayos. La precisión del ajuste se puede expresar por el valor del coeficiente de correlación,  $R^2$ , próximo a la unidad.

Si en la ecuación [7] se toma  $t = 1$  año, resulta que  $\Delta m/A = a$ , es decir que  $a$  debe coincidir con la pérdida de masa por unidad de superficie en el primer año, siempre que el ajuste sea correcto. La discrepancia entre ambos valores se manifestará en valores bajos de  $R^2$ .

El exponente  $n$  puede tener valores comprendidos entre 0 y 1 que representan situaciones extremas en el proceso de corrosión. Un valor de  $n=0$  supondría que no hay corrosión. Para  $n=1$ , la corrosión avanza proporcionalmente al tiempo. Al hacer  $n = 1$ , la ecuación [7] queda así:

$$\Delta m/A = a \cdot t \quad [8]$$

Esto significa que los productos de corrosión que se originan se desprenden a la misma velocidad que se forman. En estas condiciones se dice que hay descascarillamiento.

Un valor de  $n = 0,5$  supondría que los productos de corrosión quedan adheridos a la superficie del material constituyendo una barrera protectora. Como los contaminantes deben atravesar esta barrera, la velocidad del proceso corrosivo disminuye con el tiempo.

D.Knotková, K.Barton y V.Spanily (74), del Akimov-Instituts de Praga, proponen una relación entre las pérdidas de masa,  $K$ , y el tiempo del tipo:

$$K = a + b (t - c) + D / (t-c) \quad [9]$$

en la que  $a$ ,  $b$ ,  $c$  y  $D$  son constantes experimentales que pueden calcularse. Para el aluminio las constantes  $c$  y  $D$  tienden a 0.

Desde los primeros estudios de corrosión atmosférica, los datos que se han ido

obteniendo se han clasificado, por lo general, según el tipo de atmósfera aparente del lugar de exposición. Así, se ha hablado de corrosión en atmósferas rurales, marinas, urbanas e industriales. Sin embargo, debido a la amplitud de estas categorías, la representatividad de los datos para predecir el comportamiento en otros lugares de exposición es una cuestión de criterio, a veces muy subjetivo.

Conocidos los valores de  $a$  correspondientes a cada estación se pueden relacionar con los niveles de contaminantes y los datos meteorológicos mediante la técnica de regresión lineal múltiple. De esta manera se obtienen ecuaciones matemáticas que relacionan la corrosión, medida por  $a$ , y las características ambientales de las atmósferas corrosivas. Se conocen como funciones dosis-respuesta.

El coeficiente  $a$  depende de los niveles de contaminantes y de los factores meteorológicos de una determinada atmósfera. El exponente  $n$ , en cambio, depende de la naturaleza del metal que experimenta el proceso corrosivo.

Según Haynie (75)  $n$  se ve afectada fundamentalmente por el término climático. Este hecho puede explicarse en razón de que, cuando la humectación es elevada, el óxido formado sobre la superficie del metal no alcanza su cualidad protectora, pues sufre fenómenos de resquebrajamiento y desprendimiento por efectos climáticos fundamentalmente. Las estaciones que presentan términos más altos en contaminantes no son las que tienen mayores pendientes. Sin embargo son los contaminantes, los que afectan al coeficiente  $a$ .

Así, para el acero al carbono, expuesto a un ambiente corrosivo durante un tiempo suficiente,  $n$  tiende al valor de 0,5. En períodos de tiempo cortos es diferente el comportamiento del acero en los dos tipos de exposición: abrigo ventilado e intemperie. Mientras el exponente  $n$  para el acero al aire libre es de 0,5, en el interior de cajas ventiladas alcanza el valor de 0,8. Ello indica que la corrosión del acero, que en los primeros años se mantiene inferior en el interior de las cajas ventiladas, después de un periodo de 4-8 años puede llegar a ser similar a la corrosión del acero en exposiciones al aire libre. Este

comportamiento puede ser debido a la formación de capas de herrumbre menos compactas y protectoras (76).

Para períodos de exposición prolongados (13 años) el CENIM (21) obtuvo, para el zinc, valores comprendidos entre 0,8 y 1. Así, pues, el progreso de la corrosión atmosférica de este metal sigue, a menudo, una ley aproximadamente lineal.

Para el cobre, los valores de  $n$  publicados en la bibliografía (21) están dentro del intervalo 0,4-0,6. La velocidad tiende a disminuir lentamente con el tiempo, debido, seguramente, a la formación de una pátina protectora.

En el caso del aluminio, Mikhailovski (77) observó que los puntos se ajustan razonablemente bien con valores de  $n$  en el intervalo 0,6-1,0. Se ha propuesto por algunos autores (78) una ley lineal.

Así, en el caso del acero, Vilarrasa (79) propone una ecuación del tipo

$$\Delta m/A = a \cdot t^{1/2}$$

donde el exponente 1/2 es característico del acero y el coeficiente  $a$  depende de las condiciones ambientales de la atmósfera corrosiva. A partir de esta ecuación se puede calcular  $a$  para cada determinación gravimétrica.

Con este modelo, Vilarrasa obtiene funciones con un coeficiente de correlación de 0,83 y  $R^2 = 0,68$  para el acero. Para el zinc un coeficiente de correlación de 0,90 con  $R^2 = 0,81$ , aceptando, en este caso, que el exponente  $n$  es la unidad.

#### 1.3.14. Corrosión ambiental del aluminio.

El aluminio forma películas de óxido relativamente estables que le protegen frente a la acción de las atmósferas de agresividad suave. Sin embargo, en atmósferas que contienen

cloruros, esta película pierde estabilidad y el material sufre ataque, generalmente con formación de picaduras.

Es evidente que la corrosión concentrada en unos pocos puntos, que produce picaduras, es más peligrosa que el ataque generalizado en toda la superficie, aun cuando éste pueda ocasionar una destrucción total mayor del metal. El progreso de las picaduras puede dar lugar a una rápida perforación de las chapas delgadas y a una significativa pérdida de resistencia mecánica de ciertos componentes metálicos. Es posible incluso que estos fenómenos se manifiesten antes de que la pérdida de peso adquiriera una magnitud importante. Por consiguiente, al proyectar una estructura de aluminio convendrá considerar cual va a ser la penetración de las picaduras que se formen sobre el metal, lo que exige conocer la evolución en función del tiempo.

Según Ailor (80), cuando el metal forma una película de óxido muy protectora, como en el caso del aluminio, las picaduras suelen aparecer en defectos de esa película. Esto se ha probado mediante observaciones con el microscopio electrónico, capaz de detectar grietas, descohesiones y hoyos que el microscopio óptico no puede revelar. Una vez comenzado el proceso, las picaduras siguen minando la película. En este ataque posterior otros factores pueden resultar importantes, como la acidez producida por la hidrólisis de la sal de aluminio, que por sí sola ataca al metal.

Si los iones  $\text{Cl}^-$  están presentes en cantidad suficiente para establecer el ataque en unos pocos puntos solamente, la combinación de superficies catódicas grandes y anódicas pequeñas producirá un ataque intenso. La velocidad de penetración de las picaduras en el aluminio se amortigua rápidamente.

El CENIM estudió la evolución de la profundidad de las picaduras en una serie de aleaciones de aluminio que estuvieron expuestas a la acción atmosférica durante diez años en la estación de ensayos de Alicante, situada a 30 m de mar.

En los trabajos realizados por el CENIM en Alicante se intentó relacionar la pérdida de peso con la profundidad de las picaduras. Al respecto, cabe preguntarse si sería posible estimar la profundidad de las picaduras más penetrantes o peligrosas a partir de los datos de pérdida de peso. Los resultados obtenidos en Alicante por el CENIM (81) ponen de manifiesto la verificación de una relación de tipo semilogarítmico entre profundidad máxima de las picaduras ( $P_{max}$ ) y pérdida de masa ( $W$ )

$$P_{max} = h \cdot \log W + k \quad [10]$$

donde  $h$  y  $k$  son constantes.

Si se acepta, en primera aproximación, que la pérdida de masa  $W$  se relaciona con el tiempo por medio de una expresión  $W = A \cdot t^n$ , y sustituimos  $W$  en la ecuación, resulta de inmediato la nueva ley:

$$P_{max} = a \cdot \log t + b \quad [11]$$

donde  $b$  se identifica con la máxima penetración de las picaduras en el primer año y  $a$  es la pendiente de la recta  $P_{max}/\log t$

Se ha tratado de determinar a partir de los datos experimentales disponibles.

Aun cuando la dispersión es grande, se han deducido a "grosso" modo los valores de:

$a = 30$  en una atmósfera rural (siempre que  $P_{max}$  se exprese en  $\mu\text{m}$ ),

$a = 100$  en una atmósfera típicamente industrial o marina,

$a = 200$  en una atmósfera marina-industrial

que posibilitaran la realización de burdas estimaciones sobre el progreso del ataque

penetrante en el aluminio sin importar lo dilatado que sea el periodo de exposición.

### 1.3.15. Corrosión ambiental del aluminio anodizado

La chapa de aluminio se somete a un proceso de oxidación anódica para protegerla de la corrosión. En un ánodo de aluminio en ácido diluido se puede generar oxígeno y, a partir de él una película de óxido de aluminio de espesor creciente (82).

En un ánodo de hierro en ácido diluido se genera oxígeno durante largos períodos con un leve engrosamiento inicial de la película. Pero el óxido de hierro es un buen conductor de la electricidad y no es necesario un movimiento de cationes para mantener la corriente. Por esta razón sólo se produce una tenue capa en la fase inicial.

Sin embargo, el aluminio forma un óxido que no es conductor electrónico y la corriente se debe, fundamentalmente, al movimiento de cationes que emigran. En condiciones potencioestáticas la película aumentará de espesor hasta que el gradiente de potencial sea insuficiente. El espesor final de la capa compacta será proporcional a la caída de potencial aplicada.

Comúnmente se utiliza un baño de sulfúrico-cromato (VI), recubriéndose el aluminio de una capa de óxido poroso. Estos poros se cierran completamente por inmersión en agua caliente (sellado)

En algunos baños de anodizado (por ejemplo, borato o tartrato) la película producida sobre el aluminio es esencialmente no porosa. En los baños de ácido sulfúrico, la capa compacta próxima al metal queda cubierta por otra porosa mucho más gruesa; se ha encontrado que consta de celdas hexagonales, conectada cada una de ellas con un poro central, que crecen perpendiculares a la superficie del metal. Como quizás mejor se explica la capa porosa es por el hecho de que cuando la capa no porosa se aproxima a su espesor límite, la reacción anódica deja de ser exclusivamente la producción de óxido y tiene también lugar la formación de sulfato de aluminio soluble.

El aluminio anodizado es ampliamente utilizado en la edificación. Sin embargo, con el tiempo y según el tipo de atmósfera, hay una tendencia a la formación de picaduras que dañan, al menos, el aspecto del aluminio. En general, al incrementarse el espesor del recubrimiento se incrementa la resistencia del aluminio anodizado al picado.

Según F. Gatto y E. Perrone (83), la formación de picaduras en recubrimientos de 6  $\mu\text{m}$  de espesor se inició antes en el ambiente marino de Arezano (Italia) que en la atmósfera urbana-industrial de Milán. Sin embargo, el posterior desarrollo del proceso corrosivo fue notablemente mayor en esta última atmósfera.

V.E. Carter (84), compara el comportamiento de los recubrimientos anódicos de óxido sobre el aluminio en las atmósferas marina de Hayling Island (Reino Unido), industrial moderadamente contaminada de Euston e industrial fuertemente contaminada de Sheffield. El deterioro de la superficie demuestra que para asegurar un aspecto aceptable del aluminio durante más de 10 años hacen falta recubrimientos de 35  $\mu\text{m}$  en Sheffield, mientras bastan espesores de 16  $\mu\text{m}$  en la atmósfera medianamente contaminada de Euston y de sólo 12  $\mu\text{m}$  en la marina de Hayling Island.

### **1.3.16. Corrosión ambiental del acero al carbono y de los aceros inoxidables**

Los aceros inoxidables se han usado en la construcción por su resistencia a la corrosión, durante períodos de tiempo de muchos años, en ambientes urbanos. El alto coste inicial de estos materiales se compensa por los bajos costes de mantenimiento en comparación con otros materiales alternativos. Los aceros inoxidables son cada vez más usados en mobiliario urbano, edificios y comienzan a utilizarse para aplicaciones en ingeniería en ambientes moderadamente agresivos, tales como plataformas de extracción de petróleo en el mar.

Sin embargo, la mayoría de las aplicaciones en arquitectura requieren que se mantenga el aspecto de la superficie del metal sin alteraciones. La elección de un material para una

aplicación específica depende tanto de la apariencia estética como del costo del material.

En las aplicaciones en ingeniería debe garantizarse la integridad de la chapa, para lo cual es preciso controlar la corrosión por picaduras, teniendo presente que muchas estructuras deben tener una vida útil de hasta 50 años.

Aceptando una crecimiento lineal de las picaduras y suponiendo que el ambiente tiene una agresividad constante se puede tomar como una buena medida del tiempo de servicio útil de las estructuras, el tiempo estimado para que las picaduras más profundas perforen una capa de 1 mm en un ambiente marino.

Según Needham *et al.* los factores que afectan la corrosión ambiental de los aceros inoxidables son (85):

#### 1.- Ambiente

Se ha demostrado que las densidades de picaduras son mayores en las zonas industriales altamente contaminadas, del orden del doble de las densidades en las zonas rurales. Sin embargo las profundidades de las picaduras son del orden de cuatro veces superiores en las zonas marinas y altamente industrializadas que en los ambiente rurales y semiindustriales.

#### 2.- Composición del acero

El principal elemento que afecta la corrosión de los aceros de la serie 3000 es el molibdeno. Un incremento del molibdeno reduce la densidad de picaduras y la velocidad de crecimiento de picaduras. Este efecto es mayor en los ambientes fuertemente industriales y en los ambiente marinos.

#### 3.- Acabado superficial

El acabado aplicado a la superficie del metal tiene un considerable efecto sobre la cantidad de picaduras. Asimismo el lavado de la superficie, ya sea por métodos naturales

(lluvia) o artificiales, mejora las propiedades de resistencia a las picaduras. El lavado manual cada seis meses o la exposición directa al agua de lluvia pueden reducir notablemente la velocidad de crecimiento de picaduras, particularmente en los medios más agresivos.

La base de la resistencia a la corrosión ambiental del acero reside en la adición de cromo. A partir de la adición de un 12%, aproximadamente, se forma una capa continua, uniforme, adherente y muy delgada de óxido de cromo (cromita), que cubre toda la superficie del acero. Esta película confiere las propiedades de la inoxidable (86).

Este acero con 12% en cromo tiene una resistencia limitada a medios poco agresivos, como el ambiente húmedo o el agua dulce. Para aumentar la resistencia en medios más agresivos se debe incrementar el contenido en cromo y se deben añadir otros elementos.

La resistencia a la corrosión también depende de la estructura del acero. Los aceros inoxidable presentan, fundamentalmente, tres estructuras básicas: martensita, ferrita y austenita.

La estructura martensítica tiene una malla cristalina, exagonal compacta. Es una estructura del tipo hierro- $\alpha$ , con precipitación de carburos de cromo. Son magnéticos y pueden endurecerse mediante el temple. Cuanto mayor es el contenido en cromo, tanto mayor debe ser el contenido en carbono, para conservar la estructura martensítica.

La estructura ferrítica presenta una malla cristalina cúbica centrada en el cuerpo del tipo hierro- $\alpha$ . Son magnéticos pero no templean al enfriarlos desde alta temperatura. Dentro de los ferríticos distinguimos dos grupos: el primero, con un contenido del 15-18% de cromo, y el segundo, con 25 al 30% de cromo. La resistencia a la corrosión es mayor que en los martensíticos.

La estructura austenítica tiene una malla cristalina centrada en las caras del tipo hierro- $\gamma$ , más compacta que las anteriores. No son magnéticos ni son templeables. Actualmente los aceros austeníticos son los más abundantes y los de más aplicación

El acero empleado en la fabricación de piezas de hornos, componentes de máquinas y hornos de tratamientos térmicos tiene cromo para conferirle resistencia a la oxidación a altas temperaturas. Junto al cromo suele añadirse níquel para darle estructura austenítica. Sin embargo, los aceros austeníticos estrictos, tales como los inoxidable 18/8 Cr Ni, son muy blandos, y se añaden pequeñas cantidades de silicio y tungsteno, que mejoran sus propiedades mecánicas.

El acero destinado a piezas sometidas a calentamientos y enfriamientos alternos, suele contener cromo y níquel en proporciones adecuadas para estabilizar el estado austenítico. Así se evita el crecimiento (aumento de volumen) que presenta la fundición gris ordinaria después de haberse calentado y enfriado muchas veces pasando por el punto de cambio  $\alpha \leftrightarrow \beta$ . El crecimiento es un proceso de oxidación en el que la penetración del oxígeno se ve facilitada por los cambios de volumen inherentes a la transformación  $\alpha \leftrightarrow \beta$ .

Los aceros inoxidable austeníticos bajos en carbono (0,03% C) son de fabricación normal, pero la producción de un material con muy poco contenido de carbono es cara. Una alternativa es introducir un estabilizador en la aleación, tal como Nb o Ti, que posee gran afinidad por el carbono.

No todos los aceros inoxidable son austeníticos. El ferrítico con 13% de cromo empleado para cuberterías, fue el primer acero inoxidable que se desarrolló. Entre otros aceros ferríticos con poco carbono está la aleación con 16 a 17% de cromo, que se usa mucho en accesorios de automóvil, arquitectura y utensilios caseros, así como en algunos casos en la industria química, como por ejemplo, en la obtención de ácido nítrico. Para aumentar la resistencia al cloruro o a los ácidos reductores se puede añadir hasta un 1% de molibdeno.

Los elementos protectores antes mencionados producen óxidos en la base de la película de productos de corrosión (87). Estos óxidos están en íntimo contacto con el metal y constituyen una barrera contra el movimiento de los cationes del metal al exterior de la capa de óxido de hierro. Los cristales de óxido de hierro, cromo o níquel están juntos, pero las

capas interiores contienen más cromo o níquel que las exteriores con lo cual aparece una capa de óxido obstructivo. En el hierro que contiene cromo, el óxido crómico formado en la base será en gran parte  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  y éste disminuye la superficie disponible para el movimiento de  $\text{Fe}^{2+}$  hacia afuera.

El óxido crómico es un semiconductor tipo  $n$  con menos Cr que el que la fórmula  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  indica y las posiciones catiónicas vacantes favorecerían claramente el paso a través de la película. Por el contrario, el óxido férrico tiene hierro intersticial y vacantes de oxígeno; es un conductor tipo  $p$ , con más hierro que el que indica la fórmula  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Evidentemente, cada óxido puro permite el paso de un material, pero en la composición en que un tipo se convierte en otro, la película tiene que ser relativamente protectora. Se calcula que esto tiene que ocurrir con aproximadamente un 18% de Cr y los experimentos muestran un valor mínimo del crecimiento constante alrededor del 12% de Cr, lo cual coincide bastante bien.

### 1.3.17. Corrosión ambiental del cobre

El cobre ha sido tradicionalmente utilizado en arquitectura debido a su buena resistencia a la corrosión atmosférica. Se han fabricado tejados, canalones, bajantes de este metal o sus aleaciones. Las estatuas forman, a lo largo de los años, una pátina de color verde que aumenta su valor estético.

El cobre es el metal usado para fabricar conductores eléctricos. Al haber largos tendidos de líneas de transporte de energía interesa conocer los efectos de los diferentes ambientes agresivos sobre este metal.

En los modernos equipos electrónicos el grado de tolerancia a la corrosión es inferior, dado que finísimas capas de productos de corrosión en la superficie de contacto de los conectores o contactos eléctricos pueden producir disfunciones importantes en las operaciones de estos equipos.

Vernon (88) halló que el cobre se altera poco en atmósferas que contienen sólo dióxido de azufre o humedad, pero que experimenta graves alteraciones cuando ambos agentes corrosivos están presentes. Mientras la humedad relativa no excede del 63% la corrosión es lenta. Con el 75% el ataque es considerable. Aparentemente, a este valor, el dióxido de azufre adsorbido puede captar la cantidad suficiente de agua para la oxidación catalítica a ácido sulfúrico que, en presencia de oxígeno, ataca realmente al cobre. Hay un aumento repentino de la velocidad de la corrosión a cierta humedad crítica.

Si la humedad se mantiene constante y varía el nivel de dióxido de azufre, Vernon halló que un 0,9% de éste producía menos corrosión en el cobre que otros porcentajes superiores o inferiores. La película formada a esa concentración concreta resultó ser  $\text{CuSO}_4$  ordinario, que proporcionaba mejor protección que la de sulfato básico que se formaba a menores concentraciones de dióxido de azufre o la más ácida formada a concentraciones elevadas.

Muchos tejados viejos de cobre presentan una bella pátina verde. En las áreas urbanas sólo aparece al cabo de algunos años, viniendo su desarrollo favorecido por el viento y la lluvia. Vernon (89) indica que en zonas rurales, el depósito es un agregado oscuro de sulfuro, óxido y hollín; la pátina verde final se forma en parte por la acción del ácido sulfúrico sobre el hollín y en parte por la oxidación del sulfuro de cobre. Evidentemente, los cambios son complicados. Los análisis de Vernon y Whitby de los productos de los viejos tejados verdes muestran que los de 70 a 300 años tienen todos sulfato básico hidratado natural de cobre  $\text{CuSO}_4 \cdot 3\text{Cu}(\text{OH})_2$  (brochantita), y normalmente con algo de carbonato básico de cobre  $\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$  (malaquita). Las muestras de tejados más recientes tienen menos basicidad e incluso pueden tener sulfato de cobre neutro. Cerca del mar, en los depósitos más antiguos se encuentran cloruros básicos cuya composición se aproxima a  $\text{CuCl}_2 \cdot 3\text{Cu}(\text{OH})_2$  (atacamita). En la mayor parte de las ciudades costeras, los sulfatos parecen exceder a los cloruros en porcentaje. En los artículos de cobre o de bronce expuestos durante siglos en desiertos salados o alcalinos, los principales componentes del depósito formado en la superficie pueden llegar a ser el cloruro y el carbonato. En equipos eléctricos,

a causa de las descargas, se ha encontrado nitrato de cobre, básico o neutro.

Posteriormente a los estudios de Vernon, aparecen los trabajos de Franey y Davis (90) relativos a la investigación metalográfica sobre las pátinas formadas en muestras de cobre expuestas a la atmósfera durante períodos de 1 a 100 años.

### **1.3.18. Velocidad de corrosión a partir de los parámetros meteorológicos y de la contaminación**

Tiene mucho interés el tratamiento estadístico del conjunto de datos, para obtener las ecuaciones de correlación que hagan posible predecir la velocidad de corrosión a partir de los parámetros meteorológicos y de la contaminación. Estas ecuaciones, conocidas como relaciones dosis/respuesta (91), incorporan, como variables independientes, los niveles de  $\text{SO}_2$  y de cloruros y algún parámetro representativo de la humectación metálica.

Puesto que el *TDH* total abarca únicamente una parte del período de exposición, pudieran plantearse dudas sobre la conveniencia de relacionar la corrosión con los niveles medios de contaminación. Sin embargo, cabe recordar que los contaminantes se acumulan sobre la superficie metálica, lo mismo cuando las condiciones son favorables al proceso corrosivo que cuando no lo son, para producir su pleno efecto en cada nueva humectación. Por este motivo, está justificado plantear las ecuaciones de correlación en función de aquellos niveles medios de contaminación, aun cuando se refieren al tiempo completo de exposición y no solamente al *TDH*.

Se pueden formular relaciones entre los valores del coeficiente *a* de la ecuación de Passano, [7], y los niveles de los factores atmosféricos y de contaminación hallados por cada una de las estaciones. Las ecuaciones obtenidas son específicas para cada material y explican la cinética de la corrosión. También permiten, por extrapolación, prever el comportamiento futuro del material.

La precisión del ajuste se expresa por el coeficiente de regresión múltiple, *R*, y por el

grado de significación,  $F$ .  $F$  determina el grado de influencia significativa o confianza de una variable sobre la variable dependiente. Es decir, prueba que existe una relación real entre una variable independiente y la variable dependiente. Además esta relación no es fruto del azar.

Las relaciones obtenidas son de la forma:

$$a = \alpha + \beta[Cl^-] + \gamma[SO_2] + \delta[TPS] + \varepsilon[SO_4^{2-}] + \zeta[t] + \eta[HRm] \quad [12]$$

en donde:

$a$  es el coeficiente de Passano en  $mg \cdot dm^{-2} \cdot año^{-1}$

$[Cl^-]$  es el nivel de cloruros en  $\mu g/m^3$

$[SO_2]$  es el nivel de dióxido de azufre en  $\mu g/m^3$

$[TPS]$  es el nivel de partículas sólidas en  $\mu g/m^3$

$[SO_4^{2-}]$  es el nivel de sulfatos en  $\mu g/m^3$

$[t]$  es la temperatura en grados centígrados

$[HRm]$  es la humedad relativa media

$\beta \cdot [Cl^-]$  es la corrosión anual atribuible a los cloruros

$\gamma \cdot [SO_2]$  es la corrosión anual atribuible al dióxido de azufre

$\delta \cdot [TPS]$  es la corrosión anual atribuible a las partículas sólidas

$\varepsilon \cdot [SO_4^{2-}]$  es la corrosión anual atribuible a los sulfatos

$\zeta \cdot [t]$  es la corrosión anual atribuible a la temperatura

$\eta \cdot [HRm]$  es la corrosión anual atribuible a la humedad relativa media

$\alpha$  es un término independiente que incluye todos los factores meteorológicos y niveles de contaminantes no considerados en este estudio.

También se pueden obtener relaciones entre los valores de  $n$  y los niveles de los factores atmosféricos y de contaminación de cada una de las estaciones. Las ecuaciones obtenidas también son específicas para cada material.

### 1.3.19. Tratamiento estadístico de los datos obtenidos

Para relacionar los datos obtenidos experimentalmente y obtener las ecuaciones mencionadas en el apartado anterior se pueden utilizar diferentes programas informáticos de tratamiento estadístico de datos. Las opciones aplicadas normalmente son la regresión múltiple y el estudio de la correlación de Pearson. Regresión múltiple y la correlación de Pearson son dos aspectos de un mismo análisis.

La regresión múltiple (92) estudia las relaciones entre una variable dependiente (criterio) y un conjunto de variables independientes, llamadas a veces predictores. La regresión múltiple se puede utilizar en la predicción de valores de la variable dependiente en base a una combinación de variables independientes. Recordemos que la ecuación de la recta de regresión es del tipo:

$$Y = B_1X_1 + B_2X_2 + \dots + B_nX_n + e \quad [13]$$

En la aplicación de la regresión múltiple se deben cumplir los supuestos paramétricos siguientes:

a) Todas las variables deben ajustarse a la distribución normal. Este supuesto implica que: 1) todas las variables siguen una ley normal univariable; 2) todas las variables se distribuyen normalmente para valores dados de las otras variables; 3) la distribución es perfectamente conocida y puede ser descrita por medio de las medias y las desviaciones típicas de cada variable.

b) Independencia entre las variables. La situación contraria, en la que las variables independientes están altamente correlacionadas se conoce como “multicolinealidad”. Las variables que se aproximan a ser una combinación lineal de las otras se denominan “multicolineales”. Una alta multicolinealidad produce errores en la regresión.

c) Linealidad en la relación.

Los programas informáticos de tratamiento estadístico de datos utilizan diferentes procedimientos para comprobar la adecuación de los datos a los supuestos paramétricos que acabamos de citar. Al trabajar con datos reales, en muchas ocasiones, estos criterios no se cumplen estrictamente. En estas ocasiones es importante conocer los efectos que pueda tener sobre los resultados la violación de estos supuestos.

El conjunto de datos que se utilizan para o “input” puede ser uno de éstos:

a) la matriz de datos original

b) una matriz de correlaciones, precedida por las medias y desviaciones típicas de las variables y cuyo último dato es el número de individuos.

Un aspecto importante en la construcción del modelo es la selección del número óptimo de variables independientes y de cuales deben ser estas variables independientes.

Un primer principio consiste en seleccionar las variables que sean relevantes para los objetivos de la investigación (93). De todas formas es improbable que todas las variables relevantes sean identificadas e incluidas en el análisis. En la práctica es probable que

algunas variables relevantes no se incluyan en el modelo. Por otra parte, es igualmente probable que algunas variables no relevantes se introduzcan en el estudio.

Uno de los primeros pasos en el análisis de la regresión múltiple consiste en calcular la matriz de correlaciones. Los paquetes de programas estadísticos realizan este cálculo automáticamente, cuando el "input" consista en una matriz de datos. En la matriz de correlaciones interesa observar las interrelaciones altas entre las variables independientes.

El coeficiente de correlación múltiple mide la intensidad de la relación entre un conjunto de variables independientes y una variable dependiente. Se simboliza por  $R$ . Existen diversos procedimientos para calcular la  $R$  múltiple entre las variables independientes y la variable dependiente. La correlación múltiple al cuadrado ( $R$  Square) es conocida como coeficiente de determinación. Indica que las variables independientes o predictores explican en un porcentaje igual a  $R^2$  la variabilidad del criterio.

La  $R$  aumenta en la medida en que se añaden variables a la ecuación. Pero a partir de cierto punto el incremento de  $R$  para cada nueva variable que se añade es insignificante. Un buen modelo no debe presentar demasiadas variables, ni debe olvidar las que sean verdaderamente relevantes. Es decir, debe cumplir el principio de parsimonia, según el cual un fenómeno debe ser descrito con el número mínimo de elementos posibles.

Se han propuesto diversos procedimientos para seleccionar el número óptimo de variables a incluir en la ecuación: "forward selection", "backward elimination" y "stepwise selection".

En el procedimiento de "forward selection" la primera variable que entra en la ecuación es la que presenta la correlación más alta con el criterio. A partir de las estadísticas de las variables no incluidas en la ecuación se selecciona otra variable. Este proceso continúa mientras hay variables independientes que satisfacen el criterio de selección. Cuando ninguna de las variables que aún no han sido introducidas en la ecuación

satisface el criterio el proceso queda paralizado.

El procedimiento de “backward elimination” empieza con una ecuación que incluye todas las variables. A partir de esta ecuación se van eliminando sucesivamente las variables que no satisfacen el criterio de permanencia en el modelo.

El procedimiento “stepwise selection” es una combinación de los dos anteriores y es, probablemente, el más utilizado. Sigue un proceso de selección de variables “paso a paso”. El proceso se inicia sin ninguna variable independiente en la ecuación de regresión. En cada paso se introduce o se elimina una variable. El proceso finaliza cuando no queda ninguna variable fuera de la ecuación que satisfaga el criterio de selección, ni tampoco queda ninguna variable en la ecuación que satisfaga el criterio de eliminación.

El incremento de  $R^2$  (R Square Change) es una estimación de la importancia relativa que tiene cada variable cuando entra en el proceso “stepwise selection”. El incremento de  $R^2$  viene dado por:

$$(Rc)^2 = R^2 - (Ri)^2 \quad [14]$$

siendo:

$R_i$  el coeficiente de correlación múltiple cuando todas las variables, excepto la  $i$  (la que acaba de entrar en este paso) están incluidas en la ecuación.

$R$  el coeficiente de correlación del paso anterior.

Para comprobar si el modelo de regresión se ajusta a los datos se utiliza el índice de significatividad de la regresión múltiple,  $F$ , viene dada por:

$$F = (MC_{regresión}) / (MC_{residual}) \quad [15]$$

siendo:

$(MC_{regresión})$  la varianza explicada por la regresión.

$(MC_{residual})$  la varianza no explicada por la regresión o varianza residual.

Para que una variable pueda entrar en la ecuación debe satisfacer el criterio de selección. Entre los criterios de selección más utilizados están el “F-to-enter”, “probability of F-to-enter”, la tolerancia y el número máximo de pasos.

Normalmente se utiliza la “F-to-enter”. En muchos programas estadísticos se utiliza este criterio por defecto; es decir, mientras no se especifique nada en contra. El valor de la “F-to-enter”, también fijado por defecto, es de 3,84. Esto significa que para que una variable pueda entrar en la ecuación debe tener una F superior a ese valor.

Si se especifica la “probability of F-to-enter” el valor establecido por defecto es de 0,05. Cuando se elige este criterio, una variable debe presentar una significación inferior a 0,05 para poder entrar en el análisis.

Se puede modificar las asignaciones establecidas por defecto si se considera oportuno. Si la primera variable no satisface el criterio de selección el proceso se paraliza sin ninguna variable en la ecuación. Si satisface el criterio, el proceso continúa. La segunda variable se selecciona en base a la mayor correlación parcial. Si satisface el criterio de selección entra en la ecuación, en caso contrario el proceso se paraliza.

Las variables que han entrado en la ecuación pueden ser eliminadas si en algún paso no satisfacen el criterio de permanencia. Los criterios de permanencia son similares a los de selección. Por defecto suele utilizarse la “F-to-remove”, que tiene las mismas características de la “F-to-enter”.

Cada nueva variable se selecciona en base a la mayor correlación parcial. Si satisface

el criterio de selección entra en la ecuación, en caso contrario el proceso se paraliza. En cada paso es posible obtener datos estadísticos que informan de la marcha del proceso. Estos datos se refieren tanto a las variables incluidas en la ecuación como a las que no han sido incluidas.

En cada paso se toma en consideración un doble aspecto:

a) las variables incluidas en la ecuación deben satisfacer el criterio de permanencia para poder continuar en ella;

b) las variables no incluidas deben satisfacer el criterio de selección para poder entrar. De esta forma en cada paso se van añadiendo o eliminando variables, según los datos disponibles.

El proceso termina cuando ninguna de las variables no incluidas satisface el criterio de selección y al mismo tiempo ninguna variable incluida cumple el criterio de eliminación.

En el último paso del proceso aparece el coeficiente de regresión parcial, que es el equivalente al coeficiente de regresión en la correlación bivariada. En la regresión múltiple este valor viene ajustado por las otras variables independientes.

Los coeficientes de regresión parcial se pueden utilizar para formular la ecuación de regresión múltiple, también denominada ecuación de predicción, ecuación dosis-respuesta o ecuación D/R.

El término “multicolinealidad” se utiliza para describir la situación en que un gran número de variables independientes están altamente intercorrelacionadas. Las variables que se aproximan a ser una combinación lineal de las otras se denominan “multicolineales”. Una alta multicolinealidad produce errores estándar altos en los coeficientes de regresión. Una matriz de correlaciones con muchos coeficientes altos es un indicio de probable multicolinealidad.

### 1.3.20. Diagramas de Pourbaix

Como el potencial de un proceso de corrosión electroquímica viene relacionado con la variación de energía libre de Gibbs del mismo, se pueden establecer las condiciones termodinámicas de equilibrio del sistema en función del potencial y expresarlas en términos de pH (94). Las ecuaciones que caracterizan los equilibrios del sistema se pueden representar gráficamente en diagramas E-pH, conocidos como diagramas de Pourbaix, en los cuales queda de manifiesto la viabilidad de las reacciones en medio acuoso. La figura 5 es el diagrama E-pH del hierro (Pourbaix, 1963) (95). En este diagrama quedan delimitadas las regiones de estabilidad de las diversas especies, mostrando las zonas de inmunidad, donde el metal es estable desde el punto de vista termodinámico. Se ven también las zonas de corrosión, en las que el metal se oxida a especies solubles, y las zonas de pasividad, donde se forma una película de productos insolubles sobre el metal.

### 1.3.21. Pasividad

El hierro, después de tratarlo con ácido nítrico concentrado, que le altera las propiedades, deja de reaccionar con el mismo ácido a concentración algo menor. Sin embargo este ácido de menor concentración ataca violentamente al hierro sin tratamiento previo. El hierro atacado e inatacable se llama pasivo. El paso del estado activo al pasivo se conoce como pasivación (96,97).

La condición pasividad se puede producir, también, por tratamiento anódico. El hierro en ácido sulfúrico diluido, a baja densidad de corriente, se disuelve como sulfato ferroso a una velocidad determinada por la ley de Faraday. A corriente de alta densidad, la disolución persiste un tiempo y luego cesa virtualmente produciéndose, a partir de este momento, oxígeno. En estas condiciones el ánodo se hará pasivo, se cubrirá con una película de óxido (invisible si bien en contacto óptico con el metal), la corriente se dedicará al desprendimiento de gas  $O_2$  y la corrosión casi cesará.

En una disolución de NaOH, un ánodo de hierro se pasiva incluso con la mínima densidad de corriente, porque se forma un precipitado a partir de los iones  $\text{Fe}^{2+}$  y  $\text{OH}^-$  con lo que aparece una fina película que cubre el ánodo.

El paso de la condición activa a la pasiva se puede detectar eléctricamente por procedimientos potencioestáticos o potenciodinámicos. Herbsleb y Schenck (98) han demostrado que los resultados obtenidos por cualquiera de los dos métodos son coincidentes.

En el procedimiento potencioestático se ajusta la probeta a un potencial fijo, se espera hasta que se haga constante la corriente y se anota el valor; luego se toma otro valor de potencial y así sucesivamente. Generalmente, los cambios de potencial se disponen a intervalos iguales de tiempo y valor. En un experimento a potencial constante, la corriente cae bruscamente cuando el metal se convierte en pasivo

Después de formada una capa simple de óxido, ésta aumenta su espesor. Pero antes de que esa película alcance un espesor visible, cesa el paso de metal en ella y la corriente se consume por la producción de  $\text{O}_2$ .

En agua pura puede tener lugar un cambio parecido tan pronto como se forma una capa con el no muy soluble  $\text{Fe}(\text{OH})_2$ . En una disolución de sulfato o nitrato sódico se produce la pasividad a densidad elevada de corriente según el mismo mecanismo sugerido. La densidad de corriente necesaria para la pasividad es menor en disolución de nitrato que de sulfato.

En disolución de cloruros es difícil obtener la pasividad, a menos que haya álcali presente. A algunos valores de la relación  $\text{Cl}^-/\text{OH}^-$  se puede presentar corrosión localizada en zonas.

El metal no puede hacerse pasivo por tratamiento anódico a menos que se eleve a la región de pasivación del diagrama de Pourbaix. En el hierro (por razones que se cree guardan relación con la existencia de lugares electrónicos vacantes en el átomo), basta con

una densidad de corriente relativamente baja para producir la elevación necesaria en el potencial; en el zinc se necesita una densidad de corriente mucho mayor, por lo que se hace pasivo con mucha menos facilidad que el hierro.

### **1.3.22. Determinación potencioestática del potencial de corrosión**

Un material metálico sumergido en un medio corrosivo tiene, en ausencia de influencias exteriores, un potencial característico que se conoce como potencial de reposo en circuito abierto (89) o potencial de corrosión ( $E_{cor}$ )

Se puede actuar externamente sobre el sistema aplicando un potencial y registrando la intensidad. Al valor  $E - E_{cor}$ , medida de la modificación impuesta al sistema, se le conoce como polarización o sobrepotencial. La relación que se establece entre el potencial y la intensidad es la curva de polarización.

Mediante un potencioestato se obtienen las curvas de polarización. Se impone al sistema un potencial constante y se registra la intensidad de corriente resultante. El aparato funciona continuamente aplicando valores progresivamente crecientes de potencial y registrando los sucesivos valores de las intensidades correspondiente

### **1.4. Características geográficas del Área Metropolitana de Barcelona**

El Área Metropolitana de Barcelona tiene una superficie de 478 km<sup>2</sup> y una población de 3.096.748 habitantes (censo de 1991). Está integrada por 27 municipios, 8 de ellos con fachada marítima. El municipio de Barcelona es el más extenso y poblado, con una superficie de 99,1 km<sup>2</sup> y una población de 1.508.805 habitantes (1996). El Área Metropolitana de Barcelona constituye una de las zonas de mayor concentración de población en el mundo con una densidad de 6500 habitantes/km<sup>2</sup> (1991).

Otros municipios de la citada zona agrupan poblaciones importantes. Según datos de

1996, las poblaciones más importantes son: L'Hospitalet de Llobregat, 255.050 habitantes; Badalona, 210.987; Santa Coloma de Gramanet, 123.175; Cornellá de Llobregat, 82.490 y Sant Boi de Llobregat, 78.005.

De los 478 km<sup>2</sup> del Área Metropolitana de Barcelona, la ciudad de Barcelona ocupa 100 km<sup>2</sup>, de los cuales 8 km<sup>2</sup> corresponden a zona industrial. El total de ocupación industrial en el Área Metropolitana de Barcelona es de 29 km<sup>2</sup>, la zona agrícola ocupa 28 km<sup>2</sup>, 130 km<sup>2</sup> corresponden a espacios naturales. El resto corresponde a zona residencial, infraestructura, servicios, zonas verdes y zonas de equipamientos (99).

El suelo industrial de la ciudad de Barcelona se localiza en tres sectores diferenciados: el barrio del Poble Nou, el barrio del Bon Pastor y la Zona Franca. En el resto del Área, la localización del suelo sigue las siguientes pautas:

a) a lo largo de la carretera que une Sant Boi de Llobregat con Castelldefels, pasando por Viladecans y Gavá.

b) a lo largo del eje que une Cornellá con el Papiol, pasando por la margen izquierda del Llobregat.

c) en Hospitalet de Llobregat y en el Prat de Llobregat, que colindan con la Zona Franca antes citada.

d) Sant Adrià de Besós, Badalona y Montgat.

e) Montcada i Reixac y Ripollet.

La media diaria de vehículos en día laborable constituye el indicador idóneo para evaluar la cuantía de la intensidad de tráfico. En las vías de acceso a la ciudad se registraron los siguientes valores: 261.300 vehículos diarios en la autovía de Castelldefels y 148.600

en la avenida Meridiana (datos de 1991). Entre las calles interiores que soportan un tráfico intenso figuran Aragón, Vía Layetana, Valencia, Urgel y Vía Augusta, en la que se halla situada una estación de la Red Automática de Control Ambiental.

El clima es típicamente mediterráneo. La precipitación media anual de Barcelona es de unos 600 mm, cifra relativamente modesta que enmascara la importancia de los chubascos de carácter tormentoso y, ocasionalmente torrenciales, que suelen producirse con frecuencia al final del verano y en otoño. El máximo pluviométrico se registra en otoño. El mínimo se registra en verano.

Las temperaturas en invierno son suaves, como lo muestra la temperatura media del mes de enero, 9,5°C. En verano son relativamente elevadas: 24,3°C de medidas en los meses de julio y agosto. Las heladas son muy raras en el llano litoral.

Los vientos son, en general suaves. Sobre la zona litoral soplan brisas marinas durante la mitad cálida del año, lo que contribuye a refrescar la temperatura diurna. La humedad relativamente elevada y el hecho de que las temperaturas mínimas en verano sean elevadas provocan un clima veraniego que guarda cierta similitud con el tropical.

M.C. Moreno (100) ha estudiado el fenómeno de la isla de calor en la ciudad de Barcelona. Este fenómeno consiste en que la urbanización modifica las condiciones meteorológicas del medio natural. Por este motivo las ciudades suelen ser, especialmente de noche, más cálidas que el medio rural que las rodea. Se trata de una anomalía del centro de las ciudades generada por la actividad humana que se desarrolla en las mismas.

#### **1.5. Uso de analizadores automáticos en las redes para el control de la contaminación atmosférica.**

Con la aparición de las grandes aglomeraciones metropolitanas se ha puesto de manifiesto la necesidad de controlar la calidad del aire mediante redes de estaciones automáticas. El control de la calidad del aire es responsabilidad de las diferentes

administraciones públicas. La toma de muestras y el posterior análisis de ellas son parte fundamental de este control, ya que de sus resultados se pueden derivar actuaciones sancionadoras, administrativas, de control o de planificación con la finalidad última de conseguir niveles aceptables de calidad de aire en las zonas habitadas. Al mismo tiempo, toda la información que suministran se utiliza recientemente para los estudios de corrosión ambiental.

Se ha debatido sobre la idoneidad de las estaciones automáticas para determinar niveles de contaminantes en estudios de corrosión ambiental. Hasta épocas recientes se han utilizado estaciones manuales. Los niveles de contaminantes que se determinan por métodos manuales son los valores de deposición.

Los métodos automáticos de vigilancia de los niveles de contaminación presentan la ventaja, con respecto a los métodos manuales, de conocer en tiempo real el comportamiento de los contaminantes, las variaciones cíclicas, las puntas de contaminación, etc. Esta mejor información justifica la implantación de costosas redes automáticas de determinación de contaminantes atmosféricos. El costo, tanto de inversión como de mantenimiento, es mucho mayor que el de las estaciones manuales. Las estaciones automáticas permiten detectar, en tiempo real, situaciones en las que los contaminantes superan los valores admisibles y tomar las medidas correctoras oportunas.

La toma de muestras y el análisis manual suministran menos información. La variación de los niveles de contaminantes con el tiempo queda enmascarada al obtener valores medios para los determinados períodos de toma de muestras. Sin embargo, tanto los costes de instalación como de mantenimiento son menores.

En la bibliografía aparecen diversos estudios (101, 102 y 103) en los que se intenta relacionar los niveles de contaminantes obtenidos por los métodos normalizados (de Ambler y de la candela) con los obtenidos por los métodos de análisis de calidad del aire. Se han propuesto ecuaciones que permiten relacionar los valores obtenidos por ambos métodos,

especialmente en el caso del SO<sub>2</sub>.

Sin embargo, un equipo del ICIA (Instituto de Contaminación Industrial de Andalucía), ha comparado los métodos de deposición para determinar contaminantes con los métodos de determinación de calidad del aire (12). Los resultados de las determinaciones, realizadas semanalmente durante dos años, y con ambos métodos de determinación, se ven en la figura 6. En ella se comparan las dos técnicas para determinar cloruros. Asimismo en la figura 7 se comparan los dos métodos de determinación de SO<sub>2</sub>.

Este equipo concluye:

- a) Que no pueden establecerse relaciones lineales a partir de las gráficas obtenidas.
- b) El método de la bujía de peróxido de plomo es menos sensible que las determinaciones de niveles de SO<sub>2</sub> en el aire obtenidos por medio de captadores de alto volumen.
- c) No son fiables los valores de deposición por debajo de  $5 \text{ mg SO}_3 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{día}^{-1}$ .
- d) Cuando el nivel de calidad del aire es de  $50 \mu\text{m} \cdot \text{m}^{-3}$  los valores obtenidos por la bujía son muy elevados.

El equipo concluye que son mejores las medidas de calidad del aire pero, paradójicamente, los valores obtenidos con la bujía correlacionan mejor con los datos de corrosión. Estas conclusiones son similares a las de otros autores (101, 102 y 103).

## 2. PARTE EXPERIMENTAL

### 2.1. Metales ensayados

A continuación se anota los metales ensayados (3) según la denominación UNS (“Unified Numbering System”):

Aluminio (A 38300). Chapa de Aluminio A99 con la siguiente composición:

Al > 99,0 %, otros elementos < 1,0%.

Aluminio anodizado (UNE 38300). Chapa de Aluminio A99 con la siguiente composición:

Al > 99,0 %, otros elementos < 1,0%.

Recubrimiento:

Anodizado en caliente de 11,5  $\mu\text{m}$  de espesor en la cara A y 6/7  $\mu\text{m}$  de espesor en la cara B.

Cobre térmico (UNE 37137). Chapa con la siguiente composición:

Cu > 99,9 %, otros elementos < 0,02 %.

Acero al carbono (UNE 36086). Chapa de acero laminada en frío para embutición de bajo contenido en carbono. Composición:

C < 0,08 %; Mn 0,22 %; Si < 0,01 %; S 0,012 %; P 0,012 %; Al 0,05 %.

Acero inoxidable austenítico S30400. Chapa de acero S30400 laminada en frío con la siguiente composición:

C < 0,08 %; Cr 18/19 %; Ni 8/9 %; Mn < 2,0 %; Si < 0,75 %.

Acero inoxidable austenítico S31600. Chapa de acero S31600 laminada en frío con la siguiente composición:

C < 0,07 %; Cr 16,5/18 %; Ni 11/13 %; Mn < 2 %; Si < 0,75 %; Mo 2/2,5 %;

Acero inoxidable ferrítico S40900. Chapa de acero S40900 laminada en frío con la siguiente composición:

C < 0,08 %; Cr 11/11,75 %; Mn < 1,0 %; Si < 1,0 %;

Acero inoxidable ferrítico S43000. Chapa de acero S43000 laminada en frío con la siguiente composición:

C < 0,10 %; Cr 16/17,5 %; Mn < 1,0 %; Si < 0,75 %; Ti 0,48 %

Acero inoxidable ferrítico S43400. Chapa de acero S43400 laminada en frío con la siguiente composición:

C < 0,07 %; Cr 16/18 %; Mn < 1,0 %; Si < 1,0 %; Mo 0,9/1,12 %

Acero inoxidable superferrítico S44400. Chapa de acero S44400 laminada en frío con la siguiente composición:

C < 0,025 %; Cr 17,5/19,5 %; Mn < 1,0 %; Si < 1,0 %; Mo 1,75/2,5 %

## 2.2. Instalaciones

El Área metropolitana de Barcelona tiene unos 500 km<sup>2</sup> de superficie con unos 40 km de zona costera, con gran incidencia del aerosol marino que provoca un aumento significativo de la corrosión ambiental. Si consideramos la especial topografía del área (cuencas del

Llobregat y del Besós y llano de Barcelona), ello explica que las diferentes estaciones de ensayo (tabla 1), con sus particulares condiciones, tengan un comportamiento diferenciado.

La localización de las estaciones fue (3):

E1.- Barcelona: Plaza Molina.

E2.- Barcelona: Poble Nou. (Plaza del Dr. Trueta).

E3.- Hospitalet de Llobregat. (Ayuntamiento).

E4.- Sant Adrià de Besós. (Ayuntamiento).

E5.- Badalona. (Laboratorio Municipal).

E6.- Montcada. (Plaza de los Países Catalanes).

E7.- Barcelona: Port (C.S.I.C.).

E8.- Sant Vicenç dels Horts. (Polideportivo Municipal).

E9.- Viladecans. (Torrebaró).

E10.-Cornellá. (Av.Vicente Martorell).

E11.-Prat de Llobregat. (Matadero Municipal).

En la figura 8 se puede ver la situación de las diversas estaciones sobre el mapa del Área Metropolitana de Barcelona. En la tabla 1 se indica el tipo de atmósfera que corresponde a cada una de las estaciones.

Las probetas se instalaron preferentemente junto a las estaciones meteorológicas y de control de contaminantes de la Red Automática de Control Ambiental de la Entidad

Metropolitana de Barcelona. Estas estaciones representaban diferentes ambientes corrosivos. Los criterios que se siguieron para la ubicación de las estaciones fueron: densidad urbana, densidad de tránsito, zona industrial, topografía del área y vientos dominantes.

Las estaciones (104), construidas en material reflectante, para evitar la acumulación de calor en verano, y termoestabilizadas a 20°C, permitieron obtener en tiempo real los niveles de los contaminantes principales y los parámetros meteorológicos. Las mediciones efectuadas por los analizadores químicos y los sensores meteorológicos son tratadas por un procesador situado en la misma estación, el cual, los transmite al ordenador central vía radio.

Cuando no se dispuso de datos de la Red Automática se contó con los de la Red de Control Manual de la entidad antes mencionada. Esta Red proporcionó los datos referentes a los aniones obtenidos mediante captadores de alto volumen.

Los pupitres se ubicaron en el tejado de las estaciones excepto en la E1 (Barcelona. Plaza Molina). En la estación E1, por razones de seguridad, las probetas se instalaron en un edificio del Área Metropolitana situado en la vecina plaza Lesseps.

A continuación describimos las características más importantes de cada una de las estaciones de la Red.

E1.- Plaza Molina. Presenta bajos niveles de cloruros, de humedad relativa y de sulfatos.

E2.- Poble Nou. Altos niveles de partículas en suspensión y de sulfatos como corresponde a una zona industrial.

E3.- Hospitalet de Llobregat. Tiene características de zona industrial y urbana. Altos niveles de partículas en suspensión y de sulfatos.

E4.- Sant Adrià de Besós. Niveles bajos de cloruros y altos niveles de sulfatos.

E5.- Badalona. Niveles muy altos de dióxido de azufre, especialmente durante las primeras extracciones. Niveles altos de cloruros.

E6.- Montcada. Bajos niveles de cloruros y niveles de sulfatos altos. Corresponde a una zona industrial.

E7.- Port. Niveles de cloruros muy altos.

E8.- Sant Vicenç dels Horts. Bajos niveles de cloruros y niveles de sulfatos altos.

E9.- Viladecans. Humedad muy alta y bajos niveles de contaminantes.

E10.-Cornellá. Humedad muy alta y bajos niveles de contaminantes.

E11.-Prat de Llobregat. Humedad muy alta y niveles de cloruros altos.

Se pudo establecer una clasificación de las estaciones en tres zonas perfectamente delimitadas:

-Zona de ambiente industrial medio:

Hospitalet

Sant Vicenç dels Horts

-Zona de ambiente industrial fuerte:

Badalona. (Industrial-marina)

Sant Adrià del Besós. (Industrial-marina)

Montcada. (Industrial-urbana)

-Zona de ambiente urbano:

Barcelona-Plaza Molina (Urbana)

Prat de Llobregat (Rural-urbana)

### **2.3. Aparatos**

#### **2.3.1. Pupitres**

En cada estación de ensayo se colocó un pupitre porta-probetas en el techo de la cabina de control de la Red automática del área metropolitana de Barcelona y orientado en dirección Norte-Sur. Los pupitres, contruidos en tubo de acero inoxidable S30400, con una base de 1,75x1,20 m y una altura de 1,20 m tenían una inclinación de 45° (104).

Cada pupitre dispone de 8 barras transversales que pueden albergar 14 probetas en cada una de ellas. Al poner las probetas en los pupitres quedaron formando un ángulo de 45° con la horizontal y con la cara superior orientada hacia el sur. (figura 9)

#### **2.3.2. Sistema de sujeción de probetas**

Las probetas se sujetaron a los pupitres mediante ganchos como el de la figura 10. De 120 mm de longitud, construido en acero inoxidable S30400 con aislante de PVC en el extremo donde se sujeta a la probeta para evitar el contacto entre materiales metálicos

#### **2.3.3. Probetas**

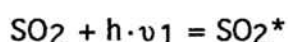
Se utilizaron probetas de tipo CENIM de 40 mm x 100 mm con un orificio de 14 mm de diámetro (figura 11). La superficie total, incluyendo ambas caras, era 0,7592 dm<sup>2</sup>. Para identificar las probetas, una vez retiradas, se marcaron con unas entalladuras laterales (figura 12) que indicaban el material, el tiempo de exposición y la estación en la que permanecieron. Para la identificación de la cara expuesta se biseló a 45° la esquina inferior derecha . Antes de su colocación se procedió al desengrasado mediante su inmersión en

tricloroetileno y posteriormente en acetona.

#### 2.3.4. Espectrofotómetros para determinar dióxido de azufre

El nivel de dióxido de azufre se determina por fluorescencia molecular de U.V.. Es el procedimiento más moderno y preciso de determinación de dióxido de azufre en continuo (figura 13). Está basado en la irradiación de las moléculas de SO<sub>2</sub> con luz U.V. . Por este procedimiento, la mezcla de aire a analizar conteniendo SO<sub>2</sub>, se aspira por una bomba, pasa por un secador (donde se le extrae la humedad) y por un filtro de carbón activo (que retiene los hidrocarburos que podrían interferir en la medida) y se recoge en la cámara de reacción del aparato analizador de SO<sub>2</sub> por fluorescencia molecular, de la firma Columbia Scientific Industries Corporation, modelo SA-700. Allí un rotámetro mide el flujo de aire de cada muestra y determina la composición de SO<sub>2</sub>. Los valores obtenidos se expresan en µg de SO<sub>2</sub> por m<sup>3</sup> de aire.

Al irradiar las moléculas de SO<sub>2</sub> mediante luz ultravioleta, estas moléculas absorben la energía luminosa y pasan a un estado excitado de energía superior



$$\nu_1 > \nu_2$$

Al retomar al estado fundamental desprenden energía luminosa de una longitud de onda más larga. Este fenómeno se denomina fluorescencia molecular. La intensidad de la radiación fluorescente es proporcional a la concentración de SO<sub>2</sub>.

La muestra de aire, aspirada por una bomba, pasa por un secador y por un filtro de carbón activo antes de entrar en la cámara de reacción. Mediante el secador se extrae la

humedad y mediante el filtro de carbón activado se separan los hidrocarburos que podrían interferir en las determinaciones. El aire limpio pasa la cámara de reacción.

La muestra de aire, después de haber reaccionado en la cámara de reacción, pasa por un rotámetro y de este modo se determina el flujo de aire.

La lámpara U.V. opera en onda continua de tal forma que minimiza el efecto de ruido y deriva. La luz incidente se controla automáticamente y su intensidad es constante. Un filtro de cuarzo optimiza la cantidad de energía luminosa que penetra en la cámara de reacción, en la que es absorbida por el dióxido de azufre.

Un tubo fotomultiplicador, situado en ángulo recto respecto al haz de luz incidente, detecta la luz fluorescente producida por el SO<sub>2</sub>. La señal luminosa se convierte en corriente en el tubo fotomultiplicador, que es amplificada y convertida en voltaje por un electrómetro.

### 2.3.5. Captadores de aerosoles para determinar TPS

Para determinar TPS se utilizaron los captadores de alto volumen de la Red automática de control ambiental. En estos captadores se aspira un volumen de 1 m<sup>3</sup> de aire cada media hora. Las partículas sólidas que contiene el aire son retenidas por un filtro y sus niveles son determinados mediante el analizador de partículas en suspensión por atenuación de la radiación beta

Este aparato está formado por un emisor de radiación beta (electrones) y un detector de la radiación transmitida una vez que el haz incidente ha atravesado la muestra de polvo recogida en un filtro.

La radiación beta es absorbida por la materia según una ley exponencial:

$$N = N_0 \cdot e^{-km} \quad [16]$$

en la que:

$N_0$  es la transmisión sin absorción

$N$  es la transmisión después de haber atravesado un cierto espesor de materia

$k$  es el coeficiente de absorción de masa

$m$  es la densidad de masa superficial

En este detector se determina la variación entre la absorción de un filtro limpio y la absorción de un filtro con polvo

$$N_1 = N_0 \cdot e^{-km_0} \quad [17]$$

$$N_2 = N_0 \cdot e^{-k(m_0 + \Delta m)} \quad [18]$$

$$N_1 / N_2 = e^{k\Delta m} \quad [19]$$

$$\Delta m = 1 / k \cdot \log ( N_1 / N_2 ) \quad [20]$$

en la que:

$N_0$  es la transmisión sin absorción

$N_1$  es la transmisión después de haber atravesado el filtro limpio

$N_2$  es la transmisión después de haber atravesado el filtro con polvo.

En este detector las partículas son aspiradas y depositadas sobre un filtro en forma de cinta. Las aspiraciones se realizan en períodos de tiempo determinados, generalmente cada

media hora. La radiación transmitida es recogida por un detector que determina al final de cada ciclo  $N_0$ ,  $N_1$  y  $N_2$ .

De esta manera se obtuvieron muestras de las partículas totales en suspensión, las cuales fueron analizadas en el laboratorio para obtener la composición de las partículas en metales y en aniones. La composición en aniones permite conocer el origen de las partículas en suspensión.

### 2.3.6. Cromatógrafos para determinar cloruros

Para determinar los cloruros, cada uno de los filtros se introdujo en un tubo de ensayo especial, se añadió al mismo 50 ml de agua destilada y el conjunto se trató a 80°C en un baño de ultrasonidos, durante 1 hora. La disolución resultante, conteniendo los aniones solubles en agua (cloruros), se filtró y fue inyectada a un cromatógrafo iónico de la marca Dionex modelo 2010, determinándose mediante este aparato los cloruros presentes en cada muestra. Los valores de estos cloruros se expresaron en  $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ .

### 2.3.7. Higrómetros

Para evaluar el tiempo de humectación a través de determinaciones directas se utilizan medidores del tipo de pila bimetálica o detector de humedad. El medidor consiste en una serie de láminas de dos metales, dispuestas alternativamente, separadas por un aislante y conectadas entre sí las del mismo metal. El *TDH* se determina en función del tiempo durante el cual pasa corriente por la pila formada mientras existe una capa de humedad sobre los bordes superiores de las láminas (105).

Existen varios métodos para determinar el tiempo durante el cual la superficie del metal permanece húmeda. Un primer método consiste en su determinación directa por medio de equipos especiales que detectan la presencia de la capa de humedad sobre la superficie metálica (105). Esta sirve como electrólito para generar un potencial en una célula

galvánica consistente en dos electrodos (cobre y oro, plata y platino, zinc y oro, etc.) colocados alternativamente y separados por láminas aislantes. Sereda (25) ha utilizado pilas bimetalicas Pt-Fe y Pt-Zn, Tomashov (1) y Mikhailovski (26) han empleado pilas Fe-Cu, Fe-Zn, Fe-Al y Cu-Al y Kucera y Mattson (27) han recurrido a células Fe-Fe. Su fundamento es siempre el mismo, la determinación del tiempo durante el cual la corriente fluye a través de aquellas pilas galvánicas

En las estaciones que no disponen de pila bimetalica se determinó la humedad relativa. El valor de la humedad relativa se expresa, en porcentaje, como relación entre la presión parcial de vapor de agua en el aire y la presión de saturación de vapor de agua en el aire a la misma temperatura. Se obtiene de la tabla higrométrica mediante la doble entrada de los valores de la temperatura seca y la temperatura húmeda medidos en dos termómetros, uno de los cuales tiene su bulbo rodeado de una camisa humedecida.

En el presente trabajo se utilizó un sensor de humedad. La sonda del sensor es de acero inoxidable con una parte electrónica de estado sólido. El sensor de humedad es una combinación de una estructuras cristalinas hidromecánicas (celulosa inerte cristalina, que es el elemento sensible), y una pieza tensa piezorresistiva, colocadas ambas en un sustrato común. El elemento sensible responde a los cambios de humedad relativa, actuando sobre la pieza tensa, que produce cambios en la resistencia eléctrica proporcionales a la humedad relativa del ambiente en que se ha instalado el sensor.

#### **2.3.8. Sensores de temperatura**

El sensor es un termistor. Se calibra por comparación con un termómetro de mercurio de alta calidad.

El sensor de temperatura es una unidad de dos termistores, usados en el sentido de temperatura ambiente. Los componentes han sido seleccionados para obtener una excelente linealidad, con precisión de  $\pm 0,05^{\circ}\text{C}$  i exactitud  $\pm 0,15^{\circ}\text{C}$  en el rango específico del trabajo normal ( $-30^{\circ}\text{C}$  a  $50^{\circ}\text{C}$ ).

### 2.3.9. Potenciostato

El aparato utilizado para obtener las gráficas de polarización fue un potenciostato AMEL, modelo 551/SU, con una precisión de 5 mV. Permite operar en un intervalo de diferencias de potencial de -5 a +5 V ajustables. Las medidas de intensidad de corriente se obtuvieron con un microamperímetro del propio aparato que permite trabajar en diferentes escalas, desde 1  $\mu$ A hasta 1 A.

El potenciostato se conectó a un generador de funciones AMEL, modelo 567, el cual permite variar convenientemente el potencial aplicado. Para la obtención de las medidas de intensidad y potencial se dispuso de un registrador gráfico Philips, modelo PM 8043.

El potenciostato, como se muestra en la figura 14, emplea cinco amplificadores operacionales y un circuito lógico, denominado secuenciador. El corazón del aparato es el amplificador de potencia  $Q_1$ , que conduce la corriente dentro de la célula a través del contraelectrodo y recibe la realimentación negativa a través del electrodo de referencia. El amplificador de salida  $Q_3$ , actúa como un convertidor de intensidad a voltaje (tensión), proporcionando una salida con conexión a tierra. La realimentación positiva, recogida por un potenciómetro en esta salida, se suma a la modulación externa eventual y a la D.C. de polarización por medio del amplificador de salida  $Q_4$ . El electrómetro  $Q_5$  tiene una doble función: la primera, medir el potencial estático del electrodo de trabajo, antes de conectar la célula. La segunda, controlar el eventual cambio de voltaje cuando circula la corriente.

La misión del secuenciador es realizar una secuencia lógica, a través de los relés  $K_1$  y  $K_2$  cuando la célula está conectada y desconectada. De esta forma los electrodos son protegidos de las descargas de voltaje producidas por la introducción de una secuencia incorrecta del contraelectrodo.

El potenciostato incluye dos controladores de sobrecarga,  $Q_6$  y  $Q_7$ , para la salida de escala del contraelectrodo y para la saturación del amplificador de salida  $Q_3$ ,

respectivamente

El potencial aplicado aumentó con una velocidad de 720 mV/h. El intervalo de intensidades con que se trabajó fue desde 0 hasta 100 mA. El potencial máximo no sobrepasó los 5 mV.

### 2.3.10. Célula electrolítica

Como célula electrolítica se usó un vaso de precipitados de 600 ml. El electrodo auxiliar fue una lámina de acero inoxidable S31600. Como electrodo de trabajo se usó, en cada caso, una de las probetas de cada uno de los aceros inoxidables S30400, S31600, S40900, S43000 y S43400. El electrodo de referencia fue un electrodo de calomelanos saturado, constituido por mercurio, una papilla de cloruro mercurioso sólido y disolución de cloruro potásico saturada.

Como reactivos se utilizaron cloruro sódico PANREAC, purísimo y sulfato sódico PANREAC, purísimo. Con estos reactivos se prepararon disoluciones 0,05 M y 0,1 M de iones cloruro y también disoluciones 0,05 M y 0,1 M de iones sulfato. Para ello se disolvieron las cantidades correspondientes de cada una de las sales en agua destilada.

Se prepararon disoluciones de cloruro sódico 0,05 M y 0,1 M, así como disoluciones de sulfato sódico 0,05 M y 0,1 M. Con cada una de estas disoluciones se realizó un ensayo potenciodinámico para cada uno de los aceros inoxidables. En la realización de los ensayos se siguió el siguiente procedimiento:

Se prepararon las células colocando la disolución con la que se iba a trabajar en el vaso de precipitados. Se introdujeron el electrodo de trabajo y el electrodo auxiliar, manteniéndolos separados 7 cm. Se colocó el electrodo de referencia con la punta de su capilar enfrentada a la superficie de trabajo de la probeta.

### **2.3.11. Metalografía**

La técnica utilizada es la Microscopia electrónica de barrido

El microscopio utilizado fue un YSM-840 (JEOL), del Servicio de Microscopia de la Universidad de Barcelona, que posee las siguientes características:

-Poder de resolución: 1 nm

-Potencial de trabajo: 0,2 - 40 kV

-Aumentos: 10 - 300.000

-Filamentos: Filamento de tungsteno del tipo horquilla y monocristal de LaB<sub>6</sub>.

### **2.3.12. Programas para el tratamiento estadístico de datos**

Para relacionar los valores obtenidos de pérdidas de masa con los niveles de contaminación y valores de los factores meteorológicos se ha realizado un tratamiento estadístico de los datos utilizando las técnicas de regresión múltiple.

Se utilizaron los programas siguientes:

StatView SE+Graphics, versión 1.03, de Abacus Concepts.

SPSS for the Macintosh.

StatView, versión 4.5, de Abacus Concepts.

## **2.4. Ensayos**

### **2.4.1. De campo**

#### **2.4.1.1. Preparación de probetas**

El 15 de marzo del año 1987 se colocaron todas las muestras. Antes de su colocación se procedió al desengrasado (99) mediante su inmersión en tricloroetileno y posteriormente en acetona. A continuación fueron pesadas mediante balanza analítica de precisión 0,0001 g.

#### 2.4.1.2. Recogida y determinaciones

Se efectuaron siete extracciones para cada material y cada estación. Corresponden a los siguientes tiempos de exposición para cada probeta:

Primera extracción: a los 3 meses

Segunda extracción: a los 6 meses

Tercera extracción: a los 9 meses

Cuarta extracción: a los 12 meses

Quinta extracción: a los 2 años

Sexta extracción: a los 3 años

Séptima extracción: a los 4 años

Con las cuatro primeras extracciones se pretendía ver la influencia en la corrosión de los factores que varían estacionalmente: principalmente temperatura y humedad.

#### 2.4.1.3. Decapado

El decapado es la eliminación de los productos de corrosión mediante disolución en medio ácido. Debe de realizarse con una metodología clara y reproducible, por lo que hay que tener mucho cuidado en reproducir las condiciones de laboratorio iguales en cada experimento, y debe hacerse con criterios químicos profesionales.

El tratamiento se ha realizado, tratando cada material con la disolución específicamente recomendada por las normas de la American Society for Testing and Materials (106), y se mantienen el tiempo estipulado en un baño de ultrasonidos, para mejorar el proceso de limpieza y eliminación de los productos de corrosión formados en el tiempo de exposición al ambiente.

El decapado se realizó por inmersión en un baño químico. Las disoluciones utilizadas se prepararon según normas (106). Posteriormente a este decapado se pesaron las muestras y se determinó la pérdida de masa.

### **Aluminio**

Inmersión en: Ácido ortofosfórico ( $\text{H}_3\text{PO}_4$  1,69 g/cm<sup>3</sup>), 90 ml;  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , 20 g. Añadir agua destilada hasta 1 litro de disolución. El decapado dura 10 minutos a una temperatura de 90°C. Si quedan productos de corrosión seguir decapando durante 5 minutos, a temperatura ambiente con ácido nítrico  $\text{HNO}_3$  1,42 g/cm<sup>3</sup>.

### **Aluminio anodizado**

Inmersión en: Ácido ortofosfórico ( $\text{H}_3\text{PO}_4$  1,69 g/cm<sup>3</sup>), 90 ml;  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , 20 g. Añadir agua destilada hasta 1 litro de disolución. El decapado dura 10 minutos a una temperatura de 90°C. Si quedan productos de corrosión seguir decapando durante 5 minutos, a temperatura ambiente con ácido nítrico  $\text{HNO}_3$  1,42 g/cm<sup>3</sup>.

### **Acero al carbono**

Inmersión en: HCl al 10% con tiourea 1 g/l. Se han tratado a temperatura ambiente, durante un tiempo que normalmente es de 30 minutos, en caso de no haberse eliminado totalmente la capa de óxido se repite el tratamiento durante 10 minutos más.

## **Aceros inoxidables**

Inmersión en: Ácido nítrico ( $\text{HNO}_3$  1,42 g/cm<sup>3</sup>), 100 cm<sup>3</sup>. Agua destilada hasta 1000 cm<sup>3</sup> de disolución. La temperatura es de 60°C. Tiempo de decapado, 20 minutos.

## **Cobre**

Disolución de lavado: 500 ml de ácido clorhídrico concentrado ( $\text{HCl}$  1,19 g/cm<sup>3</sup>). Se diluye con agua hasta 1 l de disolución. Inmersión durante 3 minutos a temperatura ambiente

Tras el proceso de eliminación química de los productos de corrosión se procedió de nuevo a la pesada de cada una de las probetas en la misma balanza obteniéndose por diferencia la pérdida de masa correspondiente a cada material en cada uno de los períodos de extracción.

### **2.4.2. Electroquímicos**

Los ensayos electroquímicos que se describen más adelante, se han realizado con una doble finalidad: en primer lugar para comparar la resistencia a la corrosión de los distintos aceros utilizados entre sí. En segundo lugar, para contrastar los resultados conseguidos con los obtenidos en los ensayos de pérdida de masa.

Un material metálico sumergido en un medio corrosivo tiene, en ausencia de influencias exteriores, un potencial característico que se conoce como potencial de reposo en circuito abierto o potencial de corrosión ( $E_{\text{COR}}$ )

Se puede actuar externamente sobre el sistema aplicando un potencial y registrando la intensidad. Al valor  $E - E_{\text{COR}}$ , medida de la modificación impuesta al sistema, se le conoce como polarización o sobrepotencial. La relación que se establece entre el potencial y la intensidad es la gráfica de polarización.

Mediante un potenciostato se obtienen las gráficas de polarización. Se impone al sistema un potencial constante y se registra la intensidad de corriente resultante. El aparato funciona continuamente aplicando valores progresivamente crecientes de potencial y registrando los sucesivos valores de las intensidades correspondientes.

La celda electroquímica utilizada consistió en un vaso de vidrio Pyrex de 200 ml de volumen. Las probetas de los distintos aceros ensayados, iguales a las descritas en el apartado 2.3.3., constituyeron el electrodo de trabajo. Fueron desengrasadas y recubiertas totalmente con cera excepto una superficie previamente determinada.

Antes de proceder al baño de cera se recubrió la probeta con diferentes trozos de papel adhesivo de superficie conocida. Posteriormente se sometió la pieza al baño de cera hasta conseguir un recubrimiento total de la misma. A continuación, y con sumo cuidado, se procedió a extraer un trozo de papel adhesivo. Con esta zona de área conocida se sometió la probeta al medio corrosivo y se determinó el potencial de corrosión.

La probeta se mantuvo sumergida en el medio corrosivo durante una hora. Después de transcurrido este tiempo se determina el potencial para el que no hay paso de corriente, obteniendo de este modo el valor del potencial de corrosión de la probeta en el medio corrosivo utilizado.

Una vez finalizada la determinación se procede al secado de la pieza y posterior nuevo recubrimiento con cera de la parte afectada por la corrosión. Este procedimiento, que se repite para cada medio corrosivo estudiado, permite someter una zona bien definida de la probeta a ataque sin que el resto de la pieza sufra reacción alguna.

Como electrodo de referencia se utilizó un electrodo de calomelanos saturado (ECS), provisto de un capilar de Luggin taponado con agar-agar saturado de cloruro potásico. Como puente salino entre el electrodo de calomelanos y el capilar de Luggin se utilizó una disolución saturada de cloruro potásico. El electrodo auxiliar fue una chapa rectangular de dimensiones 40 X 40 X 1 mm de Ti recubierta de Pt.

El tiempo de inmersión antes del ensayo se fijó en una hora y la distancia del capilar a la probeta (menor de 2 mm). La distancia entre el electrodo auxiliar y el de trabajo ha sido de unos 25 mm y todas las mediciones se realizaron a temperatura ambiente.

#### 2.4.2.1. Potenciales de corrosión.

Se midió el potencial de corrosión de los aceros, es decir, el potencial del electrodo de trabajo para el cual la intensidad de corriente que circula por la cuba electrolítica es cero (intensidad anódica igual a la intensidad catódica), en diferentes medios corrosivos.

Con cada uno de estos medios corrosivos se realizaron medidas del potencial de corrosión. Las disoluciones utilizadas fueron:

-Cloruro de sodio 0,1 M

-Cloruro de sodio 0,05 M

-Sulfato de sodio 0,1 M

-Sulfato de sodio 0,05 M

#### **2.4.3. Metalografía**

Se estudiaron, mediante la técnica de microscopia electrónica de barrido, las probetas de los diferentes metales ensayados en un microscopio YSM-840 (JEOL), del Servicio de Microscopia de la Universidad de Barcelona.

Las probetas fueron observadas después de cada una de las extracciones para ver el progreso a medida que aumentaba el tiempo de exposición. Se fotografiaron las probetas de distintas estaciones y de extracciones diferentes para ver la evolución del proceso de corrosión.

### **3. RESULTADOS**

A continuación se exponen los principales resultados encontrados en la parte experimental de este trabajo. Se han clasificado como resultados de campo y resultados de laboratorio.

#### **3.1. De campo**

Los resultados anotados en este trabajo corresponden a valores promedio de los encontrados experimentalmente. Es decir, los valores obtenidos para la primera extracción corresponden al promedio de los resultados de los primeros tres meses. Los valores de la segunda extracción corresponden a los promedios de los primeros seis meses. Para la tercera extracción los resultados corresponden a los promedios de los nueve primeros meses. Para la cuarta extracción, los promedios de los primeros doce meses. Para la quinta extracción, los promedios de dos primeros años. Para la sexta, de los tres primeros años. Y para la séptima, de los primeros cuatro años

##### **3.1.1. Temperatura**

Los valores obtenidos para cada una de las 11 estaciones se relacionan en la tabla 9. Debe tenerse en cuenta que los datos de cada una de las extracciones son los valores promedio desde el momento de la exposición de las probetas. Por esta razón los valores de la primera extracción son la media de los tres primeros meses. Corresponden a la primavera. Los valores de temperatura correspondientes a la segunda extracción son las temperaturas medias de los seis primeros meses. Se observa un aumento de la temperatura promedio puesto que los seis meses corresponden a la primavera y el verano. En la tercera extracción la temperatura promedio desciende puesto que corresponde a primavera, verano y otoño. Se observa que, en las sucesivas extracciones, las temperaturas promedio se uniformizan dando un valor que representa la temperatura media anual y perdiéndose las variaciones estacionales que se observan en la primera, segunda y tercera extracciones.

Las temperatura media, en °C, para cada una de las extracciones, en función del tiempo

en años, se han representado en la figura 15.

Las temperaturas medias varían muy poco entre las distintas estaciones del Área Metropolitana, como es de esperar, dado el reducido ámbito geográfico de la zona. La uniformización de las temperaturas también puede atribuirse al llamado efecto “isla de calor” (100), por el cual la temperatura en el interior de las zonas urbanizadas aumenta con respecto a las zonas periféricas no urbanizadas. Este efecto, de origen antropogénico, uniformiza la temperatura de la zona estudiada. Aunque toda el Área Metropolitana de Barcelona no sea urbana es preciso recordar que los sensores de temperatura están situados en zonas urbanizadas.

Tomando como valores representativos los de la última extracción observamos que la estación con mayor temperatura media es Sant Adrià de Besós con 17,5°C y la estación con menor temperatura media es la de Montcada con 16,1°C. Como puede observarse la diferencia entre los valores máximo y mínimo es muy pequeña.

Según datos del Instituto Geográfico Nacional-Instituto Nacional de Meteorología, correspondientes al período 1956-1985 y publicados en el Atlas Nacional de España (107), la zona correspondiente al Área Metropolitana de Barcelona está comprendida entre las isólineas de 15,0°C y 17,5°C en el mapa de temperaturas medias anuales.

### 3.1.2. Humedad relativa

Los sensores situados en las estaciones permiten determinar directamente los valores de la humedad relativa cada media hora. Con estos valores se calcula directamente la humedad relativa media correspondiente a cada extracción. Los valores obtenidos para cada una de las 11 estaciones se relacionan en la tabla 10. La humedad relativa (*HR*) está expresada en %.

Como en el caso de las temperaturas, los valores de humedad relativa correspondientes a la primera extracción son la media de los tres primeros meses. Los valores de la segunda extracción son las humedades relativas medias de los primeros seis meses y así sucesivamente. En las dos primeras extracciones se pueden observar las variaciones debidas

a cada una de las estaciones del año, pero luego los valores de las humedades tienden a estabilizarse, por tratarse de valores acumulativos.

Si tomamos como representativos los valores de la última extracción se observa que los valores máximos corresponden a las estaciones de Viladecans y del Prat de Llobregat, con un 98 %, seguidas de Hospitalet, Montcada, el Port y Cornellá, con el 77 %. Los valores inferiores corresponden a Plaza Molina, Poble Nou y Sant Adrià de Besós con el 72%. Parecen lógicos los valores de humedad relativa de la estación de la Plaza Molina, dada su distancia a la costa. Sin embargo los valores bajos de la humedad relativa del Poble Nou y de Sant Adrià del Besós, estaciones relativamente cercanas a la costa, se pueden explicar por el efecto barrera de las edificaciones.

Según el Instituto Nacional de Meteorología (107) a la ciudad de Barcelona le corresponde una media anual del 70% durante el período 1931-1960.

### **3.1.3. Horas con $HR \geq 70\%$**

En la figura 16 se observa el procedimiento para determinar el número de horas en las que la humedad relativa ha superado un determinado umbral. El gráfico se ilustra el procedimiento para un umbral del 80% pero es igualmente aplicable para otros valores umbrales del 70% y del 75%. El procedimiento es el siguiente:

A partir de los estadillos diarios de observación de estaciones meteorológicas cercanas, que constan en los archivos del Servicio Meteorológico, se obtienen cuatro valores de las determinaciones diarias de la humedad relativa de la estación. Estos valores corresponden a las humedades relativas medidas a la 1h, 7h, 13h y 18 h. Con los datos obtenidos en las cuatro determinaciones de humedad diarias se traza una gráfica representativa, suponiendo una evolución continua de la humedad, tal como se observa en la gráfica superior de la figura 16. A partir de la gráfica dibujada para cada estación se determinan las horas en las que la humedad ha superado un umbral determinado.

En el caso del número de horas en las que la humedad relativa es igual o mayor del

70%, los valores encontrados se han anotado en la tabla 11. Como el número de mediciones diarias es solamente de cuatro, y dado que la hipótesis de suponer que la evolución de la humedad es continua e igual de día que de noche, los resultados obtenidos pueden ser discutibles.

Por otro lado los valores del tiempo de humectación en la estación de Sant Adrià se registran de forma continua con sensores. En Hospitalet se realizan cuatro lecturas diarias de la humedad relativa a intervalos constantes de seis horas, a la 1h, 7h, 13h y 18h. En Badalona el intervalo de lectura no es constante. Esta falta de homogeneidad en el procedimiento de determinación disminuye la confianza en los resultados obtenidos.

En la figura 17 se representan las horas totales en que la humedad supera el 70% en función del tiempo en años. Se observa, por un lado, que la estación con menor número de horas es la de Cornellá, la de mayor número de horas, el Prat de Llobregat y, por otro lado, se aprecia un cambio de tendencia en la estación de Plaza Molina que pasa de ser la estación con menos horas en el primer año a ocupar la tercera posición.

#### **3.1.4. Horas con $HR \geq 80\%$ i $TDH$**

El número de horas en que la humedad relativa supera el 80 % se ha calculado a partir de los estadillos de estaciones próximas, según el procedimiento detallado en el apartado 3.1.3. A partir de las cuatro determinaciones diarias se ha trazado la gráfica representativa. A partir de ella se han determinado las horas en las que la humedad ha superado el 80 %. Los valores aparecen en la tabla 12.

Referente a la confianza en los valores obtenidos, se pueden repetir las mismas consideraciones que hemos anotado en el apartado 3.1.3.

Para evaluar la incidencia de la humedad en los procesos de corrosión se utiliza habitualmente el *tiempo de humectación (TDH)*, definido como “el número de horas durante las que el porcentaje de humedad relativa supera un determinado valor umbral y la temperatura es superior a 0°C”. Normalmente este valor umbral de humedad relativa es del

70, del 80 o del 85% . En la figura 16 se observa que el tiempo de humectación para un 80% de humedad relativa corresponde al número de horas en que se cumplen simultáneamente las dos condiciones siguientes:  $HR \geq 80\%$  y  $t \geq 0^{\circ}\text{C}$ .

La especificación de que la temperatura debe ser igual o mayor que  $0^{\circ}\text{C}$  está motivada porque la congelación del electrolito a temperaturas bajo cero detiene el funcionamiento de las pilas de corrosión.

A estas dos condiciones cabe añadir la especificación del tiempo durante el que se determina la humectación:

El Comité ISO/TC 156 estima el *TDH* como el tiempo a lo largo de un año en que se cumplen simultáneamente las condiciones  $HR \geq 80\%$  y temperatura  $> 0^{\circ}\text{C}$  (71). La norma ISO 9224 (108) clasifica las atmósferas según el *TDH* en cinco categorías ( $t_1$ ,  $t_2$ ,  $t_3$ ,  $t_4$  y  $t_5$ ) según se ve en la tabla 6.

En el caso del Área Metropolitana de Barcelona *TDH* y el número de horas con la  $HR \geq 80\%$  prácticamente coinciden dado que, por la benignidad del clima en toda la zona, las temperaturas raramente bajan de cero grados con una humedad relativa superior al 80%.

De los resultados obtenidos se observa que todas las estaciones estudiadas están incluidas en la categoría  $t_4$ , aunque los valores obtenidos para las estaciones de la Plaza Molina, Poble Nou y Cornellá son muy próximos al límite inferior de 2500 horas anuales que separan las categorías  $t_3$  y  $t_4$ . Para las estaciones de Plaza Molina y Cornellá, estos resultados están de acuerdo también con el menor número de horas en que la humedad supera el 70%, como ya se ha expuesto en el apartado 3.1.3.

### **3.1.5. Horas con $HR \geq 85\%$**

El número de horas en que la humedad relativa supera el 85 % se ha calculado también a partir de los estadillos de estaciones próximas. A partir de las cuatro determinaciones

diarias se ha trazado la gráfica representativa. A partir de ella se han determinado las horas en las que la humedad ha superado el 85 %. Los valores aparecen en la tabla 13. Referente a la confianza en los valores obtenidos, repetimos las mismas consideraciones del apartado 3.1.3.

### 3.1.6. Factor de humectación

Se define *factor de humectación* como “el cociente entre el número de horas en que la humedad iguala o supera un determinado valor umbral y el número de horas totales durante las que han estado expuestas las probetas”.

$$fh = TDH/t \quad [21]$$

El factor de humectación es un valor adimensional, menor de la unidad.

Suelen calcularse los factores de humectación para distintos umbrales de humedad, normalmente el 70%, el 80% ó el 90%.

Los factores de humectación para el umbral del 70% se han anotado en la tabla 14 para cada una de las 11 estaciones de la Red de Corrosión.

En la tabla 15 se anotan los factores de humectación para el 80%. Se observa que, para cada una de las extracciones y de las estaciones, los valores obtenidos son inferiores que los de los factores de humectación para el umbral del 70%, como parece lógico suponer. En la figura 18 se han representado los factores de humectación para el 80% en función del tiempo que corresponde a cada una de las extracciones y a cada una de las estaciones.

En la tabla 16 se recopilan los factores de humectación para un umbral del 85%.

Dadas las limitaciones del procedimiento de determinación de los tiempos de humectación, los factores de humectación, que se calculan a partir de ellos, dan resultados igualmente discutibles.

### 3.1.7. Cloruros

Los niveles de cloruros en las diferentes atmósferas se determinaron a partir de las partículas obtenidas en los captadores de alto volumen, mediante un cromatógrafo iónico Dionex, modelo 2010.

Los cloruros se han determinado por el método de los captadores de alto volumen, habitual en las estaciones de determinación de contaminación en las zonas urbanas. Los niveles de cloruros, en  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  para cada una de las 11 estaciones se relacionan en la tabla 17.

Del análisis de los datos de la tabla y de la figura 19 se deduce:

1.- Los niveles de cloruros para cada una de las estaciones disminuyen hasta un valor mínimo en la tercera o cuarta extracción creciendo, en las siguientes extracciones, hasta un valor estable. La disminución en las primeras extracciones se debe a la variación estacional a lo largo del primer año. Para las extracciones siguientes, los niveles tienden a estabilizarse por ser valores promedio desde el inicio de la exposición de las probetas, con lo cual los valores trimestrales que corresponderían a cuatro períodos diferentes del primer año quedan promediados con los valores anuales de las extracciones quinta, sexta y séptima.

2.- Los niveles máximos de cloruros corresponden a las estaciones del Port de Barcelona, Badalona, Poble Nou de Barcelona, Sant Adrià de Besós y el Prat de Llobregat, situadas en la fachada marítima del Área Metropolitana. Las estaciones de Sant Vicenç dels Horts, Cornellá, Montcada, Hospitalet de Llobregat, Plaza Molina y Viladecans presentan niveles inferiores como cabe esperar de la mayor distancia a la costa.

En la figura 20 se ve la variación de los niveles de cloruros al aumentar la distancia a la línea costera. En esta gráfica se observan estas desviaciones con respecto a la gráfica teórica que cabría esperar: Plaza Molina presenta unos valores anormalmente bajos que pueden atribuirse a la barrera de las edificaciones urbanas. Montcada presenta asimismo valores bastante inferiores a lo esperado. Si bien el río Besós representa una vía de acceso a

los vientos procedentes del mar, la situación de la estación en plena zona urbana representa una barrera arquitectónica. Sant Vicenç dels Horts presenta valores anormalmente altos que no se justifican por la distancia a la línea costera ni por la situación en plena zona urbana. Una posible explicación es la ubicación de los captadores junta a la línea de los Ferrocarriles Catalanes por donde se efectúa el transporte diario de sales potásicas al Port de Barcelona. Si bien es cierto que estos niveles excepcionalmente altos no corresponden a la situación geográfica, sin embargo, han contribuido a la corrosión de las probetas allí expuestas.

### 3.1.8. Dióxido de azufre

Para determinar el dióxido de azufre se han utilizado los captadores de alto volumen habituales en las estaciones de las redes de control de contaminación en las zonas urbanas. La determinación de SO<sub>2</sub> se hizo con un analizador de fluorescencia molecular de la casa Columbia Scientific Industries Corporation, modelo SA-700

Los niveles de SO<sub>2</sub>, en µg/m<sup>3</sup>, obtenidos para cada una de las 11 estaciones se relacionan en la tabla 18.

La figura 21 representa la variación de los niveles medios de SO<sub>2</sub>, en µg/m<sup>3</sup>, obtenidos para cada una de las 11 estaciones del Área Metropolitana de Barcelona.

Del análisis de los datos de la tabla y de la gráfica se deduce:

1.- Los niveles de dióxido de azufre en casi todas las estaciones se mantienen constantes o disminuyen ligeramente. Se atribuye esta ligera bajada a la progresiva substitución de combustibles minerales por gas natural en calefacciones e industrias.

2.- No se detecta una variación estacional en las primeras extracciones.

3.- En la estación de Badalona se observa una disminución espectacular de los niveles de dióxido de azufre debida al cierre de una industria altamente contaminante.

4.- Los niveles en Montcada aumentan ligeramente, posiblemente debido al aumento de la actividad industrial.

5.- Los niveles máximos de dióxido de azufre corresponden a las estaciones de Plaza Molina, el Port de Barcelona, Poble Nou de Barcelona, Sant Adrià de Besós, Montcada y Badalona. Las estaciones de Viladecans, Hospitalet de Llobregat, Sant Vicenç dels Horts, el Prat de Llobregat y Cornellá presentan niveles inferiores. Los mayores niveles parecen corresponder con industrias contaminantes. En el caso de la estación de la Plaza Molina los altos niveles se explican por el tráfico urbano ya que en esta estación los niveles de partículas sólidas son bajos.

La norma ISO 9224 (108) clasifica las atmósferas según los niveles de SO<sub>2</sub> en cuatro categorías (P<sub>0</sub>, P<sub>1</sub>, P<sub>2</sub> y P<sub>3</sub>), según se ve en la tabla 7.

Se observa que la mayoría de las estaciones pertenecen a la categoría P<sub>1</sub>. Solamente las estaciones de Plaza Molina, Poble Nou y el Port sobrepasan ligeramente el valor límite y hay que considerarlas como P<sub>2</sub>.

### **3.1.9. Partículas atmosféricas en suspensión: TPS**

Los niveles de partículas atmosféricas en suspensión fueron determinados, en cada estación, por medio de captadores de alto volumen, situados 3 metros por encima del nivel del suelo. Estos colectores aspiran 50 m<sup>3</sup>·h<sup>-1</sup>. Las partículas captadas se recogen cada 24 horas.

Los niveles de TPS, en µg/m<sup>3</sup>, obtenidos para cada una de las 11 estaciones se relacionan en la tabla 19.

La figura 22 representa la variación de los niveles medios de TPS, en µg/m<sup>3</sup>, obtenidos para cada una de las 11 estaciones del Área Metropolitana de Barcelona.

Del análisis de los datos de la tabla y de la gráfica se deduce:

1.- Los niveles de TPS para cada una de las estaciones disminuyen hasta un valor mínimo en la tercera o cuarta extracción creciendo, de nuevo, en las siguientes extracciones. La disminución en las primeras extracciones se debe a la variación estacional a lo largo del primer año.

2.- Los niveles de TPS suben en las estaciones de Sant Vicenç y Cornellá.

3.- Los niveles de TPS bajan notablemente en las estaciones de Plaza Molina, Hospitalet, Montcada y el Prat de Llobregat.

4.- En las estaciones de Poble Nou, Sant Adrià de Besós , Badalona, el Port de Barcelona y Viladecans se mantienen sensiblemente constantes.

5.- Los niveles máximos de TPS corresponden a las estaciones de Poble Nou de Barcelona, Montcada, Sant Vicenç dels Horts, Sant Adrià, el Port de Barcelona, y Badalona. Las estaciones de Cornellá , Plaza Molina, Viladecans, el Prat de Llobregat y Hospitalet de Llobregat presentan niveles inferiores.

### **3.1.10. Sulfatos**

Los niveles de sulfatos, en  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ , obtenidos para cada una de las 11 estaciones se relacionan en la tabla 20.

La figura 23 representa la variación de los niveles medios de sulfatos, en  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ , obtenidos para cada una de las 11 estaciones del Área Metropolitana de Barcelona.

Del análisis de los datos de la tabla y de la gráfica se deduce:

1.- Los niveles de sulfatos crecen en la estación de Viladecans.

2.- Los niveles de sulfatos bajan notablemente en las estaciones de Badalona y Sant Adrià de Besós. Se justifica por el cierre de una industria altamente contaminante.

3.- En las restantes estaciones los niveles se mantienen sensiblemente constantes.

4.- No se aprecia una variación estacional en las cuatro primeras extracciones.

5.- Los niveles máximos de sulfatos corresponden a las estaciones de Montcada, Poble Nou de Barcelona, Sant Adrià, Sant Vicenç dels Horts, Prat de Llobregat y Plaza Molina. Las estaciones de Badalona, Cornellá, Hospitalet de Llobregat, el Port de Barcelona y Viladecans presentan niveles inferiores. Destaca especialmente los niveles muy bajos en la estación de Viladecans.

### **3.1.11. Pérdidas de masa**

Los resultados de las pérdidas de masa se han obtenido, como se indica en el apartado 2.4.1.3., por decapado o eliminación de los productos de corrosión mediante disolución en medio ácido, tratando cada metal con la disolución específicamente recomendada por la American Society of Testing and Materials.

#### **3.1.11.1. Aluminio**

Los valores obtenidos para cada una de las 11 estaciones se relacionan en la tabla 21. Las pérdidas de masa están expresadas en  $\text{mg} \cdot \text{dm}^{-2}$ .

La figura 24 representa la variación de las pérdidas de masa del aluminio, en  $\text{mg} \cdot \text{dm}^{-2}$ , en función del tiempo, en años.

El aluminio experimenta una mayor corrosión en la estación E7 (Port de Barcelona), seguida de la E5 (Badalona) y de la E2 (Poble Nou). Las restantes estaciones tienen valores inferiores y similares entre sí. La velocidad de corrosión del aluminio en la estación del Port de Barcelona es de  $85,5 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-2} \cdot \text{año}^{-1}$  en el primer año. En las estaciones de Badalona y

Poble Nou son 46,0 y 26,2  $\text{mg} \cdot \text{dm}^{-2} \cdot \text{año}^{-1}$ , respectivamente. Las estaciones con menor velocidad de corrosión son Viladecans, el Prat de Llobregat y Cornellá, con 6,1, 6,3 y 6,8  $\text{mg} \cdot \text{dm}^{-2} \cdot \text{año}^{-1}$  respectivamente.

La norma ISO 9223 (24) clasifica las atmósferas, según las velocidades de corrosión del aluminio, en cinco categorías (C1, C2, C3, C4 y C5), según se ve en la tabla 5.

De acuerdo con los resultados obtenidos, casi todas las estaciones pueden clasificarse dentro de la categoría de corrosividad C3 ( corrosividad media) dentro de la clasificación de las normas ISO 9223. Se exceptúan Poble Nou y Sant Adrià del Besós que se clasifican como C4 (corrosividad alta) y las estaciones de Badalona y del Port de Barcelona, C5 (corrosividad muy alta). Se detecta el efecto agresivo de los elevados niveles de cloruros en las estaciones con proximidad a la zona litoral.

#### 3.1.11.2. Aluminio anodizado

Los valores obtenidos para cada una de las 11 estaciones se relacionan en la tabla 22. Las pérdidas de masa están expresadas en  $\text{mg} \cdot \text{dm}^{-2}$ .

La figura 25 representa la variación de las pérdidas de masa del aluminio anodizado, en  $\text{mg} \cdot \text{dm}^{-2}$ , en función del tiempo, en años.

Las pérdidas de masa están expresadas en  $\text{mg} \cdot \text{dm}^{-2}$ . El aluminio anodizado experimenta una mayor corrosión en la estación E7 (el Port de Barcelona), seguida de la E5 (Badalona) y de la E2 (Poble Nou). Las restantes estaciones tienen valores inferiores. A diferencia del aluminio, hay una mayor variación entre los valores para cada una de las restantes estaciones. La velocidad de corrosión del aluminio anodizado en la estación del Port de Barcelona es de 23,2  $\text{mg} \cdot \text{dm}^{-2} \cdot \text{año}^{-1}$  en el primer año. En las estaciones de Badalona y Poble Nou son 11,6 y 7,6  $\text{mg} \cdot \text{dm}^{-2} \cdot \text{año}^{-1}$ , respectivamente. Estos valores son cuatro

veces inferiores, aproximadamente, a los correspondientes valores para el aluminio. Las estaciones con menor velocidad de corrosión son el Prat de Llobregat, Viladecans y Cornellá, con 3,8, 5,5 y 6,2  $\text{mg} \cdot \text{dm}^{-2} \cdot \text{año}^{-1}$  respectivamente.

El comportamiento del aluminio anodizado frente a la agresividad de las diferentes atmósferas es similar al del aluminio pero con unas velocidades de corrosión inferiores. Así, de acuerdo con la norma ISO 9223 (24), todas las estaciones tendrían una corrosión media (C3), excepto el Port de Barcelona que tendría una corrosión alta (C4), lo que demuestra el efecto agresivo de los cloruros en la corrosión del aluminio, aunque la capa de anodizado hace que esta corrosión sea inferior a la del aluminio. Recordemos que en la estación del Port, el aluminio sin protección tiene una corrosión de nivel C5. Las estaciones de Viladecans y el Prat de Llobregat tienen una corrosión baja (C2).

### 3.1.11.3. Acero al carbono

Los valores de las pérdidas de masa obtenidos para cada una de las 11 estaciones se relacionan en la tabla 23. Las pérdidas de masa están expresadas en  $\text{mg} \cdot \text{dm}^{-2}$ .

La figura 26 representa la variación de las pérdidas de masa del acero al carbono, en  $\text{g} \cdot \text{dm}^{-2}$ , en función del tiempo, en años.

El acero al carbono se corroe intensamente en la estación E7 (el Port de Barcelona). En las restantes estaciones la corrosión es menor. La velocidad de corrosión del acero al carbono en la estación del Port de Barcelona es de  $4,9000 \text{ g} \cdot \text{dm}^{-2} \cdot \text{año}^{-1}$  en el primer año. En Barcelona, Plaza Molina, la velocidad de corrosión es  $2,6340 \text{ g} \cdot \text{dm}^{-2} \cdot \text{año}^{-1}$ . En Viladecans,  $2,7000 \text{ g} \cdot \text{dm}^{-2} \cdot \text{año}^{-1}$ . En Sant Adrià,  $2,7270 \text{ g} \cdot \text{dm}^{-2} \cdot \text{año}^{-1}$ . En Hospitalet de Llobregat y Prat de Llobregat,  $2,7400 \text{ g} \cdot \text{dm}^{-2} \cdot \text{año}^{-1}$ . En Cornellá,  $2,7790 \text{ g} \cdot \text{dm}^{-2} \cdot \text{año}^{-1}$ . Y en Sant Vicenç dels Horts,  $2,7920 \text{ g} \cdot \text{dm}^{-2} \cdot \text{año}^{-1}$ .

La norma ISO 9223 (24) clasifica las atmósferas, según las velocidades de corrosión del acero al carbono, en cinco categorías (C1, C2, C3, C4 y C5) tal como se ve en la tabla 2.

De acuerdo con esta clasificación, en todas las estaciones hay una velocidad de corrosión mediana (C3), excepto en el Port, en que la corrosión es alta (C4).

#### 3.1.11.4. S30400

Los valores obtenidos para cada una de las 11 estaciones se relacionan en la tabla 24. Las pérdidas de masa están expresadas en  $\text{mg} \cdot \text{dm}^{-2}$ .

La figura 27 representa la variación de las pérdidas de masa del acero inoxidable S30400, en  $\text{mg} \cdot \text{dm}^{-2}$ , en función del tiempo, en años.

El acero inoxidable S30400 experimenta una mayor corrosión en la estación E7 (el Port de Barcelona), seguida de la E5 (Badalona). Las restantes estaciones tienen valores inferiores y similares entre ellos. La velocidad de corrosión del acero inoxidable S30400 en la estación del Port de Barcelona es de  $17,5 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-2} \cdot \text{año}^{-1}$  en el primer año. En la estación de Badalona es de  $7,8 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-2} \cdot \text{año}^{-1}$ . Para las restantes estaciones los valores de la velocidad están comprendidos entre  $3,6 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-2} \cdot \text{año}^{-1}$  (Plaza Molina) y  $5,1 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-2} \cdot \text{año}^{-1}$  (Poble Nou).

#### 3.1.11.5. S31600

Los valores obtenidos para cada una de las 11 estaciones se relacionan en la tabla 25. Las pérdidas de masa están expresadas en  $\text{mg} \cdot \text{dm}^{-2}$ .

La figura 28 representa la variación de las pérdidas de masa del acero inoxidable S31600, en  $\text{mg} \cdot \text{dm}^{-2}$ , en función del tiempo, en años.

El acero inoxidable S31600 experimenta una mayor corrosión en la estación E7 (el Port de Barcelona). Las restantes estaciones tienen valores inferiores y similares entre ellos destacando ligeramente E5 (Badalona). La velocidad de corrosión del acero inoxidable S31600 en la estación del Port de Barcelona es de  $14,6 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-2} \cdot \text{año}^{-1}$  en el primer año. Para las restantes estaciones los valores de la velocidad están comprendidos entre  $2,7 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-2} \cdot \text{año}^{-1}$  (Montcada) y  $4,3 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-2} \cdot \text{año}^{-1}$  (Poble Nou). En todas las estaciones estudiadas las velocidades de corrosión del acero inoxidable S31600 son inferiores a las del acero inoxidable S30400.

#### 3.1.11.6. S40900

Los valores obtenidos para cada una de las 11 estaciones se relacionan en la tabla 26. Las pérdidas de masa están expresadas en  $\text{mg} \cdot \text{dm}^{-2}$ .

La figura 29 representa la variación de las pérdidas de masa del acero inoxidable S40900, en  $\text{mg} \cdot \text{dm}^{-2}$ , en función del tiempo, en años.

El acero inoxidable S40900 experimenta una mayor corrosión en la estación E7 (el Port de Barcelona), seguida de la E5 (Badalona). La velocidad de corrosión del acero inoxidable S40900 en la estación del Port de Barcelona es de  $40,8 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-2} \cdot \text{año}^{-1}$  en el primer año. En la estación de Badalona es de  $25,7 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-2} \cdot \text{año}^{-1}$ . Para las restantes estaciones los valores de la velocidad están comprendidos entre  $5,8 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-2} \cdot \text{año}^{-1}$  (Plaza Molina, Viladecans y Prat de Llobregat) y los valores de Poble Nou y Sant Adrià de Besós, que son  $12,9 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-2} \cdot \text{año}^{-1}$  y  $15,8 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-2} \cdot \text{año}^{-1}$ .

#### 3.1.11.7. S43000

Los valores obtenidos de las pérdidas de masa de las probetas de cada una de las 11 estaciones se relacionan en la tabla 27. Las pérdidas de masa están expresadas en  $\text{mg} \cdot \text{dm}^{-2}$ .

La figura 30 representa la variación de las pérdidas de masa del acero inoxidable S43000, en  $\text{mg} \cdot \text{dm}^{-2}$ , en función del tiempo, en años.

El acero inoxidable S43000 experimenta una mayor corrosión en la estación E7 (Port de Barcelona), seguida de la E5 (Badalona). La velocidad de corrosión del acero inoxidable S43000 en la estación del Port de Barcelona es de  $32,8 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-2} \cdot \text{año}^{-1}$  en el primer año. En la estación de Badalona es de  $14,6 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-2} \cdot \text{año}^{-1}$ . Para las restantes estaciones los valores de la velocidad están comprendidos entre  $4,7 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-2} \cdot \text{año}^{-1}$  (Cornellá y Prat de Llobregat) y los valores de Sant Adrià de Besós y Poble Nou, que son  $7,3 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-2} \cdot \text{año}^{-1}$  y  $7,6 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-2} \cdot \text{año}^{-1}$ . La resistencia a la corrosión del acero S43000 en cada una de las estaciones estudiadas es mayor que la del acero inoxidable S40900 en las mismas estaciones.

#### 3.1.11.8. S43400

Los valores de pérdida de masa, obtenidos para cada una de las 11 estaciones, se relacionan en la tabla 28. Las pérdidas de masa de las probetas están expresadas en  $\text{mg} \cdot \text{dm}^{-2}$ .

La figura 31 representa la variación de las pérdidas de masa del acero inoxidable S43400, en  $\text{mg} \cdot \text{dm}^{-2}$ , en función del tiempo, en años.

El acero inoxidable S43400 experimenta una mayor corrosión en la estación E7 (Port de Barcelona), seguida de la E5 (Badalona). La velocidad de corrosión del acero inoxidable S43400 en la estación del Port de Barcelona es de  $28,1 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-2} \cdot \text{año}^{-1}$  en el primer año. En la estación de Badalona es de  $10,1 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-2} \cdot \text{año}^{-1}$ . Para las restantes estaciones los valores de la velocidad están comprendidos entre  $3,2 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-2} \cdot \text{año}^{-1}$  (Viladecans) y  $5,5 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-2} \cdot \text{año}^{-1}$  (Sant Adrià de Besós). La resistencia a la corrosión del acero

S43400 es mayor que la del S40900 y la del S43000.

#### 3.1.11.9. S44400

Debido a la escasez de material para fabricar las probetas sólo se pusieron las de S44400 en cuatro estaciones: Port de Barcelona, Poble Nou, Viladecans y Cornellá. Conocida la gran resistencia a la corrosión de este acero se seleccionó una estación con gran agresividad por cloruros, Port, y otras estaciones de agresividad menor.

Los valores de pérdida de masa, obtenidos para cada una de las 11 estaciones, se relacionan en la tabla 29. Las pérdidas de masa están expresadas en  $\text{mg} \cdot \text{dm}^{-2}$ .

La figura 32 representa la variación de las pérdidas de masa del acero inoxidable S44400, en  $\text{mg} \cdot \text{dm}^{-2}$ , en función del tiempo, en años.

Destaca la velocidad de corrosión en la estación del Port,  $11,9 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-2} \cdot \text{año}^{-1}$ . En las estaciones de Poble Nou, Viladecans y Cornellá los valores obtenidos son  $2,5 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-2} \cdot \text{año}^{-1}$ ,  $2,4 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-2} \cdot \text{año}^{-1}$  y  $2,2 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-2} \cdot \text{año}^{-1}$  respectivamente. La resistencia a la corrosión de este acero es notablemente superior a la de los anteriormente descritos, por este motivo el acero S44400 es conocido como “superferrítico” debido a su resistencia a la atmósfera en presencia de cloruros, incluso en elevados niveles.

#### 3.1.11.10. Cobre

Los valores de pérdida de masa, obtenidos para cada una de las 11 estaciones, se relacionan en la tabla 30. Las pérdidas de masa están expresadas en  $\text{mg} \cdot \text{dm}^{-2}$ .

La figura 33 representa la variación de las pérdidas de masa del cobre S30400, en  $\text{mg} \cdot \text{dm}^{-2}$ , en función del tiempo, en años.

Destaca la intensa corrosión del cobre térmico en la estación E7 (Port de Barcelona). En las otras estaciones los valores son inferiores y varían de una forma gradual. La velocidad de corrosión del cobre térmico en la estación del Port de Barcelona es de  $516 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-2} \cdot \text{año}^{-1}$  en el primer año. Para las restantes estaciones los valores de la velocidad están comprendidos entre  $111 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-2} \cdot \text{año}^{-1}$  (Hospitalet de Llobregat) y los valores de Badalona y Poble Nou, que son, respectivamente,  $180 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-2} \cdot \text{año}^{-1}$  y  $187 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-2} \cdot \text{año}^{-1}$ .

La norma ISO 9223 (24) clasifica las atmósferas, según las velocidades de corrosión del cobre, en cinco categorías (C1, C2, C3 y C4), según se ve en la tabla 4.

Según esta clasificación, la estación del Port de Barcelona tiene una corrosividad muy alta para el cobre (C5). La estación de Hospitalet tiene una corrosividad media (C3).

Las restantes estaciones están situadas en la zona baja de la clase C4 (corrosividad alta).

### 3.2. Electroquímicos

El objetivo de los ensayos electroquímicos es estudiar el comportamiento de los aceros inoxidables S30400, S31600, S40900, S43000 y S43400 en disolución de iones cloruro 0,05 M y 0,1 M, así como en disoluciones de iones sulfato 0,05 M y 0,1 M.

Dada la diferente composición química de cada uno de los aceros estudiados es de esperar una diferente resistencia a la corrosión en disolución y, por tanto, unos valores diferentes del potencial de corrosión para cada uno de los aceros estudiados.

Los potenciales de corrosión más elevados suponen una mayor resistencia a la corrosión en la disolución de los iones cloruro o sulfato. Manteniendo la misma disolución como medio corrosivo, los diferentes valores que presentan los potenciales de corrosión son

atribuibles a la distinta composición de los aceros.

A partir de las curvas de polarización potenciodinámicas, obtenidas mediante un potenciostato AMEL 551/SU, se ha determinado el potencial de corrosión de los aceros estudiados en disolución de iones cloruro 0,05 M y 0,1 M, y en disolución de iones sulfato 0,05 M y 0,1 M.

En la tabla 31 se dan los valores del potencial de corrosión, en mV, obtenidos para cada uno de los aceros ensayados en disolución 0,05 M de iones cloruro. A destacar que el potencial de corrosión más bajo corresponde al acero inoxidable S40900, seguido del S43000, S43400, S30400 y S31600. Se observa que los aceros austeníticos son más resistentes que los ferríticos en disolución 0,05 M de cloruro.

En la tabla 32 se dan los valores del potencial de corrosión obtenidos para cada uno de los aceros ensayados en disolución 0,1 M de iones cloruro.

Igualmente en disolución 0,1 M los potenciales más bajos corresponden a S40900 y los más altos a S31600. Mayor potencial de corrosión corresponde a mayor resistencia al ataque por iones cloruro. Esta resistencia crece, por tanto, según la siguiente serie: S40900, S43000, S43400, S30400 y S31600.

Para cada acero, los potenciales de corrosión obtenidos en disolución 0,1 M de cloruro sódico son inferiores a los obtenidos en disolución 0,05 M. Parece claro que a mayor concentración de ion cloruro en el medio, mayor es la corrosividad. Esta mayor corrosividad se pone de manifiesto por un menor potencial de corrosión.

En la tabla 33 se dan los valores del potencial de corrosión obtenidos para cada uno de los aceros ensayados en disolución 0,05 M de iones sulfato.

El potencial de corrosión inferior en medio de sulfatos 0,05 M corresponde a S31600, seguido del S43000, S40900, S30400 y S43400. Esta ordenación es completamente distinta a la de las disoluciones de cloruros.

Los valores obtenidos son muy próximos y están afectados de un error experimental que puede ser del orden de magnitud de las diferencias entre los valores de los potenciales de corrosión. No parece que puedan obtenerse conclusiones cuantitativas de estas determinaciones.

En la tabla 34 se dan los valores del potencial de corrosión obtenidos para cada uno de los aceros ensayados en disolución 0,1 M de iones sulfato.

El potencial de corrosión inferior en medio de sulfatos 0,1 M corresponde a S43000, seguido del S31600, S30400, S40900 y S43400. Sin embargo, excepto el potencial correspondiente al S43000, todos los otros tienen valores muy próximos y las pequeñas diferencias caben dentro del error experimental. Parece que el acero más atacable en medio de sulfatos 0,1 M es el S43000 y todos los demás presentan unas características similares, a diferencia de lo que ocurre con los potenciales en disolución 0,05 M de sulfatos.

Para cada acero los potenciales de corrosión obtenidos en disolución 0,1 M son superiores a los obtenidos en disolución 0,05 M. Parece que a mayor concentración de ion sulfato en el medio, menor es la corrosión. Esta menor corrosión podría atribuirse a una posible pasivación del acero en contacto con la disolución de sulfatos.

Comparando los valores anotados en las tablas 33 y 34 con los de las tablas 31 y 32 se observa que los potenciales de corrosión en disoluciones de sulfatos son siempre mayores que cuando se determinan en disoluciones de cloruros.

### **3.3. Microscopia**

Con estos ensayos se observa el efecto de la corrosión sobre los metales ensayados. El progreso de la corrosión se caracteriza por la transición entre cuatro fases consecutivas: a) inexistencia aparente de ataque, b) ataque localizado, c) ataque generalizado y d) aparición de límites de grano en el material estudiado.

En los siguientes párrafos se estudia la evolución de dos metales distintos, los aceros

inoxidables S40900 y S43400. Cada uno de ellos se ha estudiado en ambientes progresivamente más corrosivos: exposición en la estación de Viladecans durante 9 meses, en la estación de Viladecans durante 12 meses, en la estación de Plaza Molina durante 12 meses, en la estación de Poble Nou durante 12 meses y en la estación del Port de Barcelona durante 12 meses.

La corrosión ambiental es más rápida para el acero S40900 que para el acero S43400, como se deduce de los datos anotados en las tablas 26 y 28. Se puede esperar que esta mayor velocidad quede reflejada en las imágenes microscópicas.

La figura 34 es una fotografía, a 500 aumentos, obtenida en el microscopio. La probeta estudiada es de acero inoxidable S40900 y estuvo expuesta en la estación de Viladecans durante 9 meses. Observada a 1500 aumentos no se aprecia corrosión.

La figura 35 es una probeta del mismo material expuesta en la misma estación durante 12 meses. Observada a 500 aumentos se ve una corrosión mínima.

La figura 36 es una fotografía del mismo acero S40900 expuesto durante 12 meses en la estación de la Plaza Molina. A 500 aumentos parece que la corrosión es mayor que en Viladecans para el mismo tiempo de exposición.

La figura 37 es una fotografía del acero S40900 expuesto durante 12 meses en la estación de la Poble Nou. A 1000 aumentos se observa una corrosión uniforme a lo ancho de todo el campo visual. La corrosión parece mucho más intensa que la de la probeta expuesta en la Plaza Molina.

La figura 38 es una fotografía del acero S40900 expuesto durante 12 meses en la estación del Port de Barcelona. A 500 aumentos se observa una corrosión uniforme y la aparición de límites de grano a lo ancho de todo el campo visual. La corrosión parece mucho más intensa que la de la probeta expuesta en la Poble Nou.

La figura 39 corresponde a una probeta de acero inoxidable S43400 expuesta en la

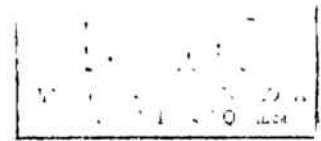
estación de Viladecans durante 12 meses. Observada a 500 aumentos se nota una corrosión mínima.

La figura 40 es una fotografía del acero S43400 expuesto durante 12 meses en la estación de la Poble Nou. A 500 aumentos se el comienzo de ataque local con dos puntos de inicio de la corrosión.

La figura 41 es una fotografía del acero S43400 expuesto durante 12 meses en la estación del Port de Barcelona. A 500 aumentos se observa una corrosión por picaduras uniformemente distribuidas pero no la aparición de límites de grano. La corrosión es mucho más intensa que la de la probeta expuesta en la Poble Nou.

La comparación de las figuras anteriores correspondientes al acero S43400 con las del acero inoxidable S40900 confirma que se la resistencia a la corrosión de este acero es inferior a la del primero.

## 4. DISCUSIÓN



### 4.1. Ensayos de Campo

#### 4.1.1. La ecuación de Guttman y su aplicación a los datos meteorológicos del Área Metropolitana de Barcelona

Se ha estudiado la validez de la ecuación de Guttman (23), ampliamente aplicada por diversos autores. Según el autor es aplicable para humedades relativas entre 50 y 90%:

$$TDH/t = 41,022 - 2,629 HR + 0,0328 HR^2 \quad [1]$$

donde:

$TDH/t$  = fracción de humectación

$TDH$  = tiempo de humectación

$t$  = tiempo de exposición

$HR$  = humedad relativa

En el caso del Área Metropolitana de Barcelona los resultados que se obtienen discrepan notablemente de los que se pueden calcular por la mediante la ecuación. Probablemente la ecuación, obtenida a partir de datos meteorológicos a nivel continental, no es aplicable a una zona de extensión limitada.

#### 4.1.2. Relaciones entre el tiempo de humectación con humedades superiores al 80 % y el tiempo de humectación con humedades superiores al 70 %

En los ensayos realizados no se ha encontrado una relación lineal entre el número de horas en que la humedad supera el 70 % y el número en que supera el 80 %. Parece claro

que cada una de las estaciones tiene unas características meteorológicas propias que quedan resumidas en la humedad relativa media de cada estación.

No obstante, se ha encontrado una relación entre el tiempo en que la humedad supera el 80 % en función de el tiempo en que la humedad supera el 70 % y la humedad relativa media de cada estación:

$$TDH_{80} = -14659 + 0,5530 \cdot TDH_{70} + 2,7416 \cdot HR_m^2 \quad [22]$$

donde:

$TDH_{80}$  es el tiempo en horas en que la humedad supera el 80 %.

$TDH_{70}$  es el tiempo en horas en que la humedad supera el 70 %.

$HR_m$  es la humedad relativa media correspondiente a cada estación en %.

El coeficiente de correlación múltiple para esta ecuación es  $R = 0,9566$ .

La interpretación física de esta ecuación parece clara: el tiempo de humectación del 80 % crece linealmente con la humectación del 70 % y con la humedad relativa de cada estación.

La ecuación [22] permite calcular  $TDH_{80}$  y los valores obtenidos tienen buena concordancia con los experimentales para tiempos superiores a 5000 horas.

Puede explicarse esta buena concordancia de la siguiente manera: para tiempos de más de 5000 horas, superiores a nueve meses, los valores promedio de la humedad relativa, del  $TDH_{70}$  y del  $TDH_{80}$  no están afectados por la variabilidad estacional y tienden a los valores promedio anuales.

#### 4.1.3. Relaciones entre el tiempo de humectación con humedades superiores al 85 % y el tiempo de humectación con humedades superiores al 80 %

Una relación similar se ha encontrado entre el tiempo en que la humedad supera el 85 % en función de el tiempo en que la humedad supera el 70 % y la humedad relativa media de cada estación:

$$TDH_{85} = -2259,6 + 4,4007 \cdot 10^{-5} \cdot TDH_{80}^2 + 0,0001 \cdot HR_m^4 \quad [23]$$

donde:

$TDH_{85}$  es el tiempo en horas en que la humedad supera el 85 %.

$TDH_{80}$  es el tiempo en horas en que la humedad supera el 80 %.

$HR_m$  es la humedad relativa media correspondiente a cada estación en %.

El coeficiente de correlación múltiple para esta ecuación es  $R = 0,9641$ .

También, como en el apartado anterior, hay una buena concordancia para tiempos de más de 5000 horas. Para tiempos superiores a nueve meses, los valores promedio de la humedad relativa, del  $TDH_{85}$  y del  $TDH_{80}$  no están afectados por la variabilidad estacional y tienden a los valores promedio anuales, lo que explica la buena concordancia entre los valores obtenidos y los calculados mediante la ecuación [23].

#### 4.1.4. Comportamiento frente a la corrosión del aluminio en comparación con el del aluminio anodizado.

##### 4.1.4.1. Aluminio

La figura 24 parece indicar que la corrosión evoluciona linealmente con el tiempo en

todas las estaciones excepto en la del Port y en Badalona, es decir, aquellas en las que la velocidad de corrosión inicial es mayor. Estas observaciones están de acuerdo con el modelo lineal propuesto por D. Knotková, K. Barton y V. Spanily (74), del Akimov-Instituts de Praga. Posteriormente, W. E. Carter (78) ha propuesto, asimismo, otra ley lineal muy similar a la anterior. Posiblemente el comportamiento anómalo del Port de Barcelona y de la estación de Badalona se debe a los niveles altos de cloruros: en estas condiciones no se cumplirían los modelos citados.

#### 4.1.4.2. Aluminio anodizado

La figura 25 parece indicar que el aluminio anodizado tiene una velocidad de corrosión moderada, inferior a la del aluminio sin protección, en una primera fase. Posteriormente la velocidad aumenta y es mayor, incluso, que la del aluminio. Esta observación parece clara en la mayoría de las estaciones a partir del tercer año. Dado que no se dispone de más datos que los correspondientes al cuarto año, no se puede confirmar si este comportamiento para lo que se debería haber previsto una mayor duración del proyecto.

#### 4.2. Ecuación de Passano

Se han ajustado los valores de pérdida de masa a la ecuación de Passano, del tipo:

$$\Delta m/A = a \cdot t^n \quad [7]$$

donde:

$\Delta m$  es la pérdida de masa, en mg, debida a la corrosión y determinada por gravimetría.

$A$  es la superficie total sometida a corrosión de las probetas, en  $\text{dm}^2$ .

Se han obtenido, para cada una de las estaciones y para cada material, los siguientes parámetros:

$a$ , coeficiente de la ecuación de ajuste, teóricamente es el valor de la velocidad de corrosión en el primer año. Se expresa en  $\text{mg} \cdot \text{dm}^{-2} \cdot \text{año}^{-1}$ . La concordancia entre  $a$  y el valor experimental, obtenido por gravimetría, da indicios sobre la precisión del ajuste.

$n$ , exponente de la ecuación de Passano, mide el avance de la corrosión a largo plazo. Los valores de  $n$  deben estar comprendidos entre 0 y 1. El valor de  $n = 0$  supondría que no hay corrosión. El valor de  $n = 1$  supondría que la corrosión progresa a velocidad constante, lo que supone que hay “descascarillamiento”.

$R$ , coeficiente de correlación, indica la precisión matemática del ajuste, por proximidad de los valores experimentales a la recta de regresión.

Se ha anotado en todas las tablas que dan los ajustes a la ecuación de Passano una columna con el título  $c$  :

$c$  es la velocidad de corrosión en el primer año, calculada a partir de la gravimetría de la cuarta extracción. Se expresa en  $\text{mg} \cdot \text{dm}^{-2} \cdot \text{año}^{-1}$ . La aproximación entre los valores de  $a$  y de  $n$  es un indicador de la bondad del ajuste a la ecuación de Passano.

En todo el trabajo posterior se utilizará el coeficiente  $a$ , que se ha calculado a partir de las gravimetrías de siete extracciones, para cada uno de los materiales. En cambio  $c$  se calcula a partir de una sola gravimetría y su valor es poco seguro si está afectado de error experimental.

#### 4.2.1. Aluminio

La figura 42 es la representación de los logaritmos de las pérdidas de masa por unidad de superficie, en  $\text{mg} \cdot \text{dm}^{-2}$ , frente a los logaritmos del tiempo, en años, para el aluminio.

La figura 43 es la curva de ajuste de las pérdidas de masa por unidad de superficie frente al tiempo a una ecuación del tipo Passano, para el aluminio.

En la tabla 35 figuran los valores de  $a$ ,  $n$  y  $R$ , para el aluminio en cada una de las estaciones. Se anota, asimismo, la velocidad de corrosión en el primer año para cada una de las estaciones, obtenida directamente por gravimetría de las probetas de la cuarta extracción.

El exponente  $n$  presenta valores comprendidos entre 0,473 y 0,786.

Los coeficientes de correlación oscilan entre los valores de 0,9500 y 0,9900 y, por lo tanto se consideran aceptables.

La figura 44 es la representación de la velocidad de corrosión en el primer año, obtenida por gravimetría, frente al coeficiente  $a$  de Passano, para el aluminio.

Los valores obtenidos para el coeficiente  $a$  tienen una buena concordancia con los valores de la velocidad de corrosión para el primer año. En la estación del Port de Barcelona  $a$  tiene un valor de  $82,922 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-2} \cdot \text{año}^{-1}$  y la velocidad de corrosión es de  $85,5 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-2} \cdot \text{año}^{-1}$  en el primer año. En las estaciones de Badalona y Poble Nou las concordancias también son buenas. Las estaciones con menor velocidad de corrosión son Viladecans, el Prat de Llobregat y Cornellá, con  $6,1$ ,  $6,3$  y  $6,8 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-2} \cdot \text{año}^{-1}$ , respectivamente. En ellas el coeficiente  $a$  vale, respectivamente,  $6,005 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-2} \cdot \text{año}^{-1}$ ,  $7,290 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-2} \cdot \text{año}^{-1}$  y  $7,221 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-2} \cdot \text{año}^{-1}$ .

Hay una buena coincidencia entre los valores de la velocidad de corrosión al primer año y los valores de coeficiente  $a$  puesto que el coeficiente de correlación entre ambas series de valores es 0,996.

J.M. Costa (109) en un estudio realizado entre noviembre de 1977 y noviembre de 1979 mediante probetas de aluminio expuestas en diversos lugares de Cataluña obtiene valores comprendidos entre  $1,3 \text{ mg/dm}^2 \cdot \text{año}$  en una estación de ambiente rural (Reus) y

187,0 mg/dm<sup>2</sup> · año para una estación marítimo-industrial situada en las proximidades de la línea costera de Badalona.

Los valores para el exponente  $n$  del aluminio obtenidos en este mismo trabajo son cercanos a 0,85.

#### 4.2.2. Aluminio anodizado

La figura 45 es la representación de los logaritmos de las pérdidas de masa por unidad de superficie, en mg · dm<sup>-2</sup>, frente a los logaritmos del tiempo, en años, para el aluminio anodizado.

La figura 46 es la curva de ajuste de las pérdidas de masa por unidad de superficie frente al tiempo a una ecuación del tipo Passano, para el aluminio anodizado.

En la tabla 36 figuran los valores de  $a$ ,  $n$  y  $R$ , para el aluminio anodizado en cada una de las estaciones. Se anota, asimismo, la velocidad de corrosión en el primer año para cada una de las estaciones, obtenida directamente por gravimetría de las probetas de la cuarta extracción.

El exponente  $n$  presenta valores comprendidos entre 0,788 y 0,969. Estos valores tan elevados indican una progresión prácticamente lineal de la corrosión, manteniéndose la velocidad de corrosión prácticamente constante en cada una de las estaciones. Podrían ajustarse los valores a una línea recta con coeficientes de correlación igualmente correctos.

Los coeficientes de correlación oscilan entre los valores de 0,970 y 0,990 y, por lo tanto, son correctos.

La figura 47 es la representación de la velocidad de corrosión en el primer año, obtenida por gravimetría, frente al coeficiente de Passano, para el aluminio anodizado.

El coeficiente  $a$  obtenido en la estación del Port de Barcelona es 25,995

$\text{mg} \cdot \text{dm}^{-2} \cdot \text{año}^{-1}$  y la velocidad de corrosión es de  $23,2 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-2} \cdot \text{año}^{-1}$  en el primer año. En las estaciones de Badalona y Poble Nou los valores de  $a$  son  $13,461 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-2} \cdot \text{año}^{-1}$  y  $8,561 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-2} \cdot \text{año}^{-1}$  y los de las velocidades de corrosión  $11,6$  y  $7,6 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-2} \cdot \text{año}^{-1}$ , respectivamente. En las estaciones con menor velocidad de corrosión, el Prat de Llobregat, Viladecans y Cornellá, las velocidades son  $3,8 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-2} \cdot \text{año}^{-1}$ ,  $5,5 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-2} \cdot \text{año}^{-1}$  y  $6,2 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-2} \cdot \text{año}^{-1}$ . El coeficiente  $a$  presenta los siguientes valores  $4,658 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-2} \cdot \text{año}^{-1}$ ,  $4,992 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-2} \cdot \text{año}^{-1}$  y  $5,255 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-2} \cdot \text{año}^{-1}$ .

Hay una buena coincidencia entre los valores de la velocidad de corrosión al primer año y los valores de coeficiente  $a$  puesto que el coeficiente de correlación entre ambas series de valores es  $0,973$ .

#### 4.2.3. Acero al carbono

La figura 48 es la representación de los logaritmos de las pérdidas de masa por unidad de superficie, en  $\text{mg} \cdot \text{dm}^{-2}$ , frente a los logaritmos del tiempo, en años, para el acero al carbono.

La figura 49 es la curva de ajuste de las pérdidas de masa por unidad de superficie frente al tiempo a una ecuación del tipo Passano, para el acero al carbono.

En la tabla 37 figuran los valores de  $a$ ,  $n$  y  $R$ , para el acero al carbono en cada una de las estaciones. Se anota, asimismo, la velocidad de corrosión en el primer año para cada una de las estaciones, obtenida directamente por gravimetría de las probetas de la cuarta extracción.

El exponente  $n$  presenta valores comprendidos entre  $0,441$  y  $0,665$ .

Los coeficientes de correlación son correctos y oscilan entre los valores de  $0,940$  y

0,990.

La figura 50 es la representación de la velocidad de corrosión en el primer año, obtenida por gravimetría, frente al coeficiente de Passano, para el acero al carbono.

El coeficiente  $a$  obtenido para la estación del Port de Barcelona es  $4,4080 \text{ g} \cdot \text{dm}^{-2} \cdot \text{año}^{-1}$  y la velocidad de corrosión es de  $4,9000 \text{ g} \cdot \text{dm}^{-2} \cdot \text{año}^{-1}$  en el primer año. En las restantes estaciones, las discrepancias son notables. Parece, por tanto, poco adecuado utilizar la ecuación de Passano para ajustar las pérdidas de masa en el caso del acero al carbono.

Hay una buena coincidencia entre los valores de la velocidad de corrosión al primer año y los valores de coeficiente  $a$  puesto que el coeficiente de correlación entre ambas series de valores es 0,950.

E. Brillas, J.M. Costa y M. Villarasa (110) obtuvieron valores de  $3,794 \text{ g} \cdot \text{dm}^{-2} \cdot \text{año}^{-1}$  en una estación situada en el Port de Barcelona;  $2,253 \text{ g} \cdot \text{dm}^{-2} \cdot \text{año}^{-1}$  en L'Hospitalet y  $2,445 \text{ g} \cdot \text{dm}^{-2} \cdot \text{año}^{-1}$  en Badalona.

J.M. Costa (109) en un estudio realizado con probetas de acero al carbono expuestas en diversos lugares de Cataluña obtiene valores de corrosión anuales comprendidos entre  $23,1 \mu\text{m}$  (Ascó) y  $66,0 \mu\text{m}$  (Badalona). La primera estación tiene una atmósfera rural y la segunda, marítimo-industrial. Estos valores corresponden a  $1776,9 \text{ mg/dm}^2 \cdot \text{año}$  (Ascó) y  $5077 \text{ mg/dm}^2 \cdot \text{año}$  (Badalona)

Los valores para el exponente  $n$  del hierro obtenidos en este mismo trabajo son cercanos a 0,50.

Las velocidades de corrosión de probetas de acero en País Vasco, obtenidas por A.Porro (111) oscilan entre  $16,8 \mu\text{m} = 1292,3 \text{ mg/dm}^2 \cdot \text{año}$  en Labastida (zona rural no

contaminada) y los  $63,1 = 4854 \text{ mg/dm}^2 \cdot \text{año}$  en Portugalete (zona industrial próxima al mar).

I. Gracia, J. Usero, A. Sánchez, P. Merino y L. Espada (12) obtienen valores de  $n$  comprendidos entre 0,615-0,6517 en una zona geográfica cercana a Huelva y con una extensión superficial muy limitada.

#### 4.2.4. S30400

La figura 51 es la representación de los logaritmos de las pérdidas de masa por unidad de superficie, en  $\text{mg} \cdot \text{dm}^{-2}$ , frente a los logaritmos del tiempo, en años, para el acero inoxidable S30400.

La figura 52 es la curva de ajuste de las pérdidas de masa por unidad de superficie frente al tiempo a una ecuación del tipo Passano, para el acero inoxidable S30400.

En la tabla 38 figuran los valores de  $a$ ,  $n$  y  $R$ , para el acero inoxidable S30400 en cada una de las estaciones. Se anota, asimismo, la velocidad de corrosión en el primer año para cada una de las estaciones, obtenida directamente por gravimetría de las probetas de la cuarta extracción.

El exponente  $n$  presenta valores comprendidos entre 0,370 y 0,709.

Los coeficientes de correlación oscilan entre los valores de 0,9600 y 1 y, por tanto, son correctos.

La figura 53 es la representación de la velocidad de corrosión en el primer año, obtenida por gravimetría, frente al coeficiente de Passano, para el acero inoxidable S30400.

El coeficiente  $a$  obtenido para la estación del Port de Barcelona es 16,551  $\text{mg} \cdot \text{dm}^{-2} \cdot \text{año}^{-1}$  y la velocidad de corrosión es de  $17,5 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-2} \cdot \text{año}^{-1}$  en el primer

año. En la estación de Badalona es de  $7,663 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-2} \cdot \text{año}^{-1}$  y la velocidad de corrosión  $7,8 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-2} \cdot \text{año}^{-1}$ . En las restantes estaciones las concordancias entre  $a$  y la velocidad de corrosión son buenas.

Hay una buena coincidencia entre los valores de la velocidad de corrosión al primer año y los valores de coeficiente  $a$  puesto que el coeficiente de correlación entre ambas series de valores es 0,991.

#### 4.2.5. S31600

La figura 54 es la representación de los logaritmos de las pérdidas de masa por unidad de superficie, en  $\text{mg} \cdot \text{dm}^{-2}$ , frente a los logaritmos del tiempo, en años, para el acero inoxidable S31600.

La figura 55 es la curva de ajuste de las pérdidas de masa por unidad de superficie frente al tiempo a una ecuación del tipo Passano, para el acero inoxidable S31600.

En la tabla 39 figuran los valores de  $a$ ,  $n$  y  $R$ , para el acero inoxidable S31600 en cada una de las estaciones. Se anota, asimismo, la velocidad de corrosión en el primer año para cada una de las estaciones, obtenida directamente por gravimetría de las probetas de la cuarta extracción.

El exponente  $n$  presenta valores comprendidos entre 0,319 y 0,793.

Los coeficientes de correlación oscilan entre los valores de 0,9600 y 0,9900 y, por tanto, son correctos.

La figura 56 es la representación de la velocidad de corrosión en el primer año, obtenida por gravimetría, frente al coeficiente de Passano, para el acero inoxidable S31600.

El coeficiente  $a$  obtenido para la estación del Port de Barcelona es 11,970

$\text{mg} \cdot \text{dm}^{-2} \cdot \text{año}^{-1}$  y la velocidad de corrosión es de  $14,6 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-2} \cdot \text{año}^{-1}$  en el primer año.

Hay una buena coincidencia entre los valores de la velocidad de corrosión al primer año y los valores de coeficiente  $a$  puesto que el coeficiente de correlación entre ambas series de valores es 0,994.

#### 4.2.6. S40900

La figura 57 es la representación de los logaritmos de las pérdidas de masa por unidad de superficie, en  $\text{mg} \cdot \text{dm}^{-2}$ , frente a los logaritmos del tiempo, en años, para el acero inoxidable S40900.

La figura 58 es la curva de ajuste de las pérdidas de masa por unidad de superficie frente al tiempo a una ecuación del tipo Passano, para el acero inoxidable S40900.

En la tabla 40 figuran los valores de  $a$ ,  $n$  y  $R$ , para el acero inoxidable S40900 en cada una de las estaciones. Se anota, asimismo, la velocidad de corrosión en el primer año para cada una de las estaciones, obtenida directamente por gravimetría de las probetas de la cuarta extracción.

El exponente  $n$  presenta valores comprendidos entre 0,611 y 0,848.

Los coeficientes de correlación oscilan entre los valores de 0,960 y 1 y, por tanto, son aceptables.

La figura 59 es la representación de la velocidad de corrosión en el primer año, obtenida por gravimetría, frente al coeficiente de Passano, para el acero inoxidable S40900.

El coeficiente  $a$  obtenido para la estación del Port de Barcelona es 48,159  $\text{mg} \cdot \text{dm}^{-2} \cdot \text{año}^{-1}$  y la velocidad de corrosión es de  $40,8 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-2} \cdot \text{año}^{-1}$  en el primer

año. En la estación de Badalona  $a$  vale  $24,443 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-2} \cdot \text{año}^{-1}$  y la velocidad de corrosión,  $25,7 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-2} \cdot \text{año}^{-1}$ .

Hay una buena coincidencia entre los valores de la velocidad de corrosión al primer año y los valores de coeficiente  $a$  puesto que el coeficiente de correlación entre ambas series de valores es 0,973.

#### 4.2.7. S43000

La figura 60 es la representación de los logaritmos de las pérdidas de masa por unidad de superficie, en  $\text{mg} \cdot \text{dm}^{-2}$ , frente a los logaritmos del tiempo, en años, para el acero inoxidable S43000.

La figura 61 es la curva de ajuste de las pérdidas de masa por unidad de superficie frente al tiempo a una ecuación del tipo Passano, para el acero inoxidable S43000.

En la tabla 41 figuran los valores de  $a$ ,  $n$  y  $R$ , para el acero inoxidable S43000 en cada una de las estaciones. Se anota, asimismo, la velocidad de corrosión en el primer año para cada una de las estaciones, obtenida directamente por gravimetría de las probetas de la cuarta extracción.

El exponente  $n$  presenta valores comprendidos entre 0,314 y 0,662.

Los coeficientes de correlación oscilan entre los valores de 0,960 y 0,980 y, por tanto, son correctos.

La figura 62 es la representación de la velocidad de corrosión en el primer año, obtenida por gravimetría, frente al coeficiente de Passano, para el acero inoxidable S43000.

El coeficiente  $a$  obtenido para la estación del Port de Barcelona es  $29,150 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-2} \cdot \text{año}^{-1}$  y la velocidad de corrosión es de  $32,8 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-2} \cdot \text{año}^{-1}$  en el

primer año. En la estación de Badalona  $a$  es  $13,057 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-2} \cdot \text{año}^{-1}$  y la velocidad de corrosión de  $14,6 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-2} \cdot \text{año}^{-1}$ .

Hay una buena coincidencia entre los valores de la velocidad de corrosión al primer año y los valores de coeficiente  $a$  puesto que el coeficiente de correlación entre ambas series de valores es 0,996.

#### 4.2.8. S43400

La figura 63 es la representación de los logaritmos de las pérdidas de masa por unidad de superficie, en  $\text{mg} \cdot \text{dm}^{-2}$ , frente a los logaritmos del tiempo, en años, para el acero inoxidable S43400.

La figura 64 es la curva de ajuste de las pérdidas de masa por unidad de superficie frente al tiempo a una ecuación del tipo Passano, para el acero inoxidable S43400.

En la tabla 42 figuran los valores de  $a$ ,  $n$  y  $R$ , para el acero inoxidable S43400 en cada una de las estaciones. Se anota, asimismo, la velocidad de corrosión en el primer año para cada una de las estaciones, obtenida directamente por gravimetría de las probetas de la cuarta extracción.

El exponente  $n$  presenta valores comprendidos entre 0,344 y 0,630.

Los coeficientes de correlación oscilan entre los valores de 0,94 y 0,99 y, por tanto, son correctos.

La figura 65 es la representación de la velocidad de corrosión en el primer año, obtenida por gravimetría, frente al coeficiente de Passano, para el acero inoxidable S43400.

El coeficiente  $a$  obtenido para la estación del Port de Barcelona es  $24,496 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-2} \cdot \text{año}^{-1}$  y la velocidad de corrosión es de  $28,1 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-2} \cdot \text{año}^{-1}$  en el

primer año. En la estación de Badalona  $a$  vale  $9,517 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-2} \cdot \text{año}^{-1}$  y la velocidad de corrosión  $10,1 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-2} \cdot \text{año}^{-1}$ .

Hay una buena coincidencia entre los valores de la velocidad de corrosión al primer año y los valores de coeficiente  $a$  puesto que el coeficiente de correlación entre ambas series de valores es 0,997.

#### 4.2.9. S44400

La figura 66 es la representación de los logaritmos de las pérdidas de masa por unidad de superficie, en  $\text{mg} \cdot \text{dm}^{-2}$ , frente a los logaritmos del tiempo, en años, para el acero inoxidable S44400.

La figura 67 es la curva de ajuste de las pérdidas de masa por unidad de superficie frente al tiempo a una ecuación del tipo Passano, para el acero inoxidable S44400.

En la tabla 43 figuran los valores de  $a$ ,  $n$  y  $R$ , para el acero inoxidable S44400 en cada una de las estaciones. Se anota, asimismo, la velocidad de corrosión en el primer año para cada una de las estaciones, obtenida directamente por gravimetría de las probetas de la cuarta extracción.

El exponente  $n$  presenta los siguientes valores: 0,563, 0,600, 0,625, 0,914. Este último corresponde a la estación del Port de Barcelona en el que parece que el proceso de corrosión avanza a una velocidad constante.

Los coeficientes de correlación son correctos y oscilan entre los valores de 0,960 y 0,990.

La figura 68 es la representación de la velocidad de corrosión en el primer año, obtenida por gravimetría, frente al coeficiente de Passano, para el acero inoxidable S44400.

El coeficiente  $a$  obtenido para la estación del Port de Barcelona es  $9,003 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-2} \cdot \text{año}^{-1}$  y la velocidad de corrosión es de  $11,9 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-2} \cdot \text{año}^{-1}$  en el primer año. En Poble Nou  $a$  vale  $2,091 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-2} \cdot \text{año}^{-1}$  y la velocidad de corrosión  $2,5 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-2} \cdot \text{año}^{-1}$ . En Viladecans  $a$  vale  $1,982 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-2} \cdot \text{año}^{-1}$  y la velocidad de corrosión  $2,4 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-2} \cdot \text{año}^{-1}$ . En Cornellá  $a$  vale  $1,896 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-2} \cdot \text{año}^{-1}$  y la velocidad de corrosión  $2,2 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-2} \cdot \text{año}^{-1}$ .

Hay una buena coincidencia entre los valores de la velocidad de corrosión al primer año y los valores de coeficiente  $a$  puesto que el coeficiente de correlación entre ambas series de valores es 1.

#### 4.2.10. Cobre

La figura 69 es la representación de los logaritmos de las pérdidas de masa por unidad de superficie, en  $\text{mg} \cdot \text{dm}^{-2}$ , frente a los logaritmos del tiempo, en años, para el cobre.

La figura 70 es la curva de ajuste de las pérdidas de masa por unidad de superficie frente al tiempo a una ecuación del tipo Passano, para el cobre.

En la tabla 44 figuran los valores de  $a$ ,  $n$  y  $R$ , para el cobre en cada una de las estaciones. Se anota, asimismo, la velocidad de corrosión en el primer año para cada una de las estaciones, obtenida directamente por gravimetría de las probetas de la cuarta extracción.

El exponente  $n$  presenta valores comprendidos entre 0,476 y 0,848.

Los coeficientes de correlación oscilan entre los valores de 0,950 y 0,990 y, por tanto, son correctos.

La figura 71 es la representación de la velocidad de corrosión en el primer año,

obtenida por gravimetría, frente al coeficiente de Passano, para el cobre.

El coeficiente  $a$  obtenido para la estación del Port de Barcelona es  $421 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-2} \cdot \text{año}^{-1}$  y la velocidad de corrosión es de  $516 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-2} \cdot \text{año}^{-1}$  en el primer año.

Hay una buena coincidencia entre los valores de la velocidad de corrosión al primer año y los valores de coeficiente  $a$  puesto que el coeficiente de correlación entre ambas series de valores es 0,992.

L. Espada, A. Sánchez, A.M.González y P. Merino (112) obtienen valores comprendidos entre  $100 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-2} \cdot \text{año}^{-1}$  y  $175 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-2} \cdot \text{año}^{-1}$  para la velocidad de corrosión del cobre en doce lugares de una zona rural de Galicia en la provincia de Lugo. Estos valores son comparables a los de las estaciones de características similares en el Área Metropolitana de Barcelona.

J.M. Costa (109) en un estudio realizado con probetas de cobre expuestas en diversos lugares de Cataluña obtiene valores de corrosión anuales comprendidos entre  $0,70 \mu\text{m}$  (Reus) y  $5,40 \mu\text{m}$  (Badalona). La primera estación tiene una atmósfera rural y la segunda, marítimo-industrial. Estos valores corresponden a  $58,3 \text{ mg}/\text{dm}^2 \cdot \text{año}$  (Reus) y  $450 \text{ mg}/\text{dm}^2 \cdot \text{año}$  (Badalona).

Los valores para el exponente  $n$  del cobre obtenidos en este mismo trabajo son cercanos a 0,55.

I. Gracia, J. Usero, A. Sánchez, P. Merino y L. Espada (102) obtienen valores de  $n$  comprendidos entre 0,4399-0,4715 en una zona próxima a Huelva y con una extensión superficial muy limitada.

#### 4.3. Tiempo de exposición de los diferentes metales y progreso de la corrosión

La exposición de las probetas se diseñó para una duración máxima de cuatro años. Una vez realizada la instalación de los pupitres, con el número de probetas previsto, es imposible alargar la duración del proyecto para adaptar esta duración al progreso de la corrosión de los materiales objeto de estudio.

Una exposición de cuatro años es suficiente para que algunos materiales se corroan apreciablemente. Otros metales, como por ejemplo los aceros inoxidables, sólo muestran los inicios del proceso de corrosión. Para estos materiales hubieran sido necesarios tiempos de exposición mucho mayores, de hasta veinte años.

El tratamiento estadístico de los datos de corrosión mediante la ecuación de Passano daría resultados óptimos cuando el tiempo de exposición de las probetas fuera el suficiente para que el proceso corrosivo tuviera lugar en una extensión suficiente, lo que no es el caso de algunos de los materiales estudiados.

A pesar de la insuficiencia del tiempo de exposición de algunos materiales se han podido obtener las siguientes conclusiones:

1.- El coeficiente de  $a$  de la ecuación de Passano parece no depender del tiempo de exposición de las probetas.

2.- En todos los materiales estudiados se han obtenido valores concordantes para  $a$  y para la velocidad de corrosión en el primer año, obtenida experimentalmente por gravimetría, como puede se puede ver en las tablas 35 a 44. En estas tablas  $c$  es la velocidad de corrosión en el primer año, en  $\text{mg} \cdot \text{dm}^{-2} \cdot \text{año}^{-1}$ .

3.- Tanto  $a$  como  $c$  se pueden relacionar con los factores meteorológicos y de contaminación con buenos coeficientes de correlación como se verá en la descripción de cada uno de los metales.

4.- Por el diseño del proyecto solamente se disponía de una probeta para cada determinación gravimétrica. Por esta razón se ha preferido trabajar con  $c$ , ya que el valor del coeficiente deriva de siete determinaciones gravimétricas coherentes entre sí. Estas siete determinaciones gravimétricas corresponden a las siete extracciones realizadas.

5.- El exponente  $n$  de Passano parece depender del tiempo de exposición. Tiende a decrecer a medida que el proceso de corrosión avanza. Por esta razón, para los materiales que se corroen con más rapidez, se obtienen valores de  $n$  coincidentes con los que se citan en la bibliografía. Para los materiales con pequeñas velocidades de corrosión hubieran sido necesarios períodos de exposición más prolongados. Estos períodos más largos permitirían obtener valores para dibujar la gráfica en la zona de saturación, es decir aquella, en que la corrosión se estabiliza.

6.- No se han encontrado buenas correlaciones entre  $n$  y los niveles de contaminantes de cada estación, a diferencia de lo ocurrido con el coeficiente  $a$ . Además, los coeficientes de correlación son peores cuanto más resistentes a la corrosión son los metales ensayados.

Así pues, para los metales de corrosión lenta sería necesario un tiempo de exposición mucho más largo, de unos veinte años. El diseño del proyecto debiera haber previsto un tiempo suficientemente largo de exposición ya que una vez iniciada la extracción de las probetas es imposible variar el programa previamente establecido.

Sin embargo, aunque el tiempo de exposición no haya sido suficiente se puede obtener conclusiones de  $a$ . Los valores de velocidad de corrosión son coherentes con la corrosividad de cada una de las estaciones y con las características climáticas y de contaminación.

No se puede obtener conclusiones a partir del exponente  $n$ . Cuanto mayor es la resistencia del metal a la corrosión peor es la relación entre  $n$  y con las características climáticas y de contaminación de cada una de las estaciones con los datos obtenidos a partir de cuatro años de exposición.

#### 4.4. Relación entre el coeficiente $a$ y los niveles de contaminantes

Se relacionaron los valores de  $a$  con los niveles de los factores atmosféricos y los niveles de contaminación obtenidos por cada una de las estaciones. Las ecuaciones obtenidas explican la cinética del proceso y permiten, por extrapolación, prever el comportamiento futuro del material. Se utilizó el método de regresión múltiple.

Para cada uno de los metales estudiados se obtuvieron ecuaciones similares en las que siempre aparecen los mismos factores, es decir, cloruros, dióxido de azufre, partículas sólidas en suspensión, sulfatos, temperatura y humedad relativa media. Se pudo escribir una ecuación general con validez para todos los metales ensayados. Esta ecuación es del tipo:

$$a = \alpha + \beta[Cl^-] + \gamma[SO_2] + \delta[TPS] + \epsilon[SO_4^{2-}] + \zeta[t] + \eta[HRm] \quad [12]$$

en donde:

$a$  es el coeficiente de Passano en  $mg \cdot dm^{-2} \cdot año^{-1}$

$[Cl^-]$  es el nivel de cloruros en  $\mu g/m^3$

$[SO_2]$  es el nivel de dióxido de azufre en  $\mu g/m^3$

$[TPS]$  es el nivel de partículas sólidas en  $\mu g/m^3$

$[SO_4^{2-}]$  es el nivel de sulfatos en  $\mu g/m^3$

$[t]$  es la temperatura en grados centígrados

$[HRm]$  es la humedad relativa media

$\beta \cdot [Cl^-]$  es la corrosión anual atribuible a los cloruros

$\gamma \cdot [SO_2]$  es la corrosión anual atribuible al dióxido de azufre

$\delta \cdot [TPS]$  es la corrosión anual atribuible a las partículas sólidas

$\epsilon \cdot [SO_4^{2-}]$  es la corrosión anual atribuible a los sulfatos

$\zeta \cdot [t]$  es la corrosión anual atribuible a la temperatura

$\eta \cdot [HRm]$  es la corrosión anual atribuible a la humedad relativa media

$\alpha$  es un término independiente que incluye todos los factores meteorológicos y niveles de contaminantes no considerados en este estudio.

De las ecuaciones del tipo [12], obtenidas para cada material, y que más adelante anotaremos, se deduce:

1.- Es posible valorar la fracción de la corrosión total atribuible a cada uno de los contaminantes y cada uno de los factores meteorológicos.

2.- Cada uno de los términos  $\beta \cdot [Cl^-]$ ,  $\gamma \cdot [SO_2]$ ,  $\delta \cdot [TPS]$ ,  $\epsilon \cdot [SO_4^{2-}]$ ,  $\zeta \cdot [t]$  y  $\eta \cdot [HRm]$  se compone de un factor que depende de las condiciones ambientales y otro que depende de la naturaleza del metal. Los términos que dependen de las condiciones ambientales son:  $[Cl^-]$ ,  $[SO_2]$ ,  $[TPS]$ ,  $[SO_4^{2-}]$ ,  $[t]$  y  $[HRm]$ . Los términos que dependen de la naturaleza de metal son:  $\beta$ ,  $\gamma$ ,  $\delta$ ,  $\epsilon$ ,  $\zeta$  y  $\eta$ .

3.-Comparando los factores  $\beta$ ,  $\gamma$ ,  $\delta$ ,  $\epsilon$ ,  $\zeta$  y  $\eta$  se puede tener idea del comportamiento de cada metal frente a cada factor ambiental en condiciones uniformes. Así, el factor  $\beta$  explica que, para un mismo nivel de cloruros, la corrosión atribuible a este contaminante crece proporcionalmente al valor de  $\beta$ .

4.- Para expresar la influencia de la humedad se han utilizado los valores de la

humedad media relativa que han dado mejores resultados que los valores de los factores de humectación. El factor de humectación tiene una interpretación química clara, pues mide el tiempo en que la corrosión progresa por ser muy alta la humedad relativa, pero para su cálculo se utiliza un procedimiento de resultados discutibles, tal como se describe en los apartados 3.1.4 y 3.1.6.

5.- No se ha podido estudiar si el efecto conjunto de dos contaminantes aumenta notablemente la corrosión por efecto sinérgico. Para estudiar este efecto, introduciendo en la ecuación [12], términos del tipo  $\pi \cdot [Cl^-] \cdot [SO_2]$ , no son suficientes los 77 resultados de gravimetrías correspondientes a las siete extracciones en once estaciones.

A continuación se anotan las ecuaciones obtenidas para para cada uno de los metales ensayados.

#### 4.4.1. Aluminio

Para el aluminio ensayado la ecuación [12] adquiere el siguiente valor:

$$a = -227,117 + 10,13 \cdot [Cl^-] + 0,455 \cdot [SO_2] + 0,132 \cdot [TPS] \\ - 3,848 \cdot [SO_4^{2-}] + 5,101 \cdot [t] + 1,464 \cdot [HRm] \quad [24]$$

El coeficiente de correlación múltiple para el aluminio,  $R = 0,913$ . A destacar el efecto positivo de los niveles de cloruros, del dióxido de azufre y de las partículas sólidas y el efecto negativo de los niveles de sulfatos encontrados como partículas sólidas, lo que cabe interpretar como cierto efecto barrera.

En la tabla 45 se anotan los resultados que ha calculado el programa estadístico de tratamiento de datos para la regresión múltiple entre  $a$ , los niveles de contaminantes y las variables meteorológicas. Para el aluminio las variables con mayor grado de significatividad,  $F$ , son los cloruros, seguidos de la temperatura y los sulfatos. La menos

significativa es la humedad relativa media.

Se propone también una ecuación para el exponente  $n$  de la ecuación de Passano:

$$n = 0,272 - 0,039 \cdot [Cl^-] + 0,01 \cdot [SO_2] + 0,00037 \cdot [TPS] - \\ - 0,006 \cdot [SO_4^{2-}] - 0,014 \cdot [t] + 0,012 \cdot [HRm] \quad [25]$$

El coeficiente de correlación múltiple para  $n$ ,  $R = 0,717$ . Este valor bajo valor del coeficiente de correlación múltiple se explica por la excesivamente corta duración de la exposición de las probetas. Para obtener valores más altos puede ser necesaria una duración más larga que permita obtener valores en la zona de saturación de la gráfica, tal como se ha comentado en el apartado 4.3.

Feliu y Morcillo (113) proponen en 1986 la siguiente ecuación válida para 23 estaciones de España:

$$CAI = 24,1 \cdot SO_2 + 45,6 \cdot Cl + 1,56 \cdot RH - 101,9 \quad [26]$$

en la que:

$CAI$  es la corrosión en el primer año en  $mg \cdot dm^{-2}$ .

$SO_2$  es el nivel medio anual de  $SO_2$  en  $mg SO_3 \cdot dm^{-2} \cdot d^{-1}$  determinado por el método del peróxido de azufre mediante extracciones mensuales.

$Cl$  es el nivel de cloruros medio anual determinado por deposición mensual sobre una superficie metálica y expresado en  $mg NaCl \cdot dm^{-2} \cdot d^{-1}$ .

$RH$  es la humedad relativa media anual en %.

Costa, Miró y Vilarrasa (114) obtienen en 1986 una ecuación para 42 estaciones de Cataluña:

$$CAI = -0,001 \cdot RH + 3,10 \cdot CI - 0,002 \cdot D + 0,026 \quad [27]$$

en la que:

$CAI$  es la corrosión en el primer año en  $\mu\text{m}$ .

$RH$  es la humedad relativa media anual en %.

$CI$  es el nivel de cloruros medio anual determinado por deposición mensual sobre una superficie metálica y expresado en  $\text{mg NaCl} \cdot \text{dm}^{-2} \cdot \text{d}^{-1}$ .

$D$  es el número de días con lluvia por año.

#### 4.4.2. Aluminio anodizado

Para el aluminio anodizado ensayado la ecuación [12] adquiere el siguiente valor:

$$a = -67,866 + 2,478 \cdot [Cl^-] + 0,12 \cdot [SO_2] + 0,049 \cdot [TPS] - \\ - 0,98 \cdot [SO_4^{2-}] + 1,382 \cdot [t] + 0,511 \cdot [HRm] \quad [28]$$

A destacar el efecto positivo de los niveles de cloruros, del dióxido de azufre, de las partículas sólidas, de la temperatura y de la humedad relativa y el efecto negativo de los niveles de sulfatos encontrados como partículas sólidas.

En la tabla 46 se anotan los resultados que ha calculado el programa estadístico de tratamiento de datos para la regresión múltiple entre  $a$ , los niveles de contaminantes y las variables meteorológicas. Para el aluminio anodizado las variables con mayor grado de significatividad,  $F$ , son los cloruros, seguidos de la temperatura y los sulfatos. La menos

significativa es la humedad relativa media. Estos resultados están en concordancia con los obtenidos para el aluminio.

Comparando las ecuación [24] y [28] se observa:

1.- El coeficiente  $\beta$ , que mide la corrosión atribuible a los cloruros en el aluminio anodizado es menor que el correspondiente al aluminio sin protección, lo que explica que el aluminio anodizado sea más resistente a la corrosión por cloruros. La corrosión atribuible al dióxido de azufre también es inferior a la del aluminio sin protección. Lo mismo ocurre con la atribuible a las partículas sólidas.

2.- El valor del coeficiente que mide el ataque por sulfatos es -3,848 en el caso del aluminio sin protección y -0,98 en el caso del aluminio anodizado. Lo que parece indicar que el efecto protector de los iones sulfatos depositados como partículas sólidas parece ser menor en el aluminio anodizado que en el aluminio sin protección.

3.- La temperatura y la humedad relativa parecen tener un efecto menor en la corrosión del aluminio anodizado que en el aluminio sin protección.

El coeficiente de correlación múltiple para el aluminio anodizado,  $R = 0,885$ . Este bajo coeficiente de correlación podría explicarse por un cambio de tendencia en la velocidad de corrosión de las probetas de aluminio anodizado a partir del segundo año de exposición, según se ve en la figura 25. Para tener una mayor certeza de este posible aumento de velocidad que experimenta la corrosión del aluminio anodizado hubiera sido necesaria una exposición más larga de las probetas. Por otro lado, este aumento de velocidad se aprecia en todas las estaciones, y es más notable en aquellas que tienen mayor velocidad de corrosión.

Este comportamiento del aluminio anodizado podría explicarse de la siguiente manera: mientras la capa protectora es compacta el aluminio anodizado resiste bien la corrosión. Pero cuando la protección se comienza a agrietar, dejando al descubierto el aluminio, la velocidad de corrosión aumenta de manera notable.

Se anota a continuación la ecuación que relaciona  $n$  con los factores ambientales:

$$n = 2,085 - 0,003 \cdot [Cl^-] - 0,003 \cdot [SO_2] - 0,001 \cdot [TPS] - \\ - 0,001 \cdot [SO_4^{2-}] - 0,006 \cdot [t] - 0,011 \cdot [HRm] \quad [29]$$

El coeficiente de correlación múltiple para  $n$ ,  $R = 0,52$ . Este valor tan bajo, inaceptable, confirma que para determinar mejor el exponente  $n$  serían necesarios tiempos de exposición mucho más largos, como se ha expuesto en el apartado 4.3.

#### 4.4.3. Acero al carbono

Para el acero al carbono ensayado la ecuación [12] adquiere el siguiente valor:

$$a = -7765,541 + 289,297 \cdot [Cl^-] + 9,065 \cdot [SO_2] + 8,277 \cdot [TPS] - \\ - 93,857 \cdot [SO_4^{2-}] + 160,754 \cdot [t] + 69,299 \cdot [HRm] \quad [30]$$

De la ecuación [30] destaca el efecto positivo de los niveles de cloruros, del dióxido de azufre, de las partículas sólidas, de la temperatura y de la humedad relativa en la velocidad de corrosión y el efecto negativo de los niveles de los iones sulfatos encontrados como partículas sólidas.

El coeficiente de correlación múltiple para el acero al carbono,  $R = 0,891$

En la tabla 47 se anotan los resultados que ha calculado el programa estadístico de tratamiento de datos para la regresión múltiple entre  $a$ , los niveles de contaminantes y de las variables meteorológicas. Para el acero las variables con mayor grado de significatividad,  $F$ , son los cloruros, seguidos de la temperatura y las partículas sólidas. La variable menos significativa es el nivel de dióxido de azufre.

Se anota a continuación la ecuación que relaciona  $n$  con los factores ambientales:

$$n = 0,225 - 0,013 \cdot [Cl^-] + 0,00036 \cdot [SO_2] + 0,00013 \cdot [TPS] + \\ + 0,008 \cdot [SO_4^{2-}] - 0,001 \cdot [t] + 1,464 \cdot [HRm] \quad [31]$$

El coeficiente de correlación múltiple para  $n$ ,  $R = 0,370$ . Este bajo coeficiente de correlación confirma que serían necesarios tiempos de exposición más largos para poder obtener resultados en el exponente  $n$ , que mide la corrosión a largo plazo, como se comenta en el apartado 4.3.

Fakushima *et al* (115) obtienen en 1982 la siguiente ecuación para siete estaciones en Japón:

$$C_{Fe} = 0,487 \cdot T + 0,701 \cdot RH + 0,075 \cdot Cl + 8,202 \cdot SO_2 - 0,022 \cdot R - \\ - 52,6 \quad [32]$$

en la que:

$C_{Fe}$  es la corrosión en el primer año en  $mg \cdot dm^{-2} \cdot dia^{-1}$ .

$T$  es la temperatura media anual en  $^{\circ}C$ .

$RH$  es la humedad relativa media anual en %.

$Cl$  es el nivel de cloruros medio anual determinado por extracciones mensuales y expresado en ppm.

$SO_2$  es el nivel medio anual de  $SO_2$  en  $mg \cdot dm^{-2} \cdot d^{-1}$  determinado por el método del peróxido de azufre mediante extracciones mensuales.

$R$  es la lluvia ácida media en  $\text{mm} \cdot \text{mes}^{-1}$ .

Feliu y Morcillo. (113) proponen en 1986 la siguiente ecuación válida para 31 estaciones de España:

$$C_{Fe} = 21,0 \cdot SO_2 + 25,8 \cdot Cl + 0,172 \cdot RH - 2,79 \cdot T + 55,8 \quad [33]$$

en la que:

$C_{Fe}$  es la corrosión en el primer año en  $\mu\text{m}$ .

$SO_2$  es el nivel medio anual de  $SO_2$  en  $\text{mg } SO_3 \cdot \text{dm}^{-2} \cdot \text{d}^{-1}$  determinado por el método del peróxido de azufre mediante extracciones mensuales.

$Cl$  es el nivel de cloruros medio anual determinado por deposición mensual sobre una superficie metálica y expresado en  $\text{mg NaCl} \cdot \text{dm}^{-2} \cdot \text{d}^{-1}$ .

$RH$  es la humedad relativa media anual en %.

$T$  es la temperatura media anual en  $^{\circ}\text{C}$ .

Costa, Miró y Vilarrasa (114) obtienen en 1986 una ecuación para 42 estaciones de Cataluña:

$$C_{Fe} = 0,40 \cdot RH + 4,75 \cdot SO_2 + 20,5 \cdot Cl - 1,96 \quad [34]$$

en la que:

$C_{Fe}$  es la corrosión en el primer año en  $\mu\text{m}$ .

$SO_2$  es el nivel medio anual de  $SO_2$  en  $\text{mg } SO_3 \cdot \text{dm}^{-2} \cdot \text{d}^{-1}$  determinado por el método

del peróxido de azufre mediante extracciones mensuales.

$Cl$  es el nivel de cloruros medio anual determinado por deposición mensual sobre una superficie metálica y expresado en  $\text{mg NaCl} \cdot \text{dm}^{-2} \cdot \text{d}^{-1}$ .

$RH$  es la humedad relativa media anual en %.

#### 4.4.4. S30400

Para el acero inoxidable S30400 ensayado la ecuación [12] adquiere la forma:

$$a = -42,178 + 1,669 \cdot [Cl] + 0,062 \cdot [SO_2] + 0,024 \cdot [TPS] - \\ - 0,719 \cdot [SO_4^{2-}] + 0,868 \cdot [t] + 0,345 \cdot [HRm] \quad [35]$$

Destaca el efecto positivo de los niveles de cloruros, del dióxido de azufre, de las partículas sólidas, de la temperatura y de la humedad relativa y el efecto negativo de los niveles de sulfatos encontrados como partículas sólidas.

El coeficiente de correlación múltiple para el acero inoxidable S30400,  $R = 0,902$ .

En la tabla 48 se anotan los resultados que ha calculado el programa estadístico de tratamiento de datos para la regresión múltiple entre  $a$ , los niveles de contaminantes y de las variables meteorológicas. Para el acero inoxidable S30400 las variables con mayor grado de significatividad,  $F$ , son los cloruros, seguidos de la temperatura y los sulfatos. La menos significativa es el nivel de dióxido de azufre.

Se anota a continuación la ecuación que relaciona  $n$  con los factores ambientales:

$$n = 0,582 + 0,051 \cdot [Cl] + 0,00047 \cdot [SO_2] - 0,001 \cdot [TPS] -$$

$$- 0,007 \cdot [SO_4^{2-}] + 0,017 \cdot [t] - 0,008 \cdot [HRm] \quad [36]$$

El coeficiente de correlación múltiple para  $n$ ,  $R = 0,847$ . Este bajo coeficiente de correlación confirma que serían necesarios tiempos de exposición más largos para poder obtener resultados en el exponente  $n$ , que mide la corrosión a largo plazo, como se comenta en el apartado 4.3.

#### 4.4.5. S31600

Para el acero inoxidable S31600 ensayado la ecuación [12] adquiere la forma:

$$a = -27,922 + 1,196 \cdot [Cl^-] + 0,01 \cdot [SO_2] + 0,02 \cdot [TPS] -$$

$$- 0,521 \cdot [SO_4^{2-}] + 0,624 \cdot [t] + 0,225 \cdot [HRm] \quad [37]$$

A destacar el efecto positivo de los niveles de cloruros, del dióxido de azufre, de las partículas sólidas, de la temperatura y de la humedad relativa y el efecto negativo de los niveles de sulfatos encontrados como partículas sólidas.

El coeficiente de correlación múltiple para el acero inoxidable S31600,  $R = 0,853$ .

En la tabla 49 se anotan los resultados que ha calculado el programa estadístico de tratamiento de datos para la regresión múltiple entre  $a$ , los niveles de contaminantes y de las variables meteorológicas. Para el acero inoxidable S31600 las variables con mayor grado de significatividad,  $F$ , son los cloruros, seguidos de la temperatura y los sulfatos. La menos significativa es la humedad relativa media. El nivel de dióxido de azufre no debiera entrar en la ecuación. Se ha forzado su inclusión para obtener ecuaciones homogéneas con la de los otros materiales ensayados.

Se anota a continuación la ecuación que relaciona  $n$  con los factores ambientales:

$$n = -0,55 + 0,007 \cdot [Cl^-] + 0,006 \cdot [SO_2] + 0,00011 \cdot [TPS] + \\ + 0,003 \cdot [SO_4^{2-}] + 0,01 \cdot [t] + 0,008 \cdot [HRm] \quad [38]$$

El coeficiente de correlación múltiple para  $n$ ,  $R = 0,465$ . Este valor del coeficiente tan bajo puede deberse al insuficiente tiempo de exposición, como se comenta en el apartado 4.3.

#### 4.4.6. S40900

Para el acero inoxidable S40900 ensayado la ecuación [12] adquiere la forma:

$$a = -116,742 + 5,829 \cdot [Cl^-] + 0,185 \cdot [SO_2] + 0,064 \cdot [TPS] - \\ - 2,176 \cdot [SO_4^{2-}] + 2,904 \cdot [t] + 0,734 \cdot [HRm] \quad [39]$$

A destacar el efecto positivo de los niveles de cloruros, del dióxido de azufre, de las partículas sólidas, de la temperatura y de la humedad relativa y el efecto negativo de los niveles de sulfatos encontrados como partículas sólidas.

El coeficiente de correlación múltiple para el acero inoxidable S40900,  $R = 0,911$ .

En la tabla 50 se anotan los resultados que ha calculado el programa estadístico de tratamiento de datos para la regresión múltiple entre  $a$ , los niveles de contaminantes y de las variables meteorológicas. Para el acero inoxidable S40900 las variables con mayor grado de significatividad,  $F$ , son los cloruros, seguidos de la temperatura y los sulfatos. La menos significativa es la humedad relativa media.

Se anota a continuación la ecuación que relaciona  $n$  con los factores ambientales:

$$n = 0,362 + 0,019 \cdot [Cl^-] + 0,001 \cdot [SO_2] - 0,00027 \cdot [TPS] -$$

$$- 0,009 \cdot [SO_4^{2-}] + 0,016 \cdot [t] + 0,001 \cdot [HRm] \quad [40]$$

El coeficiente de correlación múltiple para  $n$ ,  $R = 0,601$ . Este bajo valor del coeficiente puede deberse al insuficiente tiempo de exposición, como se comenta en el apartado 4.3.

#### 4.4.7. S43000

Para el acero inoxidable S43000 ensayado la ecuación [12] adquiere la forma:

$$a = -83,88 + 3,205 \cdot [Cl^-] + 0,11 \cdot [SO_2] + 0,043 \cdot [TPS] -$$

$$- 1,282 \cdot [SO_4^{2-}] + 1,658 \cdot [t] + 0,664 \cdot [HRm] \quad [41]$$

A destacar el efecto positivo de los niveles de cloruros, del dióxido de azufre, de las partículas sólidas, de la temperatura y de la humedad relativa y el efecto negativo de los niveles de sulfatos encontrados como partículas sólidas.

El coeficiente de correlación múltiple para el acero inoxidable S43000,  $R = 0,901$ .

En la tabla 51 se anotan los resultados que ha calculado el programa estadístico de tratamiento de datos para la regresión múltiple entre  $a$ , los niveles de contaminantes y de las variables meteorológicas. Para el acero inoxidable S43000 las variables con mayor grado de significatividad,  $F$ , son los cloruros, seguidos de la temperatura y los sulfatos. La menos significativa es el nivel de dióxido de azufre.

Se anota a continuación la ecuación que relaciona  $n$  con los factores ambientales:

$$n = 0,14 + 0,052 \cdot [Cl^-] + 0,001 \cdot [SO_2] - 0,001 \cdot [TPS] -$$

$$- 0,002 \cdot [SO_4^{2-}] + 0,024 \cdot [t] - 0,004 \cdot [HRm] \quad [42]$$

El coeficiente de correlación múltiple para  $n$ ,  $R = 0,723$ . Este bajo valor del coeficiente puede deberse al insuficiente tiempo de exposición, como se comenta en el apartado 4.3.

#### 4.4.8. S43400

Para el acero inoxidable S43400 ensayado la ecuación [12] adquiere la forma:

$$a = -68,638 + 2,757 \cdot [Cl^-] + 0,079 \cdot [SO_2] + 0,03 \cdot [TPS] - \\ - 1,087 \cdot [SO_4^{2-}] + 1,437 \cdot [t] + 0,531 \cdot [HRm] \quad [43]$$

A destacar el efecto positivo de los niveles de cloruros, del dióxido de azufre, de las partículas sólidas, de la temperatura y de la humedad relativa y el efecto negativo de los niveles de sulfatos encontrados como partículas sólidas.

El coeficiente de correlación múltiple para el acero inoxidable S43400,  $R = 0,886$ .

En la tabla 52 se anotan los resultados que ha calculado el programa estadístico de tratamiento de datos para la regresión múltiple entre  $a$ , los niveles de contaminantes y de las variables meteorológicas. Para el acero inoxidable S43400 las variables con mayor grado de significatividad,  $F$ , son los cloruros, seguidos de la temperatura y los sulfatos. La menos significativa es el nivel de dióxido de azufre.

Se anota a continuación la ecuación que relaciona  $n$  con los factores ambientales:

$$n = -0,676 + 0,029 \cdot [Cl^-] + 0,003 \cdot [SO_2] + 0,0004 \cdot [TPS] - \\ - 0,002 \cdot [SO_4^{2-}] + 0,016 \cdot [t] + 0,007 \cdot [HRm] \quad [44]$$

El coeficiente de correlación múltiple para  $n$ ,  $R = 0,733$ . Este bajo valor del

coeficiente puede deberse al insuficiente tiempo de exposición, como se comenta en el apartado 4.3.

#### 4.4.9. S44400

Las probetas de acero inoxidable S44400 fueron expuestas en cuatro estaciones solamente. Por esta razón se obtuvieron menos valores, los correspondientes a las siete extracciones en las cuatro estaciones. Por tal motivo, no se calcularon las ecuaciones por el método "stepwise selection". En este caso se ajustaron los datos a una ecuación del tipo [12]

Para el acero inoxidable S44400 ensayado la ecuación [12] adquiere la forma:

$$a = -27,363 + 1,254 \cdot [Cl^-] + 0,065 \cdot [SO_2] - 0,011 \cdot [TPS] - \\ - 0,361 \cdot [SO_4^{2-}] + 0,538 \cdot [t] + 0,226 \cdot [HRm] \quad [45]$$

A destacar el efecto positivo de los niveles de cloruros, del dióxido de azufre, de las partículas sólidas, de la temperatura y de la humedad relativa y el efecto negativo de los niveles de sulfatos encontrados como partículas sólidas.

El coeficiente de correlación múltiple para el acero inoxidable S44400,  $R = 0,967$ .

En la tabla 53 se anotan los resultados que ha calculado el programa estadístico de tratamiento de datos para la regresión múltiple entre  $a$ , los niveles de contaminantes y de las variables meteorológicas. Para el acero inoxidable S44400 las variables con mayor grado de significatividad,  $F$ , son los cloruros, seguidos de la temperatura. Las otras variables no deberían entrar en la ecuación por falta de significatividad. Se ha forzado su inclusión para obtener ecuaciones homogéneas con la de los otros materiales ensayados. Recordemos que la falta de significatividad es debida a no disponer más que de 28 datos para la regresión múltiple. Estos datos se obtienen de las siete extracciones en sólo cuatro estaciones.

Se anota a continuación la ecuación que relaciona  $n$  con los factores ambientales:

$$n = - 1,034 + 0,062 \cdot [Cl^-] + 0,001 \cdot [SO_2] - 0,001 \cdot [TPS] - \\ - 0,014 \cdot [SO_4^{2-}] + 0,026 \cdot [t] + 0,014 \cdot [HRm] \quad [46]$$

El coeficiente de correlación múltiple para  $n$ ,  $R = 0,968$ .

Costa, Miró y Vilarrasa (114) obtienen en 1986 una ecuación para 42 estaciones de Cataluña:

$$C_{SS} = -0,001 \cdot RH + 0,32 \cdot Cl - 0,0003 \cdot D + 0,097 \quad [47]$$

en la que:

$C_{SS}$  es la corrosión en el primer año en  $\mu m$ .

$RH$  es la humedad relativa media anual en %.

$Cl$  es el nivel de cloruros medio anual determinado por deposición mensual sobre una superficie metálica y expresado en  $mg NaCl \cdot dm^{-2} \cdot d^{-1}$ .

$D$  es el número de días con lluvia por año.

#### 4.4.10. Cobre

Para el cobre ensayado la ecuación [12] adquiere la forma:

$$a = -1184 + 45,852 \cdot [Cl^-] + 0,095 \cdot [SO_2] + 0,436 \cdot [TPS] - \\ - 11,644 \cdot [SO_4^{2-}] + 21,544 \cdot [t] + 9,758 \cdot [HRm] \quad [48]$$

A destacar el efecto positivo de los niveles de cloruros, del dióxido de azufre, de las partículas sólidas, de la temperatura y de la humedad relativa y el efecto negativo de los niveles de sulfatos encontrados como partículas sólidas.

El coeficiente de correlación múltiple para el cobre,  $R = 0,892$ .

En la tabla 54 se anotan los resultados que ha calculado el programa estadístico de tratamiento de datos para la regresión múltiple entre  $a$ , los niveles de contaminantes y de las variables meteorológicas. Para el cobre las variables con mayor grado de significatividad,  $F$ , son los cloruros, seguidos de la temperatura y los sulfatos. La menos significativa es el nivel de dióxido de azufre.

Se anota a continuación la ecuación que relaciona  $n$  con los factores ambientales:

$$n = 0,814 - 0,034 \cdot [Cl^-] - 0,003 \cdot [SO_2] - 0,001 \cdot [TPS] + \\ + 0,015 \cdot [SO_4^{2-}] - 0,021 \cdot [t] + 0,006 \cdot [HRm] \quad [49]$$

El coeficiente de correlación múltiple para  $n$ ,  $R = 0,867$ . Este bajo coeficiente de correlación confirma que serían necesarios tiempos de exposición más largos para poder obtener resultados en el exponente  $n$ , que mide la corrosión a largo plazo, como se comenta en el apartado 4.3.

Feliu y Morcillo (113) proponen en 1986 la siguiente ecuación válida para 33 estaciones de España:

$$CCu = 1,65 \cdot SO_2 + 1,91 \cdot Cl + 0,000876 \cdot D + 0,126 \quad [50]$$

en la que:

$CCu$  es la corrosión en el primer año en  $\mu m$ .

$SO_2$  es el nivel medio anual de  $SO_2$  en  $mg\ SO_3 \cdot dm^{-2} \cdot d^{-1}$  determinado por el método del peróxido de azufre mediante extracciones mensuales.

$Cl$  es el nivel de cloruros medio anual determinado por deposición mensual sobre una superficie metálica y expresado en  $mg\ NaCl \cdot dm^{-2} \cdot d^{-1}$ .

$D$  precipitación anual en mm.

Costa, Miró y Vilarrasa (114) obtienen en 1986 una ecuación para 42 estaciones de Cataluña:

$$C_{Cu} = 0,42 \cdot SO_2 + 3,02 \cdot Cl - 0,001 \cdot D + 0,87 \quad [51]$$

en la que:

$C_{Cu}$  es la corrosión en el primer año en  $\mu m$ .

$SO_2$  es el nivel medio anual de  $SO_2$  en  $mg\ SO_3 \cdot dm^{-2} \cdot d^{-1}$  determinado por el método del peróxido de azufre mediante extracciones mensuales.

$Cl$  es el nivel de cloruros medio anual determinado por deposición mensual sobre una superficie metálica y expresado en  $mg\ NaCl \cdot dm^{-2} \cdot d^{-1}$ .

$D$  es el número de días con lluvia por año.

#### **4.5. Discusión sobre los coeficientes de correlación obtenidos en el Área Metropolitana de Barcelona**

El ajuste de los datos experimentales a la ecuación de Passano exige que los tiempos de exposición sean suficientemente largos para que el proceso corrosivo tenga lugar en extensión suficiente. En esta situación, la velocidad de corrosión disminuye progresivamente.

Al ajustar series de datos experimentales obtenidos en tiempos progresivamente crecientes se observa que el exponente,  $n$ , de la ecuación tiende a ser cada vez menor. Sin embargo el coeficiente,  $a$ , toma en seguida valores iguales a la velocidad de corrosión en el primer año. Esta coincidencia se ve comparando los valores de  $a$ , obtenidos por ajuste, y los valores experimentales, obtenidos por gravimetría.

En el presente trabajo, los tiempos de exposición fueron, únicamente, de cuatro años. Al retirar las últimas probetas algunos metales estaban en la fase inicial del proceso corrosivo.

#### **4.6. Comparación de las ecuaciones obtenidas en el Área Metropolitana de Barcelona y las obtenidas en otros trabajos**

La Red Automática de control de la contaminación existente en el Área Metropolitana de Barcelona permite la determinación de contaminantes que generalmente no son determinados en las estaciones o redes de control manual. Tal es el caso de las partículas sólidas (TPS) i de los sulfatos, que se determinan a partir de las partículas sólidas. Se ha intentado clasificar las atmósferas industriales en categorías según los niveles de sulfatos. Los resultados, hasta el momento, no son definitivos pero, en cualquier caso, se empieza a disponer de datos sobre los niveles de TPS y de sulfatos.

Al comparar las ecuaciones dosis-respuesta obtenidas en el Área Metropolitana de Barcelona con las de otros autores se pueden poner de manifiesto significativas coincidencias, a pesar de que las corrosiones y los niveles de contaminantes han sido

determinados por métodos diferentes y están expresados en unidades distintas.

### Aluminio

La ecuación obtenida en el Área Metropolitana de Barcelona:

$$a = -227,117 + 10,13 \cdot [Cl^-] + 0,455 \cdot [SO_2] + 0,132 \cdot [TPS] - 3,848 \cdot [SO_4^{2-}] + 5,101 \cdot [t] + 1,464 \cdot [HR_m] \quad [24]$$

y la ecuación propuesta por Feliu y Morcillo (113):

$$CAI = 24,1 \cdot SO_2 + 45,6 \cdot Cl + 1,56 \cdot RH - 101,9 \quad [24]$$

coinciden plenamente en el efecto corrosivo de los cloruros y del SO<sub>2</sub> en la corrosión del aluminio.

También coinciden en el efecto de la humedad relativa media. En este caso los coeficientes de regresión múltiple para el término  $HR_m$  tienen valores muy parecidos, 1,464 en el Área Metropolitana de Barcelona y 1,56 en la ecuación de Feliu y Morcillo. Esta coincidencia se explica al estar expresadas las corrosiones en las mismas unidades en ambas ecuaciones, así como también en el caso de las humedades relativas.

La ecuación de Feliu y Morcillo no incluye el término referente a la temperatura, cosa aparentemente extraña, puesto que al obtener sus datos en 23 estaciones repartidas por toda España podría esperarse una variación de temperaturas entre las distintas estaciones muy superior a la que pueda darse en el Área Metropolitana de Barcelona.

Con la ecuación de Costa, Miró y Vilarrasa (114):

$$CAI = -0,001 \cdot RH + 3,10 \cdot Cl - 0,002 \cdot D + 0,026 \quad [27]$$

la única coincidencia es el efecto de los cloruros sobre la corrosión del aluminio. El

efecto negativo de la humedad relativa sobre la corrosión, sorprendente, no coincide con lo obtenido en el Área Metropolitana de Barcelona ni tampoco con la ecuación de Feliu y Morcillo.

La no influencia del SO<sub>2</sub> sobre la corrosión del aluminio podría explicarse por una localización mayoritaria de las 42 estaciones en zonas rurales de Cataluña, pero en cualquier caso resulta sorprendente.

#### Acero al carbono

La ecuación obtenida en el Área Metropolitana de Barcelona:

$$a = -7765,541 + 289,297 \cdot [Cl^-] + 9,065 \cdot [SO_2] + 8,277 \cdot [TPS] - 93,857 \cdot [SO_4^{2-}] + 160,754 \cdot [t] + 69,299 \cdot [HRm] \quad [30]$$

y la ecuación propuesta por Fakushima (115):

$$C_{Fe} = 0,487 \cdot T + 0,701 \cdot RH + 0,075 \cdot Cl + 8,202 \cdot SO_2 - 0,022 \cdot R - 52,6 \quad [32]$$

coinciden en asignar un efecto acelerador de la corrosión a los niveles de cloruros y de SO<sub>2</sub>, así como a la temperatura y a la humedad relativa media. Sin embargo en los trabajos de Fakushima se han tenido en cuenta los efectos de la lluvia ácida, factor que no se tuvo en cuenta en el presente trabajo.

Con la ecuación propuesta por Feliu y Morcillo (113):

$$C_{Fe} = 21,0 \cdot SO_2 + 25,8 \cdot Cl + 0,172 \cdot RH - 2,79 \cdot T + 55,8 \quad [33]$$

hay coincidencias en el efecto acelerador de la corrosión de los cloruros, del SO<sub>2</sub> y de la humedad relativa media. Por el contrario, Feliu y Morcillo proponen un efecto negativo de la

temperatura sobre la velocidad de corrosión.

Con la ecuación propuesta por Costa, Miró y Vilarrasa (114):

$$C_{Fe} = 0,40 \cdot RH + 4,75 \cdot SO_2 + 20,5 \cdot Cl - 1,96 \quad [34]$$

se coincide en la aceleración de la corrosión por los cloruros, por el SO<sub>2</sub> y la humedad relativa media.

#### S44400

La ecuación obtenida en el Área Metropolitana de Barcelona:

$$a = -27,363 + 1,254 \cdot [Cl^-] + 0,065 \cdot [SO_2] - 0,011 \cdot [TPS] - \\ 0,361 \cdot [SO_4^{2-}] + 0,538 \cdot [t] + 0,226 \cdot [HRm] \quad [45]$$

y la ecuación propuesta por Costa, Miró y Vilarrasa (114):

$$C_{SS} = -0,001 \cdot RH + 0,32 \cdot Cl - 0,0003 \cdot D + 0,097 \quad [47]$$

atribuyen un efecto acelerador de la corrosión a los cloruros. Sin embargo, en el conjunto de las estaciones del Área Metropolitana de Barcelona se atribuye un papel acelerador de la corrosión a la humedad relativa media y en las estaciones que forman la red de corrosión catalana se obtiene un pequeño efecto negativo de la humedad relativa media.

#### Cobre

La ecuación obtenida en el Área Metropolitana de Barcelona:

$$a = -1184 + 45,852 \cdot [Cl^-] + 0,095 \cdot [SO_2] + 0,436 \cdot [TPS] - \\ 11,644 \cdot [SO_4^{2-}] + 21,544 \cdot [t] + 9,758 \cdot [HRm] \quad [48]$$

y la ecuación propuesta por Feliu y Morcillo (113):

$$C_{Cu} = 1,65 \cdot SO_2 + 1,91 \cdot Cl + 0,000876 \cdot D + 0,126 \quad [50]$$

atribuyen un efecto acelerador de la corrosión a los niveles de cloruros y de SO<sub>2</sub>. Sin embargo, Feliu y Morcillo proponen el efecto de la precipitación anual, en mm, *D*. Si consideramos que a mayor humedad relativa media suele asociarse mayores precipitaciones, puede aceptarse un cierto paralelismo entre ambas ecuaciones.

La ecuación de Costa, Miró y Vilarrasa (114):

$$C_{Cu} = 0,42 \cdot SO_2 + 3,02 \cdot Cl - 0,001 \cdot D + 0,87 \quad [51]$$

atribuyen un efecto acelerador de la corrosión a los cloruros y al SO<sub>2</sub>. Sin embargo, en el Área Metropolitana de Barcelona se atribuye un papel acelerador de la corrosión a la humedad relativa media y en las estaciones que forman la red de corrosión catalana se obtiene un efecto negativo del número de días de lluvia por año, *D*.

#### **4.7. Relación entre la corrosión del acero y del zinc. Calibrado de atmósferas.**

La relación existente entre la corrosión del acero y del zinc se ha utilizado para el calibrado la corrosividad de las atmósferas (60 y 61). El CENIM (62), en 1974, estudió la velocidad de corrosión del acero frente a la del zinc. Al representar en una gráfica doble logarítmica las corrosiones experimentadas por el hierro frente a las de zinc, la mayoría de los puntos relativos a las estaciones de ambiente industrial y urbano se distribuyeron a lo largo de una línea recta.

En la tabla 55 se han anotado las velocidades de corrosión en el primer año para el zinc y para el acero. Ambas están determinadas en mg/(dm<sup>2</sup> · año). Los datos se han obtenido en el Área Metropolitana de Barcelona (3). Las velocidades de corrosión del acero en las

diferentes estaciones se han determinado en este trabajo. Las velocidades de corrosión del zinc se determinaron a partir de los datos publicados por el Servei de Control Ambiental de la citada corporación.

Con los datos obtenidos en el Área Metropolitana de Barcelona se ha obtenido la gráfica bilogarítmica de la figura 72. En el eje vertical se representan las velocidades de corrosión del acero en el primer año, en  $\text{mg} \cdot \text{dm}^{-2} \cdot \text{año}^{-1}$ . En el eje horizontal, las velocidades de corrosión del zinc, en las mismas unidades. Las escalas de los dos ejes son logarítmicas.

Se observa que los puntos correspondientes a las distintas estaciones se agrupan muy bien cerca de una línea recta, puesto que el  $R^2 = 0,8684$ . A diferencia del trabajo del CENIM, no se observan puntos situados claramente por debajo de la línea de la mayoría de estaciones. Esta ausencia de puntos por debajo de la línea se puede justificar por la ausencia de estaciones rurales en el Área Metropolitana de Barcelona puesto que en todas ellas hay contaminación industrial.

Asimismo tampoco aparecen puntos situados por encima de la línea de regresión puesto que todas las estaciones, por su proximidad al mar, tienen contenidos notables de cloruros.

En este sentido cabría decir que el Área Metropolitana de Barcelona presenta niveles de contaminantes con poca dispersión en sus valores, por lo cual es una zona bastante uniforme. Esto se debe a la pequeña extensión geográfica de la zona de estudio. El trabajo del CENIM se basó en valores de contaminación obtenidos en estaciones con niveles de contaminantes más diferenciados entre sí.

Destaca, por sus elevados valores de corrosión, la estación E7 situada en el puerto de Barcelona, típicamente marina.

Las restantes estaciones están agrupadas con valores mayores de corrosión para E5 (Badalona), E2 (Barcelona: Poble Nou), E4 (Sant Adrià de Besós) i E6 (Montcada). Valores inferiores corresponden a las estaciones E10 (Cornellá), E11 (El Prat de Llobregat), E8

(Sant Vicenç dels Horts) i E9 (Viladecans).

Sorprende que las estaciones E1 y E3 aparezcan por debajo de la línea de regresión, como si fueran estaciones rurales. Esta hipótesis, evidentemente, no es cierta, dadas las características urbanas de ambas zonas.

Una explicación podría ser la siguiente: En el Área Metropolitana de Barcelona, por su proximidad al mar, todas las estaciones participan de características marinas. La recta de regresión obtenida está ligeramente sesgada hacia la zona marina del diagrama. Con una distribución de las estaciones en una zona más amplia y con características menos uniforme, seguramente, se hubiera obtenido una recta desplazada hacia el eje de abscisas.

En este sentido cabe decir que las estaciones de Plaza Molina y Hospitalet no son rurales, sino menos marinas que las otras. Este carácter menos marino de las citadas estaciones se comprueba por los bajos niveles de cloruros que se pueden ver en la Tabla 17. También la estación E9 (Viladecans) presenta niveles bajos de cloruros aunque en la gráfica aparece alineada con la mayoría de estaciones.

Una explicación a estos valores inferiores se puede explicar por el efecto barrera que las edificaciones urbanas oponen a la dispersión de los cloruros. Se puede observar en la tabla 17 que las estaciones de Plaza Molina y Hospitalet, en pleno centro urbano y rodeadas de edificaciones, dan niveles de cloruros inferiores a una estación como la de Montcada, más alejada del mar pero cercana al río Besós, que es una zona despejada que permite la penetración de las brisas marinas.

De la observación de la figura 72 podemos deducir que todas las estaciones del Área Metropolitana de Barcelona son de tipo urbano industrial, excepto el Port de Barcelona y, en menor medida, Badalona. Estas dos estaciones presentan unas características claramente marinas.

#### 4.8. Relación entre la corrosión por cloruros y la composición química de los aceros estudiados

Los aceros inoxidables tiene en su composición diferentes elementos que mejoran sus propiedades mecánicas y los hacen más útiles en determinadas aplicaciones. Generalmente estos elementos son Cr, Ni, Mo y Mn (86).

La presencia de Mn en los aceros estabiliza la cementita, por formación de  $Mn_3C$ , e impide la grafitización. Además mejora las propiedades mecánicas del acero por su acción desoxidante y desulfurante. A todo ello se añade a su bajo precio.

El Cr y el Mo también forman carburos estables. El níquel forma con el hierro una serie continua de disoluciones sólidas, forma compuestos y actúa como grafitizador. El níquel mejora la resistencia al choque del acero.

El comportamiento de los aceros inoxidables frente a la corrosión por cloruros depende de la composición química de estos aceros. Se sabe que una disolución salina o una atmósfera contaminada con cloruros provoca en los aceros inoxidables corrosión por picaduras. Para aumentar la resistencia a la corrosión por picaduras se han utilizado aceros inoxidables con altos contenidos en Cr y Mo. La adición de níquel también incrementa la resistencia a la corrosión por picaduras.

Para expresar la resistencia de los aceros inoxidables a la corrosión se han definido índices de resistencia a la corrosión por picaduras. Estos índices vienen definidos por ecuaciones empíricas que resumen la experiencia adquirida en la práctica industrial de trabajo con los aceros inoxidables.

Los índices definidos en trabajos sobre corrosión de aceros en disoluciones salinas de cloruros se basan en los contenidos de Cr, Mo y Ni (51). Los más utilizados son:

$$ERP_1 = \%Cr + 3\%Mo \quad [5]$$

$$ERP_2 = \%Cr + 3,3\%Mo + 1,6\%Ni$$

[6]

$ERP_1$  expresa el efecto protector que tienen Cr y Mo sobre la corrosión de los aceros inoxidables que los contienen en su composición. A destacar que la ecuación atribuye un efecto protector tres veces mayor, en porcentaje, al Mo que al Cr.

También se ha utilizado  $ERP_2$  que difiere de  $ERP_1$  en considerar el efecto protector de la presencia de Ni en la composición del acero.

La incorporación de estos elementos químicos a la composición del acero modifica también la resistencia a la corrosión ambiental. Los elementos antes citados protegen los aceros del ataque en atmósferas con altos niveles de cloruros.

Los índices de resistencia a las picaduras antes citados, de naturaleza empírica, dan una buena información semicuantitativa que permite prever el comportamiento de un determinado acero inoxidable frente a la corrosión.

Sin embargo, en la corrosión intervienen otros contaminantes, además de los cloruros. De esta manera, los citados índices sirven para obtener una primera aproximación del alcance del proceso corrosivo.

En este trabajo se han obtenido, para cada uno de los aceros estudiados, unas ecuaciones del tipo [12], también llamadas ecuaciones dosis-respuesta. Estas ecuaciones permiten descomponer la corrosión total en diferentes términos. Cada uno de estos términos representa la contribución de cada contaminante a la corrosión total.

También se sabe que la contaminación depende de dos factores, el contaminante y el material sobre el que actúa dicho contaminante. Esta dependencia de dos factores viene expresada, en el caso de los cloruros, por el término  $\beta \cdot [Cl]$ . Este término es el producto de un factor que depende del nivel del contaminante cloruro,  $[Cl]$ , por otro factor que depende de la naturaleza química del acero, el coeficiente  $\beta$ .

Para un  $[Cr]$  constante, el grado de corrosión depende del coeficiente  $\beta$  y por tanto de la composición química del acero. Cuanto mayor es  $\beta$ , mayor es la corrosión que producen los niveles de cloruro sobre el acero estudiado. Las dimensiones de  $\beta$  son las de la pérdida de masa por unidad de área para un nivel del contaminante cloruros unidad.

En la tabla 56 se ha anotado la composición porcentual de los aceros inoxidable S40900, S43000, S43400, S30400 y S31600. Lamentablemente no se pudo disponer de un mayor número de probetas de aceros inoxidables diferentes.

En las columnas segunda, tercera y cuarta de la tabla 57 se recogen los valores de  $ERP_1$  y  $ERP_2$  y de  $\beta$  para los diferentes aceros inoxidables estudiados. Se observa que el acero inoxidable más resistente a la corrosión por cloruros es el S31600, seguido por el S30400, S43400, S43000. El acero más atacado es el S40900, que tiene el coeficiente  $\beta$  mayor.

Parece claro que la presencia de Cr, Ni y Mo aumentan la resistencia a la corrosión, como ponen de manifiesto  $ERP_1$  y  $ERP_2$ . De la observación de la tabla 57 se deduce que cuanto mayor es el índice de resistencia a las picaduras, menor es la corrosión por cloruros, expresada en función de  $\beta$ .

En la figura 73 representamos  $\beta$  en función de  $ERP_1$ . Se aprecia una disminución del ataque por cloruros a medida que  $ERP_1$  aumenta

En la figura 74, se representa  $\beta$  en función de  $ERP_2$ . En este caso parece que los puntos marquen una hipérbola, lo cual sugiere una proporcionalidad inversa entre  $\beta$  y  $ERP_2$ .

Por otro lado, es conocido que la presencia de Mn en la composición de un acero inoxidable parece disminuir la resistencia a la corrosión por cloruros. Por este motivo se propone un nuevo índice de protección a la corrosión que refleja el contenido de los contenidos porcentuales de Cr, Ni, Mo y Mn, presentes en la composición del acero:

$$i = \% Cr + Ni + Mo - 5 \cdot \% Mn \quad [52]$$

La aportación de Cr, Ni y Mo a la protección del acero se manifiesta en el signo positivo con que aparecen en la ecuación de definición. El signo negativo del Mn indica el efecto desprotector. Parece como si el efecto desprotector del Mn fuera cinco veces superior al efecto protector de los otros tres elementos.

En la quinta columna de la tabla 57 figuran los valores del índice de protección a la corrosión para cada uno de los aceros estudiados. A destacar que la presencia de Mn reduce notablemente la protección frente al ataque de cloruros.

En la figura 75 representamos  $\beta$  en función de  $i$ . Los puntos parecen disponerse sobre una hipérbola imaginaria. Esta gráfica, semejante a un arco de hipérbola, sugiere una proporcionalidad inversa entre  $\beta$  e  $i$ .

La figura 76 es la representación de  $\beta$  en función de  $1/i$ . Los puntos se ajustan muy bien a una recta, ya que el coeficiente de correlación  $R^2 = 0,9599$ . Esta recta parece mostrar que  $\beta$  e  $i$  son inversamente proporcionales. Es decir, cuanto mayor es el índice de protección, menor es el ataque por cloruros, expresado por  $\beta$ .

El coeficiente  $i$  se ha definido basándose en dos criterios:

-La aportación de cada elemento a la protección o desprotección del acero se manifiesta en los signos positivo o negativo con que intervienen sus porcentajes en la fórmula [52].

-Los valores numéricos de los coeficientes que intervienen en la fórmula [52] se han obtenido buscando el mejor ajuste a la relación entre  $1/\beta$  e  $i$ .

#### **4.9. Relación entre el potencial de corrosión y el índice de protección**

Se ha estudiado la resistencia a la corrosión de los aceros inoxidables S30400, S31600, S40900, S43000 y S43400 en disolución de iones cloruro 0,05 M y 0,1 M, así como en disoluciones de iones sulfato 0,05 M y 0,1 M.

A partir de las curvas de polarización potenciodinámicas se ha determinado el potencial de corrosión para cada una de las disoluciones.

En la tabla 31 se dan los valores del potencial de corrosión, en mV, obtenidos para cada uno de los aceros ensayados en disolución 0,05 M de iones cloruro. En la tabla 32 se han anotado los valores del potencial de corrosión en disolución 0,1 M de iones cloruro.

En la tabla 33 se anotan los valores del potencial de corrosión obtenidos para cada uno de los aceros ensayados en disolución 0,05 M de iones sulfato. En la tabla 34 se dan los valores del potencial de corrosión en disolución 0,1 M de iones sulfato.

Ya se ha anotado en el apartado 3.2. que los potenciales de corrosión en disoluciones de sulfatos tienen valores numéricos muy próximos. Parece que sólo se puede concluir que los potenciales de corrosión en disoluciones de sulfatos son mayores que en disoluciones de cloruros. Es decir, los aceros inoxidable parecen más resistentes en disoluciones de sulfatos que de cloruros.

Con respecto a los aceros en distintas disoluciones de cloruros parece que un aumento de la concentración de iones cloruro reduce los potenciales de corrosión. O lo que es lo mismo, una mayor concentración de cloruros, aumenta la corrosión ya que el potencial de corrosión es menor. Esta observación es evidente a partir de la comparación de las tablas 31 y 32.

Se ha relacionado el potencial de corrosión en medio de cloruros con la composición de cada uno de los aceros estudiados. Para representar la composición de los aceros se ha utilizado el índice de protección,  $i$ , anteriormente utilizado para relacionarlo con la corrosión ambiental:

$$i = \% Cr + Ni + Mo - 5 \cdot \% Mn \quad [52]$$

Parece lógico esperar que aquellos aceros inoxidable con índices de protección elevados tengan, asimismo, potenciales de corrosión elevados en disoluciones de iones

cloruro.

En la figura 77 se ha representado la gráfica del potencial de corrosión de los distintos aceros inoxidable ensayados en disolución de iones cloruro 0,05 M frente al índice de protección. Se pueden ajustar los puntos a una línea recta con un coeficiente de regresión  $R^2= 0,978$ .

La figura 78 es la gráfica del potencial de corrosión de los distintos aceros inoxidable ensayados en disolución de iones cloruro 0,1 M frente al índice de protección. Se pueden ajustar los puntos a una línea recta con un coeficiente de regresión  $R^2= 0,944$ .

De ambas gráficas parece deducirse que existe una relación entre el potencial de corrosión en medio de cloruros y la composición de los aceros ensayados. Cuanto mayor es el índice de protección a la corrosión, tanto mayor es el potencial de corrosión y, por lo tanto, menor es la corrosión.

En disoluciones de iones cloruro los potenciales de corrosión aumentan en el siguiente orden: S40900, S43000, S43400, S30400 y S31600. A destacar la gran resistencia del acero inoxidable S31600. Este acero es ampliamente usado en procesos diversos de la industria de la alimentación. En esta industria los reactores deben resistir la agresividad de los cloruros y evitar el desprendimiento de partículas corrosivas que contaminen los productos alimentarios.

#### **4.10. Relación entre el potencial de corrosión y los coeficientes de corrosión atmosférica**

En el apartado 4.6 se ha propuesto una posible relación entre la corrosión ambiental y la composición de los aceros inoxidable estudiados expresada por medio del índice de protección,  $i$

Asimismo, en el apartado 4.7, se ha propuesto una relación entre la corrosión en

disolución de iones cloruro y la composición de los aceros inoxidables estudiados expresada por medio del índice de protección,  $i$ .

En este apartado se propone una relación entre la corrosión ambiental, expresada por medio del coeficiente  $\beta$ , y la corrosión en disolución, expresada por medio de los potenciales de corrosión.

Encontrar una relación de este tipo parece de interés indudable: la corrosión ambiental es un proceso muy lento y para valorar sus efectos sobre los materiales han de transcurrir períodos de tiempo de muchos años. Sin embargo, la corrosión en disolución es un proceso más rápido y, además, se puede realizar en el laboratorio en condiciones perfectamente controladas. Así sería posible la realización de pruebas aceleradas que predican el futuro comportamiento de un material después de una larga exposición en una atmósfera determinada.

Parece claro que una gran resistencia a la corrosión ambiental implica coeficientes  $\beta$  bajos. Sin embargo, una gran resistencia a la corrosión en disolución implica potenciales de corrosión altos. Se observa que ambas variables tienen tendencias opuestas.

En la figura 79 se representa el potencial de corrosión en disolución 0,05 M de cloruros frente al coeficiente de ataque por cloruros,  $\beta$ .

De la observación de la figura parece que hay una relación inversa entre el potencial de corrosión y el coeficiente de ataque por cloruros,  $\beta$ . Los puntos parecen ajustarse sobre una curva. Parece lógico pensar que cuanto mayor es el potencial de corrosión (y por tanto menor es la corrosión en disolución) menor es la corrosión atmosférica medida por  $\beta$ .

En la figura 80 se representa el potencial de corrosión en disolución 0,1 M de cloruros frente al coeficiente de ataque por cloruros,  $\beta$ . Se pueden hacer las mismas observaciones que se han anotado para las disoluciones 0,05 M

En la figura 81 se representa la gráfica del potencial de corrosión en disolución 0,05

M de cloruros frente al inverso del coeficiente de ataque por cloruros,  $1/\beta$ . Todos los puntos se alinean muy bien a una recta puesto que el coeficiente de correlación  $R^2 = 0,953$ .

En la figura 82 se ve la gráfica del potencial de corrosión en disolución 0,1 M de cloruros frente al inverso del coeficiente de ataque por cloruros,  $1/\beta$ . Todos los puntos se alinean muy bien a una recta con un coeficiente de correlación  $R^2 = 0,937$ .

En la gráfica 81 y 82, el eje vertical representa una propiedad del material, el potencial de corrosión, que se puede determinar fácil y rápidamente mediante procedimientos acelerados en el laboratorio. El eje vertical representa una respuesta frente a la contaminación atmosférica. Como que los efectos de la corrosión ambiental se manifiestan tras largos lapsos de tiempo se comprende el posible interés de la relación. Esta permite evaluar el comportamiento futuro de un material a partir de ensayos de laboratorio.

## 5. CONCLUSIONES

1. El presente trabajo estudia el comportamiento frente a la corrosión atmosférica de 10 materiales expuestos en 11 estaciones distribuidas por toda la extensión del Área Metropolitana de Barcelona. Se han determinado las siguientes variables climáticas: temperatura media y humedad relativa media durante el periodo de cada extracción. Se han calculado los factores de humectación para cada una de las extracciones.

2. La temperatura muestra unos valores con diferencias muy pequeñas entre las distintas estaciones. Se puede atribuir esta uniformidad a dos causas: la pequeña extensión de la zona estudiada y el efecto "isla de calor", por el cual se produce un aumento de temperatura, de origen antropogénico, en las zonas urbanizadas.

3. La humedad relativa media tiene variaciones mayores que la temperatura dentro del Área Metropolitana. Normalmente es mayor en las proximidades de la costa, excepto cuando las edificaciones ejercen un efecto barrera.

4. Se han determinado los contaminantes a partir de las estaciones automáticas de la red de control ambiental del Área metropolitana de Barcelona. Los contaminantes determinados han sido los que influyen más directamente en la corrosión de los metales: dióxido de azufre, cloruros, partículas sólidas y sulfatos.

5.- Los niveles máximos de cloruros corresponden a las estaciones del Port de Barcelona, Badalona, Poble Nou de Barcelona, Sant Adrià de Besós y el Prat de Llobregat, situadas en la fachada marítima del Área Metropolitana. Las estaciones de Sant Vicenç dels Horts, Comellá, Montcada, Hospitalet de Llobregat, Plaza Molina y Viladecans presentan niveles inferiores como cabe esperar de la mayor distancia a la costa.

6.- Los niveles de cloruros para cada una de las estaciones disminuyen hasta un valor mínimo en la tercera o cuarta extracción creciendo, en las siguientes extracciones, hasta un valor estable. La disminución en las primeras extracciones se debe a la variación estacional a lo largo del primer año. Para las extracciones siguientes, los niveles tienden a

estabilizarse por ser valores promedio desde el inicio de la exposición de las probetas, con lo cual los valores trimestrales que corresponderían a cuatro períodos diferentes del primer año quedan promediados con los valores anuales de las extracciones quinta, sexta y séptima.

7.- Los niveles máximos de dióxido de azufre corresponden a las estaciones de Plaza Molina, Port de Barcelona, Poble Nou de Barcelona, Sant Adrià de Besós, Montcada y Badalona. Las estaciones de Viladecans, Hospitalet de Llobregat, Sant Vicenç dels Horts, el Prat de Llobregat y Cornellá presentan niveles inferiores. Los mayores niveles parecen corresponder con industrias contaminantes. En el caso de la estación de la Plaza Molina los altos niveles se explican por el tráfico urbano ya que en esta estación los niveles de partículas sólidas son bajos.

8.- Los niveles de dióxido de azufre en casi todas las estaciones se mantienen constantes o disminuyen ligeramente. Se atribuye esta ligera bajada a la progresiva substitución de combustibles minerales por gas natural en calefacciones e industrias. También puede influir la mejora en la calidad de los combustibles de automoción. No hay variación estacional en los niveles de dióxido de azufre en las primeras extracciones.

9.- En la estación de Badalona se observa una disminución espectacular de los niveles de dióxido de azufre debida al cierre de una industria altamente contaminante. Los niveles en Montcada aumentan ligeramente, posiblemente debido al aumento de la actividad industrial. La mayoría de las estaciones pertenecen a la categoría P<sub>1</sub> según los niveles de SO<sub>2</sub> de acuerdo con la norma ISO 9224. Solamente las estaciones de Plaza Molina, Poble Nou y del Port sobrepasan ligeramente el valor límite y hay que considerarlas como P<sub>2</sub>.

10.- Los niveles de TPS para cada una de las estaciones disminuyen hasta un valor mínimo en la tercera o cuarta extracción creciendo, de nuevo, en las siguientes extracciones. La disminución en las primeras extracciones se debe a la variación estacional a lo largo del primer año.

11.- Los niveles de TPS han experimentado un aumento en las estaciones de Sant Vicenç

y Cornellá. Los niveles de TPS bajan notablemente en las estaciones de Plaza Molina, Hospitalet, Montcada y el Prat de Llobregat. En las estaciones de Poble Nou, Sant Adrià de Besós, Badalona, el Port de Barcelona y Viladecans los niveles de partículas sólidas se mantienen sensiblemente constantes.

12.- Los niveles máximos de TPS corresponden a las estaciones de Poble Nou de Barcelona, Montcada, Sant Vicenç dels Horts, Sant Adrià, Port de Barcelona, y Badalona. Las estaciones de Cornellá, Plaza Molina, Viladecans, el Prat de Llobregat y Hospitalet de Llobregat presentan niveles inferiores.

13.- Los niveles de sulfatos han experimentado un aumento en la estación de Viladecans. Estos mismos niveles de sulfatos experimentan una disminución en las estaciones de Badalona y Sant Adrià de Besós. Como que los niveles altos de sulfatos son característicos de zonas con industrias contaminantes, la disminución se atribuye al cierre de una industria química altamente contaminante. No se aprecia una variación estacional en los niveles de sulfatos en las cuatro primeras extracciones.

14.- Los niveles máximos de sulfatos corresponden a las estaciones de Montcada, Poble Nou de Barcelona, Sant Adrià, Sant Vicenç dels Horts, Prat de Llobregat y Plaza Molina. Las estaciones de Badalona, Cornellá, Hospitalet de Llobregat, el Port de Barcelona y Viladecans presentan niveles inferiores. Destaca especialmente los niveles muy bajos en la estación de Viladecans.

15.- La mayoría de las estaciones del Área Metropolitana de Barcelona pertenecen a la categoría de corrosividad C3 ( corrosividad media) dentro de la clasificación de las normas ISO 9223. Se exceptúan Poble Nou y Sant Adrià del Besós que se clasifican como C4 (corrosividad alta) y las estaciones de Badalona y del Port de Barcelona, C5 (corrosividad muy alta).

16.- El comportamiento del aluminio anodizado frente a la agresividad de las diferentes atmósferas es similar al del aluminio pero con unas velocidades de corrosión inferiores.

17.- Las pérdidas de masa por corrosión de todos los metales ensayados se han podido ajustar a la ecuación de Passano. En todos los materiales estudiados se han obtenido valores concordantes para  $a$  y para la velocidad de corrosión en el primer año.

18.- Tanto  $a$  como  $c$  se pueden relacionar con los factores meteorológicos y de contaminación con buenos coeficientes de correlación.

19.- El exponente  $n$  de Passano parece depender del tiempo de exposición. Tiende a decrecer a medida que el proceso de corrosión avanza.

20.- Para los materiales que se corroen con más rapidez, se obtienen valores de  $n$  coincidentes con los que se citan en la bibliografía. Para los materiales con pequeñas velocidades de corrosión se necesitan largos tiempos de exposición para obtener valores significativos de  $n$ .

21.- No se han encontrado buenas correlaciones entre  $n$  y los niveles de contaminantes y meteorológicos de cada estación. Los coeficientes de correlación entre  $n$  y los niveles de contaminantes y meteorológicos son tanto peores cuanto más resistentes a la corrosión son los metales ensayados.

22.- Para todos los metales ensayados las variables con mayor grado de significatividad en la velocidad de corrosión son el nivel de cloruros y la temperatura.

23.- Se propone, para los aceros inoxidable estudiados, un índice de resistencia a la corrosión ambiental por cloruros. Se define según la composición porcentual de los elementos presentes en el acero.

24.- Parece existir una relación entre el potencial de corrosión de un metal en disolución de cloruros y el índice de protección que se ha propuesto.

25.- Parece existir una relación entre el potencial de corrosión en disolución de cloruros y los coeficientes de corrosión atmosférica.

## 6. PROBLEMÁTICA PENDIENTE

En el tema de la corrosión ambiental siempre queda gran cantidad de problemática pendiente: en extensión y en profundidad. En extensión: ampliar materiales a ensayar y tratamientos superficiales y másicos aplicados. En profundidad: naturaleza de los productos de corrosión e influencia de las condiciones ambientales.

Sin embargo creemos que lo interesante de esta problemática es la relación entre los ensayos de larga duración y los ensayos acelerados de laboratorio. Por este motivo los próximos trabajos que se van a realizar en este caso tendrán este objetivo. Estos trabajos sobre corrosión ambiental se deberán proyectar, a la luz de la experiencia adquirida, de acuerdo con los siguientes criterios:

1.- Ampliación de los tiempos de exposición para que se pueda evaluar la corrosión a largo plazo.

2.- Ampliación del área geográfica de tal manera que incluya mayor variedad de ambientes corrosivos.

3.- Ampliación de los materiales a ensayar y de los tratamientos superficiales y másicos aplicados a estos materiales.

4.- Exposición duplicada de las probetas de cada uno de los metales ensayados para estudiar en profundidad los productos de corrosión.

Un progreso en el conocimiento de la relación entre los ensayos de larga duración y los ensayos acelerados de laboratorio afectaría favorablemente en la predicción de la corrosión atmosférica y, por ende, en la economía del país.

## 7. BIBLIOGRAFÍA

- 1.-N.D. Tomashov y A.A. Lokotilov, *Theory of Corrosion and protection of metals*, Ed. N.D. Tomashov. Collier-Macmillan. Londres, 1966.
- 2.-S. Feliu, *Coste social de la corrosión en Corrosión y tratamiento del agua*, ATECYR, Editorial Index, Madrid, 1980, 13.
- 3.-Servei de Control Ambiental, *Xarxa de corrosió de metalls*, Mancomunitat de Municipis de l'Area Metropolitana de Barcelona, Barcelona, 1989.
- 4.-D. Knotkova-Cermakova, B. Bosek y J. Vlckova, *Corrosion in natural environments*, ASTM STP 558, 1974.
- 5.-W.H.J. Vernon, *Trans Faraday Soc.*, 31, 1935, 1674
- 6.-A. I. Golubev y M. Kh. Kadyrov, *Proc. 3rd Intern. Congress Metallic Corrosion., Vol. IV*, Moscú, 1969, 522.
- 7.-M.A. Guillén y S. Feliu, *Rev.,. Metal. (CENIM)*, 6(5), 1970, 3.
- 8.-M.A. Guillén y S. Feliu: *Corros., Traitm.,Prot., Finition*, 20, 1972, 474.
- 9.-M.A. Guillén S. Feliu y P.F. Manzano, *Corros. Protec. Nº Extr*, 1973, 191.

- 10.-S.Feliu y M.Morcillo, *Atmospheric corrosion testing in Spain en Atmospheric corrosion*, Ed W.H.Ailor, John Wiley and Sons, Nueva York, 1982, 913
- 11.-S. Feliu *et al.*, *Mapa de corrosividad atmosférica de Cataluña-Baleares*, ANQUE, Barcelona, 1981.
- 12.-I.García, J.Usero, A.Sánchez, P.Merino y L.Espada, *La corrosión atmosférica en Andalucía en Mapas de España de Corrosión atmosférica*, Eds, M.Morcillo y S.Feliu, CYTED, Madrid, 1993.
- 13.-A.Sánchez, P.Merino y L.Espada, *La corrosión atmosférica en Galicia en Mapas de España de Corrosión atmosférica*, Eds, M.Morcillo y S.Feliu, CYTED, Madrid, 1993.
- 14.-J. M. Costa, E. Pastor y M. Vilarrasa, *Proc.IV Congreso Español de Corrosión y Protección*, Madrid, 1986, 217.
- 15.-J. M. Costa, J. García y M. Vilarrasa, *Proc. 10th European Corrosion Congress I.* of M., Londres, 1993.
- 16.-Graedel T.E. *Corrosion mechanisms for zinc exposed to the atmosphere*, J. Electrochem. Soc. 136, 1989, 193-203.
- 17.-Graedel T.E. *Corrosion mechanisms for aluminium exposed to the atmosphere*, J. Electrochem. Soc. 136, 1989, 204-212.
- 18.-Graedel T.E. and Frankenthal R.P. *Corrosion mechanisms for iron exposed to the atmosphere*, J. Electrochem. Soc. 137, 1990, 160-172.
- 19.-I.L. Rozenfeld, *Atmospheric corrosion of metals*, NACE, Houston, 1972.
- 20.-K. Barton, *Protection against atmospheric corrosion*, Wiley and Sons, Londres, 1976.

- 21.-S.Feliu y M.Morcillo, *Corrosión y protección de los metales en la atmósfera*, Bellaterra S.A., Barcelona, 1982.
- 22.-S.Feliu y M.Morcillo, *La Meteorología en España. Análisis de los principales parámetros meteorológicos con influencia en los fenómenos de corrosión en Mapas de España de Corrosión atmosférica*, Eds, M.Morcillo y S.Feliu, CYTED, Madrid, 1993.
- 23.-H.Guttman y P.J.Sereda. *Metal Corrosion in the Atmosphere*, ASTM-STP 435, 1968, 223-239.
- 24.-ISO 9223, *Corrosion of metals and alloys. Classification of corrosivity categories of atmospheres*. ISO,1991.
- 25.-P. J. Sereda, *ASTM Bull.*, febrero, 1958, 53.
- 26.-Y. N. Mikhailovski, *Zasch. Met.*, 7, 1971, 154.
- 27.-J. Kucera y E. Mattson, *Corrosions in natural environments*, ASTM STP 558, Ed ASTM, Filadelfia, 1974.
- 28.-M. Benarie y F.L. Lipfert, *Atmos. Environment.*, 20, 1986, 1947.
- 29.-G.Schickorr, *Werkst. Korros.*, 14, 1963, 69; 15, 1964, 457; 18, 1967, 514.
- 30.-S. Feliu y M. Morcillo, *Rev. Iber. Corros. Prot.*, XI,1980, 7.
- 31.-S. Feliu y M. Morcillo, *Br. Corros. J.*, 22, 1987, 99.
- 32.-M.A. Guillén, S. Feliu y P.F. Manzano, *Contaminación y Prevención*, 1, 1972, 14.
- 33.-P. Chovin, *La pollution atmosferique*, PUF, París, 1974.
- 34.-H.W. Parker, *Air pollution*, Ed Prentice Hall, 1977.

35.-D.A. Lynn, *Air pollution. Threat and response*. Ed. Addison, 1976.

36.-R. Fernández Patier, *La contaminación atmosférica en España. Niveles que alcanzan algunos contaminantes atmosféricos con influencia en los fenómenos de corrosión*, en *Mapas de España de Corrosión atmosférica*, Eds, M.Morcillo y S.Feliu, CYTED, Madrid, 1993.

37.- R.D. Cadle, *Formation and Chemical Reactions of Aerosols and Atmospheric Particles*, Academic Press, New York and London, 1972.

38.- P. Urone, H. Lutsep, C.M. Noyes y J.F. Parcher, en *Environmental Science and Technology*, 2 , 1978, 611.

39.-ASTM, G91, *Test method for monitoring atmospheric SO<sub>2</sub> using the sulfation plate technique*, ASTM, 1986.

40.-ISO 9225: *Corrosion of metals and alloys. Corrosivity of atmospheres. Methods of measurement of pollution*. ISO, 1991.

41.-N. A. Huey, *Air Pollution Control Ass.* 18, 1968, 610.

42.-BS 1747, Part. 4, *Measurement of air pollution*, British Standards Institution, 1969.

43.-W. Liesegang, *Gesundh-Ing*, 54, 1931, 705.

44.-N. C. (Norma Cubana) 12-01-08, *Determinación de contenido de dióxido de azufre en la atmósfera*, 1982.

45.-ISO 9225: *Corrosion of metals and alloys. Corrosivity of atmospheres. Methods of measurement of pollution*. ISO, 1991.

46.-S. Feliu y M. Morcillo, *Br. Corros. J.*, 19, 1984, 143.

- 47.-M. Morcillo y S. Feliu, *Rev. Metal. (CENIM)*, 19, 1983, 61.
- 48.-H. R. Ambler y A. J. Bain, *J. Appl. Chem.*, 5, 1955, 437.
- 49.-Commission of the European Communities, *The characterisation of Corrosion test sites in the Community*, EUR 7433 (EN), Luxemburgo, 1981.
- 50.-K. Wefers, *Aluminium*, 57, 1981, 711.
- 51.-J.M.Demestre, *Influencia de los contaminantes procedentes del medio ambiente sobre la corrosión de los aceros inoxidable*, en *Corrosió i medi ambient 2*, P.U.B., Barcelona, 1986.
- 52.-A. Hache, *2nd Intern. Congress on Metallic Corrosion*, Nueva York, 1963, 356.
- 53.-E. Julve y J.M. Costa, *Corr. Prot.*, 15, 1984, 25.
- 54.-R. Fernández Patier, *Investigación de iones sulfato en las partículas en suspensión en el aire, influencia meteorológica y relación con otros contaminantes*, Tesis Doctoral, Universidad Complutense, Madrid, 1990.
- 55.-H.Uhling, *Corrosión y control de corrosión*, Ed. Urmo, Bilbao, 1979.
- 56.-W.H.J. Vernon, *Trans. Faraday Soc.*, 27, 1931, 260.
- 57.-G. Joseph y R. Perret, *Mapa tentativo de corrosión de Chile. Corrosión atmosférica de acero al carbono y patinable*, *Rev. Iber. Corros. Prot.*, XXI, 1990, 77.
- 58.-R. Schwenk, *Korrosion und Korrosionsschutz von Stählen*, Verlag Chemie, Weinheim, Nueva York, 1977.
- 59.-*Corrosion metallique à l'atmosphère*, Rapport Technique, CEBELCOR, 1976.
- 60.-ASTM Committee G-1, Subcommittee 14, Section 1, *Corrosiveness of various test*

sites as measured by specimens of steel and zinc, en *Metal Corrosion in the atmosphere*, ASTM STP 435, Filadelfia, 1967, 360.

61.-B. Mohler, *Plating*, Enero, 1974, 62.

62.-M. Morcillo y S. Feliu, *Rev. Metal. (CENIM)*, 11, 1975, 159.

63.-K.G. Compton, A. Mendizza y W.W. Bradley, *Corrosion*, 11, 1955, 383.

64.-H.P. Godard, *Mater. Prot.*, 2, 1963, 38.

65.-D.P. Doyle y H.P. Godard, *Nature*, 200, 1963, 4912.

66.-D.P. Doyle y H.P. Godard, *Proc. 3rd Intern. Congress on Metallic Corrosion*, Moscú, 4, 1969, 429-437.

67.-D.P. Doyle y T.E. Wright, *A rapid method for predicting adequate service lives for overhead conductors in marine atmospheres*, The Institute of Electrical and Electronic Engineers, IEEE Winter Power Meeting, Nueva York, 1971.

68.-ISO 9226, *Corrosion of metals and alloys. Corrosivity of atmospheres. Methods of determination of corrosion rate of standard specimens for the evaluation of corrosivity*, ISO, 1991.

69.-M. Morcillo y S. Feliu, *Análisis de la corrosividad atmosférica en España mediante probetas alambre sobre tornillo*, *Rev. Metal. (CENIM)*, 13, 1977, 212.

70.-D.P. Doyle y T.E. Wright, *Quantitative assessment of atmospheric galvanic corrosion*, en, *Galvanic corrosion*, ASTM STP 978, H.P. Hack, ASTM, Filadelfia, 1988, 161-173.

71.-ISO/TC156/WG3/N 9, *Corrosion of metals. Field tests. Weather exposure*, German Proposal to ISO Technical Committee 156 WG3, 1979.

- 72.-G.J. Biefer, *Mater. Perform.*, Enero, 1981, 16.
- 73.- R.F.Passano,*Proc.Symposium on the outdoor Weathering of Metals and Metallic Coatings*, Filadelfia (1934).
- 74.-D.Knotková, K.Barton y V.Spanily, *Die Anwendung mathematischer Methoden zur Bewertung der atmosphärischen Korrosion der Metalle*, Forschungsbericht Nr 140/71 des SVUOM, Praga.
- 75.-F.H. Haynie. *Environmental factors affecting corrosion of weathering steel*, en "Materials degradation caused by acid rain", Ed. Robert Baboian, Virginia, 1985.
- 76.-G.B. Klark, G.K. Berukshtis y Z.I. Ignatova, *Proc. 3rd. Intern. Congress on Metallic Corrosion*, Vol. IV, Mir Publishers, Moscú, 1969, 406.
- 77.-Yu. N. Mikhailovski y otros, *Zaschita Metallov*, 9, 1973, 264.
- 78.-W. E. Carter, en *Metal Corrosion in the atmosphere*, ASTM STP 435, Filadelfia, 1968, 257.
- 79.-M. Vilarrasa, *Corrosión ambiental del acero al carbono y del cinz*. Tesis Doctoral. Universidad de Barcelona, Barcelona, 1994.
- 80.-W. H. Ailor, ASTM STP 435, Filadelfia, 1968, 285.
- 81.-E. Otero, R. Lizarbe y S. Feliu, *Rev. Metal. (CENIM)*, 7, 1971, 359.
- 82.-V. Henley, *Anodic oxidation of aluminium and its alloys*, Pergamon, Nueva York, 1982.
- 83.-F. Gatto y E. Perrone, *Alluminio*, Sept, 1981, 434.
- 84.-W.E. Carter, *J. I of M.*, Londres 100, 1972, 208.

- 85.-Needham N.G., Freeman P.F., Wilkinson J. and Chapman J., *The atmospheric corrosion resistance of stainless steels*, Proc. of the September 1987 Conference held at the University of York, York, 1987.
- 86.-G. di Caprio. *Gli Acciai Inossidabili*, Hoepli, Milano ,1981.
- 87.-E.C. Bain y H.W. Paxton, *Alloying elements in steel*, ASM, Metals Park, Ohio, 1966.
- 88.-W.H.J. Vernon, *Trans. Faraday Soc.*, 18, 1923, 839.
- 89.-W.H.J. Vernon, *Trans. Faraday Soc.*, 23, 1927, 1113.
- 90.-J.P. Franey y M.E. Davis, *Corros. Sci.*, 27, 1987, 659.
- 91.-J.M. Costa, M.Morcillo y S. Feliu, en *Encyclopedia of Environmental Control Technology*, Ed. P.N. Cheremisinoff, Vol. 2, Air pollution control, Gulf Pub. Co., Houston, 1989, 197.
- 92.-J.M. Batista et al. *Análisis multivariante. Análisis en componentes principales*, Hispano Europea S.A., Barcelona, 1989.
- 93.-R. Bisquerra. *Introducción conceptual al Análisis multivariable*, PPU, Barcelona, 1989.
- 94.-M. Pourbaix, *Lecciones de corrosión electroquímica*, IECP, Madrid, 1987.
- 95.-M. Pourbaix, *Atlas d'équilibres électrochimiques*, Gautiher-Villars, Paris, 1963.
- 96.-M.G Fontana y N.D. Green, *Corrosion Engineering*, McGraw, Nueva York, 1987.
- 97.-J. Bockris y A.K.N. Reddy, *Electroquímica Moderna*, Reverté, Barcelona, 1978.

- 98.-G. Herbsleb y W. Schenck, *Corrosion Science*, 9, 1969, 613.
- 99.-C.M.B., *Metropolitan Área of Barcelona, basic data*, Corporación Metropolitana de Barcelona, Barcelona, 1984.
- 100.-M.C.Moreno, *Estudio del clima urbano de Barcelona: la "isla de calor"*, Barcelona, 1993.
- 101.-W. W. Stalker, R. C. Dickerson y G. P. Kramer, *Ind. Hyg.*, 2, 1963, 68.
- 102.-A. Darás, A. Lledós y J. M. Costa, *Rev. Iberoam. Corros. Prot.*, 1, 1983, 65.
- 103.-M. R. Foram, E. V. Gibbons y J. R. Wellington, *Chem. In. Can.*, 5, 1958.
- 104.-S. Feliu, L. Vitori, E. Julve, M. Morcillo et al, *Rev. Iberoam. Corros. Prot.*, 3, 1984, 11.
- 105.-ASTM G84, *Practice for measurement of time of witness on surfaces exposed to wetting conditions as in atmospheric corrosion testing*, ASTM, 1989.
- 106.-ASTM G1-81, *Preparing, cleaning and evaluation corrosion test specimens, practice for*, ASTM,1991.
- 107.-Instituto Geográfico Nacional, *Atlas Nacional de España, Climatología*, Madrid, 1992.
- 108.-ISO 9224, *Corrosion of metals and alloys. Guiding values for the corrosivity categories of atmospheres*, ISO, 1991.
- 109.-J.M. Costa, *La corrosión atmosférica Cataluña.*, Eds. M.Morcillo y S.Feliu, CYTED, Madrid,1993.
- 110.-E.Brillas, J.M.Costa y M.Villarasa, *Effect of exposure time on the atmospheric*

*corrosion of steel*, Proc. of 11<sup>th</sup> International Corrosion Congress, Florencia, 2, 1990, 79.

111.-A. Porro, *La corrosión atmosférica el País Vasco*, Eds. M.Morcillo y S.Feliu, CYTED, Madrid,1993.

112.-L.Espada, A. Sánchez, A.M.González y P. Merino, *Factores medioambientales que afectan a la corrosión atmosférica del cobre. Modelo teórico*, Revista Iberoamericana de Corrosión y Protección, num 6, 1988.

113.-S. Feliu y M.Morcillo, *Relaciones empíricas entre corrosión y variables meteorológicas y de contaminación*, Corrosió i medi ambient 2, Publicacions i edicions de la Universitat de Barcelona, Barcelona, 1986.

114.-J.M.Costa, E.Miró y M.Villarasa, *Efecto de los parámetros ambientales sobre la corrosión atmosférica*, Corrosió i medi ambient 2, Publicacions i edicions de la Universitat de Barcelona, Barcelona, 1986.

115.-Fakushima et al., en *Encyclopedia of Environmental Control Technology*, Ed. P.N. Cheremisinoff, Vol. 2, Air pollution control, Gulf Pub. Co., Houston,1989.

## TABLAS

Tabla 1. Localización de las once estaciones del Area Metropolitana de Barcelona en las que se han colocado muestras para su exposición a los factores ambientales. Se indica el tipo de atmósfera de cada estación.

Estación	Localización	Tipo de atmósfera
E1	Barcelona: Plaza Molina.	Urbana
E2	Barcelona: Poble Nou. (Plaza del Dr.Trueta)	Urbana-industrial
E3	Hospitalet de Llobregat. (Ayuntamiento)	Urbana
E4	Sant Adrià de Besòs. (Ayuntamiento)	Urbana-industrial
E5	Badalona. (Laboratorio Municipal )	Urbana-industrial
E6	Montcada. (Plaza de los Países Catalanes )	Urbana-industrial
E7	Barcelona: Puerto (C.S.I.C.)	Marina
E8	Sant Vicenç dels Horts. (Polideportivo Municipal)	Rural-industrial
E9	Viladecans. (Torrebaró)	Rural
E10	Cornellá (Av.Vicente Martorell)	Urbana
E11	Prat de Llobregat (Matadero Municipal)	Rural-industrial

Tabla 2. Corrosividad de diferentes atmosferas, expresada en  $g/(m^2 \cdot \text{año})$  o en  $\mu m/\text{año}$ , para el acero al carbono según la norma ISO 9223 (1991)

Categoría de corrosión	$r_{\text{corr}}/g/(m^2 \cdot \text{año})$	$r_{\text{lin}}/\mu m/\text{año}$
C 1 (muy baja)	$r_{\text{corr}} \leq 10$	$r_{\text{lin}} \leq 1,3$
C 2 (baja)	$10 < r_{\text{corr}} \leq 200$	$1,3 < r_{\text{lin}} \leq 25$
C 3 (media)	$200 < r_{\text{corr}} \leq 400$	$25 < r_{\text{lin}} \leq 51$
C 4 (alta)	$400 < r_{\text{corr}} \leq 650$	$51 < r_{\text{lin}} \leq 83$
C 5 (muy alta)	$650 < r_{\text{corr}}$	$83 < r_{\text{lin}}$

Tabla 3. Corrosividad de diferentes atmosferas, expresada en  $g/(m^2 \cdot \text{año})$  o en  $\mu m/\text{año}$ , para el cinc según la norma ISO 9223 (1991)

Categoría de corrosión	$r_{\text{corr}}/g/(m^2 \cdot \text{año})$	$r_{\text{lin}}/\mu m/\text{año}$
C 1 (muy baja)	$r_{\text{corr}} \leq 0,7$	$r_{\text{lin}} \leq 0,1$
C 2 (baja)	$0,7 < r_{\text{corr}} \leq 5$	$0,1 < r_{\text{lin}} \leq 0,7$
C 3 (media)	$5 < r_{\text{corr}} \leq 15$	$0,7 < r_{\text{lin}} \leq 2,0$
C 4 (alta)	$15 < r_{\text{corr}} \leq 30$	$2,0 < r_{\text{lin}} \leq 4,2$
C 5 (muy alta)	$30 < r_{\text{corr}}$	$4,2 < r_{\text{lin}}$

Tabla 4. Corrosividad de diferentes atmosferas, expresada en  $g/(m^2 \cdot \text{año})$  o en  $\mu m/\text{año}$ , para el cobre según la norma ISO 9223 (1991)

Categoría de corrosión	$r_{\text{corr}}/g/(m^2 \cdot \text{año})$	$r_{\text{lin}}/\mu m/\text{año}$
C 1 (muy baja)	$r_{\text{corr}} \leq 0,9$	$r_{\text{lin}} \leq 0,1$
C 2 (baja)	$0,9 < r_{\text{corr}} \leq 5$	$0,1 < r_{\text{lin}} \leq 0,6$
C 3 (media)	$5 < r_{\text{corr}} \leq 12$	$0,6 < r_{\text{lin}} \leq 1,3$
C 4 (alta)	$12 < r_{\text{corr}} \leq 25$	$1,3 < r_{\text{lin}} \leq 2,8$
C 5 (muy alta)	$25 < r_{\text{corr}}$	$2,8 < r_{\text{lin}}$

Tabla 5. Corrosividad de diferentes atmosferas, expresada en  $g/(m^2 \cdot \text{año})$ , para el aluminio según la norma ISO 9223 (1991)

Categoría de corrosión	$r_{\text{corr}}/g/(m^2 \cdot \text{año})$
C 1 (muy baja)	inapreciable
C 2 (baja)	$0,6 < r_{\text{corr}}$
C 3 (media)	$0,6 < r_{\text{corr}} \leq 2$
C 4 (alta)	$2 < r_{\text{corr}} \leq 5$
C 5 (muy alta)	$5 < r_{\text{corr}}$

Tabla 6. Tiempos de humectación, expresados en horas durante las cuales  $HR > 80\%$  y  $t > 0^\circ C$ , para diferentes categorías de atmosferas según la norma ISO 9224.

Categoría	Tiempo de humectación/hora/año
t1	$t \leq 10$
t2	$10 < t \leq 250$
t3	$250 < t \leq 2500$
t4	$2500 < t \leq 5500$
t5	$5500 < t$

Tabla 7. Niveles de  $SO_2$ , expresados como concentración de contaminante o bien como velocidad de deposición del mismo contaminante, para diferentes categorías de atmosferas según la norma ISO 9224.

Categoría	Concentración de $SO_2/\mu g/m^3$	Deposición de $SO_2/mg/(m^2 \cdot \text{dia})$
P0	$P_c \leq 12$	$P_d \leq 10$
P1	$12 < P_c \leq 40$	$10 < P_d \leq 35$
P2	$40 < P_c \leq 90$	$35 < P_d \leq 80$
P3	$90 < P_c \leq 250$	$80 < P_d \leq 200$

Tabla 8. Niveles de cloruros, expresados como velocidad de deposición del contaminante, para diferentes categorías de atmósferas según la norma ISO 9224.

Categoría	Deposición de cloruros/mg/(m <sup>2</sup> · día)
S0	S <sub>d</sub> ≤ 10
S1	10 < S <sub>d</sub> ≤ 35
S2	35 < S <sub>d</sub> ≤ 80
S3	80 < S <sub>d</sub> ≤ 200

Tabla 9. Temperatura, en °C, para siete extracciones en once estaciones del Area Metropolitana de Barcelona.

Extracción	1	2	3	4	5	6	7
Estación							
E1	12,6	16,6	18,5	16,9	17,0	17,0	17,0
E2	12,2	16,5	18,5	18,1	16,3	16,3	16,4
E3	12,7	16,9	18,1	16,5	16,3	16,3	16,6
E4	17,5	21,4	19,3	17,5	17,3	17,5	17,5
E5	13,3	17,6	18,7	17,2	16,3	16,3	16,1
E6	13,5	18,4	18,4	16,4	16,0	16,3	16,1
E7	14,3	18,5	17,4	15,6	16,3	16,3	16,2
E8	11,9	16,4	18,5	16,6	16,5	16,6	16,6
E9	11,0	15,1	18,7	15,8	16,3	16,3	16,3
E10	12,7	16,9	18,1	16,5	16,3	16,3	16,3
E11	11,8	16,1	17,2	15,5	16,3	16,3	16,3

Tabla 10. % de Humedad Relativa (HR) para siete extracciones en once estaciones del Area Metropolitana de Barcelona.

Extracción	1	2	3	4	5	6	7
Estación							
E1	73	70	71	72	73	73	72
E2	71	70	70	71	72	72	72
E3	77	76	76	77	77	77	77
E4	69	69	70	69	71	73	72
E5	72	73	73	73	73	73	73
E6	80	75	75	76	76	78	77
E7	77	77	77	76	77	77	77
E8	77	75	75	77	76	75	74
E9	78	77	77	78	78	78	78
E10	77	76	76	77	77	77	77
E11	78	77	77	78	78	78	78

Tabla 11. Horas con humedad relativa superior al 70% para siete extracciones en once estaciones del Area Metropolitana de Barcelona.

Extracción	1	2	3	4	5	6	7
Estación							
E1	1344	2264	2889	3993	10111	16073	21688
E2	1335	2401	3572	4690	10764	17050	22686
E3	1275	2186	3113	4355	8710	13065	17420
E4	1471	2613	3959	5414	11418	18027	23864
E5	1335	2792	4197	5581	11003	16500	22006
E6	1558	2601	3823	5276	11202	17827	24400
E7	1586	3121	4652	5868	11736	17604	23472
E8	1302	2308	3690	5105	10311	15349	19805
E9	1508	2863	4297	5827	11426	17080	22443
E10	1275	2186	3113	4355	8710	13065	17420
E11	1621	3122	4714	6310	12541	18811	25082

Tabla 12. Horas con humedad relativa superior al 80% para siete extracciones en once estaciones del Area Metropolitana de Barcelona.

Extracción	1	2	3	4	5	6	7
Estación							
E1	1337	1337	1337	1771	4414	7028	10100
E2	909	1518	2187	2996	6293	9883	13101
E3	905	1425	1954	2663	5150	7637	10124
E4	1349	1355	1396	1840	5651	9859	12900
E5	915	1747	2550	3340	6436	9575	12719
E6	1328	1947	2687	3854	8040	12706	15700
E7	1082	1959	2833	3527	6878	10229	13579
E8	1042	1744	2555	3695	7117	10272	12560
E9	1044	1817	2636	3510	6707	9935	12998
E10	905	1425	1954	2663	5150	7637	10124
E11	1108	1965	2874	3786	7343	10924	14504

Tabla 13. Horas con humedad relativa superior al 85% para siete extracciones en once estaciones del Area Metropolitana de Barcelona.

Extracción	1	2	3	4	5	6	7
Estación							
E1	760	917	1227	1471	1970	2803	4500
E2	894	1248	1637	2108	4025	6112	7983
E3	966	1268	1576	1988	3434	4880	6326
E4	857	1090	1249	1481	2925	5760	7527
E5	913	1396	1863	2322	4122	5947	7775
E6	1175	1579	2087	3024	5963	9647	10600
E7	1069	1579	2087	2491	4439	6387	8335
E8	927	1428	2064	3058	5329	6863	8150
E9	1061	1511	1987	2495	4354	6231	8012
E10	966	1268	1576	1988	3434	4880	6326
E11	1099	1597	2126	2656	4724	6806	8888

Tabla 14. Factor de humectación con humedad relativa superior al 70 % para siete extracciones en once estaciones del Area Metropolitana de Barcelona.

Extracción	1	2	3	4	5	6	7
Estación							
E1	0,6137	0,5169	0,4397	0,4558	0,5771	0,6116	0,6189
E2	0,6096	0,5482	0,5437	0,5696	0,6144	0,6488	0,6474
E3	0,5822	0,4991	0,4738	0,4971	0,4971	0,4971	0,4971
E4	0,6717	0,5966	0,6026	0,6180	0,6517	0,6860	0,6811
E5	0,6096	0,6374	0,6388	0,6371	0,6280	0,6279	0,6280
E6	0,7114	0,5938	0,5819	0,6023	0,6394	0,6783	0,6963
E7	0,7242	0,7126	0,7081	0,6699	0,6699	0,6699	0,6699
E8	0,5945	0,5269	0,5616	0,5828	0,5885	0,5841	0,5652
E9	0,6886	0,6537	0,6540	0,6652	0,6522	0,6499	0,6405
E10	0,5822	0,4991	0,4738	0,4971	0,4971	0,4971	0,4971
E11	0,7402	0,7128	0,7175	0,7203	0,7158	0,7158	0,7158

Tabla 15. Factor de humectación con humedad relativa superior al 80 % para siete extracciones en once estaciones del Area Metropolitana de Barcelona.

Extracción	1	2	3	4	5	6	7
Estación							
E1	0,6105	0,3053	0,2035	0,2022	0,2519	0,2674	0,2882
E2	0,4153	0,3466	0,3328	0,3421	0,3592	0,3761	0,3739
E3	0,4131	0,3253	0,2974	0,3040	0,2940	0,2906	0,2889
E4	0,6160	0,3094	0,2125	0,2100	0,3225	0,3752	0,3682
E5	0,4180	0,3989	0,3881	0,3813	0,3673	0,3643	0,3630
E6	0,6064	0,4445	0,4090	0,4400	0,4589	0,4835	0,4481
E7	0,4942	0,4472	0,4312	0,4027	0,3926	0,3892	0,3875
E8	0,4758	0,3982	0,3889	0,4218	0,4062	0,3909	0,3584
E9	0,4766	0,4149	0,4012	0,4007	0,3828	0,3781	0,3709
E10	0,4131	0,3253	0,2974	0,3040	0,2940	0,2906	0,2889
E11	0,5060	0,4487	0,4375	0,4321	0,4191	0,4157	0,4139

Tabla 16. Factor de humectación con humedad relativa superior al 85 % para siete extracciones en once estaciones del Area Metropolitana de Barcelona.

Extracción	1	2	3	4	5	6	7
Estación							
E1	0,3470	0,2094	0,1868	0,1679	0,1124	0,1067	0,1284
E2	0,4083	0,2850	0,2491	0,2406	0,2297	0,2326	0,2278
E3	0,4410	0,2896	0,2399	0,2270	0,1960	0,1857	0,1805
E4	0,3913	0,2489	0,1901	0,1691	0,1670	0,2192	0,2148
E5	0,4167	0,3188	0,2835	0,2651	0,2353	0,2263	0,2219
E6	0,5365	0,3605	0,3177	0,3452	0,3404	0,3671	0,3025
E7	0,4882	0,3604	0,3177	0,2843	0,2534	0,2430	0,2379
E8	0,4233	0,3260	0,3142	0,3491	0,3042	0,2611	0,2326
E9	0,4847	0,3451	0,3025	0,2849	0,2485	0,2371	0,2286
E10	0,4410	0,2896	0,2399	0,2270	0,1960	0,1857	0,1805
E11	0,5018	0,3647	0,3236	0,3032	0,2697	0,2590	0,2537

Tabla 17. Niveles de contaminación de cloruros en  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  para siete extracciones en once estaciones del Area Metropolitana de Barcelona.

Extracción	1	2	3	4	5	6	7
Estación							
E1	9,3	7,3	6,0	6,0	6,5	6,3	6,1
E2	11,2	9,5	7,8	8,1	9,5	9,1	8,9
E3	7,2	7,2	7,2	7,2	6,5	6,5	6,5
E4	10,4	8,5	7,2	7,3	8,6	8,6	8,6
E5	11,9	10,8	9,0	8,4	9,8	9,2	9,2
E6	8,4	6,1	6,1	6,2	7,1	7,0	7,1
E7	13,0	11,3	9,5	10,4	12,0	12,0	12,0
E8	9,0	7,2	6,4	6,9	8,0	7,8	7,8
E9	7,7	6,1	5,5	5,3	6,0	5,7	5,7
E10	8,5	6,9	6,2	6,6	7,7	7,3	7,3
E11	10,1	8,4	8,4	8,4	8,4	8,2	8,2

Tabla 18. Niveles de contaminación de  $\text{SO}_2$  en  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  para siete extracciones en once estaciones del Area Metropolitana de Barcelona.

Extracción	1	2	3	4	5	6	7
Estación							
E1	51	49	47	47	47	46	43
E2	47	42	40	42	42	44	41
E3	33	36	34	32	30	31	29
E4	42	34	32	33	33	36	35
E5	87	82	60	51	38	37	33
E6	30	27	25	33	34	36	35
E7	48	47	40	42	43	45	42
E8	24	25	24	24	22	27	26
E9	27	28	33	33	31	31	31
E10	28	24	23	25	25	25	24
E11	27	26	23	25	26	26	25

Tabla 19. Niveles de contaminación de TPS en  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  para siete extracciones en once estaciones del Area Metropolitana de Barcelona.

Extracción	1	2	3	4	5	6	7
Estación							
E1	189	170	159	149	144	145	145
E2	250	253	236	219	225	237	241
E3	154	153	150	154	154	144	136
E4	196	178	171	172	203	199	197
E5	173	156	154	154	181	171	173
E6	236	236	203	209	215	215	216
E7	192	186	175	179	188	186	186
E8	189	180	186	184	211	213	216
E9	157	140	140	145	145	145	145
E10	140	123	122	148	162	165	161
E11	152	152	149	172	148	142	138

Tabla 20. Niveles de contaminación de sulfatos en  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  para siete extracciones en once estaciones del Area Metropolitana de Barcelona.

Extracción	1	2	3	4	5	6	7
Estación							
E1	18,4	18,0	18,3	17,6	16,5	16,5	16,5
E2	20,4	19,2	19,4	18,9	20,1	20,1	19,6
E3	16,0	16,0	16,0	16,0	15,7	15,7	15,7
E4	21,9	22,0	21,4	21,3	20,5	20,5	19,5
E5	20,7	20,0	18,0	16,8	16,1	16,1	16,1
E6	20,7	20,5	20,9	21,0	21,5	21,5	20,1
E7	15,1	15,1	15,1	14,8	15,2	15,2	15,2
E8	18,3	18,4	18,5	18,5	18,3	18,3	18,3
E9	11,8	11,9	11,8	12,5	12,8	12,8	12,8
E10	15,4	16,2	16,3	16,4	16,7	16,7	15,9
E11	18,6	18,6	18,6	18,6	18,0	18,0	17,2

Tabla 21. Pérdida de masa por unidad de superficie, en  $\text{mg}/\text{dm}^2$ , en función del tiempo de exposición para el aluminio en once estaciones del Área Metropolitana de Barcelona

tiempo	E1	E2	E3	E4	E5	E6	E7	E8	E9	E10	E11
0,25	2,6	9,6	3,7	6,8	20,5	4,2	31,3	2,5	1,8	3,0	3,2
0,50	4,6	15,5	8,7	9,5	33,5	4,9	70,1	3,4	4,3	5,5	4,6
0,75	6,6	22,3	11,3	16,7	44,4	8,7	80,2	6,6	4,5	6,7	6,2
1,00	9,0	26,2	13,3	18,3	46,0	9,2	85,5	8,4	6,1	6,8	6,3
2,00	11,2	29,0	16,0	19,8	56,8	11,1	108,4	10,9	10,1	10,1	10,4
3,00	16,9	33,9	19,9	21,7	70,3	17,3	129,2	18,0	13,2	11,9	14,9
4,00	20,7	39,8	27,8	30,0	100,6	29,4	200,4	24,6	18,8	18,0	20,9

Tabla 22. Pérdida de masa por unidad de superficie, en  $\text{mg}/\text{dm}^2$ , en función del tiempo de exposición para el aluminio anodizado en once estaciones del Área Metropolitana de Barcelona

tiempo	E1	E2	E3	E4	E5	E6	E7	E8	E9	E10	E11
0,25	2,6	3,0	2,1	2,5	4,6	2,9	10,3	2,2	1,1	1,3	1,4
0,50	3,2	4,6	2,4	3,7	7,8	3,8	15,3	3,2	3,2	2,9	3,0
0,75	4,2	6,1	3,6	4,6	10,1	5,5	22,5	4,3	4,2	4,7	3,6
1,00	6,7	7,6	7,5	6,8	11,6	8,8	23,2	6,2	5,5	6,2	3,8
2,00	9,5	11,2	9,2	14,5	19,8	10,0	32,9	10,0	8,2	8,8	7,6
3,00	16,7	24,4	18,8	21,1	29,6	16,1	52,4	15,8	12,0	11,6	10,7
4,00	19,1	39,8	27,8	34,0	65,6	29,2	103,5	26,4	20,7	20,5	20,8

Tabla 23. Pérdida de masa por unidad de superficie, en  $\text{mg}/\text{dm}^2$ , en función del tiempo de exposición para el acero al carbono en once estaciones del Area Metropolitana de Barcelona

tiempo	E1	E2	E3	E4	E5	E6	E7	E8	E9	E10	E11
0,25	724,0	1383,0	619,0	1067,0	1238,0	922,0	2252,0	659,0	1041,0	1126,0	1000,0
0,50	1185,0	1949,0	1001,0	1515,0	1805,0	1686,0	2924,0	1370,0	1172,0	1396,0	1251,0
0,75	2081,0	2476,0	2134,0	2371,0	2964,0	2898,0	3820,0	2305,0	2318,0	2450,0	2542,0
1,00	2634,0	3570,0	2740,0	2727,0	3780,0	3293,0	4900,0	2792,0	2700,0	2779,0	2740,0
2,00	3109,0	4149,0	3293,0	3650,0	4368,0	4268,0	5848,0	3635,0	3003,0	3043,0	3201,0
3,00	3227,0	4808,0	3649,0	4399,0	5137,0	4531,0	7613,0	4241,0	3504,0	3622,0	3609,0
4,00	3491,0	4913,0	3780,0	4795,0	5269,0	4742,0	8799,0	4505,0	3635,0	3715,0	3852,0

Tabla 24. Pérdida de masa por unidad de superficie, en  $\text{mg}/\text{dm}^2$ , en función del tiempo de exposición para el acero inoxidable S30400 en once estaciones del Area Metropolitana de Barcelona

tiempo	E1	E2	E3	E4	E5	E6	E7	E8	E9	E10	E11
0,25	1,8	2,4	2,5	2,0	2,8	2,0	5,4	1,4	2,1	1,7	1,6
0,50	2,5	3,0	2,9	2,5	4,5	2,6	11,7	2,2	2,5	2,5	2,4
0,75	2,8	4,9	3,0	3,2	6,5	3,3	14,6	3,0	3,3	3,6	3,6
1,00	3,6	5,1	3,7	3,7	7,8	3,7	17,5	4,0	4,5	4,3	3,8
2,00	4,7	7,9	5,8	6,2	13,4	4,6	28,1	4,6	4,6	4,9	4,9
3,00	5,9	8,2	6,6	7,1	17,5	5,4	33,2	5,9	5,3	5,5	5,3
4,00	6,3	8,4	6,7	8,0	18,4	5,5	39,3	6,3	5,7	5,9	5,7

Tabla 25. Pérdida de masa por unidad de superficie, en  $\text{mg}/\text{dm}^2$ , en función del tiempo de exposición para el acero inoxidable S31600 en once estaciones del Area Metropolitana de Barcelona

tiempo	E1	E2	E3	E4	E5	E6	E7	E8	E9	E10	E11
0,25	0,9	1,6	0,8	1,6	0,7	0,8	3,8	0,7	1,6	1,3	1,6
0,50	1,6	2,6	1,4	2,2	2,0	1,7	8,6	1,7	2,0	1,6	2,0
0,75	2,6	3,3	2,5	3,0	2,8	2,2	10,8	2,0	2,6	2,5	2,4
1,00	3,0	4,3	2,9	3,3	4,1	2,7	14,6	3,0	3,0	3,0	2,9
2,00	4,3	4,7	4,5	4,9	5,8	3,6	19,0	4,1	3,2	4,0	3,4
3,00	4,6	5,5	4,9	5,3	6,5	3,9	24,4	4,2	3,6	4,1	4,0
4,00	5,0	5,8	5,3	5,4	7,2	4,6	25,0	4,7	4,0	4,5	4,1

Tabla 26. Pérdida de masa por unidad de superficie, en  $\text{mg}/\text{dm}^2$ , en función del tiempo de exposición para el acero inoxidable S40900 en once estaciones del Area Metropolitana de Barcelona

tiempo	E1	E2	E3	E4	E5	E6	E7	E8	E9	E10	E11
0,25	2,4	4,0	2,4	2,8	8,4	1,7	17,3	3,2	2,4	1,6	2,5
0,50	2,6	8,0	3,3	6,3	11,7	3,2	24,5	3,7	3,0	3,8	4,0
0,75	5,4	12,4	7,4	13,2	23,8	5,7	39,1	6,6	5,5	6,1	5,3
1,00	5,8	12,9	7,9	15,8	25,7	6,6	40,8	9,0	5,8	6,3	5,8
2,00	8,7	20,2	11,1	18,6	42,7	9,0	77,3	9,9	9,2	8,4	8,4
3,00	12,6	21,6	13,2	27,8	55,6	11,0	128,4	12,4	14,1	11,4	12,5
4,00	13,2	23,1	16,6	30,2	68,4	13,3	178,0	18,8	18,8	13,0	15,0

Tabla 27. Pérdida de masa por unidad de superficie, en  $\text{mg}/\text{dm}^2$ , en función del tiempo de exposición para el acero inoxidable S43000 en once estaciones del Area Metropolitana de Barcelona

tiempo	E1	E2	E3	E4	E5	E6	E7	E8	E9	E10	E11
0,25	2,5	4,2	1,8	2,1	5,0	2,6	9,4	2,2	2,9	2,9	2,6
0,50	2,9	4,6	3,4	3,8	7,1	3,7	20,7	3,8	3,6	3,2	4,0
0,75	4,0	5,9	5,1	5,4	13,3	5,0	28,6	4,9	5,0	4,2	4,5
1,00	5,0	7,6	6,7	7,3	14,6	5,4	32,8	5,8	5,2	4,7	4,7
2,00	5,7	9,2	7,0	9,7	17,9	6,2	44,3	7,9	6,2	5,9	5,7
3,00	6,6	9,9	7,9	10,3	29,6	6,8	53,2	8,8	6,7	6,5	6,6
4,00	7,0	10,1	8,3	10,7	30,3	7,2	70,7	9,0	6,8	6,7	8,7

Tabla 28. Pérdida de masa por unidad de superficie, en  $\text{mg}/\text{dm}^2$ , en función del tiempo de exposición para el acero inoxidable S43400 en once estaciones del Area Metropolitana de Barcelona

tiempo	E1	E2	E3	E4	E5	E6	E7	E8	E9	E10	E11
0,25	1,8	2,4	2,6	2,0	4,3	1,3	9,0	2,0	2,1	1,8	1,4
0,50	2,6	3,0	2,9	4,1	5,9	2,5	16,6	3,3	2,4	2,6	2,5
0,75	3,2	3,3	3,2	5,3	8,4	3,0	20,3	3,7	2,8	3,3	3,0
1,00	3,7	3,7	3,4	5,5	10,1	3,4	28,1	4,1	3,2	4,0	3,4
2,00	4,5	6,5	5,3	6,6	13,4	4,3	42,8	4,7	4,3	4,2	4,2
3,00	5,9	7,4	5,9	7,6	17,3	5,1	47,7	5,4	4,7	5,0	4,7
4,00	6,3	8,0	6,8	8,0	22,8	5,7	50,7	5,7	5,5	5,6	5,0

Tabla 29. Pérdida de masa por unidad de superficie, en  $\text{mg}/\text{dm}^2$ , en función del tiempo de exposición para el acero inoxidable S44400 en cuatro estaciones del Area Metropolitana de Barcelona

tiempo	E1	E2	E3	E4	E5	E6	E7	E8	E9	E10	E11
0,25		0,8					1,6		0,7	0,7	
0,50		1,6					6,2		1,5	1,3	
0,75		1,8					8,8		1,7	1,6	
1,00		2,5					11,9		2,4	2,2	
2,00		3,0					16,6		3,0	3,0	
3,00		3,8					21,3		3,8	3,8	
4,00		4,2					27,4		4,0	4,0	

Tabla 30. Pérdida de masa por unidad de superficie, en  $\text{mg}/\text{dm}^2$ , en función del tiempo de exposición para el cobre tenaz en once estaciones del Area Metropolitana de Barcelona

tiempo	E1	E2	E3	E4	E5	E6	E7	E8	E9	E10	E11
0,25	26	45	33	45	67	30	199	32	22	30	40
0,50	57	86	57	84	112	59	307	70	40	71	86
0,75	100	162	91	105	166	129	349	112	87	109	141
1,00	120	187	111	171	180	144	516	140	129	126	177
2,00	160	216	178	203	249	189	615	223	142	182	266
3,00	180	256	195	216	291	211	714	265	175	237	333
4,00	205	329	262	278	312	257	722	354	213	337	501

Tabla 31. Potencial de corrosión, en mV, de cinco aceros en disolución de cloruro de sodio 0,05 M.

Acero	Ecor/mV
S40900	- 5
S43000	140
S43400	270
S30400	390
S31600	515

Tabla 32. Potencial de corrosión, en mV, de cinco aceros en disolución de cloruro de sodio 0,1 M.

Acero	Ecor/mV
S40900	- 53
S43000	130
S43400	205
S30400	297
S31600	492

Tabla 33. Potencial de corrosión, en mV, de cinco aceros en disolución de sulfato de sodio 0,05 M.

Acero	Ecor/mV
S40900	1084
S43000	681
S43400	1486
S30400	1456
S31600	543

Tabla 34. Potencial de corrosión, en mV, de cinco aceros en disolución de sulfato de sodio 0,1 M.

Acero	Ecor/mV
S40900	1526
S43000	1047
S43400	1531
S30400	1511
S31600	1494

Tabla 35. Valores de  $a$ ,  $n$ ,  $R$  y  $c$  (corrosión en el primer año, en  $\text{mg} \cdot \text{dm}^{-2}$ ) para el aluminio en once estaciones del Area Metropolitana de Barcelona.

Estación	$a$	$n$	$R$	$c$
E1	7,661	0,723	0,990	9,0
E2	21,770	0,473	0,970	26,2
E3	11,445	0,628	0,970	13,3
E4	15,015	0,483	0,950	18,3
E5	45,018	0,503	0,980	46,0
E6	9,176	0,652	0,960	9,2
E7	82,922	0,553	0,960	85,5
E8	7,361	0,819	0,990	8,4
E9	6,005	0,786	0,990	6,1
E10	7,221	0,570	0,980	6,8
E11	7,290	0,656	0,990	6,3

Tabla 36. Valores de  $a$ ,  $n$ ,  $R$  y  $c$  (corrosión en el primer año, en  $\text{mg} \cdot \text{dm}^{-2}$ ) para el aluminio anodizado en once estaciones del Area Metropolitana de Barcelona.

Estación	$a$	$n$	$R$	$c$
E1	6,265	0,773	0,980	6,7
E2	8,561	0,894	0,970	7,6
E3	6,054	0,969	0,970	7,5
E4	7,539	0,958	0,990	6,8
E5	13,461	0,866	0,970	11,6
E6	7,491	0,788	0,970	8,8
E7	25,995	0,745	0,970	23,2
E8	6,277	0,879	0,990	6,2
E9	4,992	0,941	0,980	5,5
E10	5,255	0,902	0,990	6,2
E11	4,658	0,882	0,980	3,8

Tabla 37. Valores de  $a$ ,  $n$ ,  $R$  y  $c$  (corrosión en el primer año, en  $\text{mg} \cdot \text{dm}^{-2}$ ) para el acero al carbono en once estaciones del Area Metropolitana de Barcelona.

Estación	a	n	R	c
E1	1944,0	0,556	0,940	2634,0
E2	2866,0	0,474	0,970	3570,0
E3	1921,0	0,658	0,940	2740,0
E4	2440,0	0,549	0,990	2727,0
E5	2946,0	0,530	0,960	3780,0
E6	2624,0	0,572	0,940	3293,0
E7	4408,0	0,494	0,990	4900,0
E8	2128,0	0,665	0,960	2792,0
E9	2129,0	0,477	0,940	2700,0
E10	2266,0	0,441	0,950	2779,0
E11	2212,0	0,495	0,940	2740,0

Tabla 38. Valores de  $a$ ,  $n$ ,  $R$  y  $c$  (corrosión en el primer año, en  $\text{mg} \cdot \text{dm}^{-2}$ ) para el acero inoxidable S30400 en once estaciones del Area Metropolitana de Barcelona.

Estación	a	n	R	c
E1	3,417	0,465	1,000	3,6
E2	4,880	0,488	0,970	5,1
E3	3,943	0,409	0,970	3,7
E4	3,891	0,536	0,990	3,7
E5	7,663	0,709	1,000	7,8
E6	3,497	0,376	0,990	3,7
E7	16,551	0,683	0,990	17,5
E8	3,281	0,536	0,980	4,0
E9	3,612	0,370	0,960	4,5
E10	3,566	0,474	0,960	4,3
E11	3,415	0,447	0,970	3,8

Tabla 39. Valores de  $a$ ,  $n$ ,  $R$  y  $c$  (corrosión en el primer año, en  $\text{mg} \cdot \text{dm}^{-2}$ ) para el acero inoxidable S31600 en once estaciones del Area Metropolitana de Barcelona.

Estación	a	n	R	c
E1	2,538	0,609	0,970	3,0
E2	3,479	0,445	0,960	4,3
E3	2,459	0,686	0,970	2,9
E4	3,190	0,462	0,990	3,3
E5	3,020	0,793	0,960	4,1
E6	2,285	0,581	0,970	2,7
E7	11,970	0,652	0,970	14,6
E8	2,301	0,648	0,960	3,0
E9	2,638	0,319	0,970	3,0
E10	2,592	0,471	0,970	3,0
E11	2,656	0,353	0,990	2,9

Tabla 40. Valores de  $a$ ,  $n$ ,  $R$  y  $c$  (corrosión en el primer año, en  $\text{mg} \cdot \text{dm}^{-2}$ ) para el acero inoxidable S40900 en once estaciones del Area Metropolitana de Barcelona.

Estación	a	n	R	c
E1	5,557	0,674	0,980	5,8
E2	11,777	0,611	0,970	12,9
E3	6,754	0,694	0,970	7,9
E4	11,681	0,815	0,960	15,8
E5	24,443	0,774	0,990	25,7
E6	5,497	0,709	0,980	6,6
E7	48,159	0,848	0,990	40,8
E8	7,180	0,617	0,970	9,0
E9	6,072	0,752	0,990	5,8
E10	5,568	0,692	0,970	6,3
E11	6,032	0,629	1,000	5,8

Tabla 41. Valores de  $a$ ,  $n$ ,  $R$  y  $c$  (corrosión en el primer año, en  $\text{mg} \cdot \text{dm}^{-2}$ ) para el acero inoxidable S43000 en once estaciones del Area Metropolitana de Barcelona.

Estación	$a$	$n$	$R$	$c$
E1	4,314	0,391	0,980	5,0
E2	6,686	0,355	0,970	7,6
E3	4,727	0,524	0,960	6,7
E4	5,756	0,585	0,960	7,3
E5	13,057	0,662	0,980	14,6
E6	4,807	0,351	0,960	5,4
E7	29,150	0,655	0,980	32,8
E8	5,172	0,502	0,980	5,8
E9	4,809	0,314	0,970	5,2
E10	4,476	0,330	0,980	4,7
E11	4,731	0,377	0,980	4,7

Tabla 42. Valores de  $a$ ,  $n$ ,  $R$  y  $c$  (corrosión en el primer año, en  $\text{mg} \cdot \text{dm}^{-2}$ ) para el acero inoxidable S43400 en once estaciones del Area Metropolitana de Barcelona.

Estación	$a$	$n$	$R$	$c$
E1	3,502	0,446	0,990	3,7
E2	4,199	0,475	0,964	3,7
E3	3,866	0,372	0,950	3,4
E4	4,890	0,445	0,940	5,5
E5	9,517	0,586	0,990	10,1
E6	3,106	0,489	0,970	3,4
E7	24,496	0,630	0,980	28,1
E8	3,777	0,344	0,960	4,1
E9	3,240	0,359	0,990	3,2
E10	3,355	0,385	0,990	4,0
E11	3,057	0,427	0,970	3,4

Tabla 43. Valores de  $a$ ,  $n$ ,  $R$  y  $c$  (corrosión en el primer año, en  $\text{mg} \cdot \text{dm}^{-2}$ ) para el acero inoxidable S44400 en cuatro estaciones del Area Metropolitana de Barcelona.

Estación	$a$	$n$	$R$	$c$
E1				
E2	2,091	0,563	0,980	2,5
E3				
E4				
E5				
E6				
E7	9,003	0,914	0,960	11,9
E8				
E9	1,982	0,600	0,970	2,4
E10	1,896	0,625	0,990	2,2
E11				

Tabla 44. Valores de  $a$ ,  $n$ ,  $R$  y  $c$  (corrosión en el primer año, en  $\text{mg} \cdot \text{dm}^{-2}$ ) para el cobre tenaz en once estaciones del Area Metropolitana de Barcelona.

Estación	$a$	$n$	$R$	$c$
E1	92,823	0,703	0,960	120
E2	143,500	0,656	0,950	187
E3	99,399	0,726	0,990	111
E4	125,857	0,621	0,970	171
E5	164,525	0,543	0,980	180
E6	109,284	0,732	0,950	144
E7	421,686	0,476	0,980	516
E8	120,864	0,824	0,990	140
E9	83,154	0,793	0,950	129
E10	112,171	0,794	0,980	126
E11	152,470	0,848	0,990	177

**Multiple Regression Y<sub>1</sub> :a 6 X variables**

Count:	R:	R-squared:	Adj. R-squared:	RMS Residual:
77	,913	,833	,818	9,707

**Analysis of Variance Table**

Source	DF:	Sum Squares:	Mean Square:	F-test:
REGRESSION	6	32856,891	5476,149	58,121
RESIDUAL	70	6595,386	94,22	p = ,0001
TOTAL	76	39452,278		

No Residual Statistics Computed

**Multiple Regression Y<sub>1</sub> :a 6 X variables**

**Beta Coefficient Table**

Variable:	Coefficient:	Std. Err.:	Std. Coeff.:	t-Value:	Probability:
INTERCEPT	-227,117				
Cloruros	10,13	,81	,788	12,507	,0001
SO2	,455	,126	,235	3,6	,0006
TPS	,132	,046	,188	2,867	,0055
SO4=	-3,846	,599	-,436	6,418	,0001
t	5,101	,715	,403	7,136	,0001
HRm	1,464	,573	,18	2,555	,0128

**Multiple Regression Y<sub>1</sub> :a 6 X variables**

**Confidence Intervals and Partial F Table**

Variable:	95% Lower:	95% Upper:	90% Lower:	90% Upper:	Partial F:
INTERCEPT					
Cloruros	8,514	11,745	8,779	11,48	156,419
SO2	,203	,707	,244	,665	12,961
TPS	,04	,225	,055	,209	8,221
SO4=	-5,042	-2,651	-4,845	-2,847	41,195
t	3,675	6,527	3,91	6,293	50,923
HRm	,321	2,606	,509	2,419	6,527

Tabla 45.- Valores para la corrosión múltiple entre a y los niveles meteorológicos y de contaminación, para el Aluminio en once estaciones del Área Metropolitana de Barcelona.

**Multiple Regression Y<sub>1</sub> :a 6 X variables**

Count:	R:	R-squared:	Adj. R-squared:	RMS Residual:
77	,885	,783	,764	2,894

**Analysis of Variance Table**

Source	DF:	Sum Squares:	Mean Square:	F-test:
REGRESSION	6	2110,751	351,792	41,996
RESIDUAL	70	586,378	8,377	p = ,0001
TOTAL	76	2697,13		

No Residual Statistics Computed

**Multiple Regression Y<sub>1</sub> :a 6 X variables**

**Beta Coefficient Table**

Variable:	Coefficient:	Std. Err.:	Std. Coeff.:	t-Value:	Probability:
INTERCEPT	-67,866				
Cloruros	2,478	,241	,737	10,259	,0001
SO2	,12	,038	,238	3,19	,0021
TPS	,049	,014	,266	3,556	,0007
SO4=	-,98	,179	-,424	5,484	,0001
t	1,382	,213	,418	6,481	,0001
HRm	,511	,171	,241	2,989	,0039

**Multiple Regression Y<sub>1</sub> :a 6 X variables**

**Confidence Intervals and Partial F Table**

Variable:	95% Lower:	95% Upper:	90% Lower:	90% Upper:	Partial F:
INTERCEPT					
Cloruros	1,996	2,959	2,075	2,88	105,256
SO2	,045	,195	,057	,183	10,177
TPS	,022	,076	,026	,072	12,648
SO4=	-1,336	-,624	-1,278	-,682	30,077
t	,956	1,807	1,026	1,737	42,006
HRm	,17	,851	,226	,795	8,933

Tabla 46.-Valores para la corrosión múltiple entre a y los niveles meteorológicos y de contaminación, para el Aluminio anodizado en once estaciones del Área Metropolitana de Barcelona.

**Multiple Regression Y<sub>1</sub>:a 6 X variables**

Count:	R:	R-squared:	Adj. R-squared:	RMS Residual:
77	,891	,794	,776	322,422

**Analysis of Variance Table**

Source	DF:	Sum Squares:	Mean Square:	F-test:
REGRESSION	6	27982144,139	4663690,69	44,862
RESIDUAL	70	7276918,225	103955,975	p = ,0001
TOTAL	76	35259062,364		

No Residual Statistics Computed

**Multiple Regression Y<sub>1</sub>:a 6 X variables**

**Beta Coefficient Table**

Variable:	Coefficient:	Std. Err.:	Std. Coeff.:	t-Value:	Probability:
INTERCEPT	-7765,541				
Cloruros	289,297	26,903	,752	10,753	,0001
SO2	9,065	4,195	,157	2,161	,0341
TPS	8,277	1,534	,393	5,394	,0001
SO4=	-93,857	19,905	-,355	4,715	,0001
t	160,754	23,746	,425	6,77	,0001
HRm	69,299	19,028	,286	3,642	,0005

**Multiple Regression Y<sub>1</sub>:a 6 X variables**

**Confidence Intervals and Partial F Table**

Variable:	95% Lower:	95% Upper:	90% Lower:	90% Upper:	Partial F:
INTERCEPT					
Cloruros	235,636	342,959	244,448	334,146	115,635
SO2	,697	17,432	2,071	16,058	4,669
TPS	5,217	11,338	5,719	10,835	29,1
SO4=	-133,561	-54,153	-127,041	-60,673	22,232
t	113,389	208,119	121,168	200,34	45,829
HRm	31,346	107,253	37,579	101,02	13,264

Tabla 47.-Valores para la corrosión múltiple entre *a* y los niveles meteorológicos y de contaminación, para el Acero en once estaciones del Área Metropolitana de Barcelona.

**Multiple Regression Y<sub>1</sub> :a 6 X variables**

Count:	R:	R-squared:	Adj. R-squared:	RMS Residual:
77	,902	,814	,798	1,706

**Analysis of Variance Table**

Source	DF:	Sum Squares:	Mean Square:	F-test:
REGRESSION	6	891,203	148,534	51,028
RESIDUAL	70	203,759	2,911	p = ,0001
TOTAL	76	1094,962		

No Residual Statistics Computed

**Multiple Regression Y<sub>1</sub> :a 6 X variables**

**Beta Coefficient Table**

Variable:	Coefficient:	Std. Err.:	Std. Coeff.:	t-Value:	Probability:
INTERCEPT	-42,178				
Cloruros	1,669	,142	,779	11,722	,0001
SO2	,062	,022	,192	2,785	,0069
TPS	,024	,008	,205	2,959	,0042
SO4=	-,719	,105	-,489	6,826	,0001
t	,868	,126	,412	6,911	,0001
HRm	,345	,101	,256	3,431	,001

**Multiple Regression Y<sub>1</sub> :a 6 X variables**

**Confidence Intervals and Partial F Table**

Variable:	95% Lower:	95% Upper:	90% Lower:	90% Upper:	Partial F:
INTERCEPT					
Cloruros	1,385	1,953	1,431	1,906	137,4
SO2	,018	,106	,025	,099	7,757
TPS	,008	,04	,01	,038	8,754
SO4=	-,929	-,509	-,895	-,543	46,597
t	,618	1,119	,659	1,078	47,761
HRm	,145	,546	,178	,513	11,77

Tabla 48.-Valores para la corrosión múltiple entre *a* y los niveles meteorológicos y de contaminación, para el Acero S30400 en estaciones del Área Metropolitana de Barcelona.

**Multiple Regression Y<sub>1</sub> :a 6 X variables**

Count:	R:	R-squared:	Adj. R-squared:	RMS Residual:
77	,853	,728	,705	1,467

**Analysis of Variance Table**

Source	DF:	Sum Squares:	Mean Square:	F-test:
REGRESSION	6	404,007	67,334	31,29
RESIDUAL	70	150,637	2,152	p = ,0001
TOTAL	76	554,643		

No Residual Statistics Computed

**Multiple Regression Y<sub>1</sub> :a 6 X variables**

**Beta Coefficient Table**

Variable:	Coefficient:	Std. Err.:	Std. Coeff.:	t-Value:	Probability:
INTERCEPT	-27,922				
Cloruros	1,196	,122	,785	9,773	,0001
SO2	,01	,019	,043	,51	,6114
TPS	,02	,007	,24	2,867	,0055
SO4=	-,521	,091	-,497	5,751	,0001
t	,624	,108	,416	5,775	,0001
HRm	,225	,087	,234	2,598	,0114

**Multiple Regression Y<sub>1</sub> :a 6 X variables**

**Confidence Intervals and Partial F Table**

Variable:	95% Lower:	95% Upper:	90% Lower:	90% Upper:	Partial F:
INTERCEPT					
Cloruros	,952	1,44	,992	1,4	95,512
SO2	-,028	,048	-,022	,042	,261
TPS	,006	,034	,008	,032	8,222
SO4=	-,701	-,34	-,672	-,37	33,069
t	,408	,839	,444	,804	33,352
HRm	,052	,398	,081	,369	6,747

Tabla 49.-Valores para la corrosión múltiple entre a y los niveles meteorológicos y de contaminación, para el Acero S31600 en las estaciones del Área Metropolitana de Barcelona.

**Multiple Regression Y<sub>1</sub> :a 6 X variables**

Count:	R:	R-squared:	Adj. R-squared:	RMS Residual:
77	,911	,83	,816	5,382

**Analysis of Variance Table**

Source	DF:	Sum Squares:	Mean Square:	F-test:
REGRESSION	6	9907,458	1651,243	57,002
RESIDUAL	70	2027,758	28,968	p = ,0001
TOTAL	76	11935,215		

No Residual Statistics Computed

**Multiple Regression Y<sub>1</sub> :a 6 X variables**

**Beta Coefficient Table**

Variable:	Coefficient:	Std. Err.:	Std. Coeff.:	t-Value:	Probability:
INTERCEPT	-116,742				
Cloruros	5,829	,449	,824	12,98	,0001
SO2	,185	,07	,174	2,643	,0101
TPS	,064	,026	,165	2,493	,015
SO4=	-2,176	,332	-,448	6,548	,0001
t	2,904	,396	,417	7,326	,0001
HRm	,734	,318	,164	2,31	,0238

**Multiple Regression Y<sub>1</sub> :a 6 X variables**

**Confidence Intervals and Partial F Table**

Variable:	95% Lower:	95% Upper:	90% Lower:	90% Upper:	Partial F:
INTERCEPT					
Cloruros	4,933	6,725	5,081	6,578	168,48
SO2	,045	,325	,068	,302	6,983
TPS	,013	,115	,021	,107	6,213
SO4=	-2,839	-1,513	-2,73	-1,622	42,874
t	2,113	3,695	2,243	3,565	53,677
HRm	,1	1,367	,204	1,263	5,337

Tabla 50.-Valores para la corrosión múltiple entre *a* y los niveles meteorológicos y de contaminación, para el Acero S40900 en las estaciones del Área Metropolitana de Barcelona.

**Multiple Regression Y<sub>1</sub> :a 6 X variables**

Count:	R:	R-squared:	Adj. R-squared:	RMS Residual:
77	,901	,812	,796	3,232

**Analysis of Variance Table**

Source	DF:	Sum Squares:	Mean Square:	F-test:
REGRESSION	6	3156,701	526,117	50,36
RESIDUAL	70	731,296	10,447	p = ,0001
TOTAL	76	3887,998		

No Residual Statistics Computed

**Multiple Regression Y<sub>1</sub> :a 6 X variables**

**Beta Coefficient Table**

Variable:	Coefficient:	Std. Err.:	Std. Coeff.:	t-Value:	Probability:
INTERCEPT	-83,88				
Cloruros	3,205	,27	,794	11,885	,0001
SO2	,11	,042	,181	2,609	,0111
TPS	,043	,015	,194	2,792	,0068
SO4=	-1,282	,2	-,462	6,423	,0001
t	1,658	,238	,417	6,964	,0001
HRm	,664	,191	,261	3,483	,0009

**Multiple Regression Y<sub>1</sub> :a 6 X variables**

**Confidence Intervals and Partial F Table**

Variable:	95% Lower:	95% Upper:	90% Lower:	90% Upper:	Partial F:
INTERCEPT					
Cloruros	2,667	3,743	2,756	3,655	141,251
SO2	,026	,194	,04	,18	6,808
TPS	,012	,074	,017	,069	7,793
SO4=	-1,68	-,884	-1,614	-,949	41,25
t	1,183	2,133	1,261	2,055	48,497
HRm	,284	1,045	,346	,982	12,133

Tabla 51.-Valores para la corrosión múltiple entre *a* y los niveles meteorológicos y de contaminación, para el Acero S43000 en las estaciones del Área Metropolitana de Barcelona.

**Multiple Regression Y<sub>1</sub> :a 6 X variables**

Count:	R:	R-squared:	Adj. R-squared:	RMS Residual:
77	,886	,786	,767	2,951

**Analysis of Variance Table**

Source	DF:	Sum Squares:	Mean Square:	F-test:
REGRESSION	6	2234,295	372,382	42,775
RESIDUAL	70	609,392	8,706	p = ,0001
TOTAL	76	2843,687		

No Residual Statistics Computed

**Multiple Regression Y<sub>1</sub> :a 6 X variables**

**Beta Coefficient Table**

Variable:	Coefficient:	Std. Err.:	Std. Coeff.:	t-Value:	Probability:
INTERCEPT	-68,638				
Cloruros	2,757	,246	,799	11,2	,0001
SO2	,079	,038	,153	2,067	,0424
TPS	,03	,014	,16	2,153	,0348
SO4=	-1,087	,182	-,458	5,967	,0001
t	1,437	,217	,423	6,614	,0001
HRm	,531	,174	,244	3,051	,0032

**Multiple Regression Y<sub>1</sub> :a 6 X variables**

**Confidence Intervals and Partial F Table**

Variable:	95% Lower:	95% Upper:	90% Lower:	90% Upper:	Partial F:
INTERCEPT					
Cloruros	2,266	3,249	2,347	3,168	125,45
SO2	,003	,156	,015	,143	4,274
TPS	,002	,058	,007	,054	4,636
SO4=	-1,45	-,724	-1,391	-,783	35,607
t	1,004	1,871	1,075	1,8	43,748
HRm	,184	,879	,241	,821	9,307

Tabla 52.-Valores para la corrosión múltiple entre *a* y los niveles meteorológicos y de contaminación, para el Acero S43400 en las estaciones del Área Metropolitana de Barcelona.

**Multiple Regression Y<sub>1</sub> :a 6 X variables**

Count:	R:	R-squared:	Adj. R-squared:	RMS Residual:
28	,967	,936	,918	,888

**Analysis of Variance Table**

Source	DF:	Sum Squares:	Mean Square:	F-test:
REGRESSION	6	241,822	40,304	51,164
RESIDUAL	21	16,542	,788	p = ,0001
TOTAL	27	258,365		

No Residual Statistics Computed

Note: 49 cases deleted with missing values.

**Multiple Regression Y<sub>1</sub> :a 6 X variables**

**Beta Coefficient Table**

Variable:	Coefficient:	Std. Err.:	Std. Coeff.:	t-Value:	Probability:
INTERCEPT	-27,363				
Cloruros	1,254	,182	,931	6,906	,0001
SO2	,065	,061	,178	1,07	,2966
TPS	-,011	,015	-,137	,699	,4921
SO4=	-,361	,182	-,316	1,98	,0609
t	,538	,116	,312	4,645	,0001
HRm	,226	,207	,199	1,095	,2857

**Multiple Regression Y<sub>1</sub> :a 6 X variables**

**Confidence Intervals and Partial F Table**

Variable:	95% Lower:	95% Upper:	90% Lower:	90% Upper:	Partial F:
INTERCEPT					
Cloruros	,876	1,632	,942	1,567	47,687
SO2	-,061	,192	-,04	,17	1,146
TPS	-,042	,021	-,037	,016	,489
SO4=	-,74	,018	-,674	-,047	3,922
t	,297	,779	,339	,737	21,573
HRm	-,204	,656	-,129	,582	1,2

Tabla 53.-Valores para la corrosión múltiple entre *a* y los niveles meteorológicos y de contaminación, para el Acero inoxidable S44400 en cuatro estaciones del Área de Barcelona.

**Multiple Regression Y<sub>1</sub> :a 6 X variables**

Count:	R:	R-squared:	Adj. R-squared:	RMS Residual:
77	,892	,796	,778	42,585

**Analysis of Variance Table**

Source	DF:	Sum Squares:	Mean Square:	F-test:
REGRESSION	6	494918,781	82486,464	45,485
RESIDUAL	70	126945,462	1813,507	p = ,0001
TOTAL	76	621864,243		

No Residual Statistics Computed

**Multiple Regression Y<sub>1</sub> :a 6 X variables**

**Beta Coefficient Table**

Variable:	Coefficient:	Std. Err.:	Std. Coeff.:	t-Value:	Probability:
INTERCEPT	-1184,854				
Cloruros	45,852	3,553	,898	12,904	,0001
SO2	,095	,554	,012	,171	,8646
TPS	,436	,203	,156	2,153	,0347
SO4=	-11,644	2,629	-,332	4,429	,0001
t	21,544	3,136	,429	6,869	,0001
HRm	9,785	2,513	,304	3,894	,0002

**Multiple Regression Y<sub>1</sub> :a 6 X variables**

**Confidence Intervals and Partial F Table**

Variable:	95% Lower:	95% Upper:	90% Lower:	90% Upper:	Partial F:
INTERCEPT					
Cloruros	38,765	52,94	39,929	51,776	166,515
SO2	-1,01	1,2	-,829	1,019	,029
TPS	,032	,841	,099	,774	4,637
SO4=	-16,888	-6,4	-16,027	-7,261	19,614
t	15,288	27,8	16,316	26,773	47,186
HRm	4,773	14,798	5,596	13,975	15,161

Tabla 54.-Valores para la corrosión múltiple entre a y los niveles meteorológicos y de contaminación, para el cobre en once estaciones del Área Metropolitana de Barcelona.

Tabla 55. Velocidades de corrosión del zinc i del acero, en mg/(dm<sup>2</sup>· año), en once estaciones del Area Metropolitana de Barcelona.

Estación	v(zinc)	v(acero)
E1	47	1944
E2	66	2866
E3	54	1921
E4	61	2440
E5	76	2946
E6	67	2624
E7	248	4408
E8	42	2128
E9	42	2129
E10	53	2266
E11	45	2212

Tabla 56. Contenido en Cr, Ni, Mo i Mn de los aceros inoxidablens ensayados.

Acero	%Cr	%Ni	%Mo	%Mn
S40900	11			1
S43000	16			1
S43400	16		1	1
S30400	18	8		2
S31600	16,5	11	2	2

Tabla 57. Indices de resistencia a las picaduras, ERP<sub>1</sub> y ERP<sub>2</sub> , e índice de resistencia a la corrosión. En la última columna figuran los valores del coeficiente β de cada uno de los cinco aceros inoxidablens ensayados

Acero	ERP <sub>1</sub>	ERP <sub>2</sub>	i	β
S40900	11,0	11,0	6,0	5,829
S43000	16,0	16,0	11,0	3,205
S43400	19,0	19,3	12,0	2,757
S30400	18,0	30,8	16,0	1,669
S31600	22,5	40,7	19,5	1,196

## FIGURAS

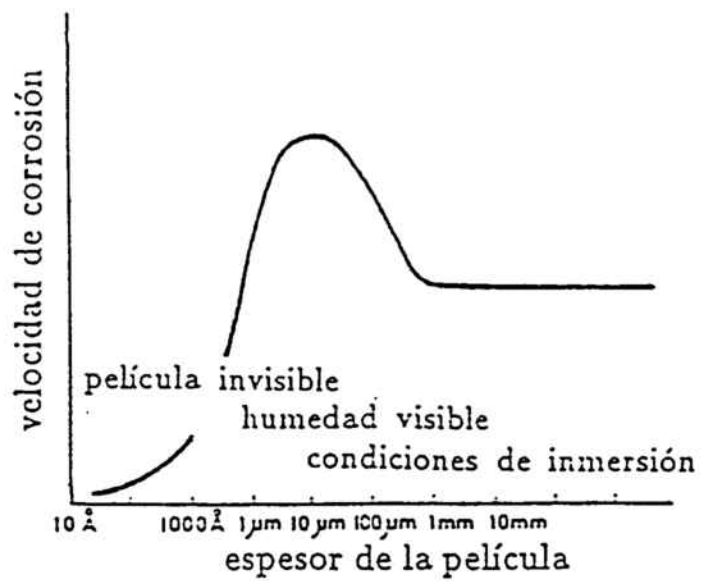


Figura 1.-Capa gruesa de humedad, en condiciones de inmersión. La corrosión del material toma valores constantes por estar bajo control catódico.

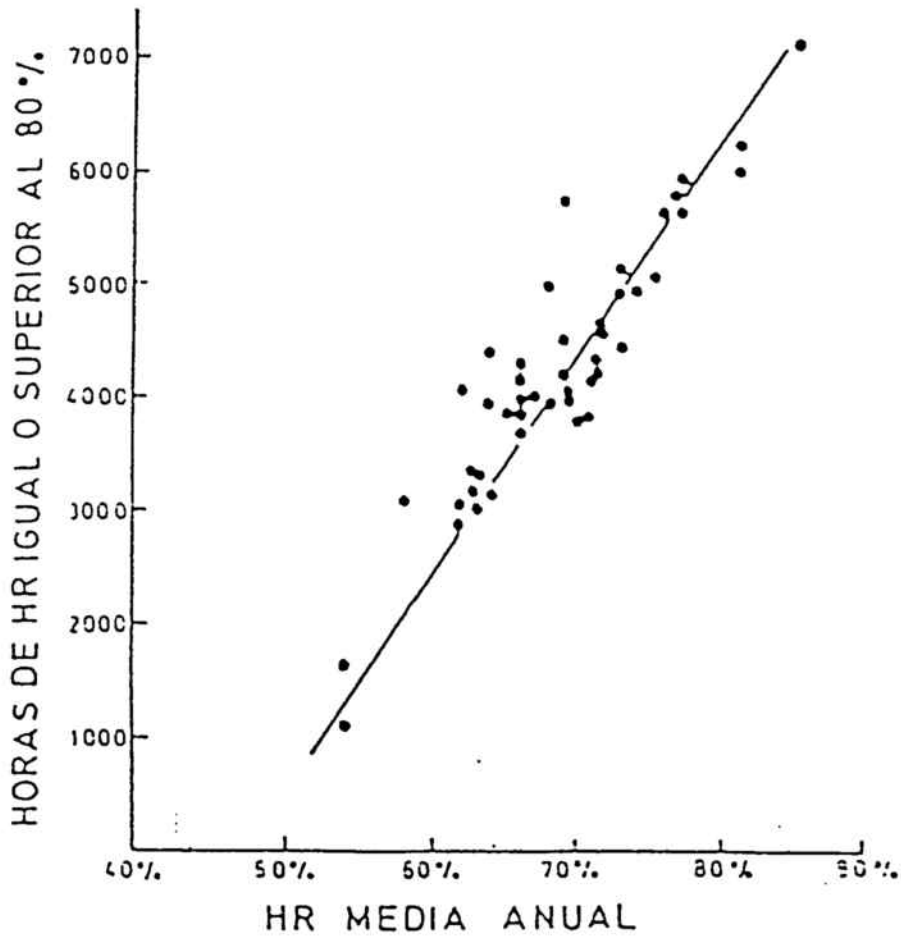


Figura 2.-Representación de la *HR* media anual frente al número de horas en que la *HR* alcanza o supera el nivel del 80%, con los datos relativos a numerosas poblaciones españolas.

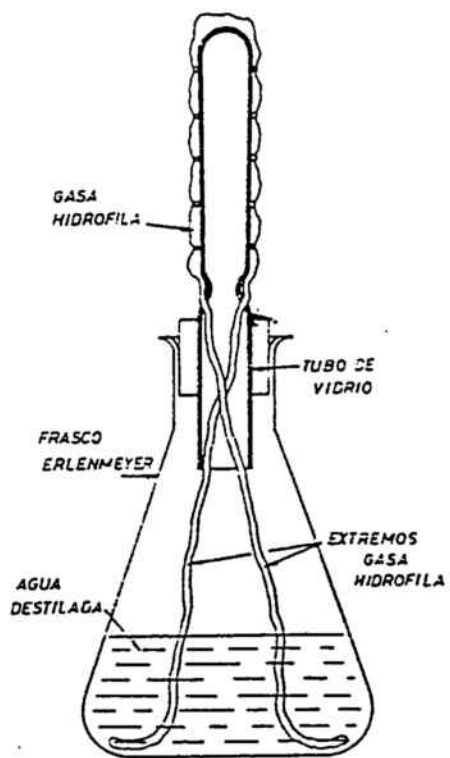


Figura 3.-Candela húmeda de Ambier y Bain.

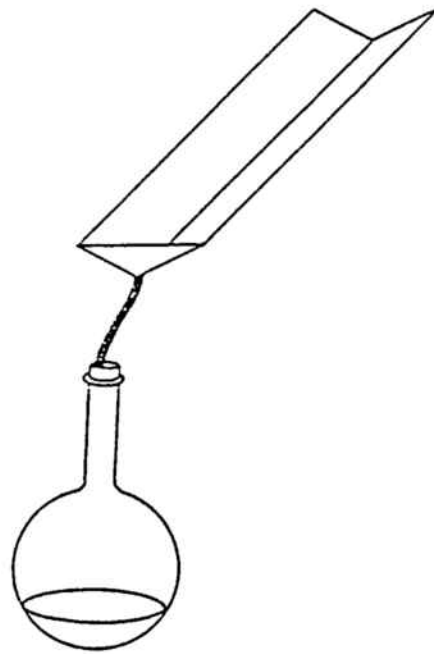


Figura 4.-Probeta de Hache.

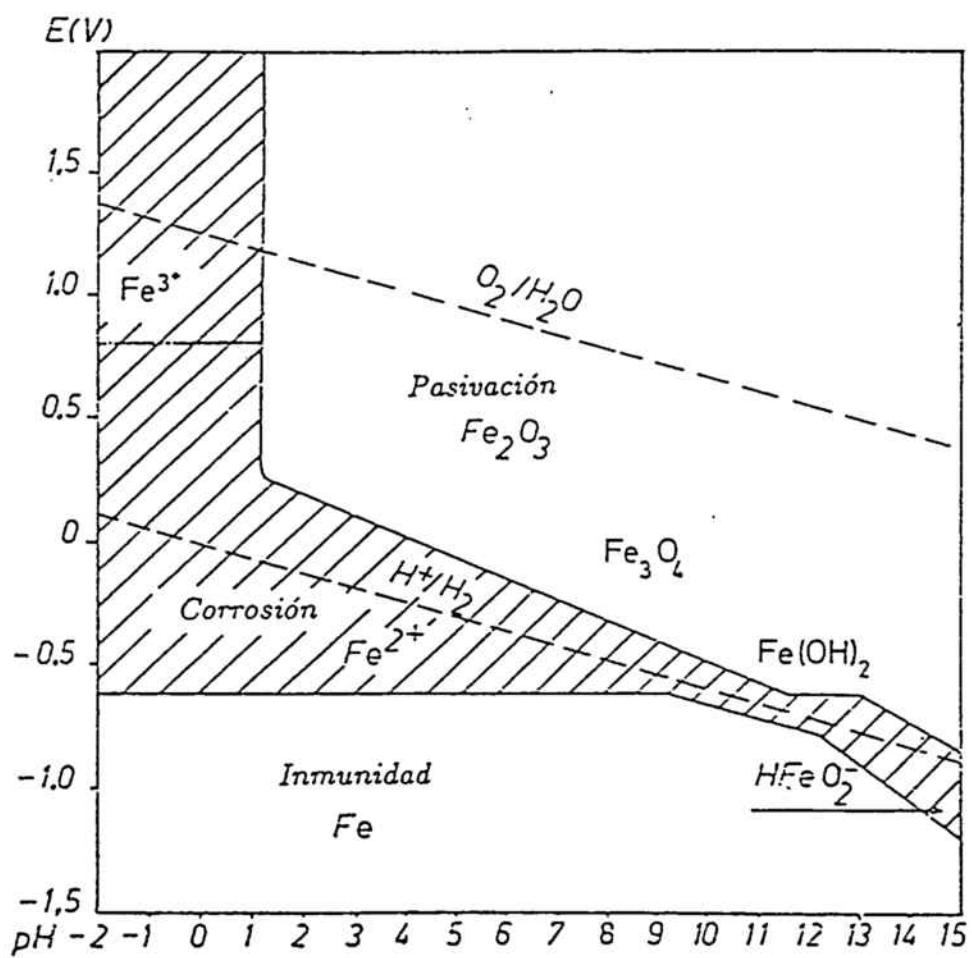


Figura 5.-Diagrama E-pH del hierro ( Diagrama de Pourbaix)

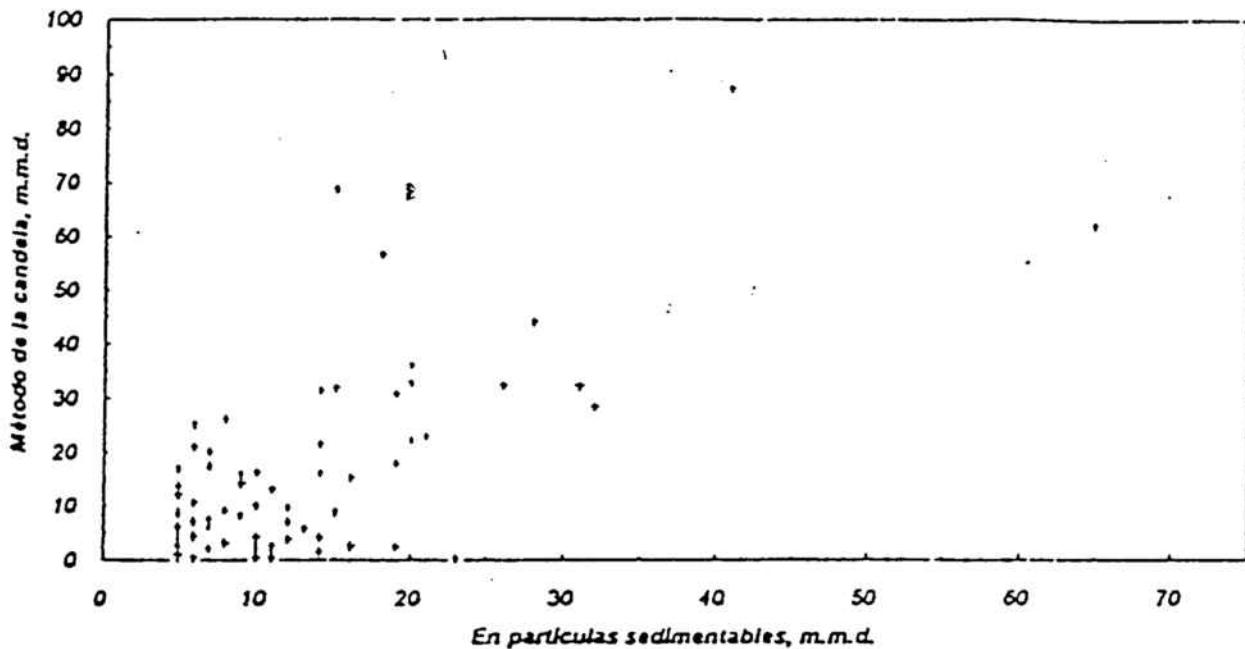


Figura 6.-Comparación de los resultados obtenidos mediante dos técnicas técnicas distintas para determinar cloruros.

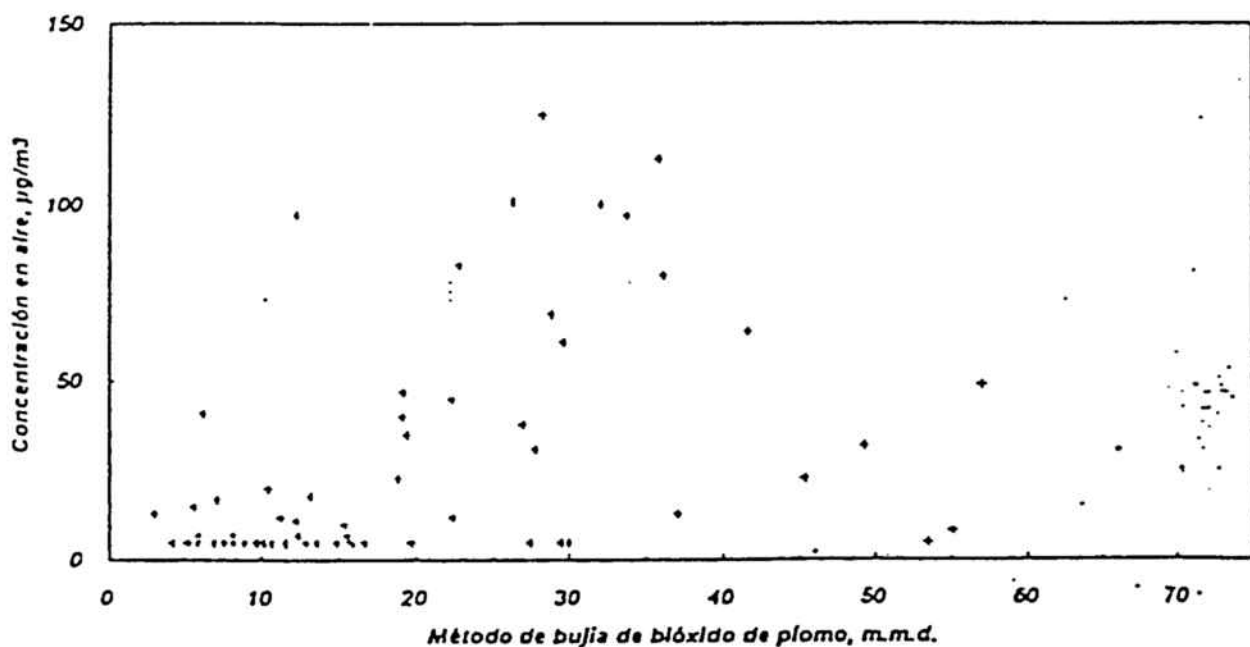


Figura 7.-Comparación de los resultados obtenidos mediante dos técnicas técnicas distintas para determinar SO<sub>2</sub>.

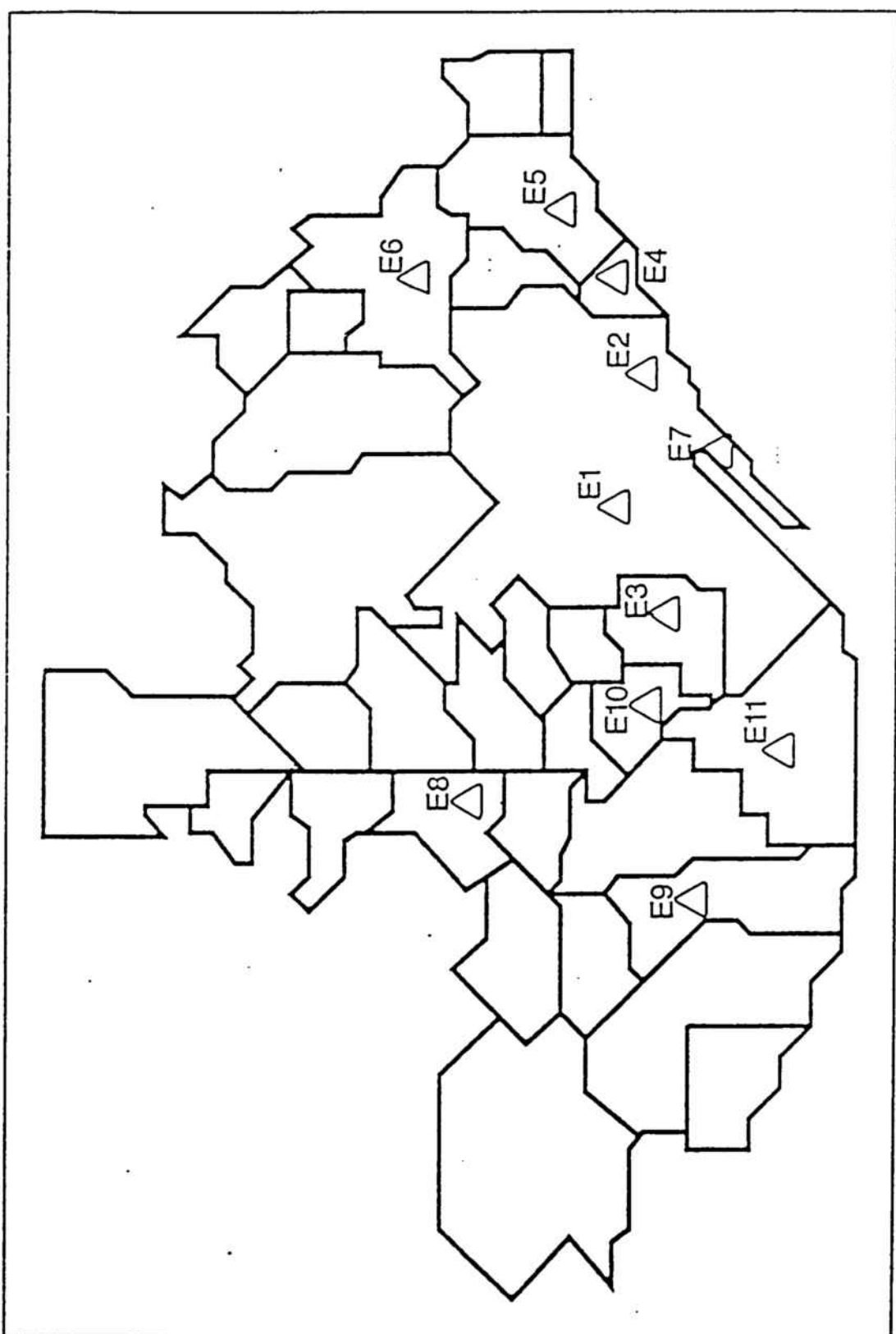


Figura 8.-Localización de las 11 estaciones sobre el mapa del Area Metropolitana de Barcelona.

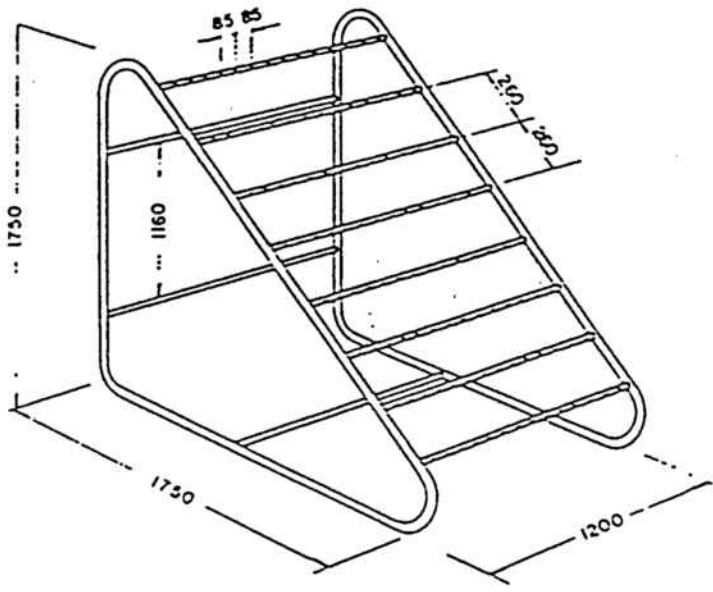


Figura 9.-Pupitres para la exposición de las probetas.

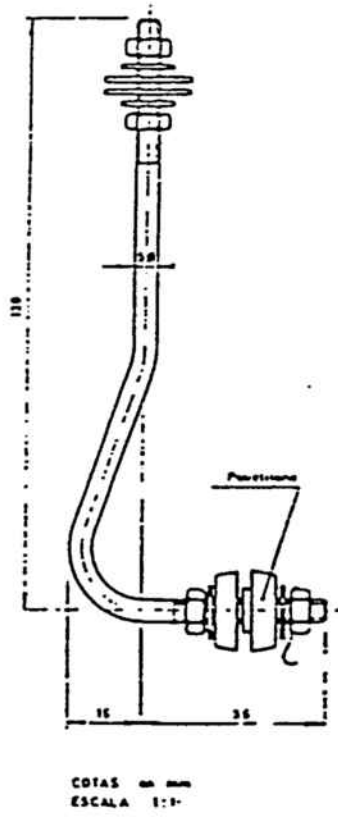
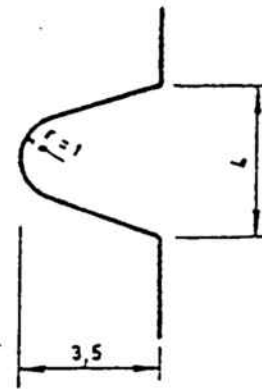
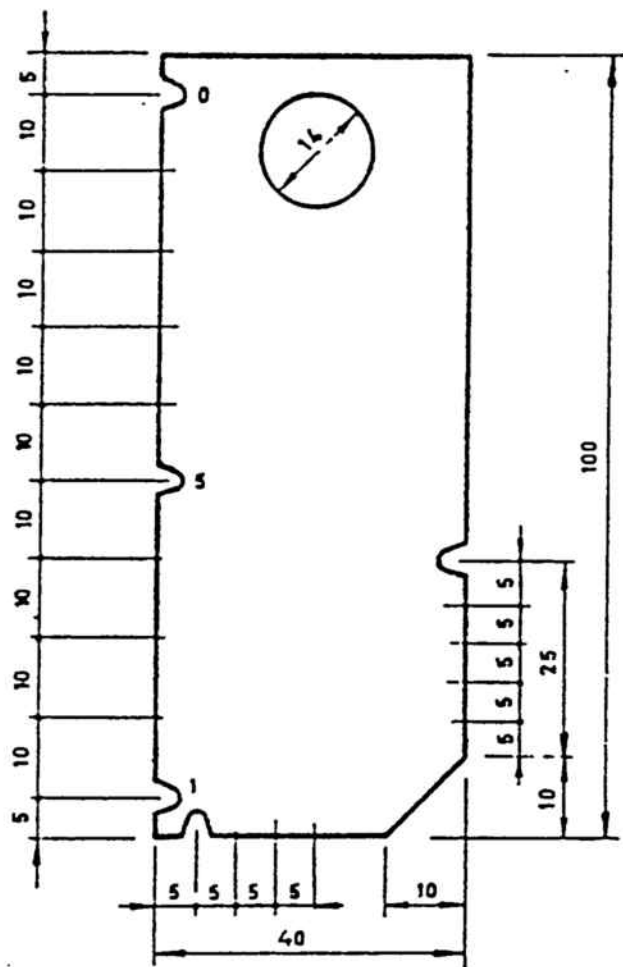


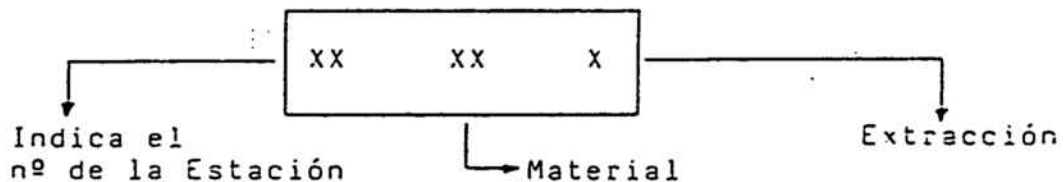
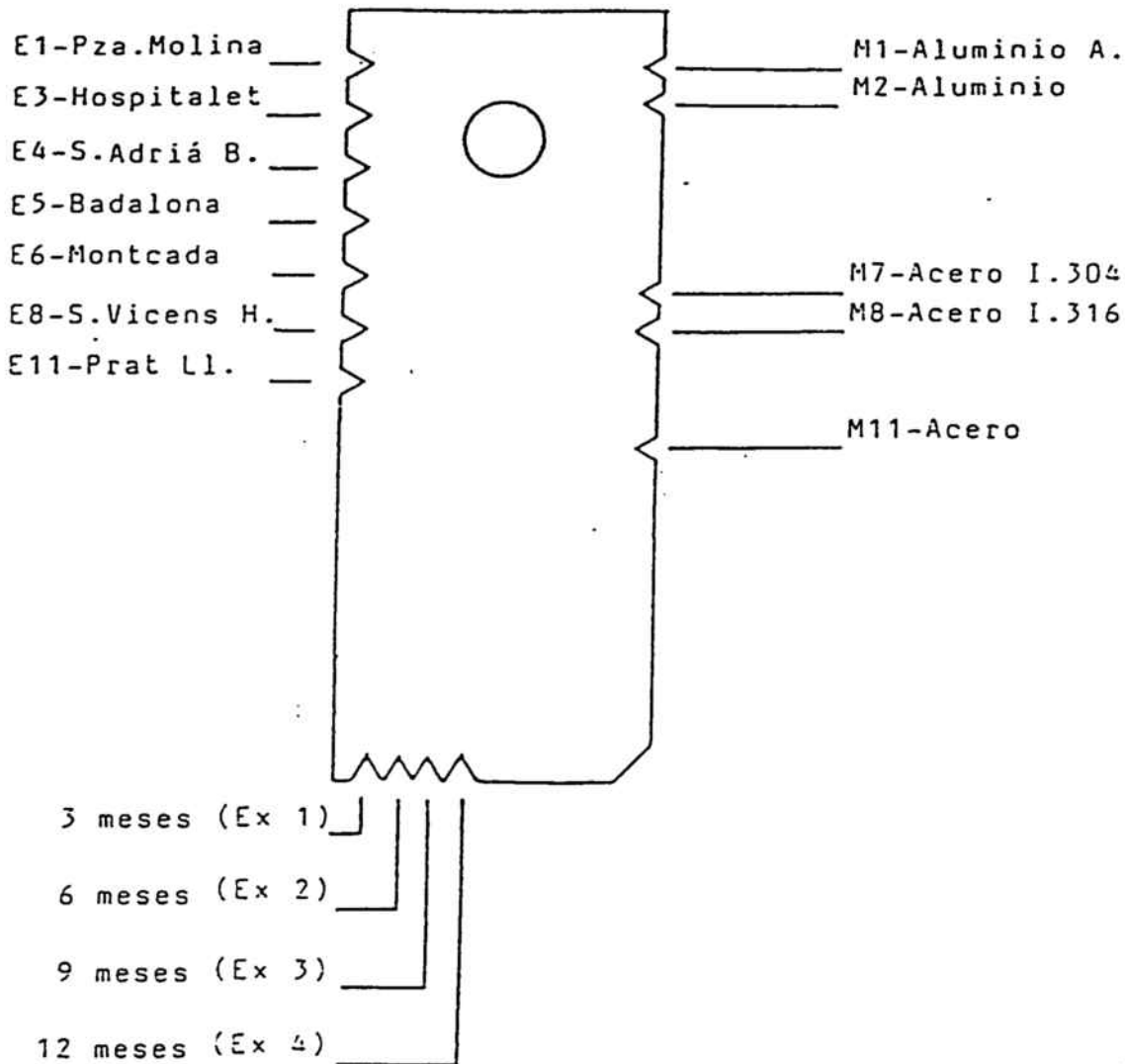
Figura 10.-Ganchos tipo FECSA para la sujeción de probetas.



DETALLE MUESCA  
ESCALA 5:1

ESCALA 1:1  
COTAS en mm.

Figura 11.-Probetas de tipo CENIM.



Ejemplo: 

3	15	2
---	----	---

Estación nº 3: Hospitalet  
 Material 15 : Acero Emplomado.  
 Extracción 2ª: 6 meses.

Figura 12.-Entalladuras laterales para la matriculación de las probetas.

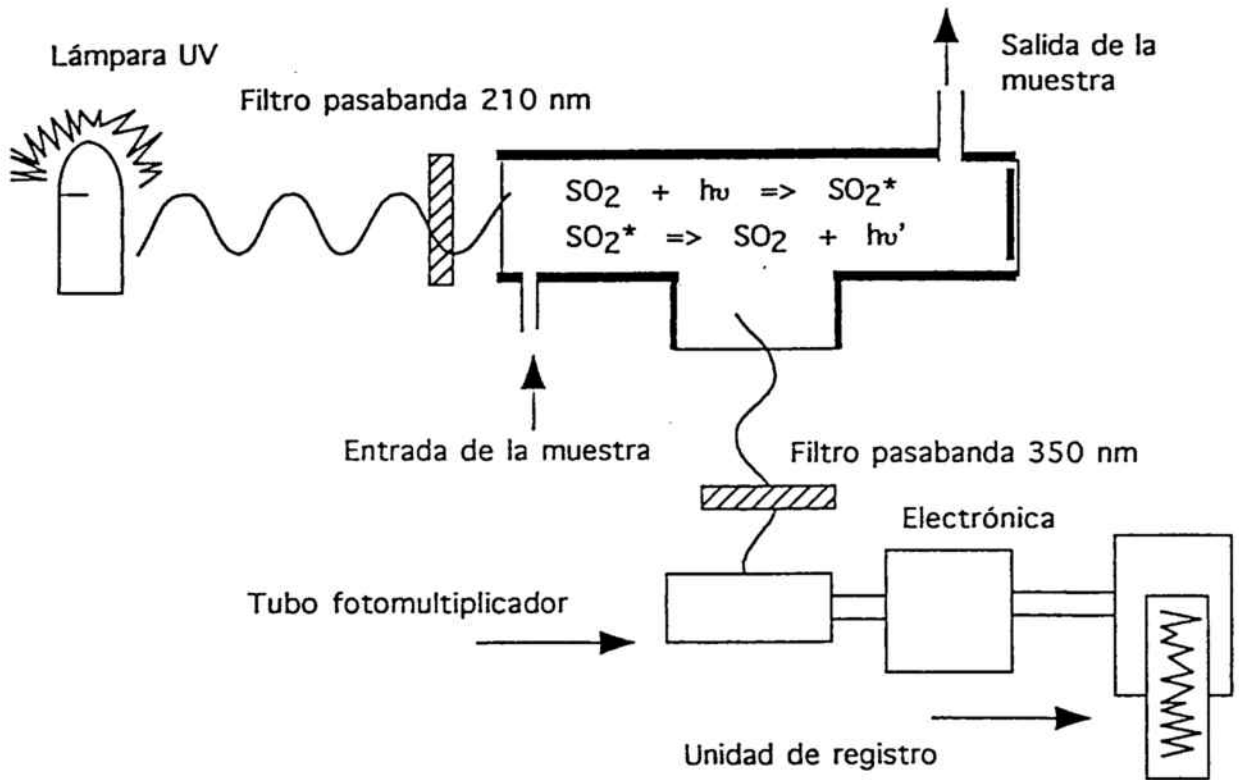


Figura 13.-Diagrama del aparato para determinar dióxido de azufre en continuo.

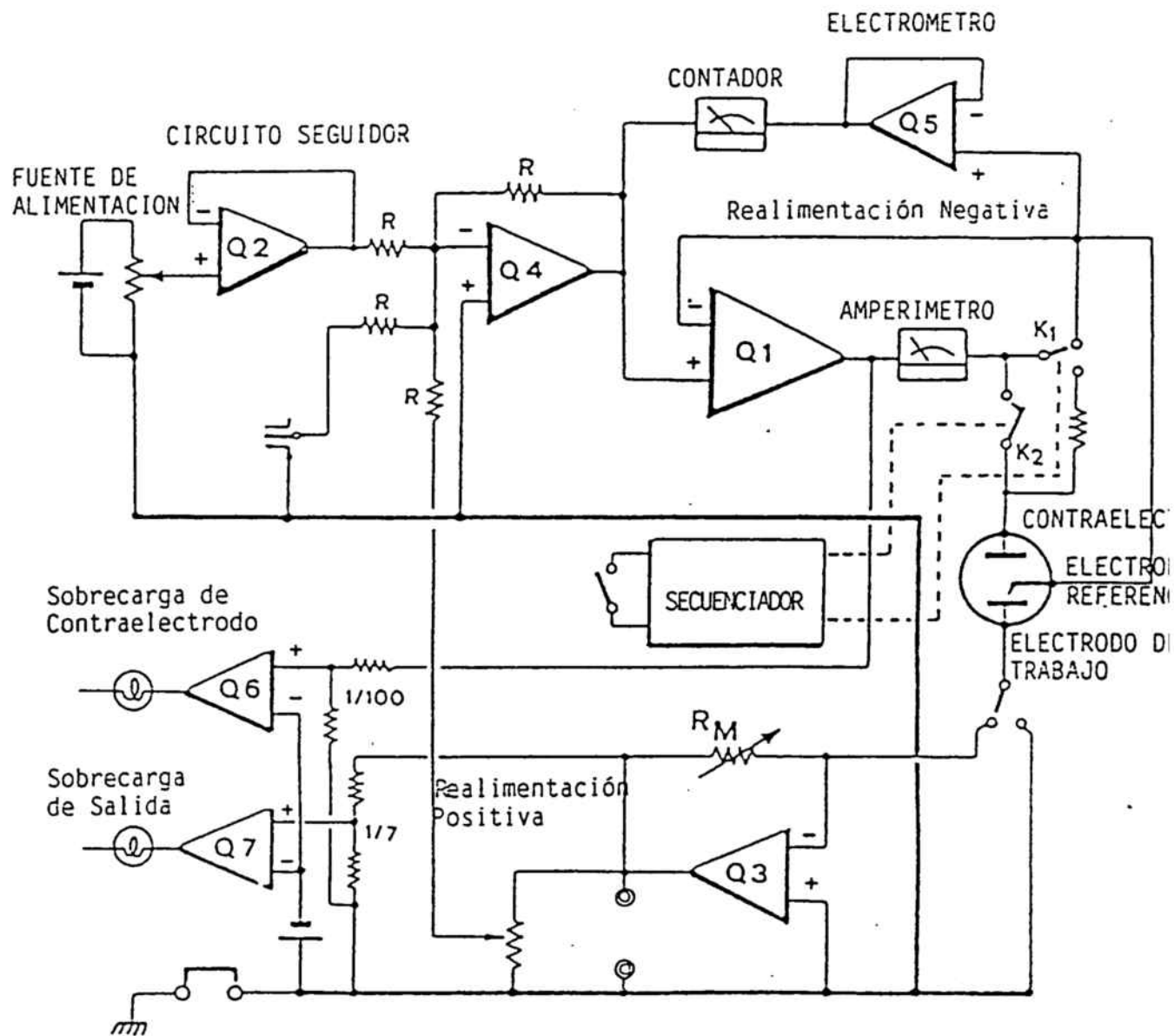


Figura 14.-Esquema del potenciostato.

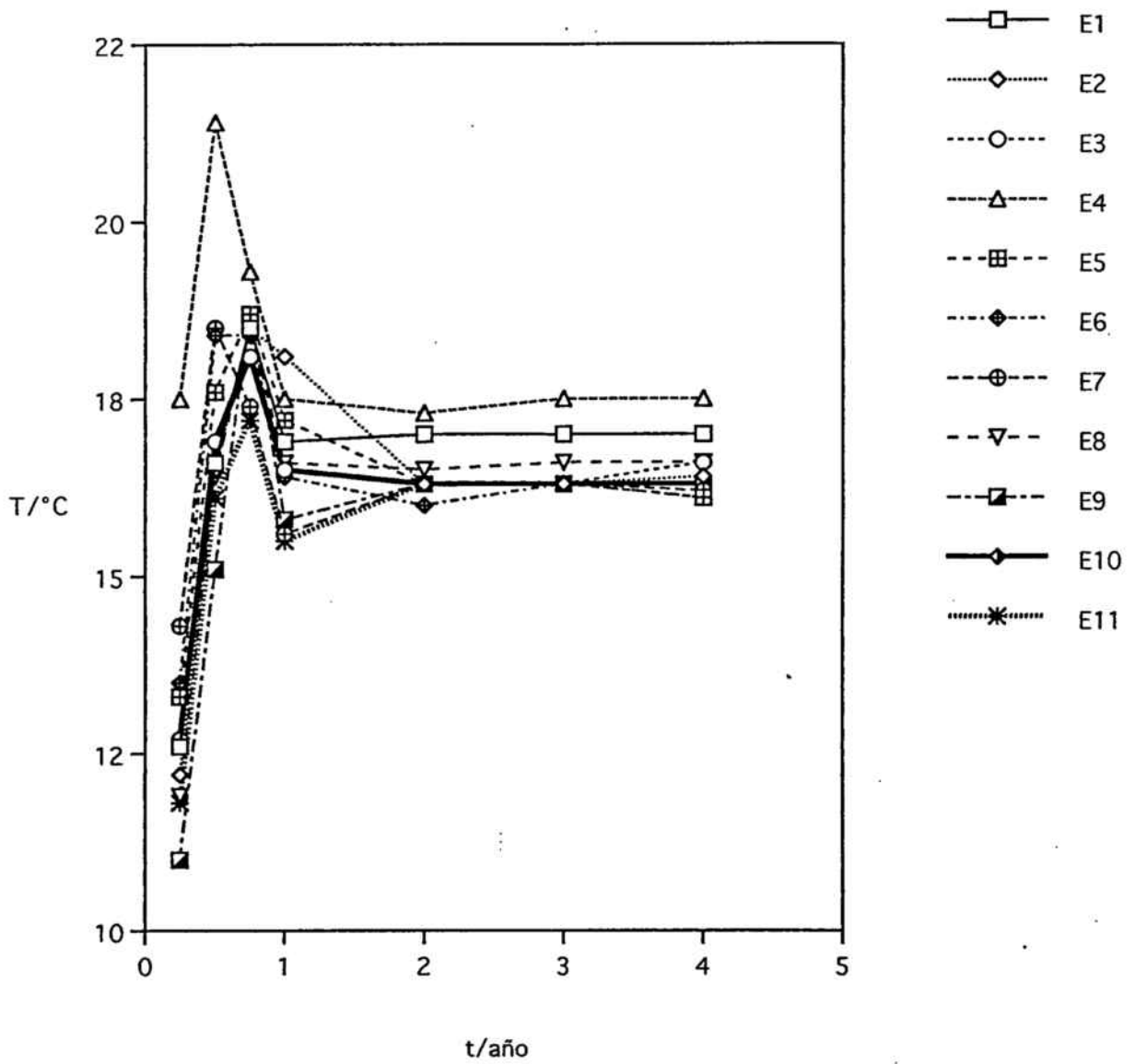


Figura 15.-Temperatura media, en °C, para cada una de las extracciones, en función del tiempo, en año, para cada una de las estaciones del Area Metropolitana de Barcelona.

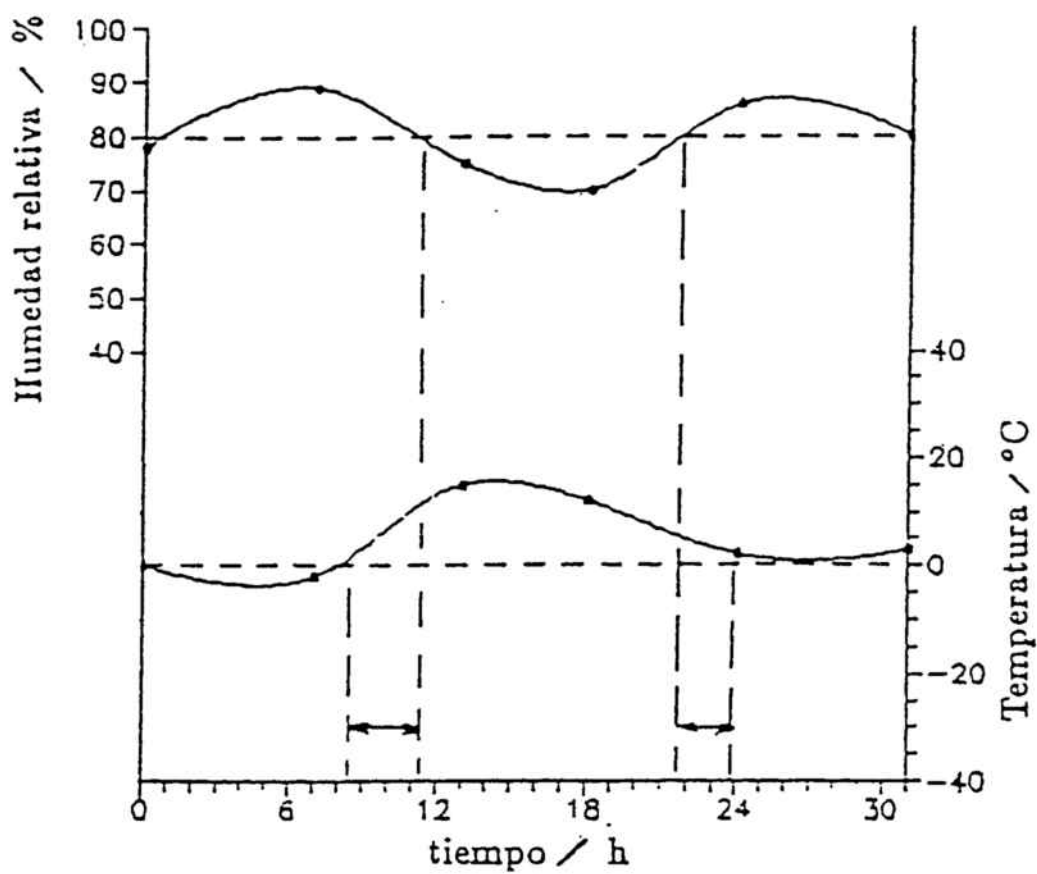


Figura 16.-Cálculo del tiempo de humectación a partir de la humedad relativa y de la temperatura.

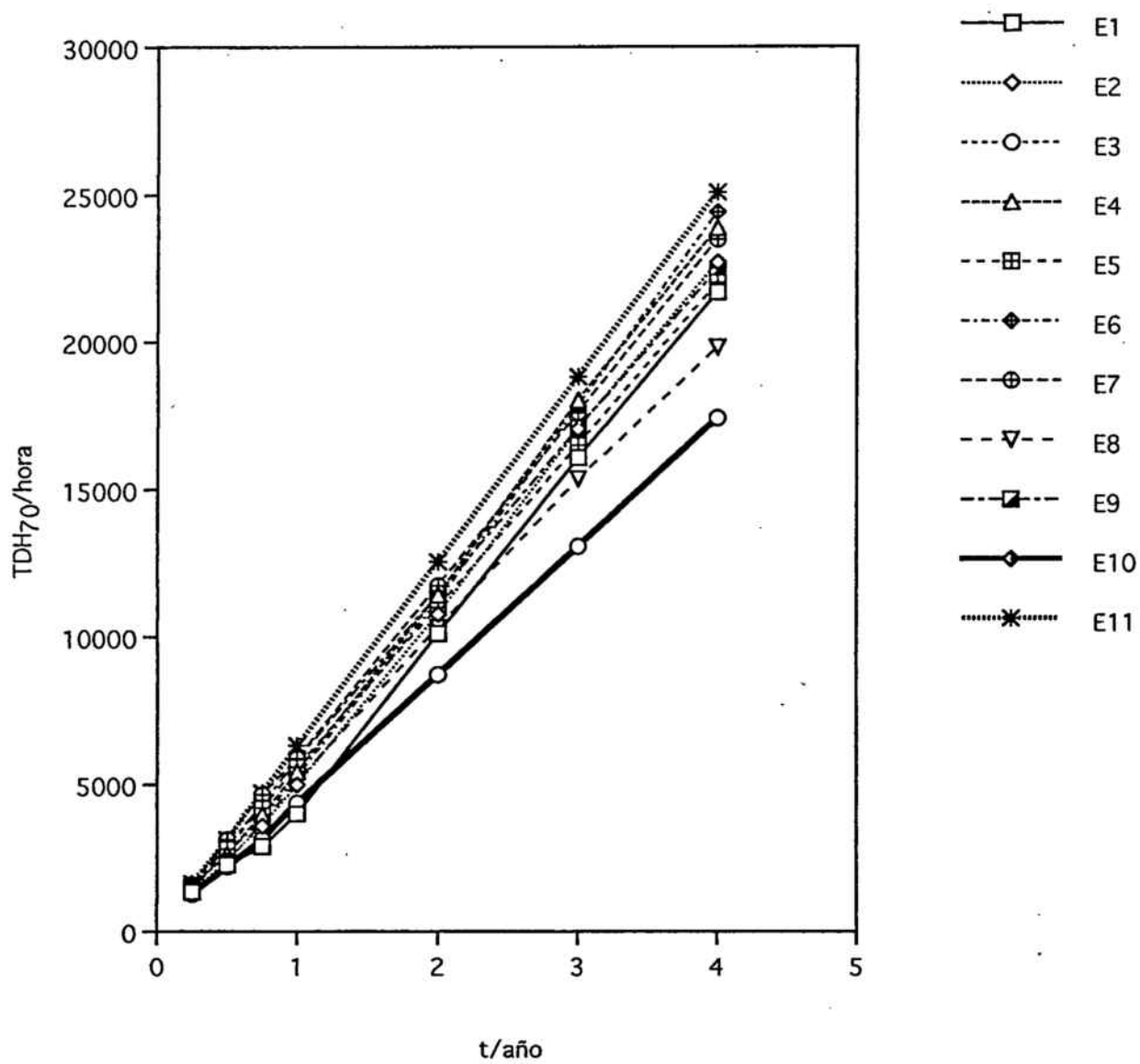


Figura 17.-Tiempo, en horas, en que la humedad supera el 70% en función del tiempo en años.

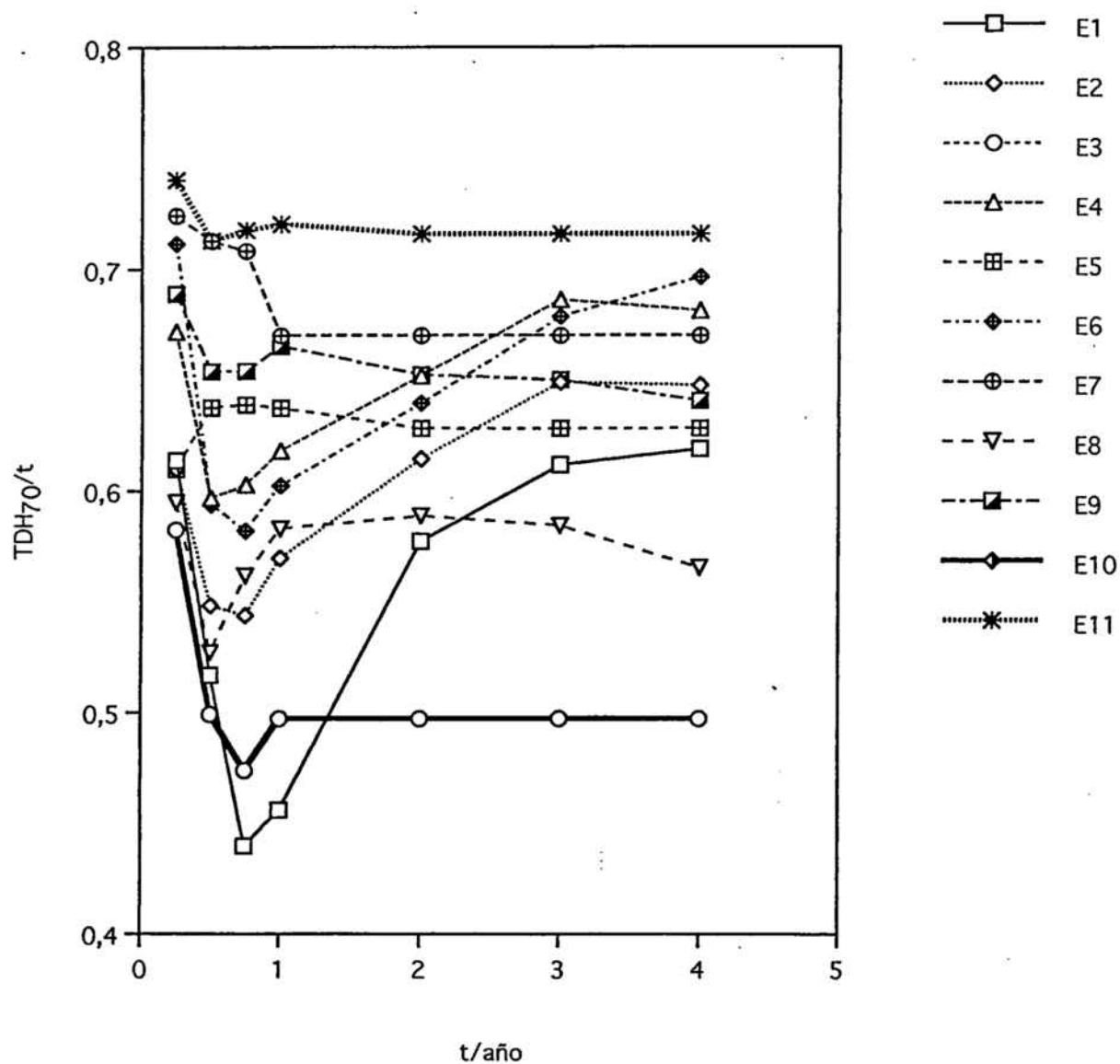


Figura 18.-Factor de humectación para un nivel del 80%, en función del tiempo en años, para las 11 estaciones del Area Metropolitana de Barcelona.

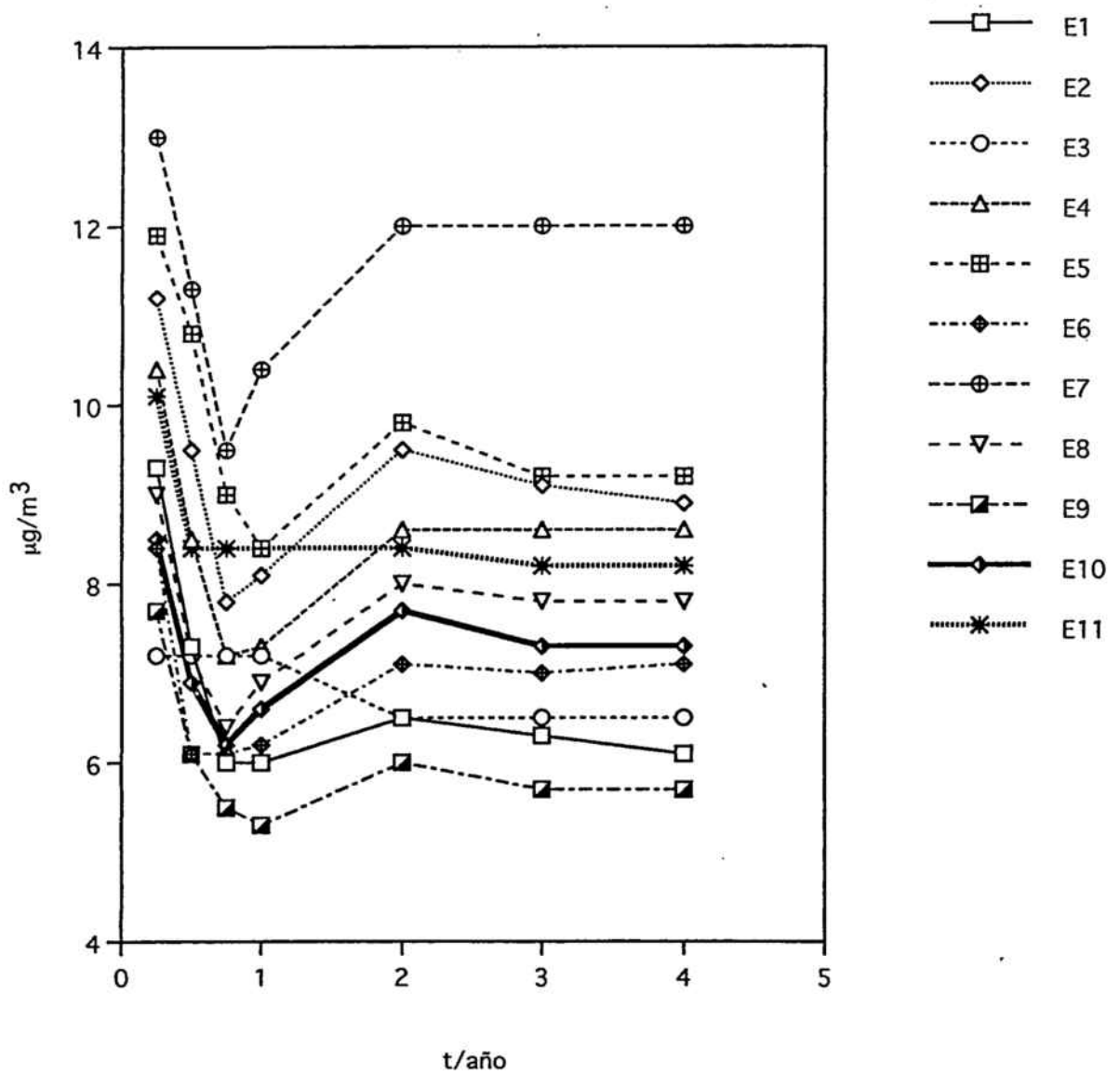


Figura 19.-Niveles de cloruros, en  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ , en función del tiempo en años, para las 11 estaciones del Area Metropolitana de Barcelona.

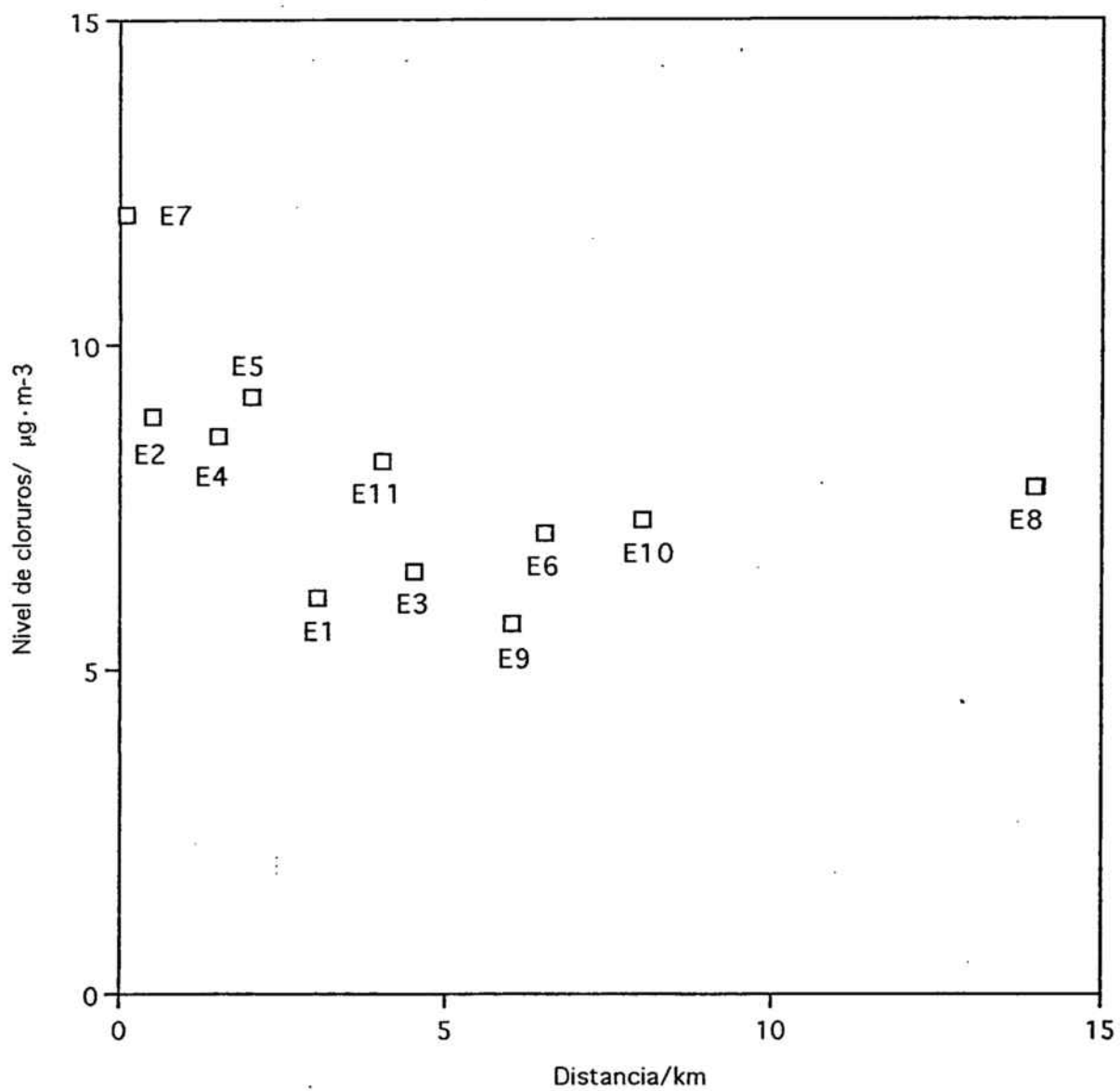


Figura 20.-Variación de los niveles de cloruros, en  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ , con la distancia a la línea costera, en km, para las 11 estaciones del Area Metropolitana de Barcelona.

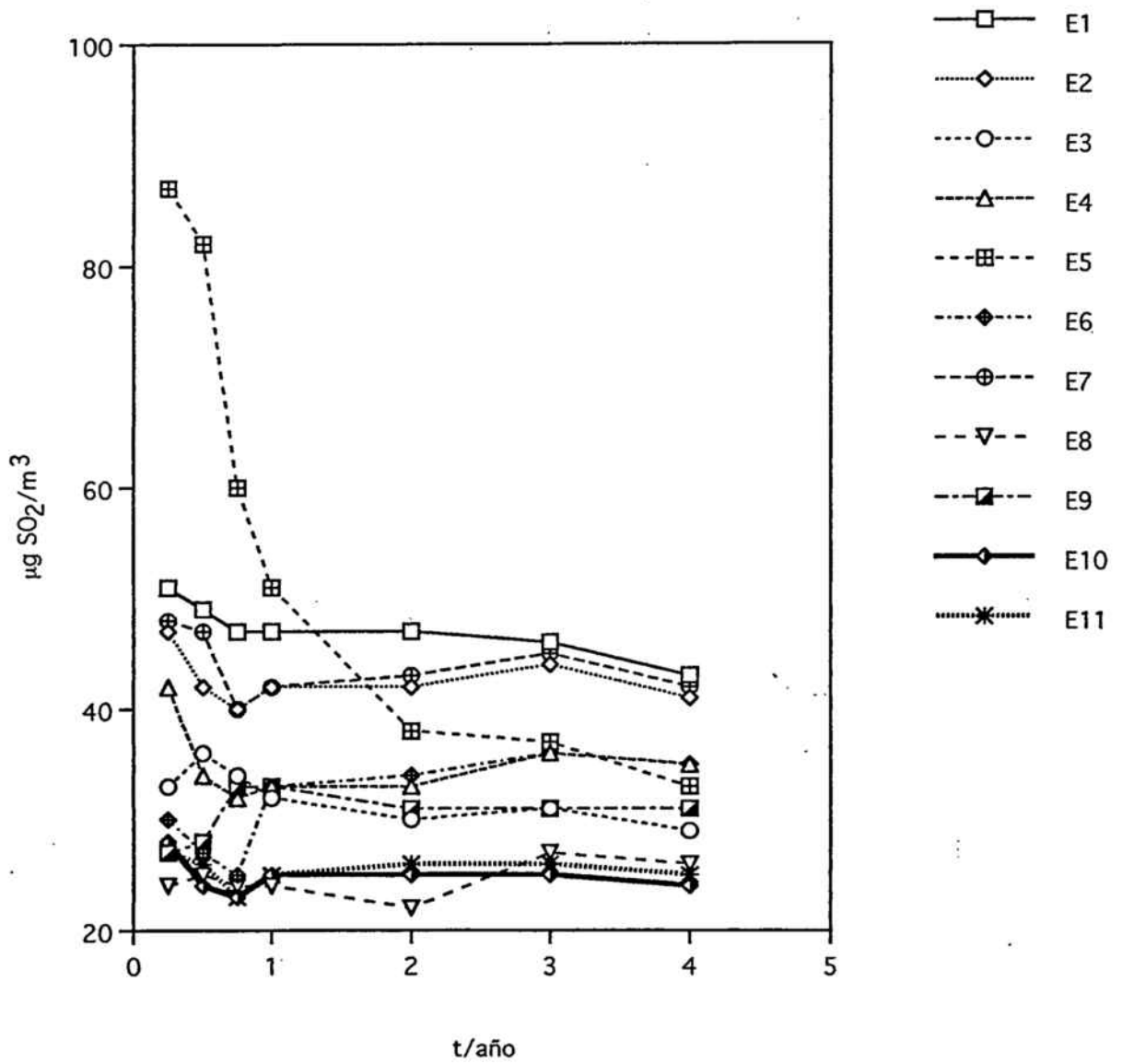


Figura 21.-Variación de los niveles medios de  $\text{SO}_2$ , en  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ , con el tiempo, en años, para cada una de las 11 estaciones del Area Metropolitana de Barcelona.

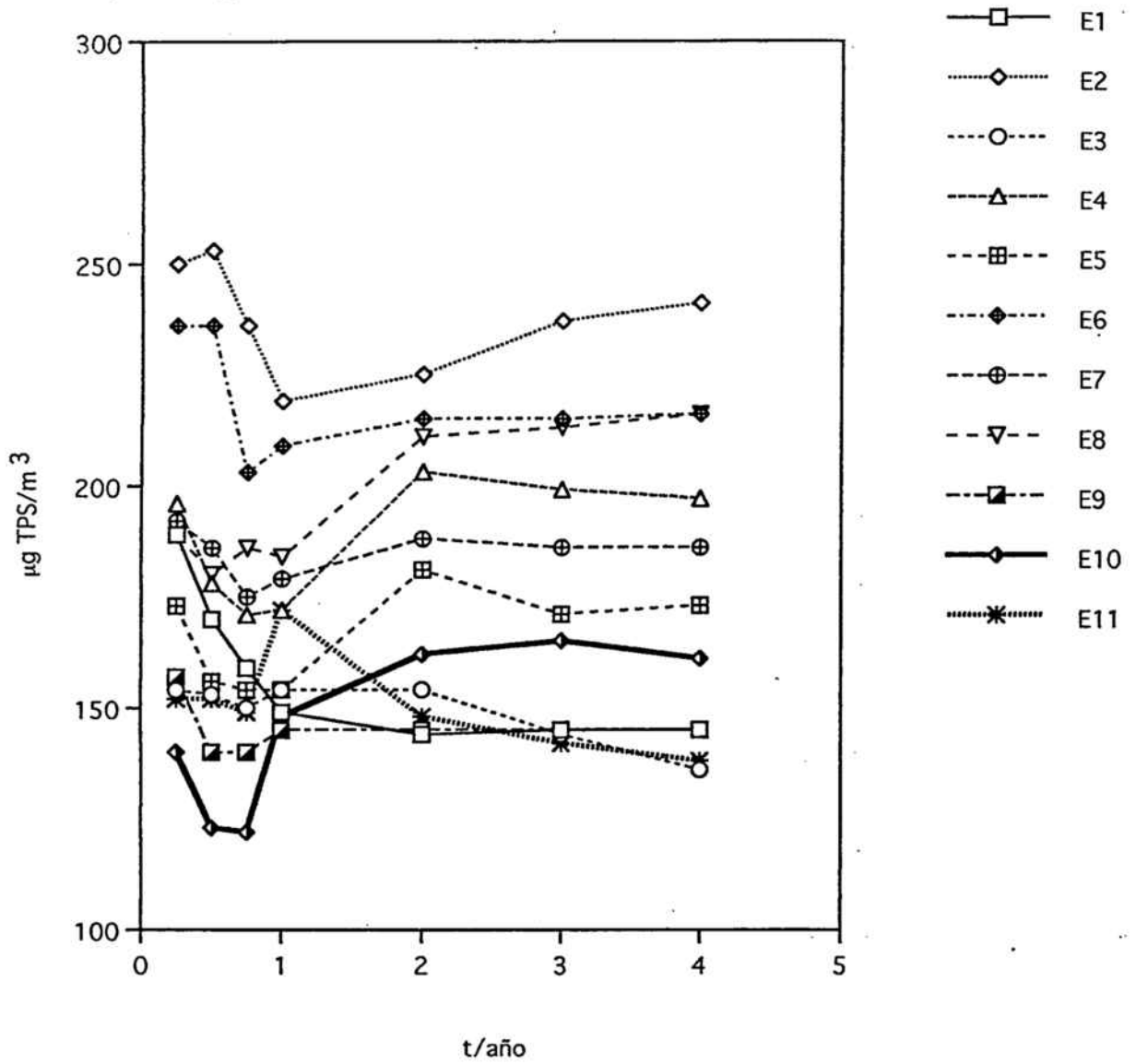


Figura 22.-Variación de los niveles medios de TPS, en  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ , con el tiempo, en años, para cada una de las 11 estaciones del Area Metropolitana de Barcelona.

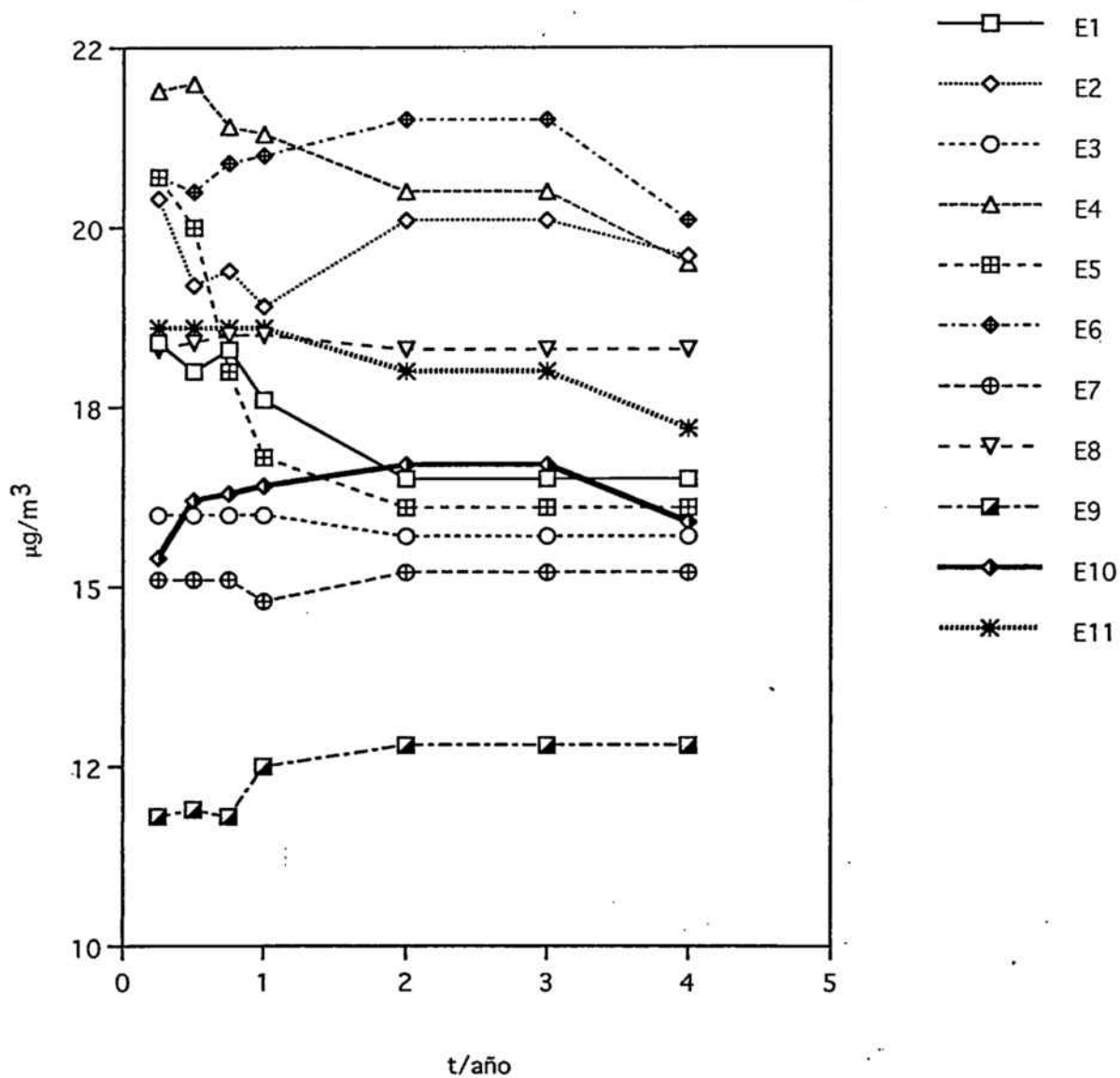


Figura 23.-Variación de los niveles medios de sulfatos, en  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ , con el tiempo, en años, para cada una de las 11 estaciones del Area Metropolitana de Barcelona.

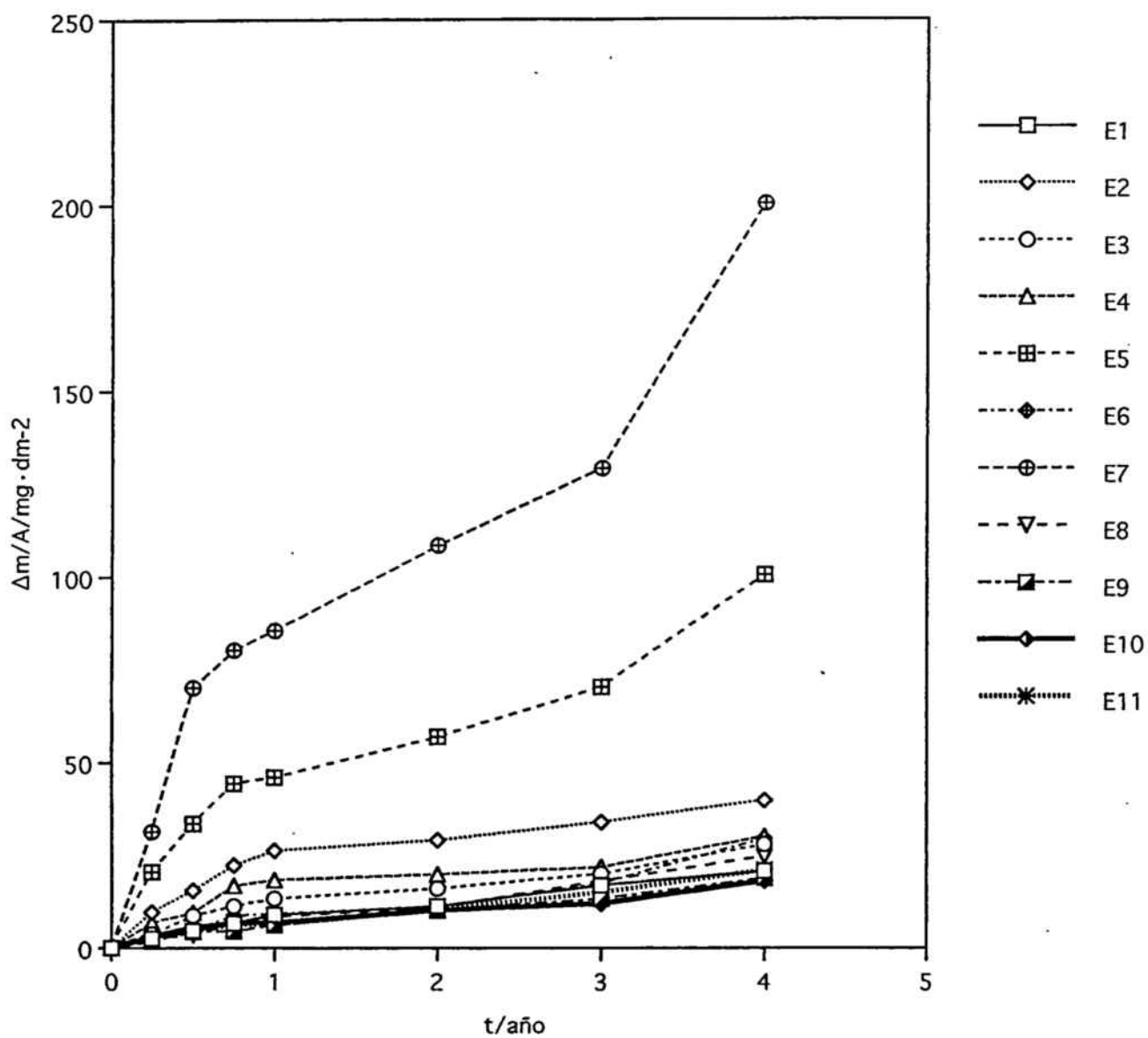


Figura 24.-Pérdida de masa por unidad de superficie, en  $\text{mg}/\text{dm}^{-2}$ , en función del tiempo, en años, para el Aluminio en once estaciones del Área Metropolitana de Barcelona.

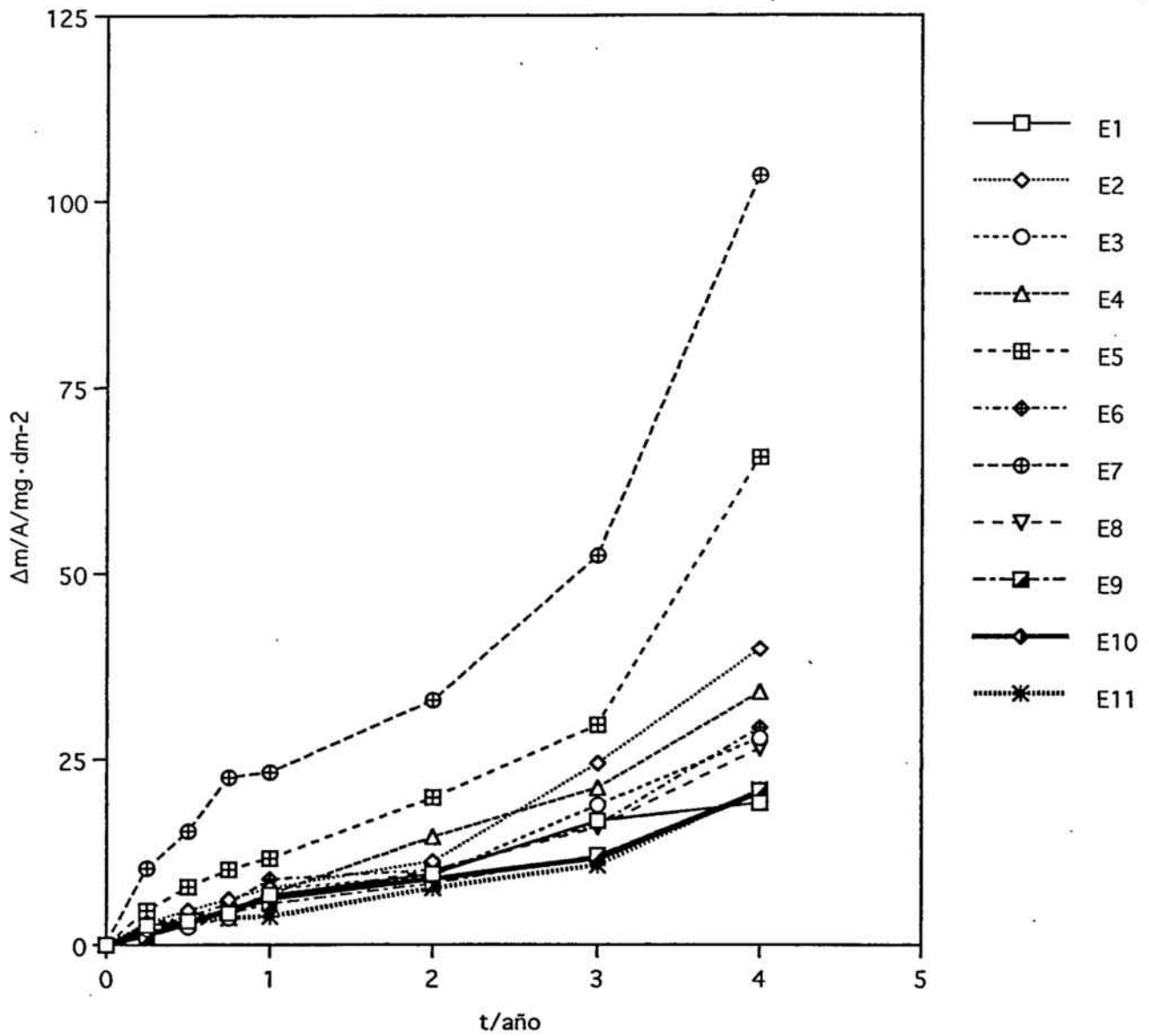


Figura 25.-Pérdida de masa por unidad de superficie, en  $\text{mg}/\text{dm}^{-2}$ , en función del tiempo, en años, para el Aluminio anodizado en once estaciones del Área Metropolitana de Barcelona.

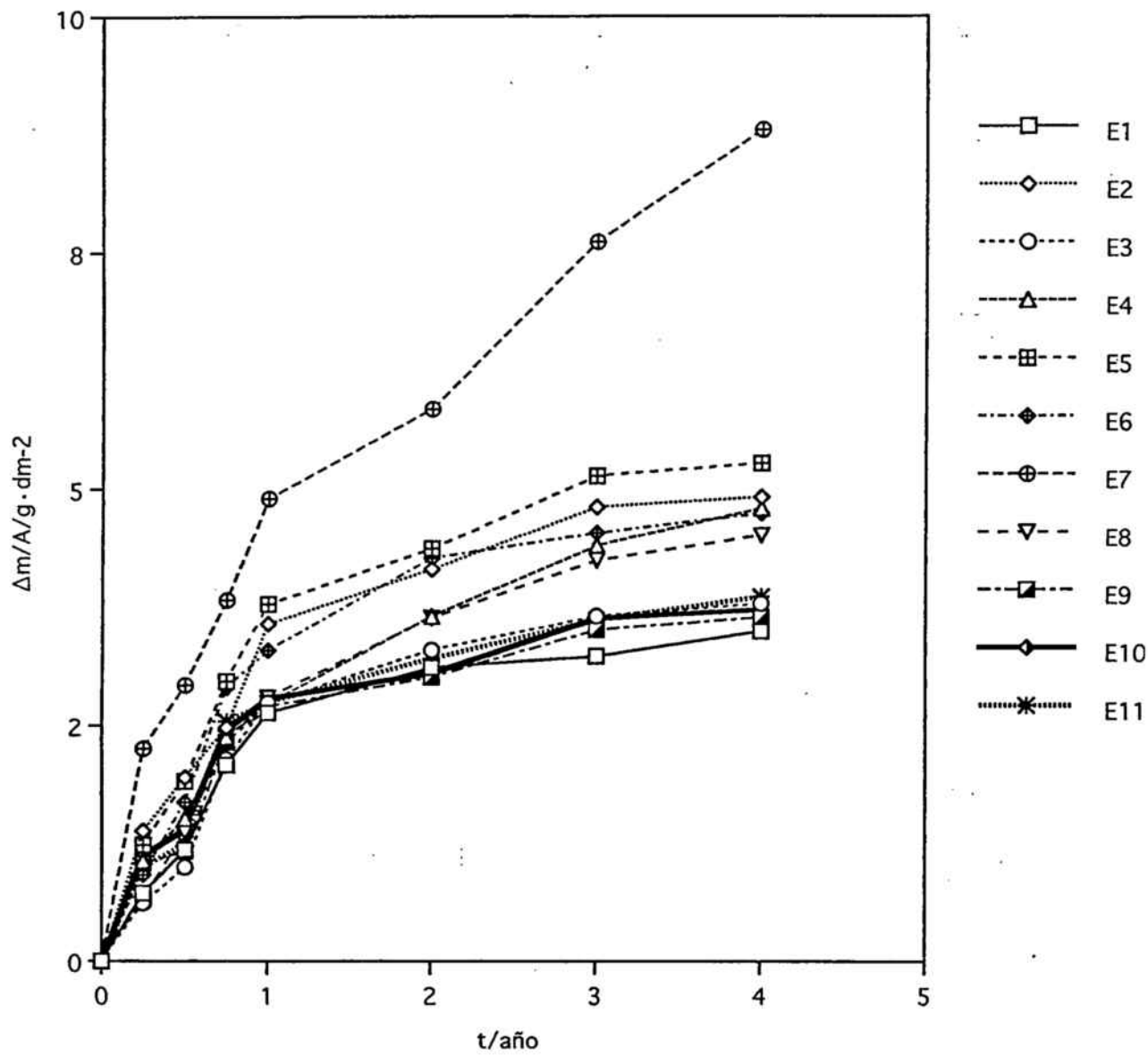


Figura 26.-Pérdida de masa por unidad de superficie, en  $g/dm^{-2}$ , en función del tiempo, en años, para el Acero en once estaciones del Área Metropolitana de Barcelona.

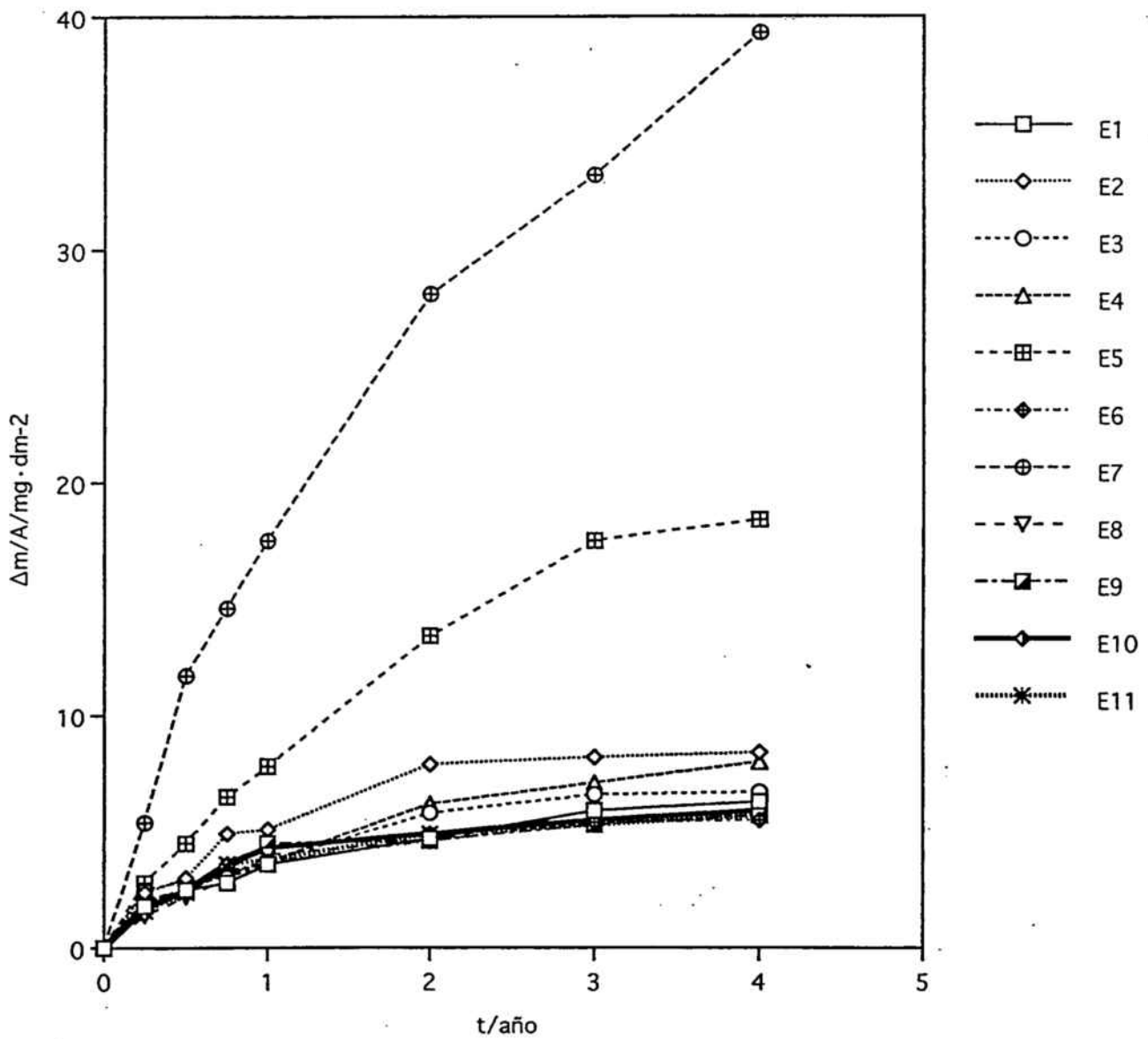


Figura 27.-Pérdida de masa por unidad de superficie, en mg/dm<sup>2</sup>, en función del tiempo, en años, para el Acero inoxidable S30400 en las estaciones del Área Metropolitana de Barcelona.

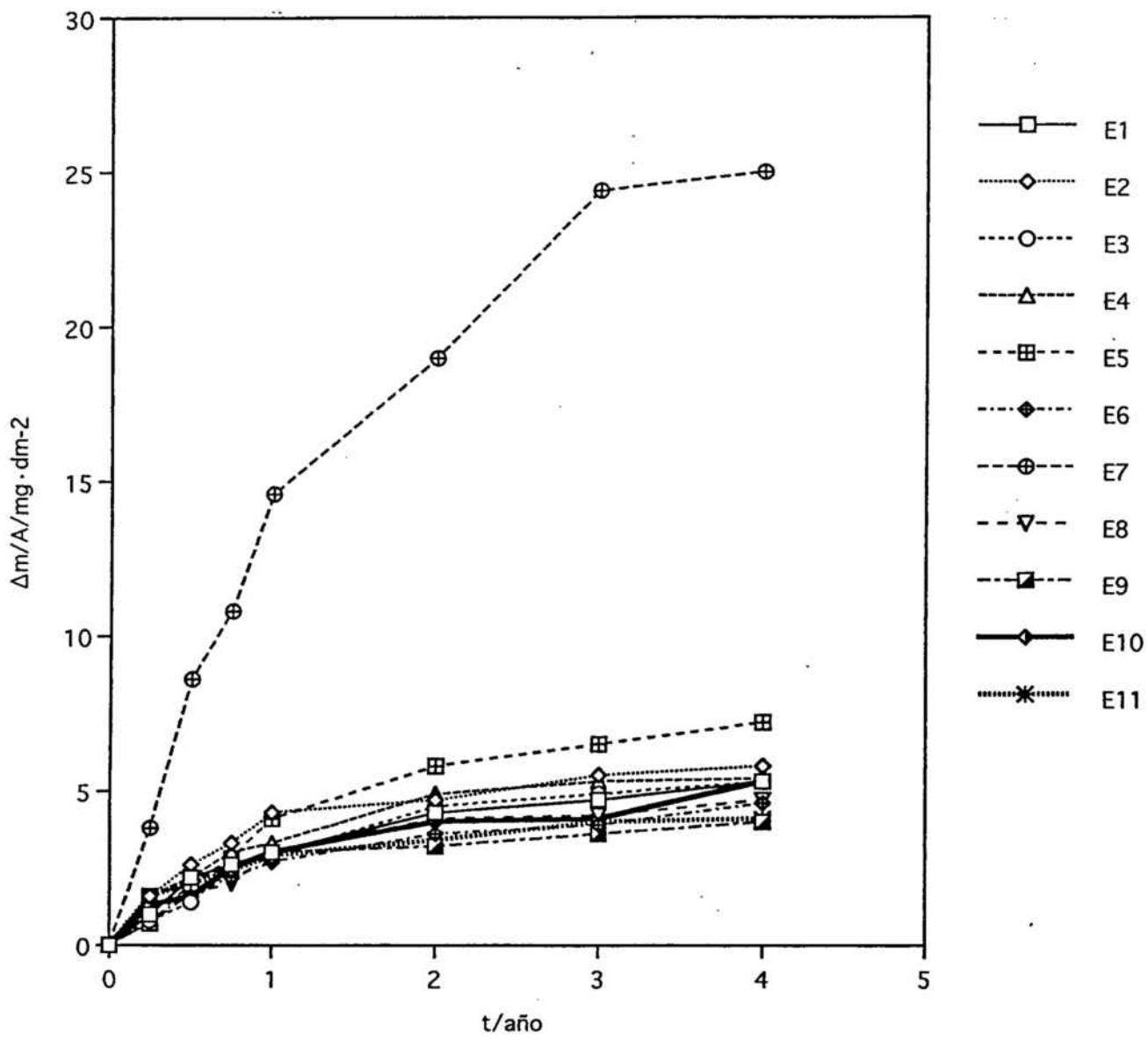


Figura 28.-Pérdida de masa por unidad de superficie, en  $\text{mg}/\text{dm}^{-2}$ , en función del tiempo, en años, para el Acero inoxidable S31600 en las estaciones del Área Metropolitana de Barcelona.

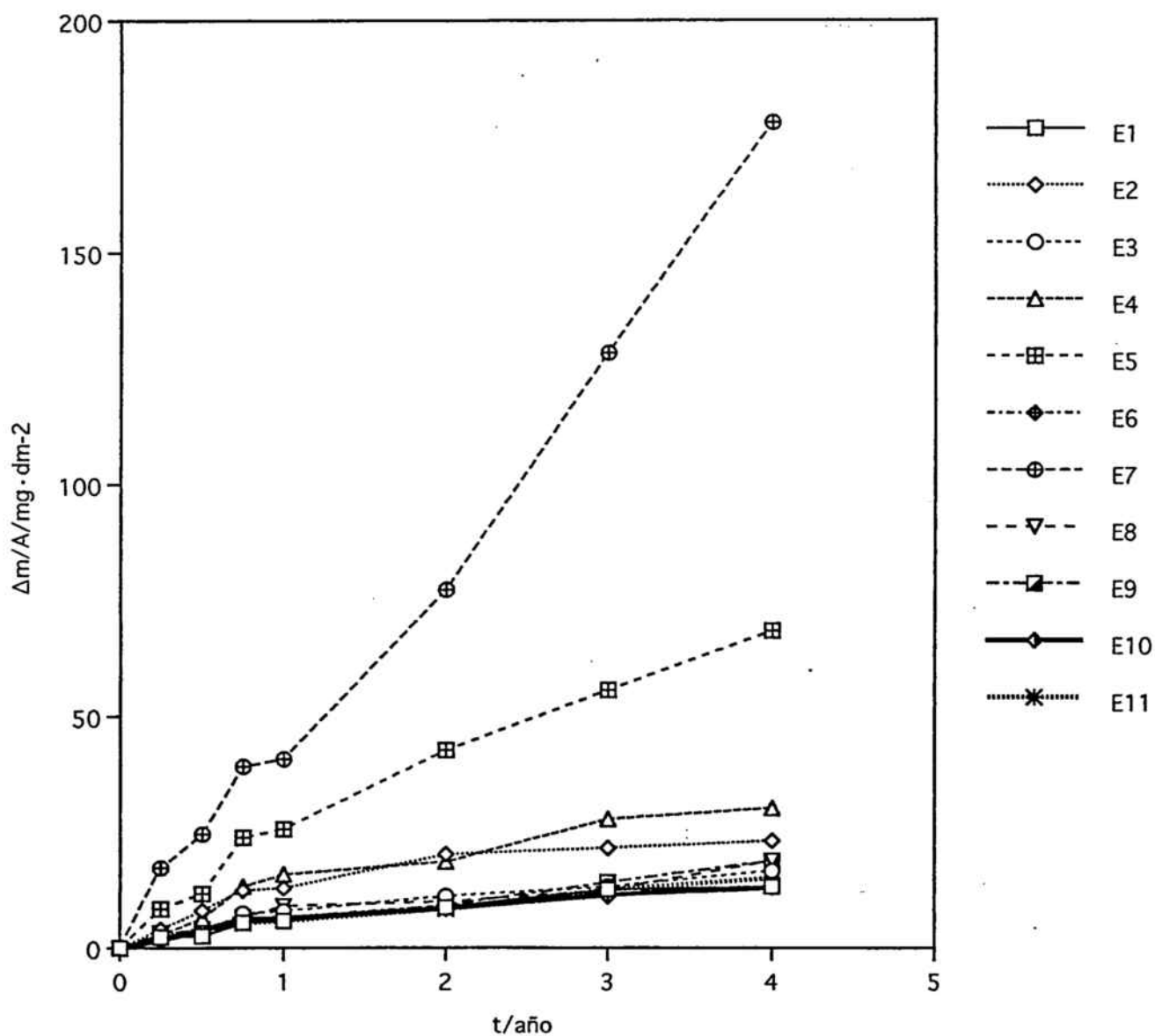


Figura 29.-Pérdida de masa por unidad de superficie, en  $\text{mg}/\text{dm}^2$ , en función del tiempo, en años, para el Acero inoxidable S40900 en las estaciones del Área Metropolitana de Barcelona.

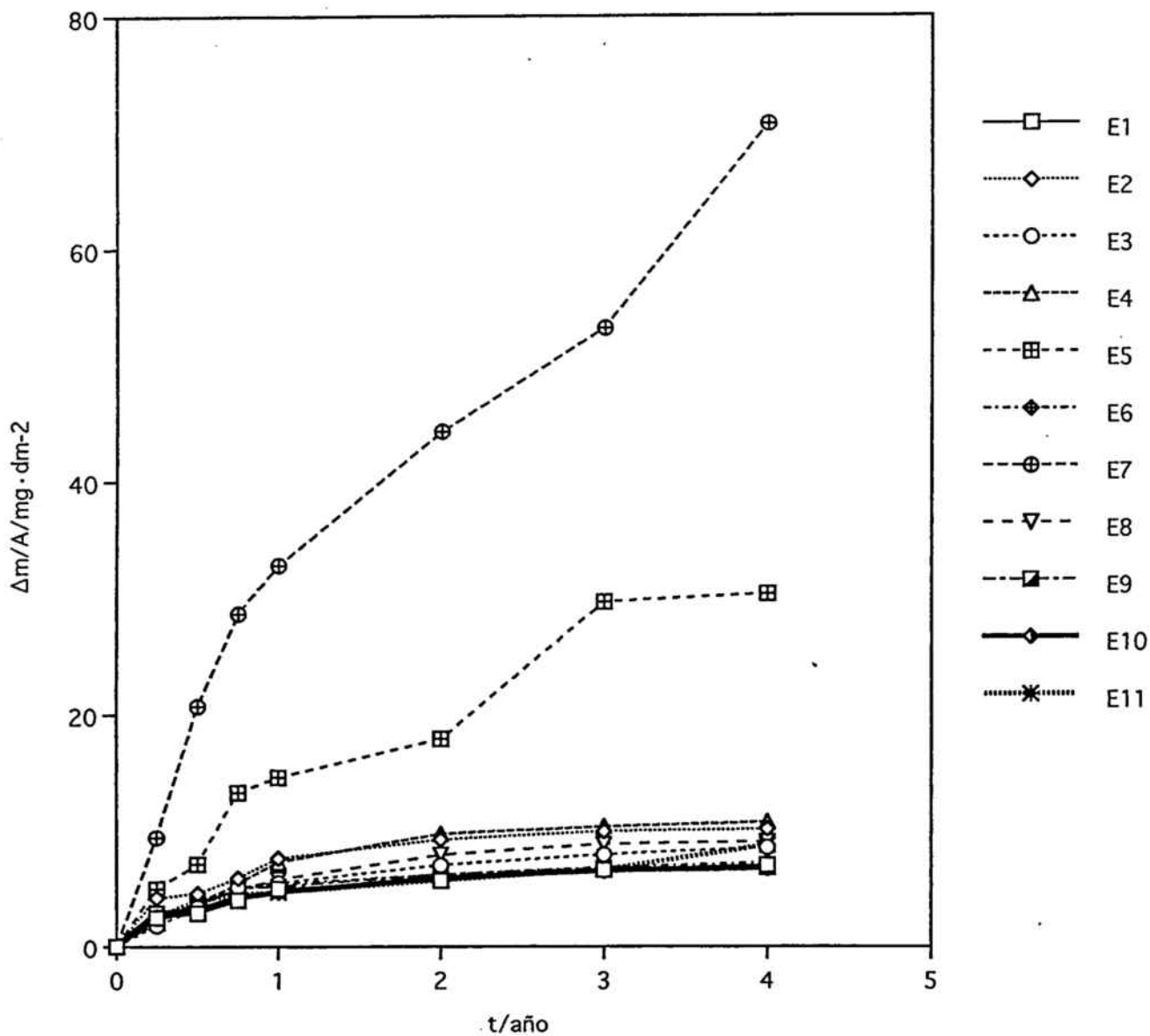


Figura 30.-Pérdida de masa por unidad de superficie, en  $\text{mg}/\text{dm}^2$ , en función del tiempo, en años, para el Acero inoxidable S43000 en las estaciones del Área Metropolitana de Barcelona.

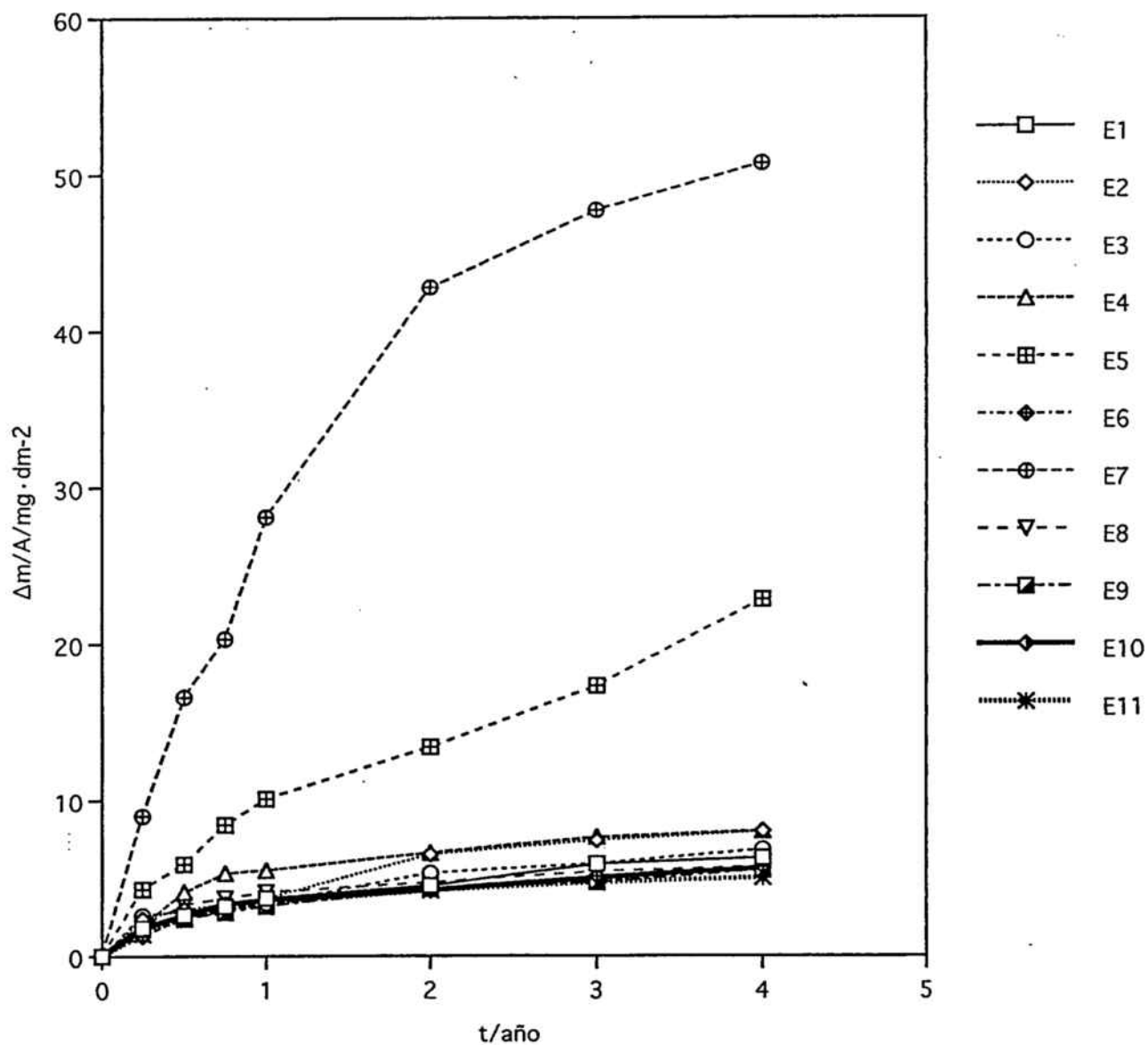


Figura 31.-Pérdida de masa por unidad de superficie, en mg/dm<sup>2</sup>, en función del tiempo, en años, para el Acero inoxidable S43400 en las estaciones del Área Metropolitana de Barcelona.

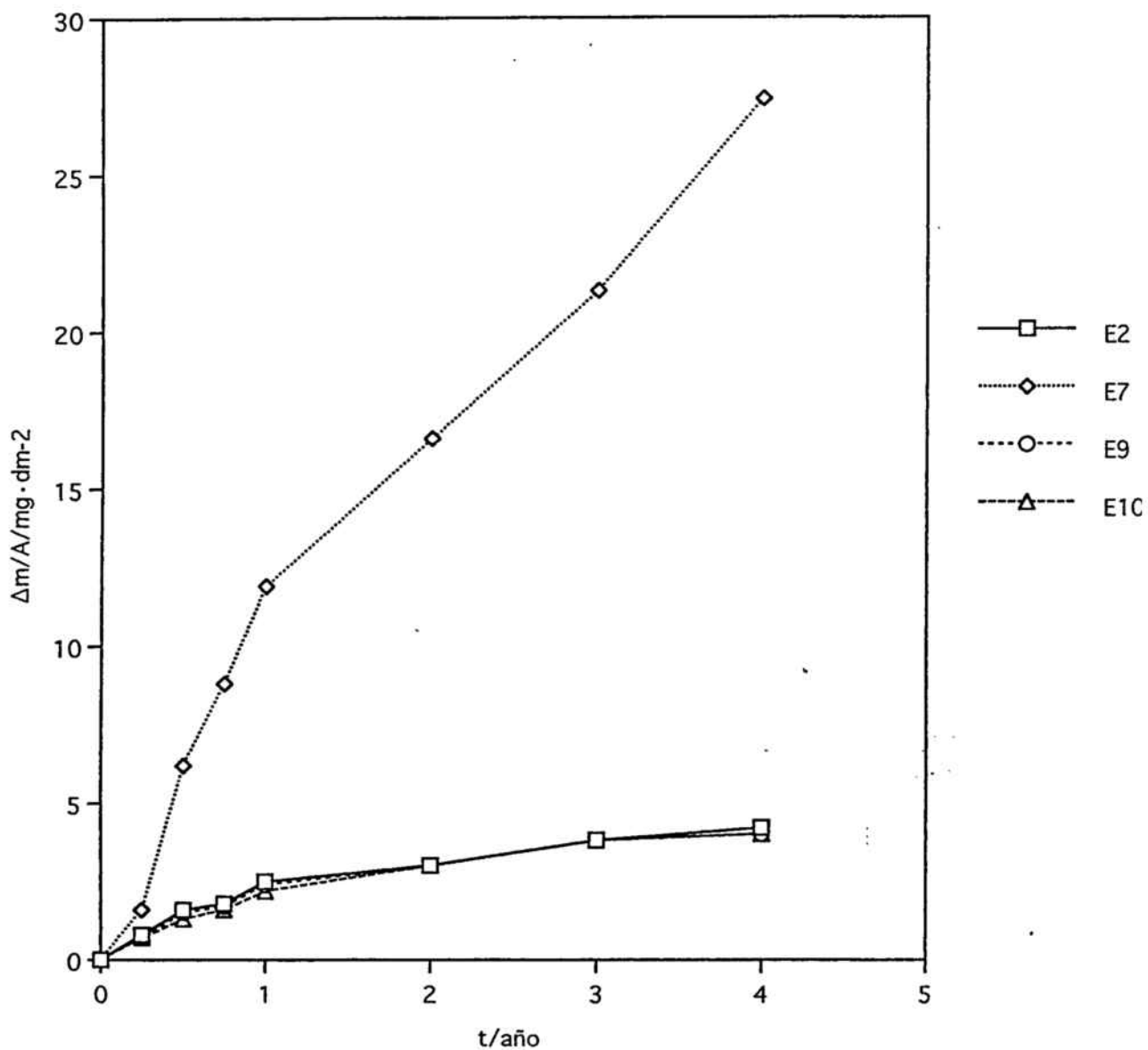


Figura 32.-Pérdida de masa por unidad de superficie, en  $\text{mg}/\text{dm}^{-2}$ , en función del tiempo, en años, para el Acero inoxidable S44400 en cuatro estaciones del Área de Barcelona.

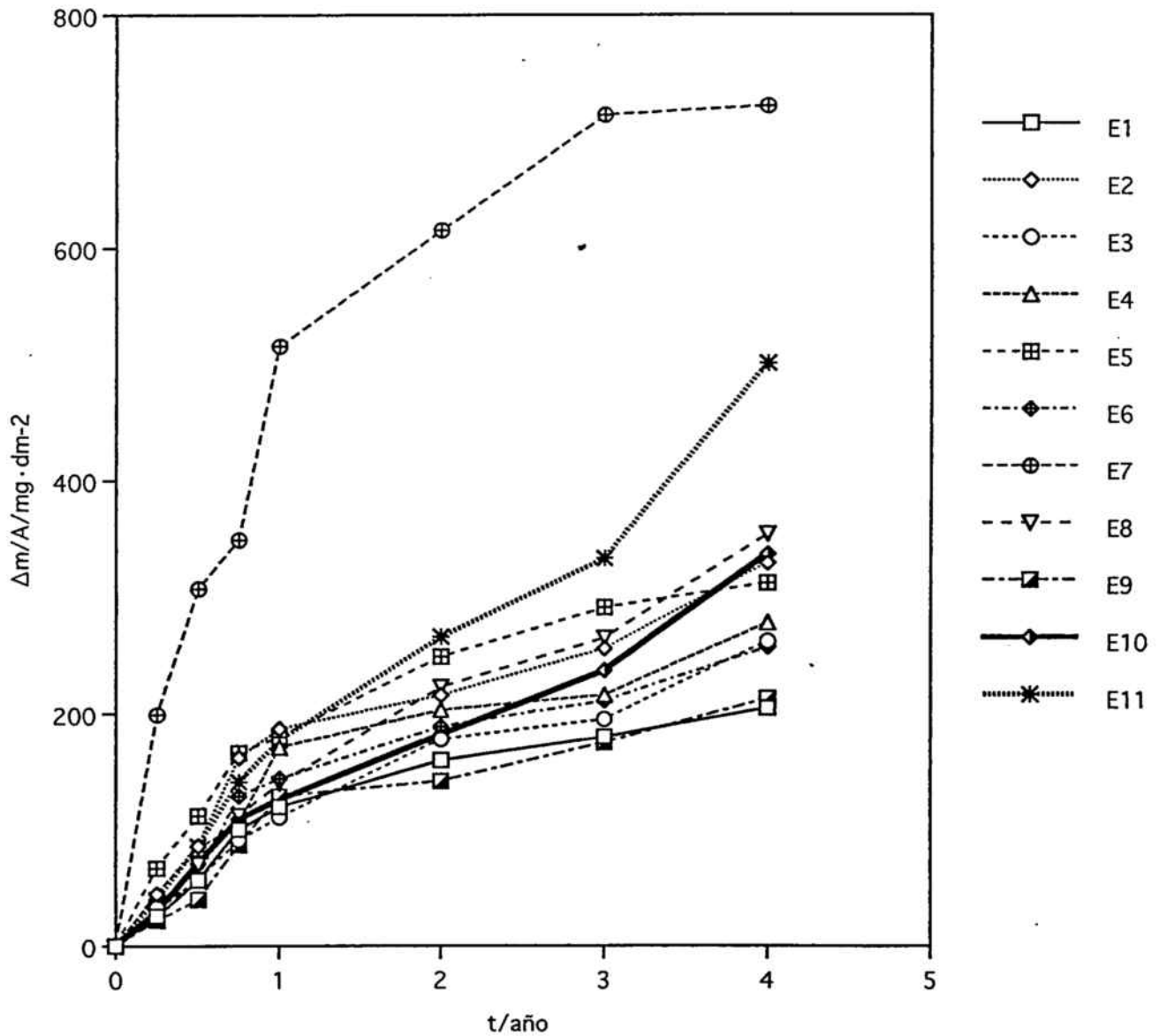


Figura 33.-Pérdida de masa por unidad de superficie, en  $\text{mg}/\text{dm}^{-2}$ , en función del tiempo, en años, para el cobre en once estaciones del Área Metropolitana de Barcelona.

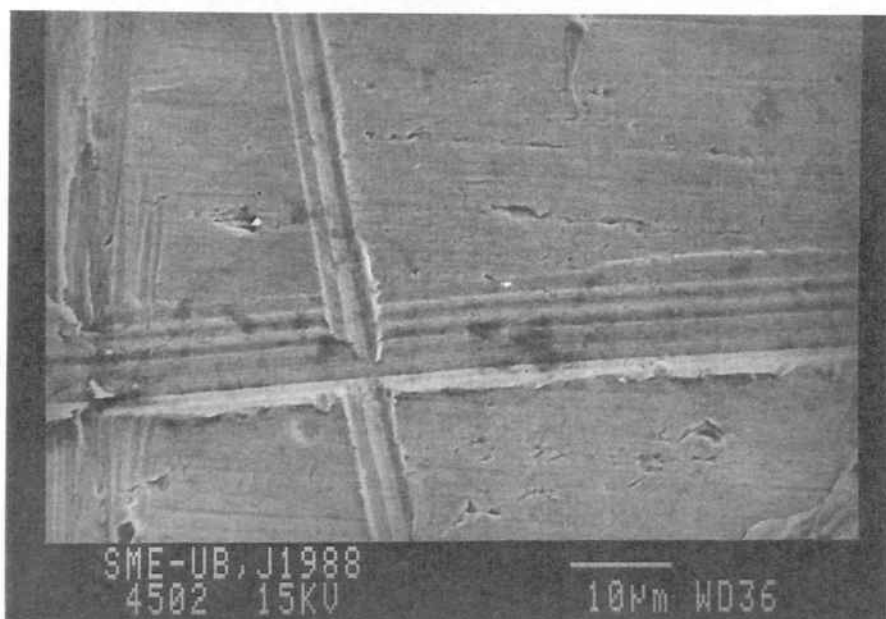


Figura 34. Fotografía a 1500 aumentos de una probeta de acero inoxidable S40900 que estuvo expuesta en la estación de Viladecans durante 9 meses.

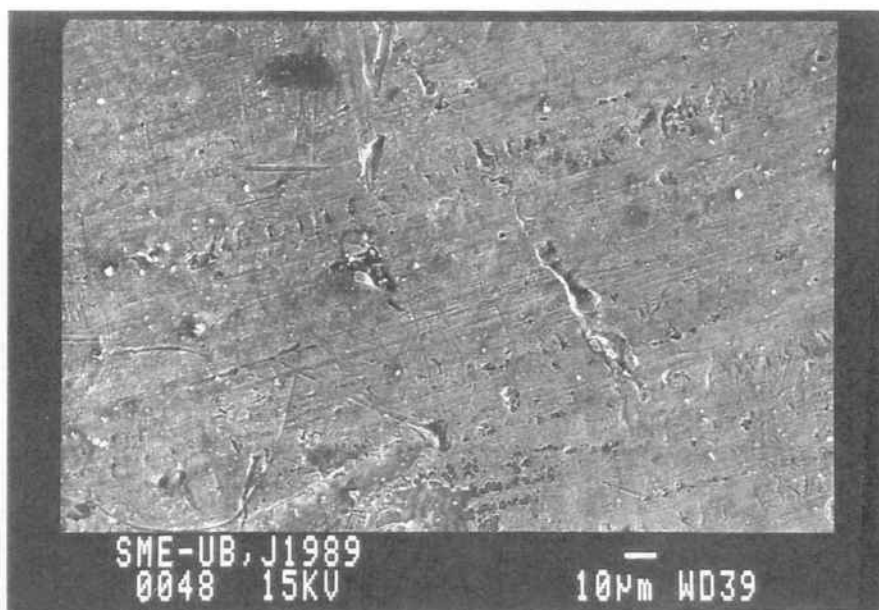


Figura 35. Fotografía a 500 aumentos de una probeta de acero inoxidable S40900 que estuvo expuesta en la estación de Viladecans durante 12 meses.

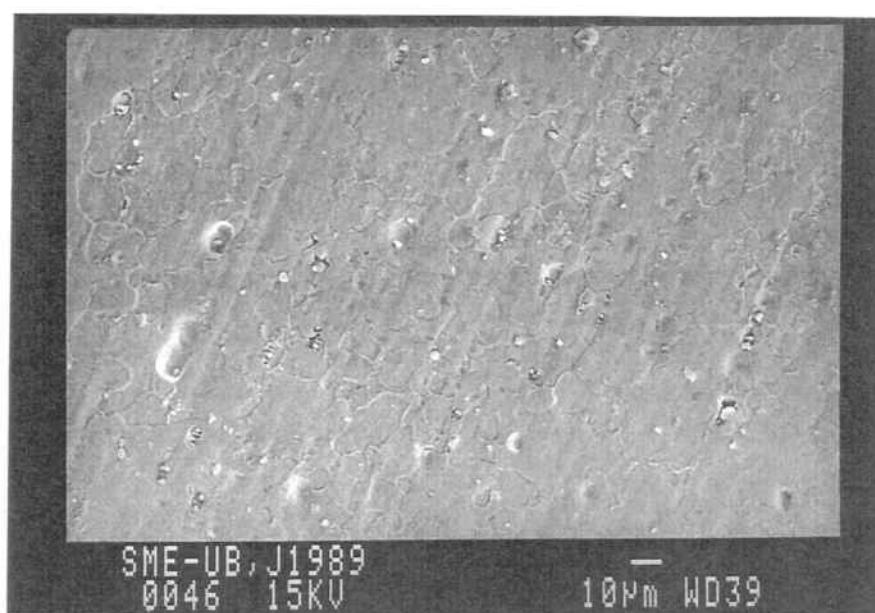


Figura 36. Fotografía a 500 aumentos de una probeta de acero inoxidable S40900 que estuvo expuesta en la estación de Plaza Molina durante 12 meses.

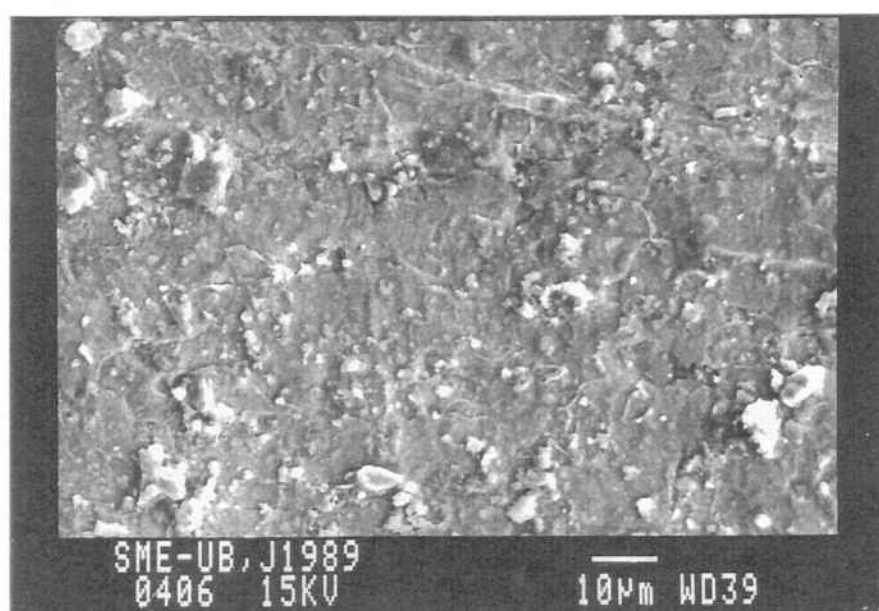


Figura 37. Fotografía a 1000 aumentos de una probeta de acero inoxidable S40900 que estuvo expuesta en la estación de Poble Nou durante 12 meses.

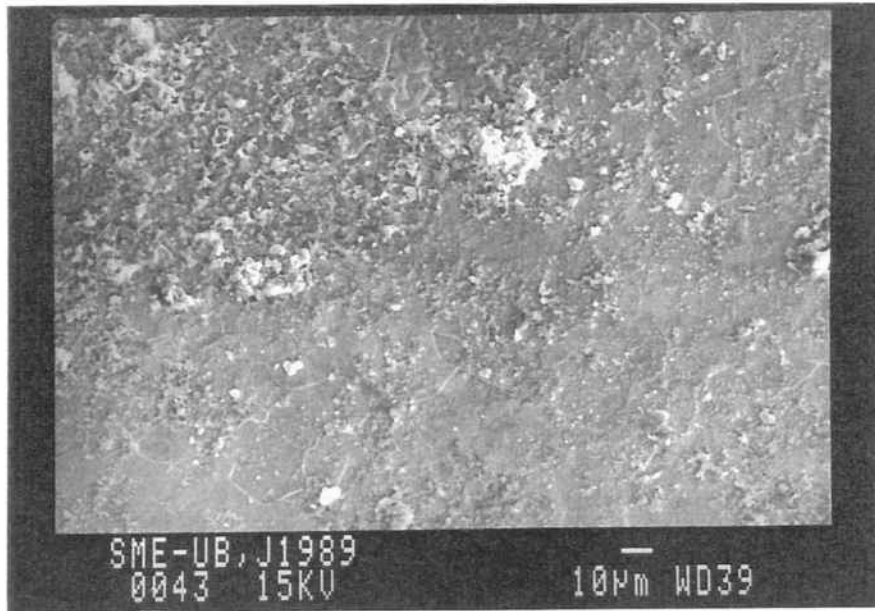


Figura 38. Fotografía a 500 aumentos de una probeta de acero inoxidable S40900 que estuvo expuesta en la estación del Port durante 12 meses.



Figura 39. Fotografía a 500 aumentos de una probeta de acero inoxidable S43400 que estuvo expuesta en la estación de Viladecans durante 12 meses.

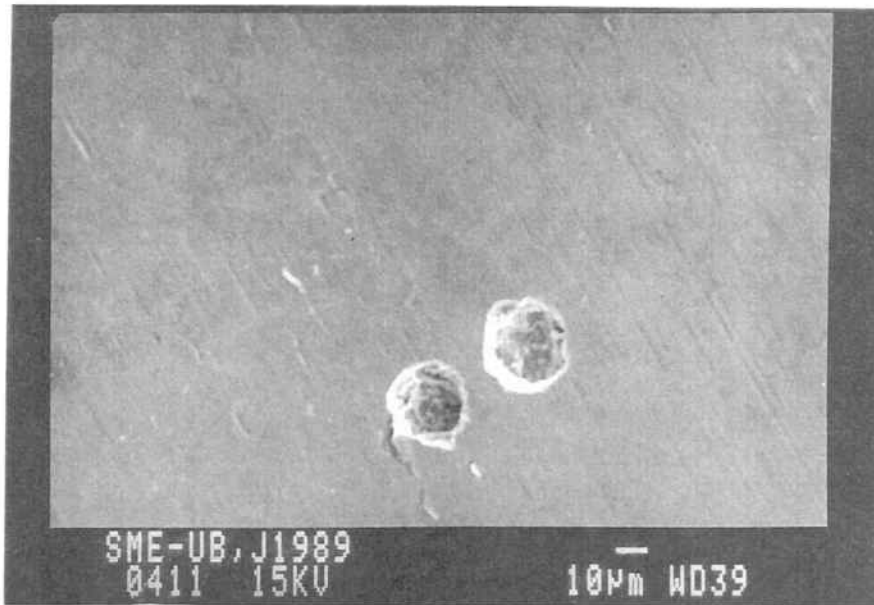


Figura 40. Fotografía a 500 aumentos de una probeta de acero inoxidable S43400 que estuvo expuesta en la estación de Poble Nou durante 12 meses.

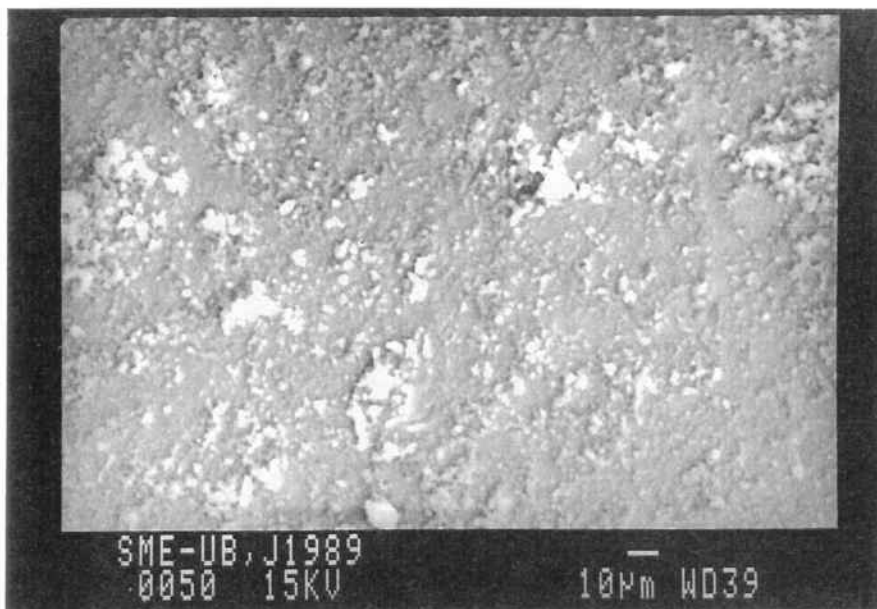


Figura 41. Fotografía a 500 aumentos de una probeta de acero inoxidable S43400 que estuvo expuesta en la estación del Port durante 12 meses.

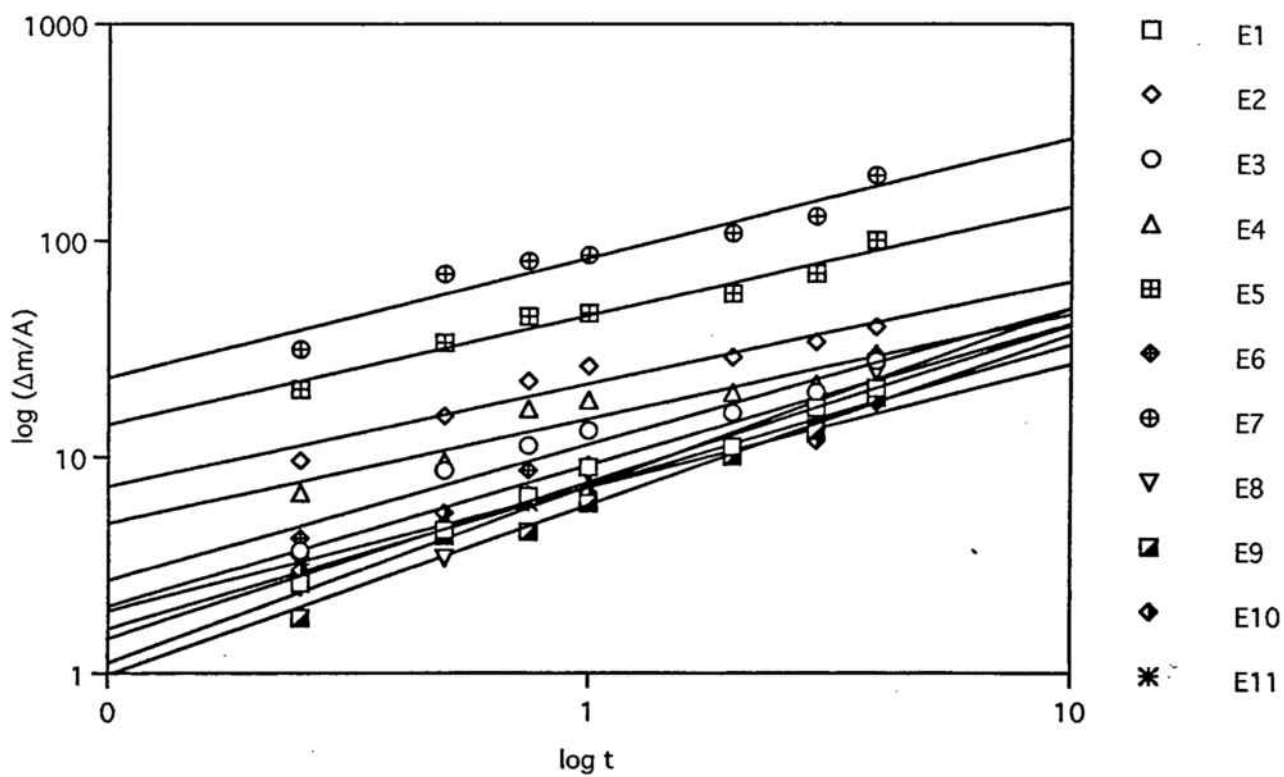


Figura 42.-Representación bilogarítmica de la corrosión frente al tiempo para el Aluminio.

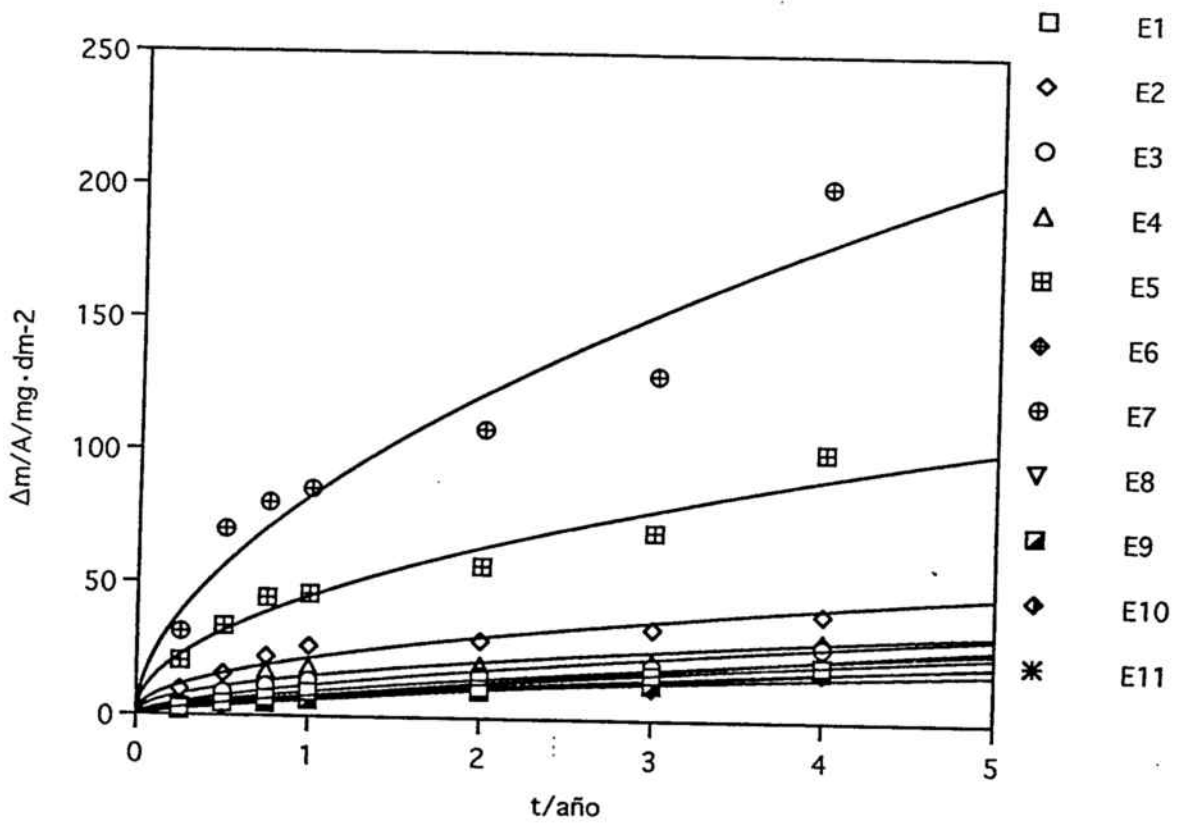


Figura 43.-Curva de ajuste a una ecuación potencial de las pérdidas de masa por unidad de área frente al tiempo para el Aluminio.

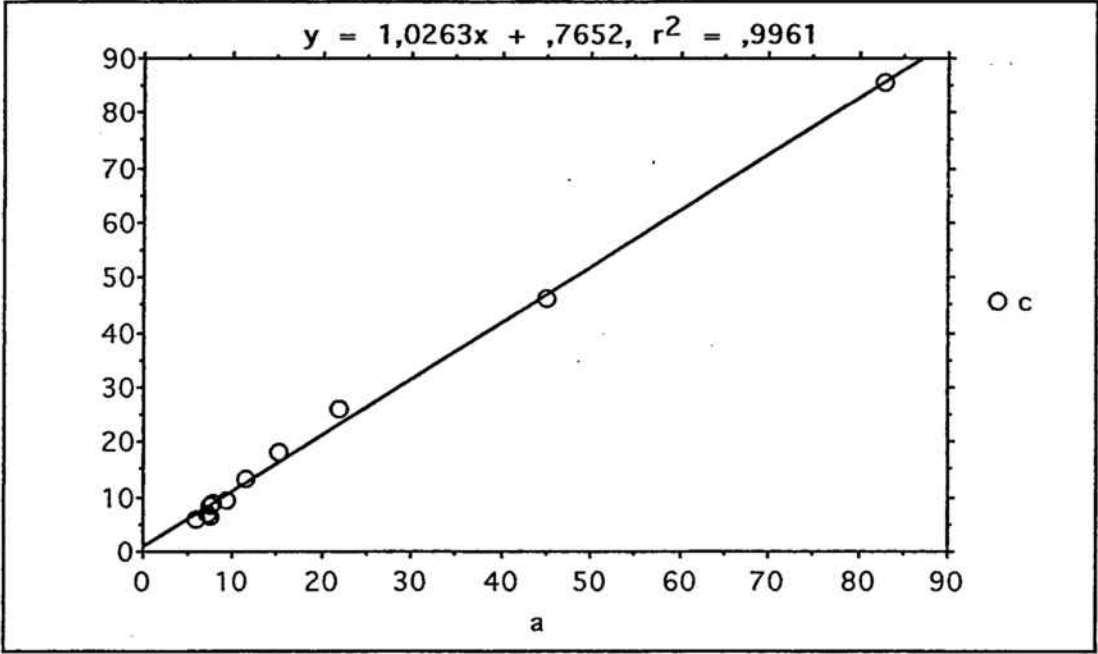


Figura 44.-Representación de las velocidades de corrosión del Aluminio, para cada una de las once estaciones, frente al coeficiente a de la ecuación de Passano.

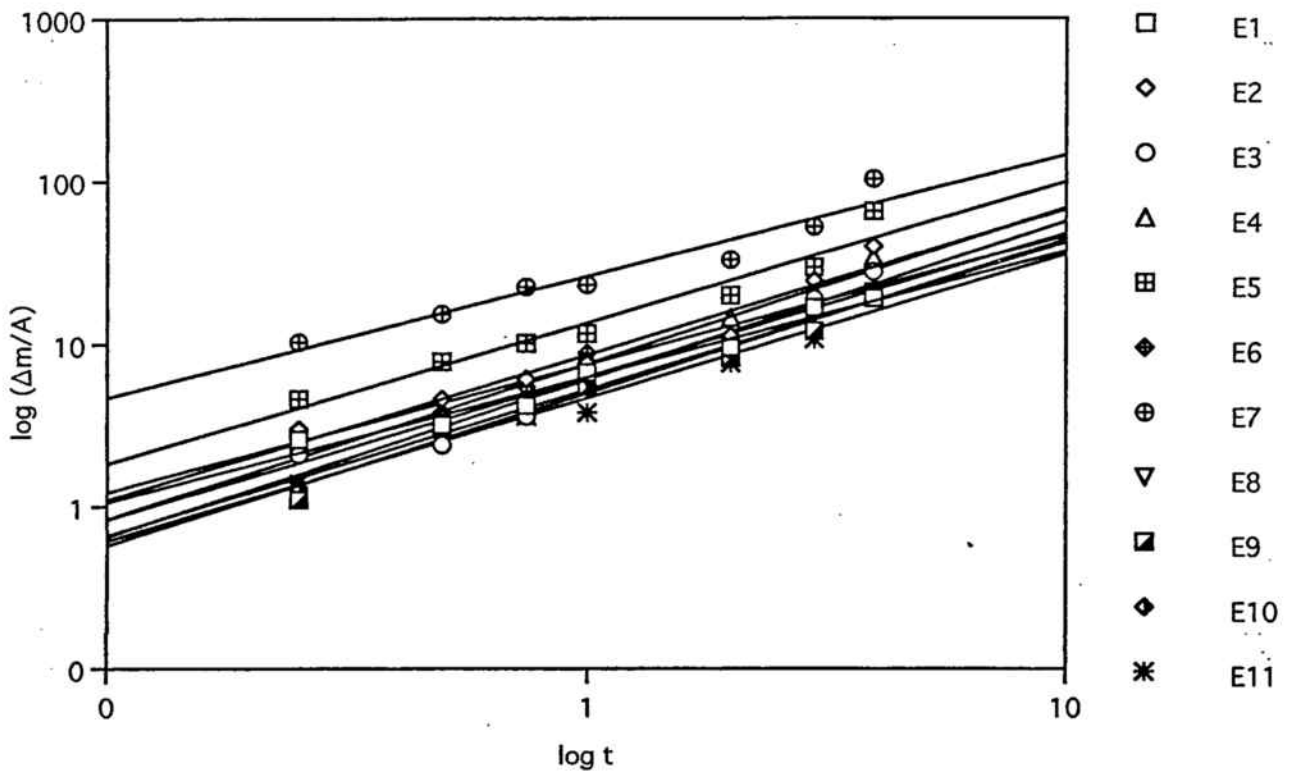


Figura 45.-Representación bilogarítmica de la corrosión del Aluminio anodizado frente al tiempo.

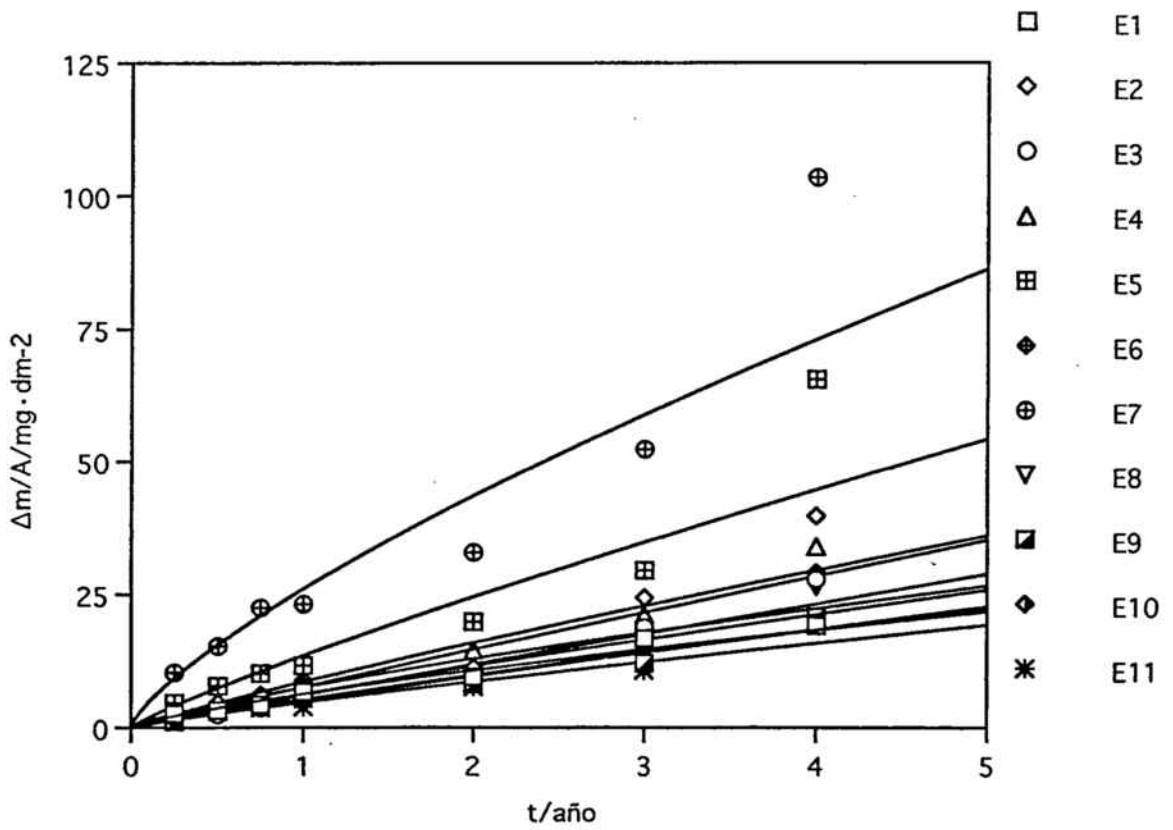


Figura 46.-Curva de ajuste a una ecuación potencial de las pérdidas de masa por unidad de área frente al tiempo para el Aluminio anodizado.

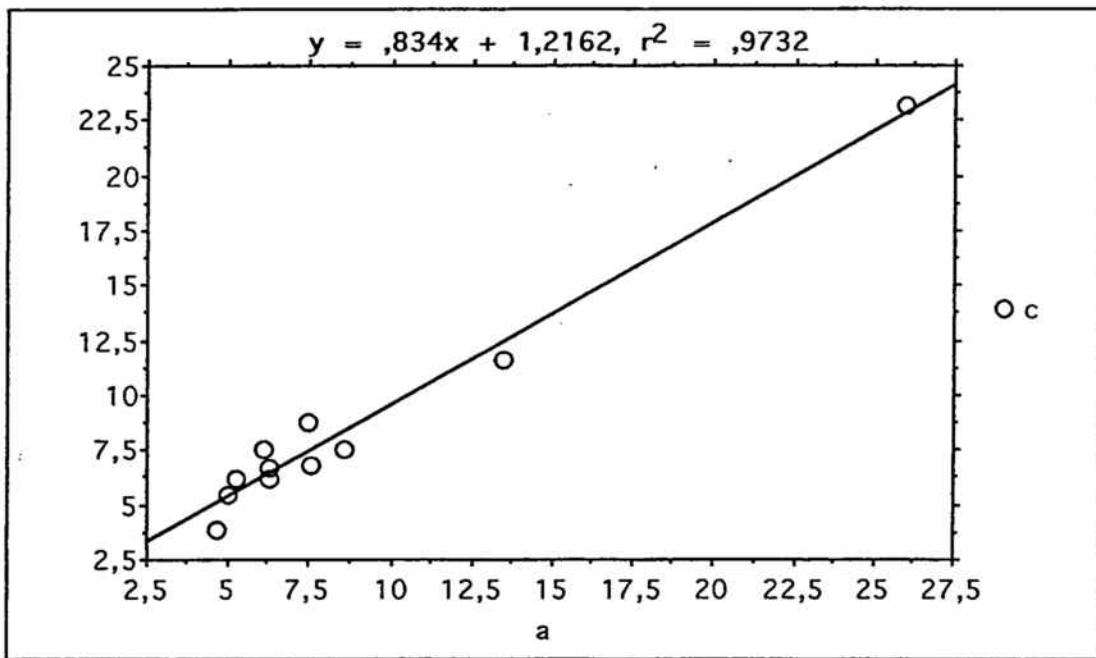


Figura 47.-Representación de las velocidades de corrosión del Aluminio anodizado, para cada una de las once estaciones, frente al coeficiente  $a$  de la ecuación de Passano.

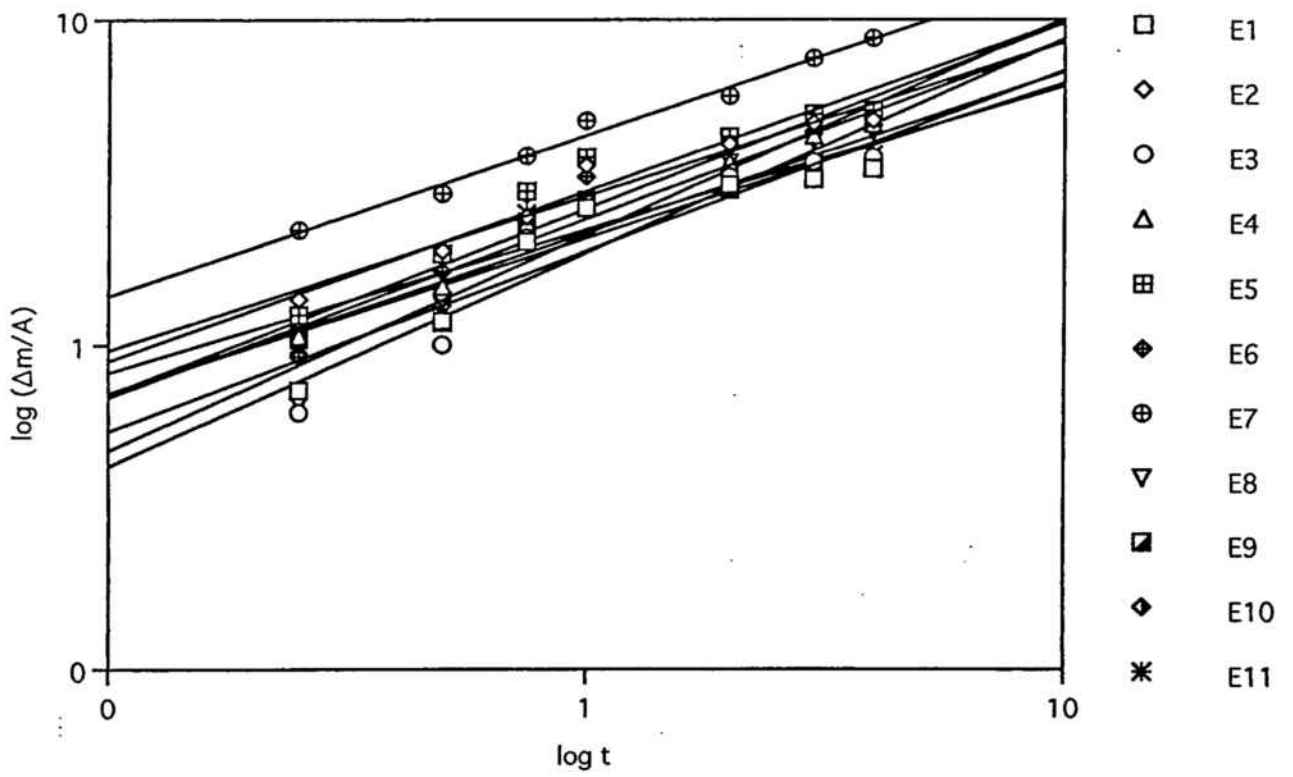


Figura 48.-Representación bilogarítmica de la corrosión del Acero frente al tiempo.

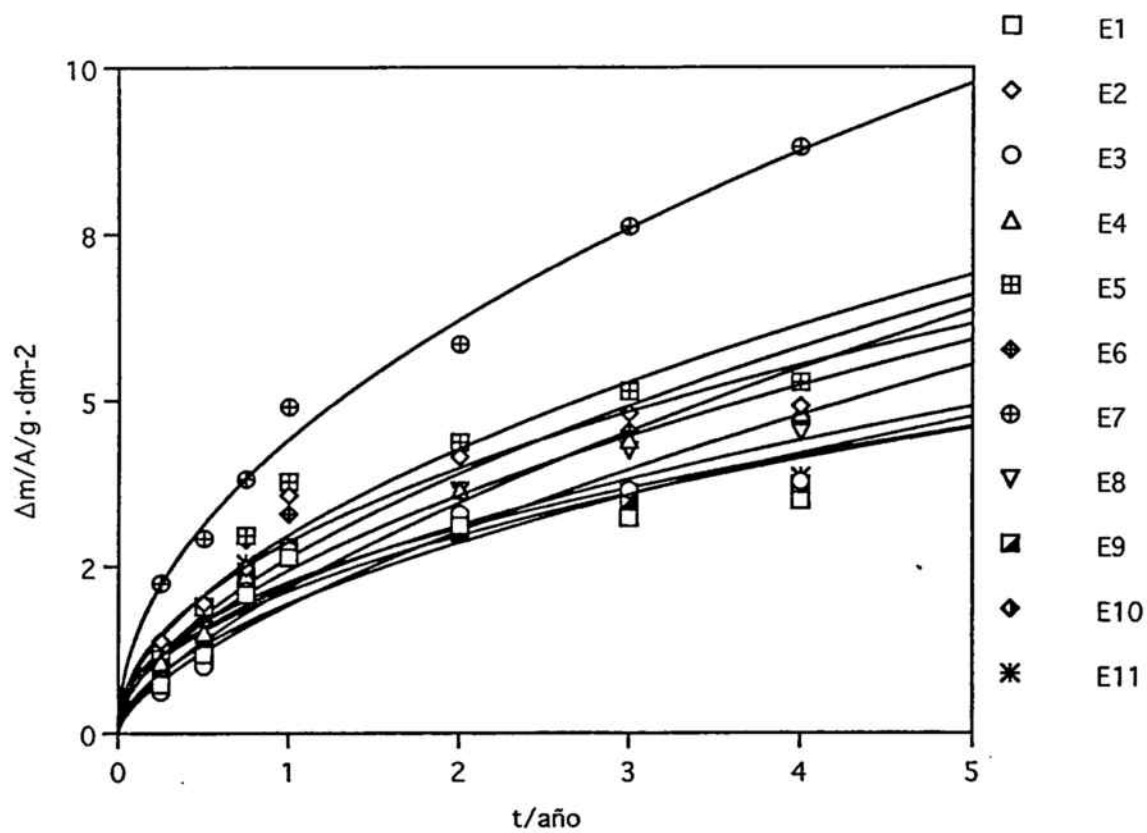


Figura 49.-Curva de ajuste a una ecuación potencial de las pérdidas de masa por unidad de área frente al tiempo para el Acero.

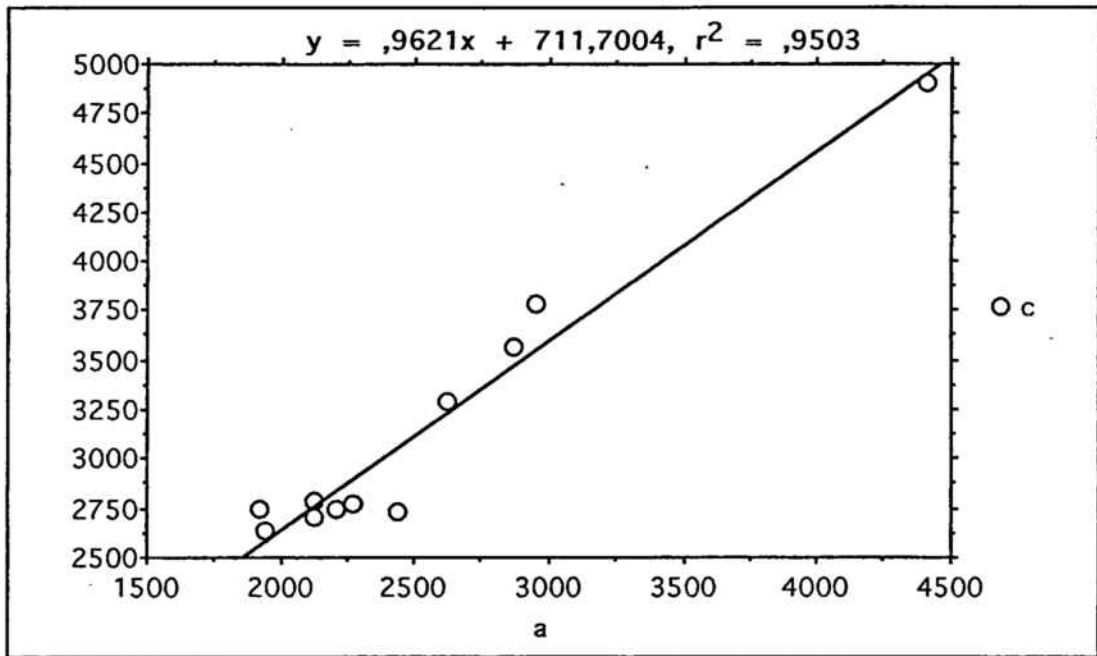


Figura 50.-Representación de las velocidades de corrosión del Acero, para cada una de las once estaciones, frente al coeficiente *a* de la ecuación de Passano.

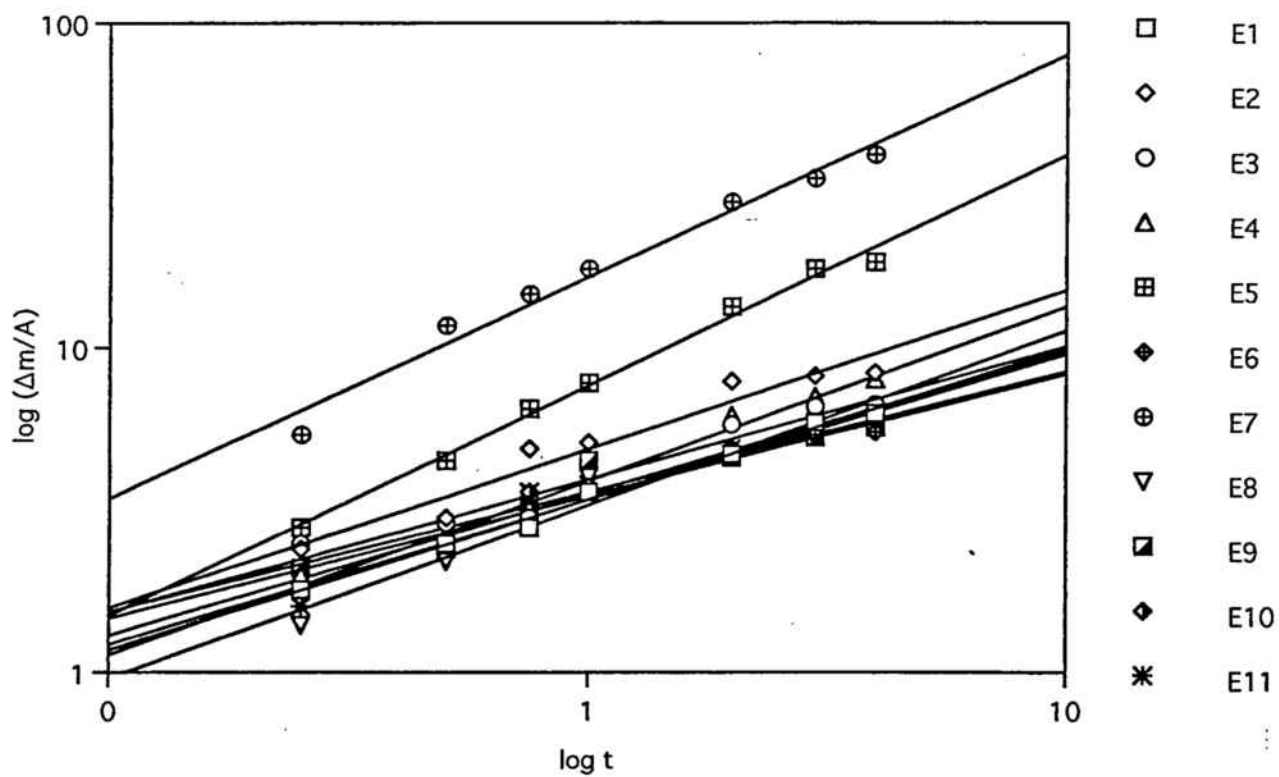


Figura 51.-Representación bilogarítmica de la corrosión del Acero inoxidable S30400 frente al tiempo.

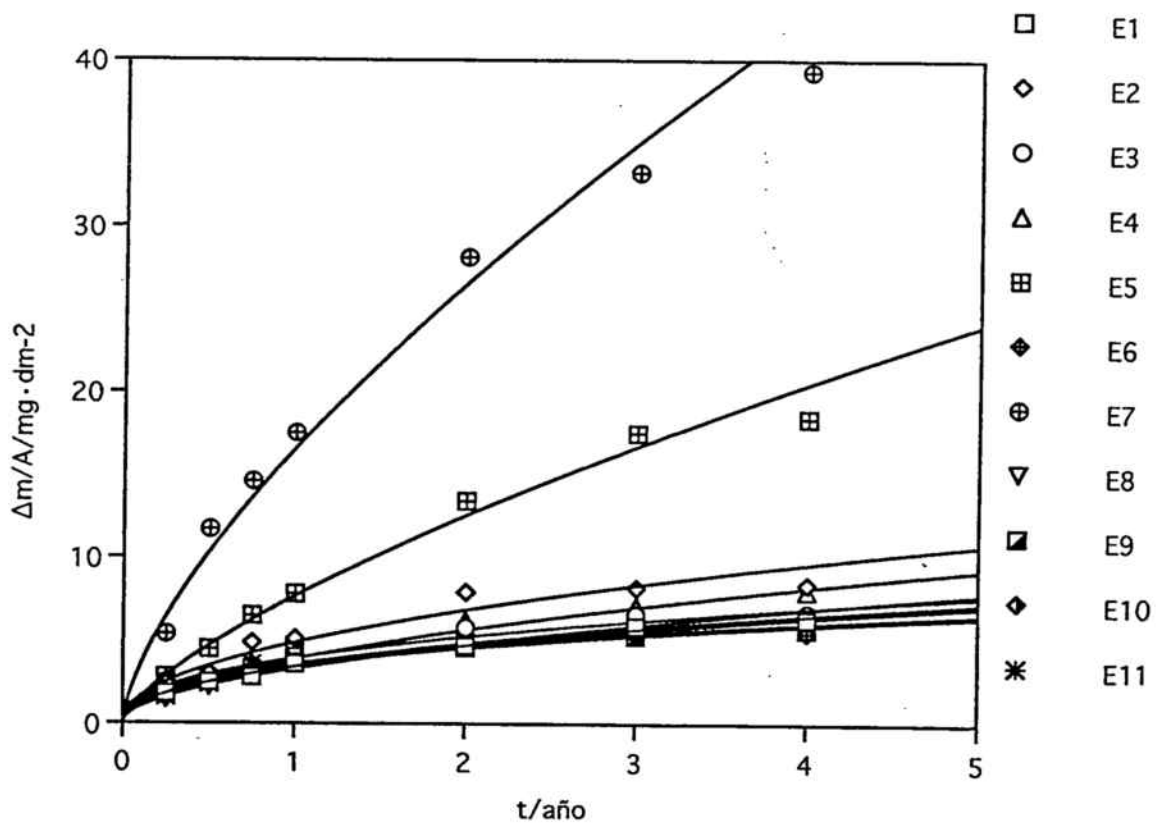


Figura 52.-Curva de ajuste a una ecuación potencial de las pérdidas de masa por unidad de área frente al tiempo para el Acero inoxidable S30400.

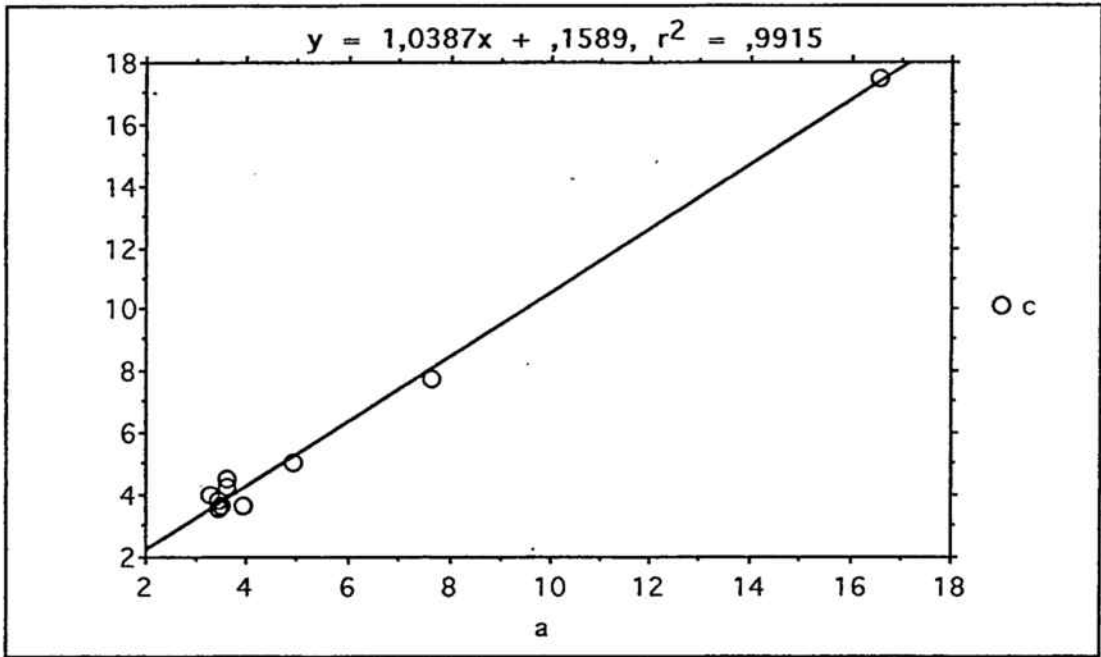


Figura 53.-Representación de las velocidades de corrosión del Acero inoxidable S30400, para cada una de las once estaciones, frente al coeficiente a de la ecuación de Passano.

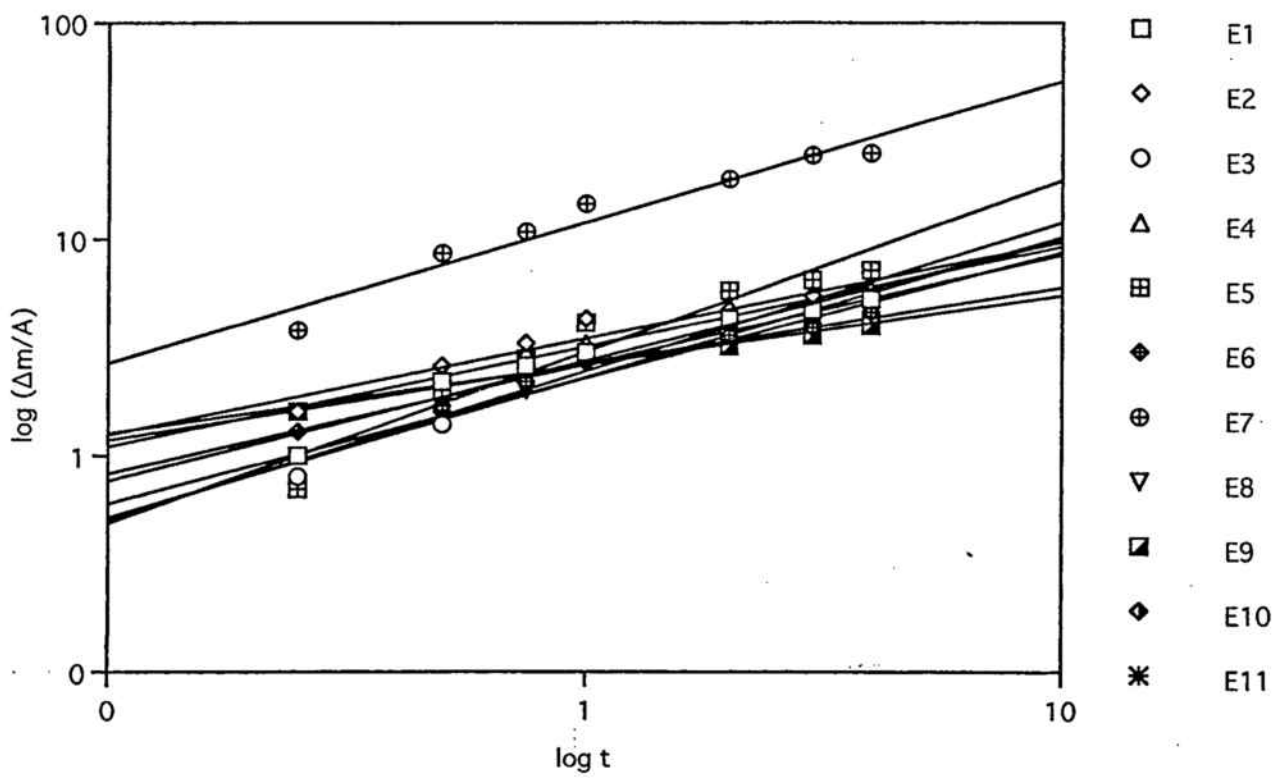


Figura 54.-Representación bilogárítmica de la corrosión del Acero inoxidable S31600 frente al tiempo.

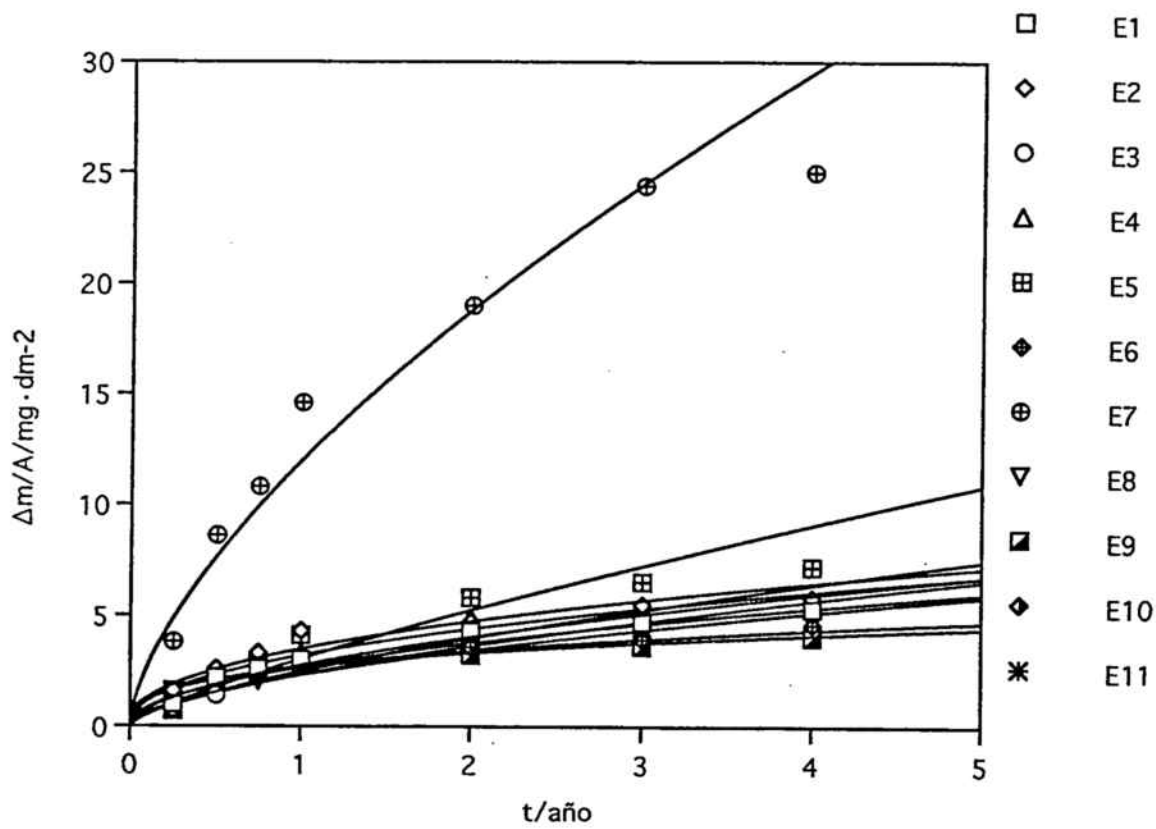


Figura 55.-Curva de ajuste a una ecuación potencial de las pérdidas de masa por unidad de área frente al tiempo para el Acero inoxidable S31600.

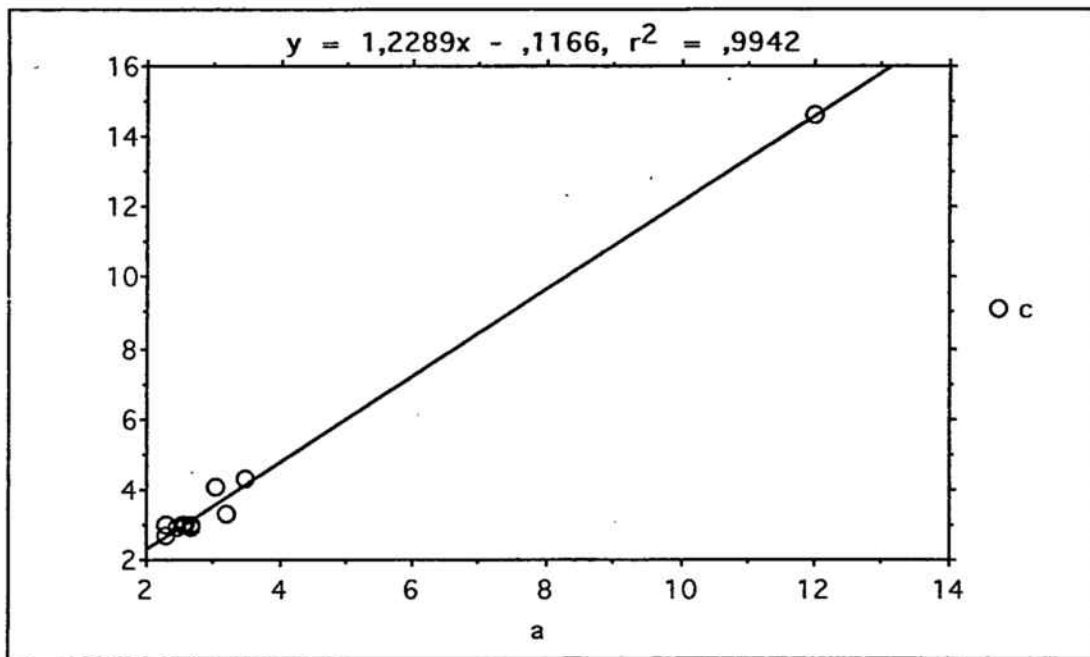


Figura 56.-Representación de las velocidades de corrosión del Acero inoxidable S31600, para cada una de las once estaciones, frente al coeficiente *a* de la ecuación de Passano.

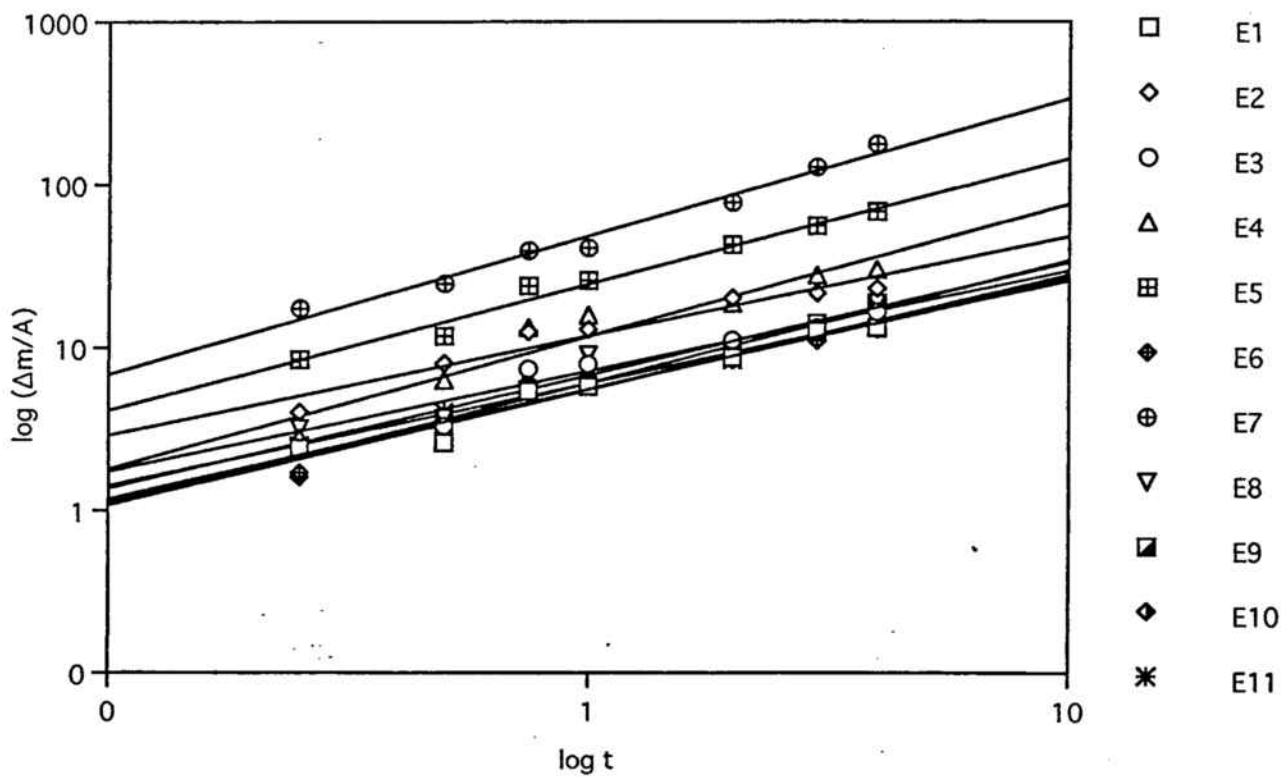


Figura 57.-Representación bilogárítmica de la corrosión del Acero inoxidable S40900 frente al tiempo.

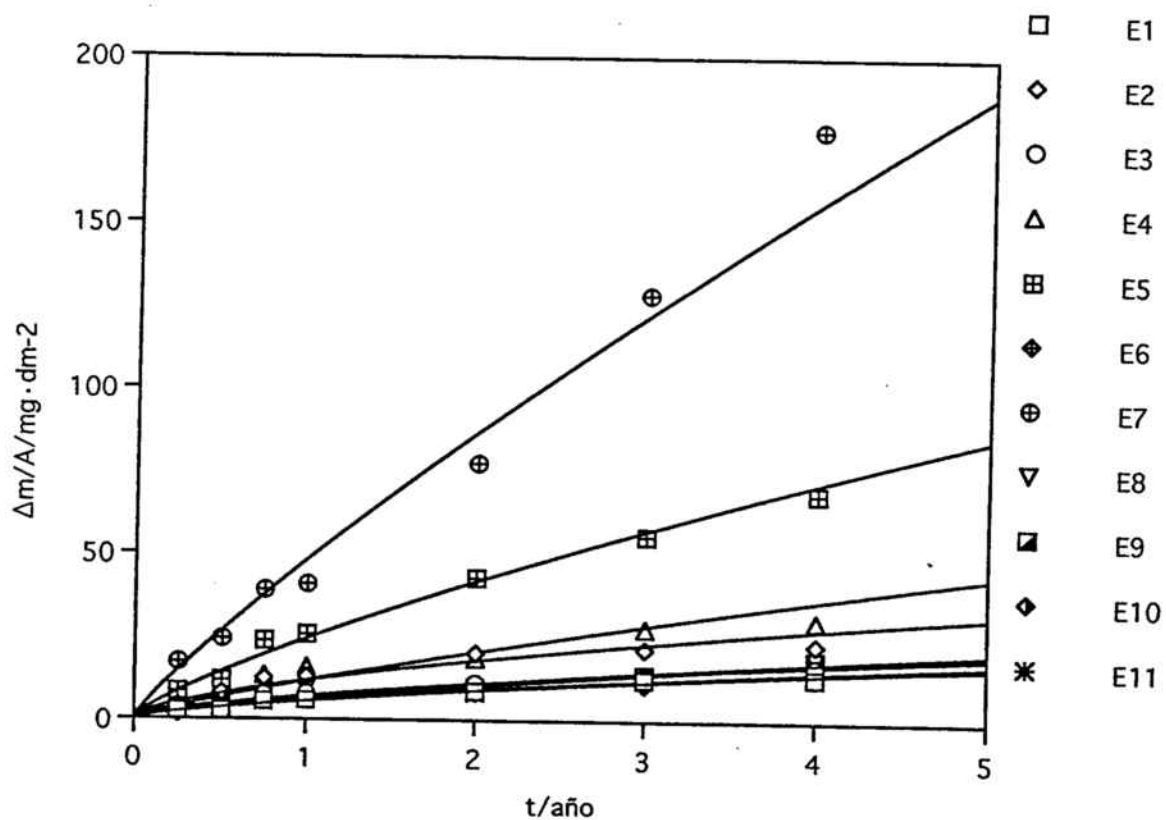


Figura 58.-Curva de ajuste a una ecuación potencial de las pérdidas de masa por unidad de área frente al tiempo para el Acero inoxidable S40900.

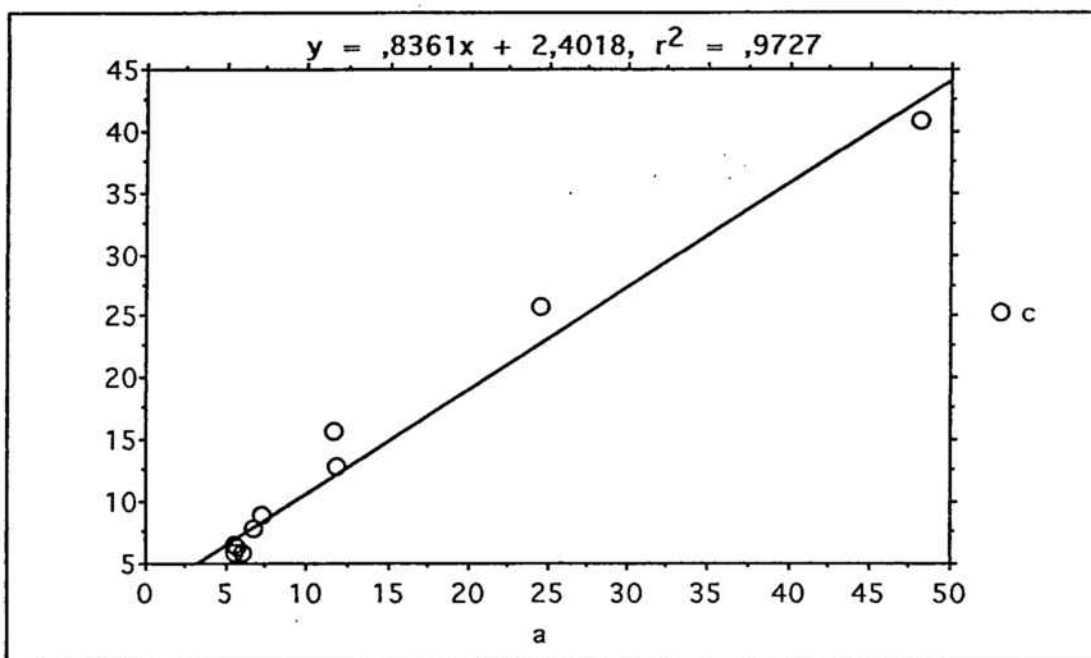


Figura 59.-Representación de las velocidades de corrosión del Acero inoxidable S40900, para cada una de las once estaciones, frente al coeficiente a de la ecuación de Passano.

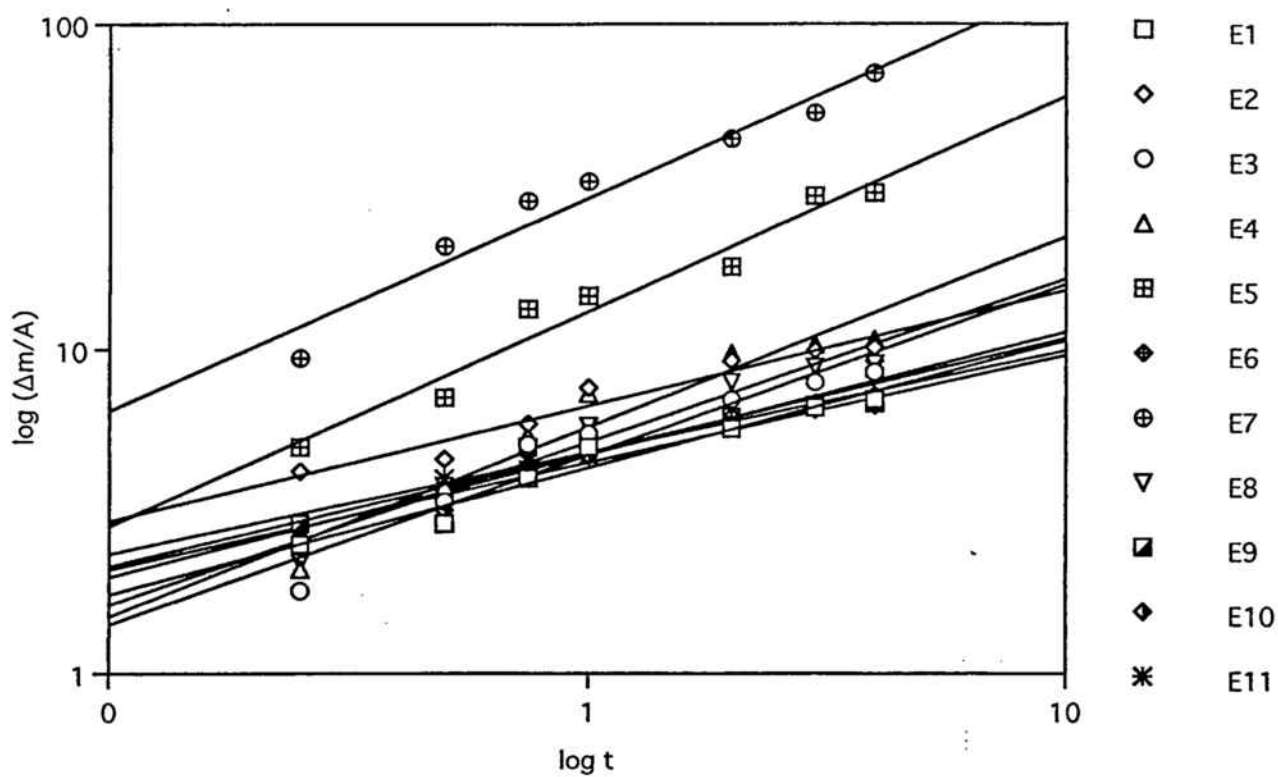


Figura 60.-Representación bilogárítmica de la corrosión del Acero inoxidable S43000 frente al tiempo.

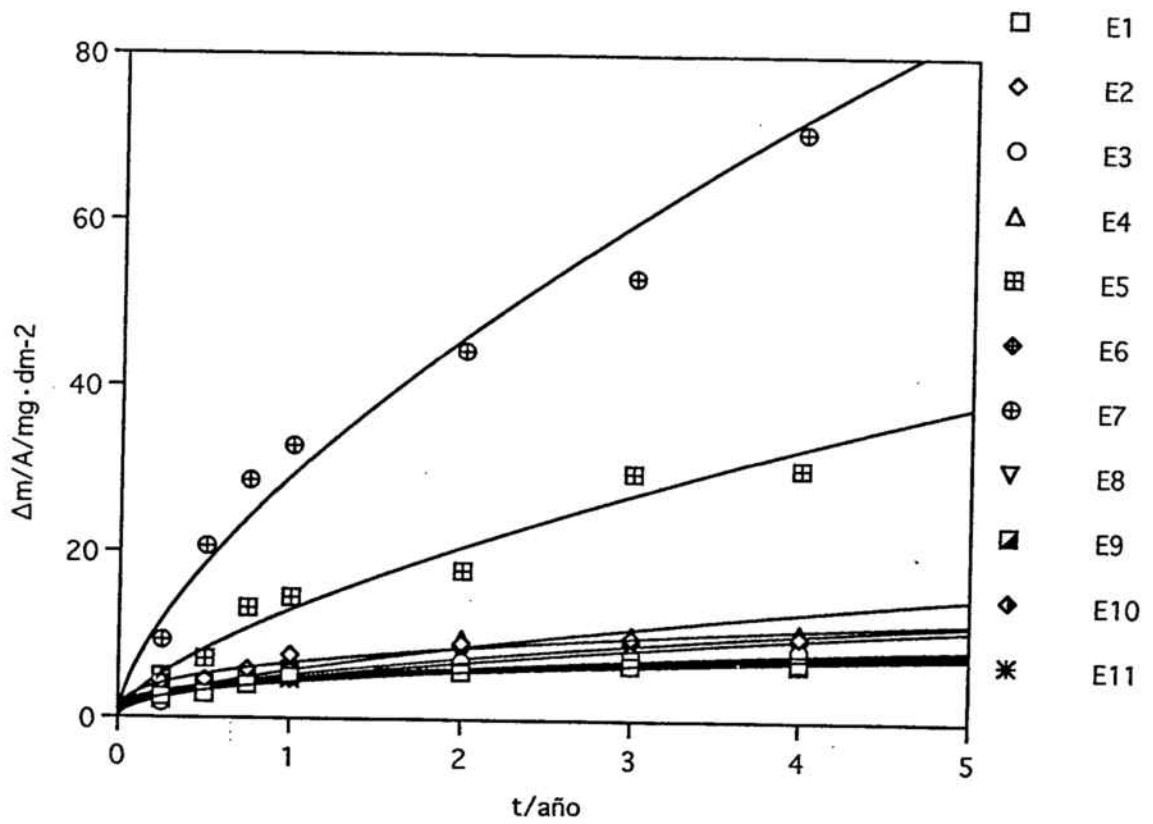


Figura 61.-Curva de ajuste a una ecuación potencial de las pérdidas de masa por unidad de área frente al tiempo para el Acero inoxidable S43000.

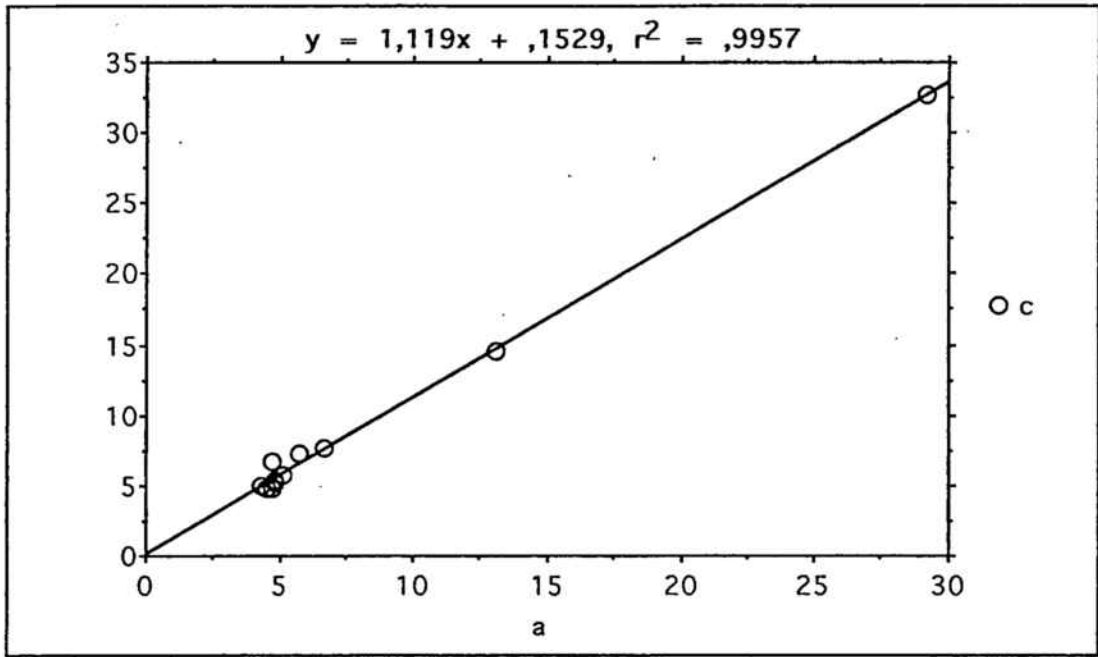


Figura 62.-Representación de las velocidades de corrosión del Acero inoxidable S43000, para cada una de las once estaciones, frente al coeficiente a de la ecuación de Passano.

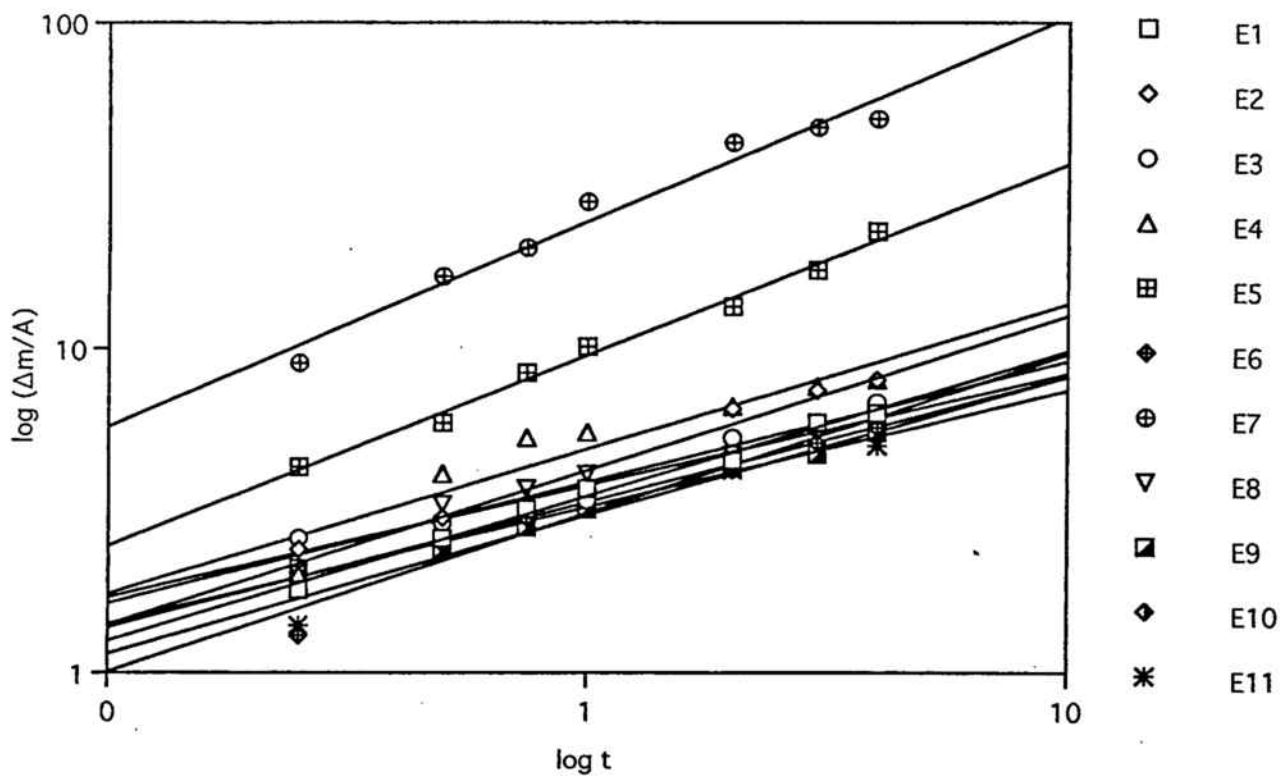


Figura 63.-Representación bilogárítmica de la corrosión del Acero inoxidable S43400 frente al tiempo.

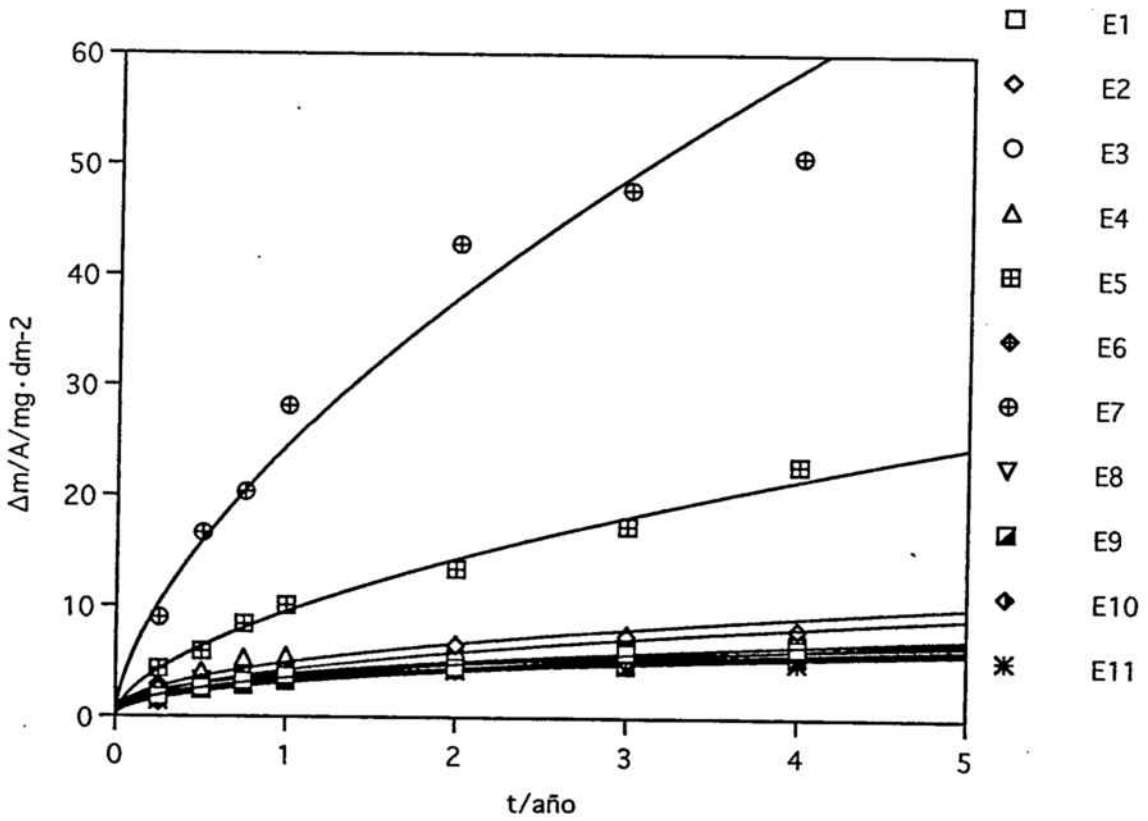


Figura 64.-Curva de ajuste a una ecuación potencial de las pérdidas de masa por unidad de área frente al tiempo para el Acero inoxidable S43400.

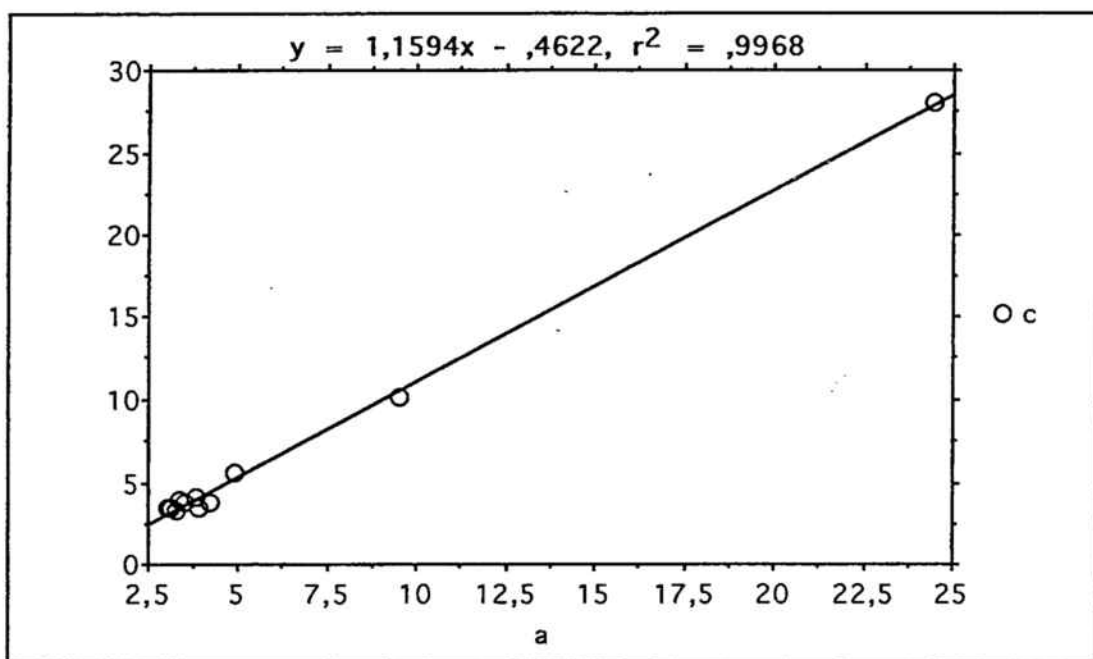


Figura 65.-Representación de las velocidades de corrosión del Acero inoxidable S43400, para cada una de las once estaciones, frente al coeficiente a de la ecuación de Passano.

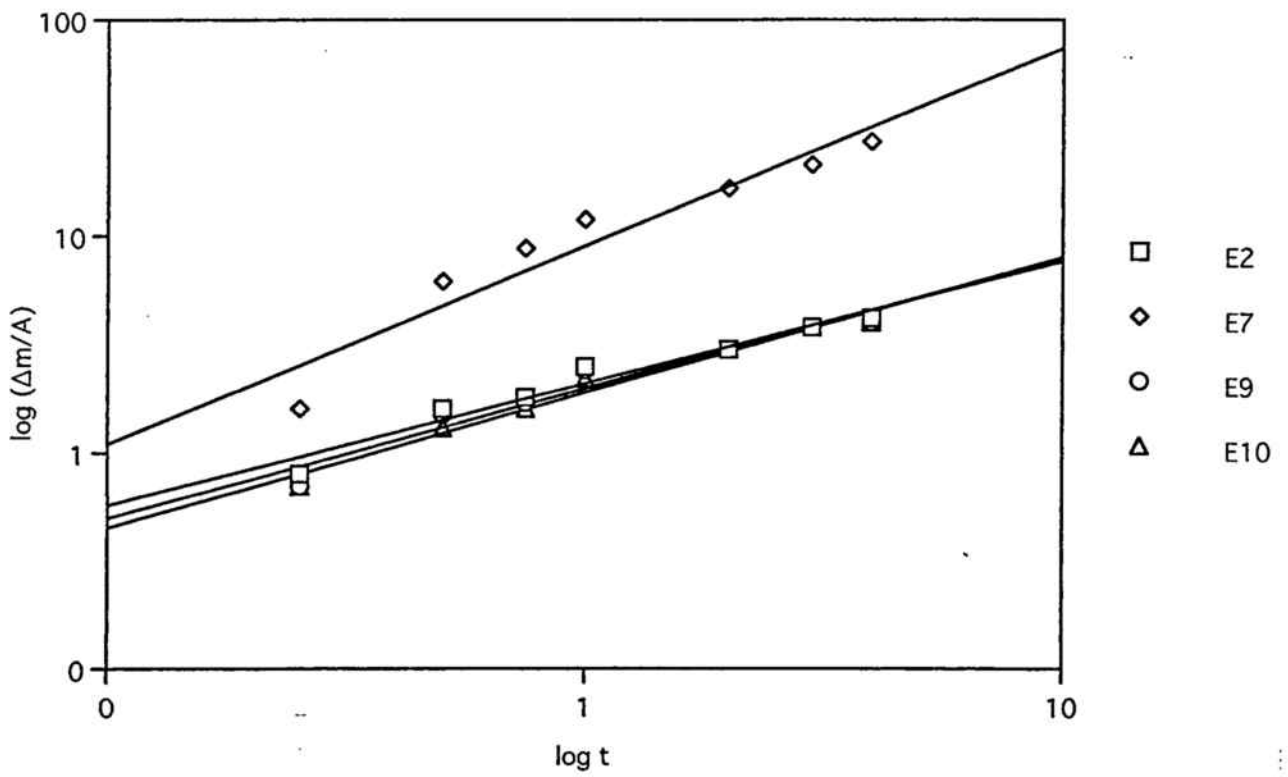


Figura 66.-Representación bilogarítmica de la corrosión del Acero inoxidable S44400 frente al tiempo.

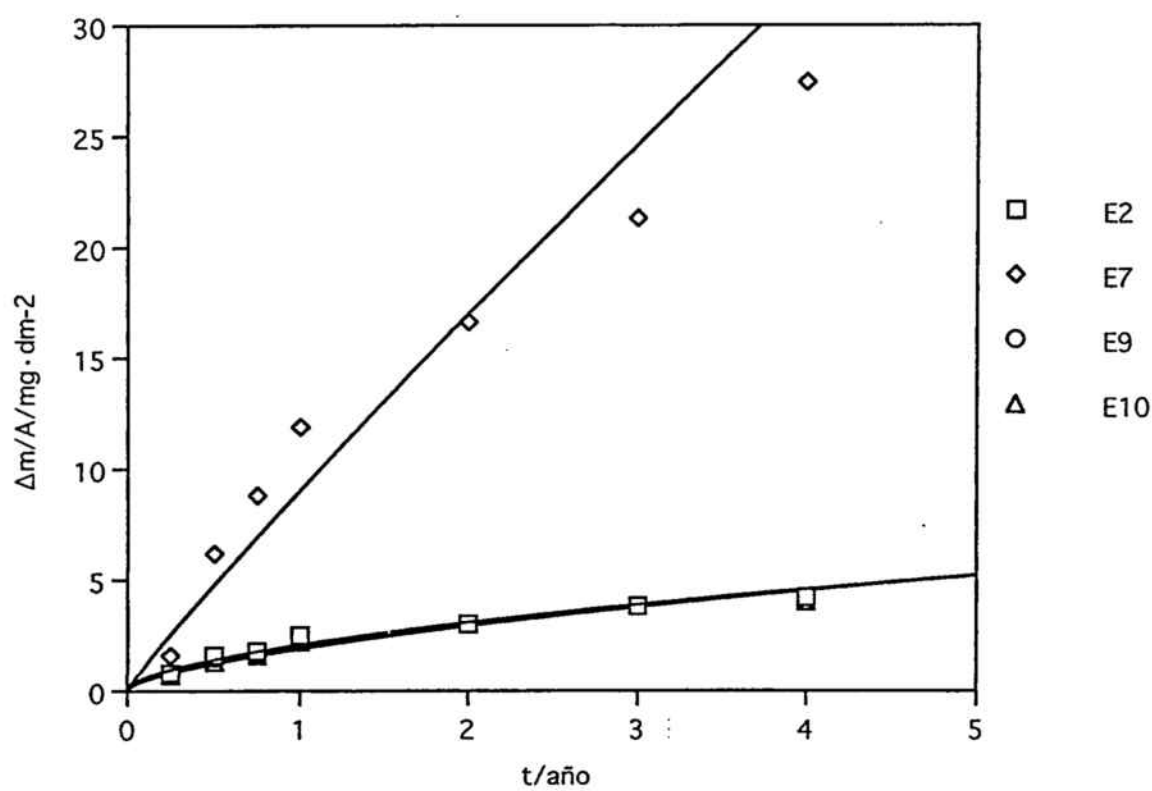


Figura 67.-Curva de ajuste a una ecuación potencial de las pérdidas de masa por unidad de área frente al tiempo para el Acero inoxidable S44400.

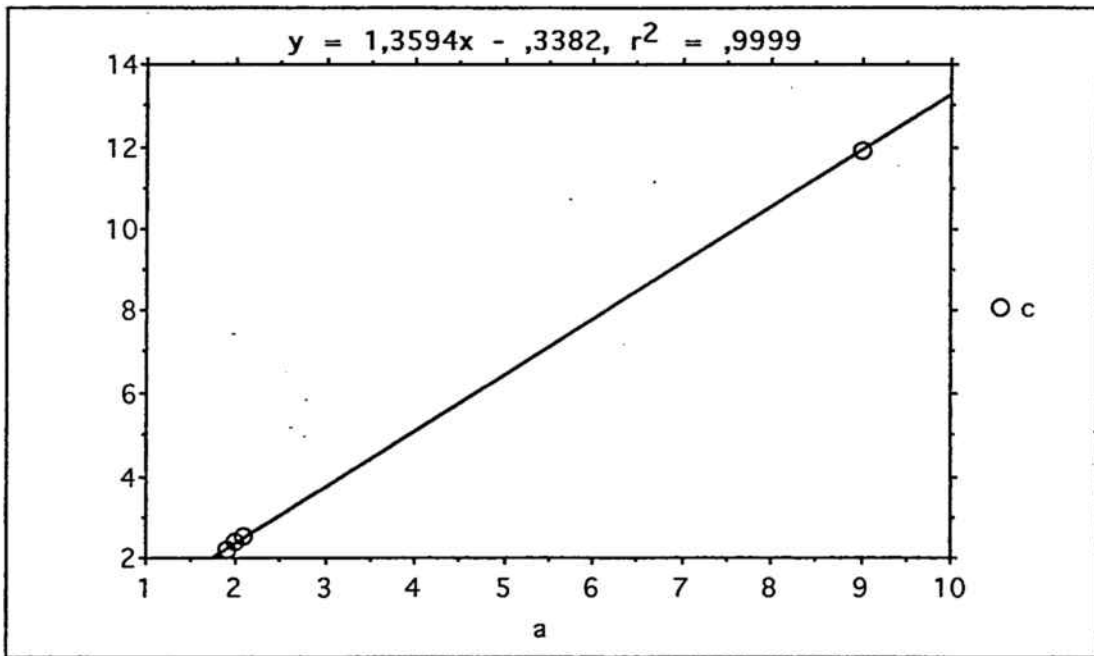


Figura 68.-Representación de las velocidades de corrosión del Acero inoxidable S44400, para cuatro estaciones, frente al coeficiente  $a$  de la ecuación de Passano.

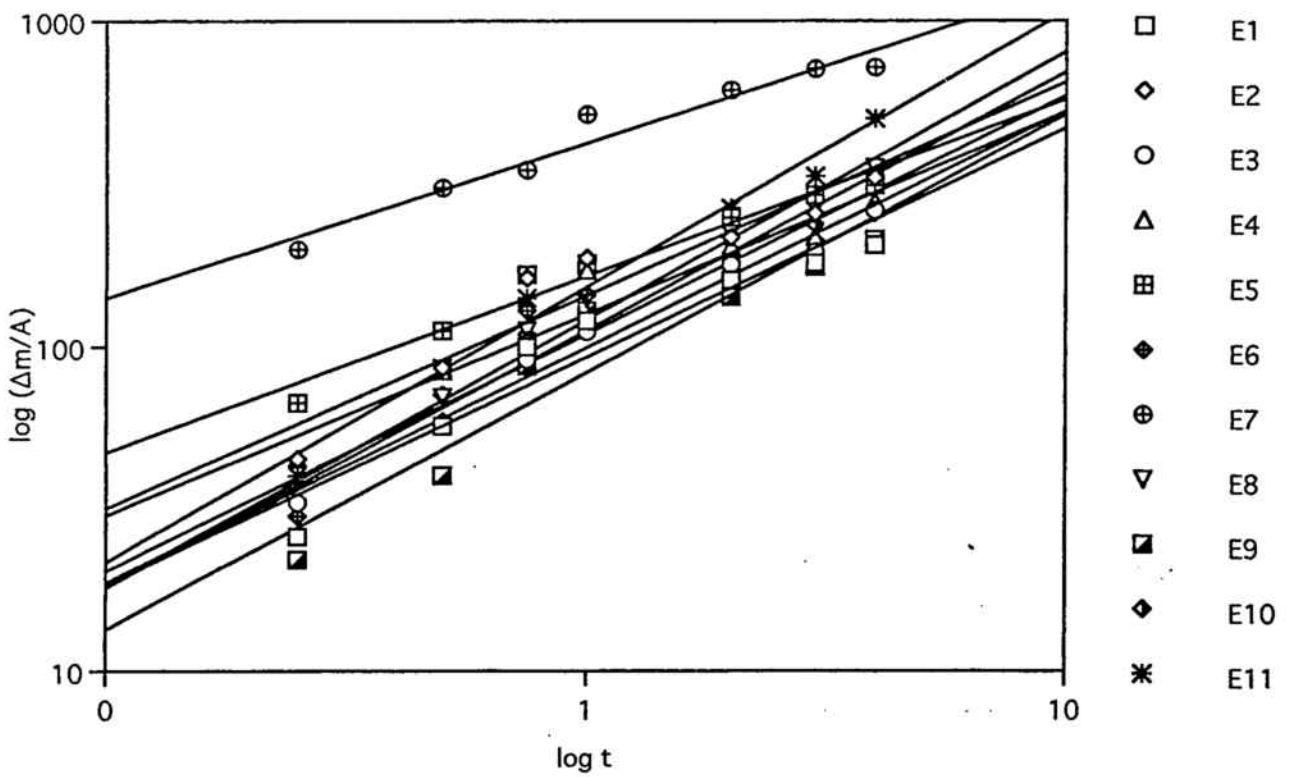


Figura 69.-Representación bilogarítmica de la corrosión del Cobre frente al tiempo.

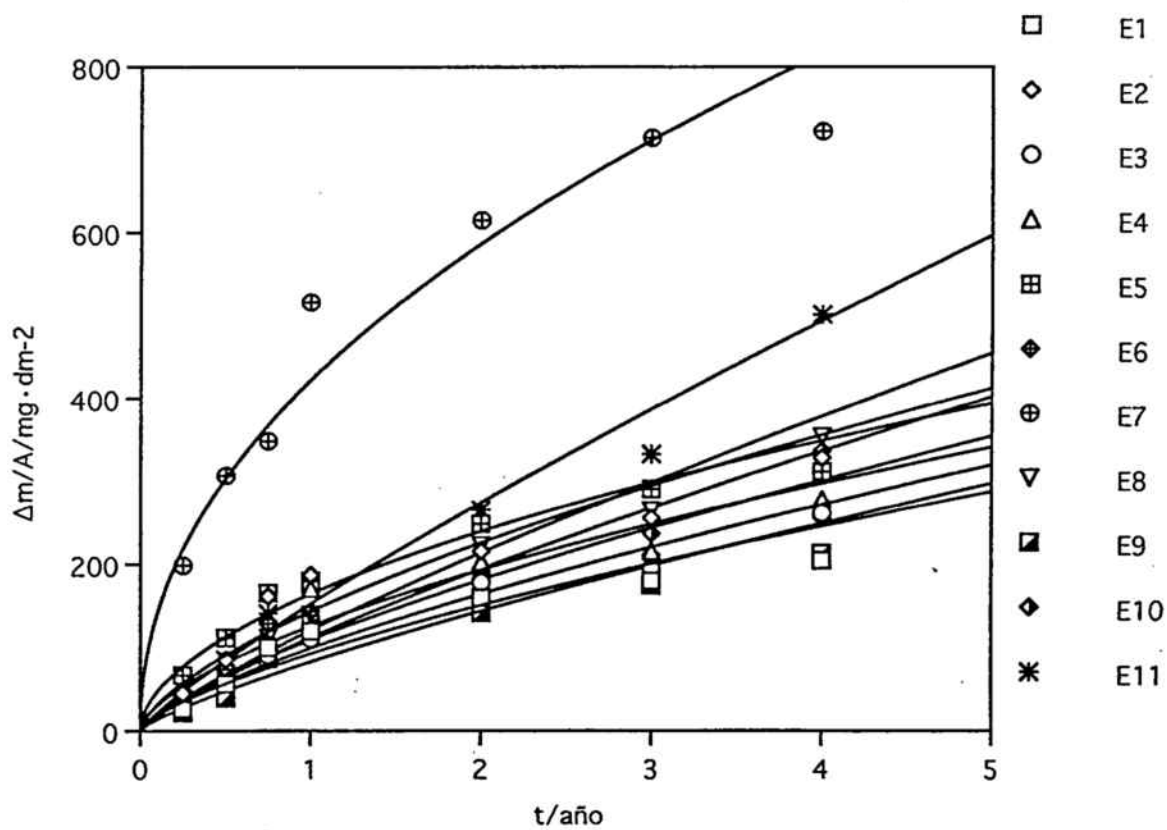


Figura 70.-Curva de ajuste a una ecuación potencial de las pérdidas de masa por unidad de área frente al tiempo para el Cobre

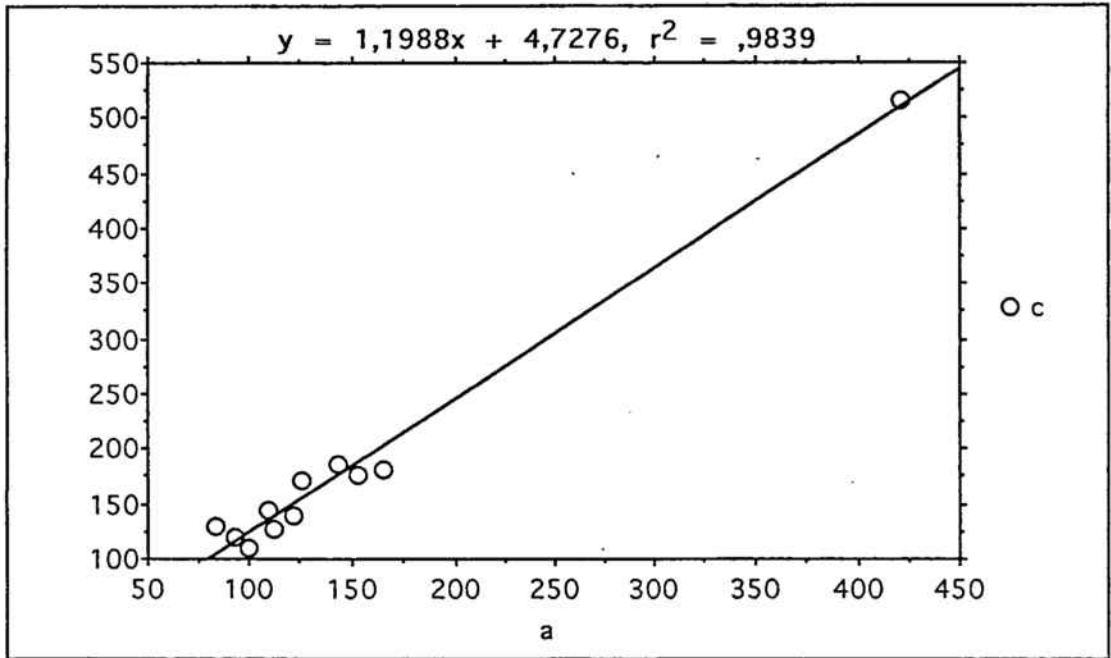


Figura 71.-Representación de las velocidades de corrosión del Cobre, para cada una de las once estaciones, frente al coeficiente *a* de la ecuación de Passano.

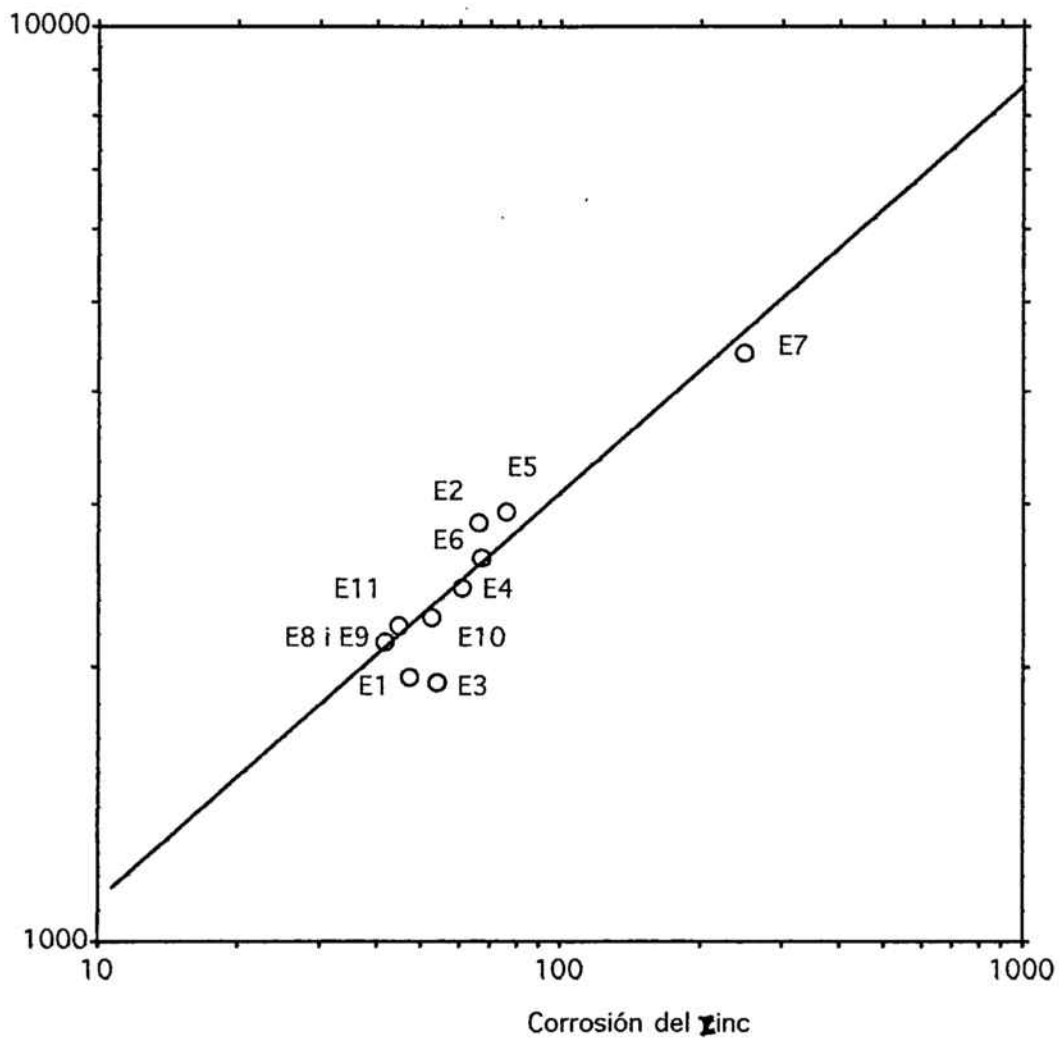


Figura 72. Velocidades de corrosión del acero, en  $\text{mg} \cdot \text{dm}^{-2} \cdot \text{año}^{-1}$  frente a las velocidades de corrosión del zinc, en las mismas unidades. Las escalas de los dos ejes son logarítmicas.

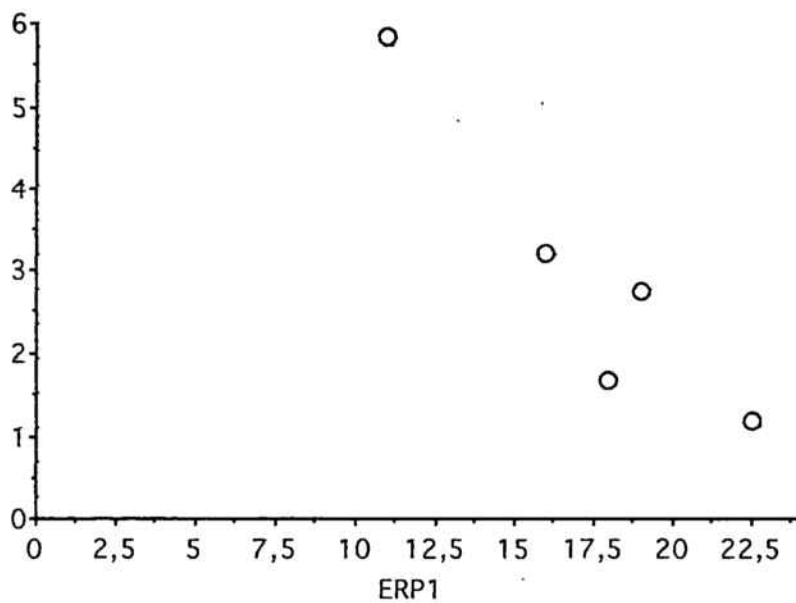


Figura 73.-Representación del coeficiente  $\beta$ , para cada uno de los aceros inoxidable estudiados, en función del índice de resistencia a las picaduras,  $ERP_1$ .

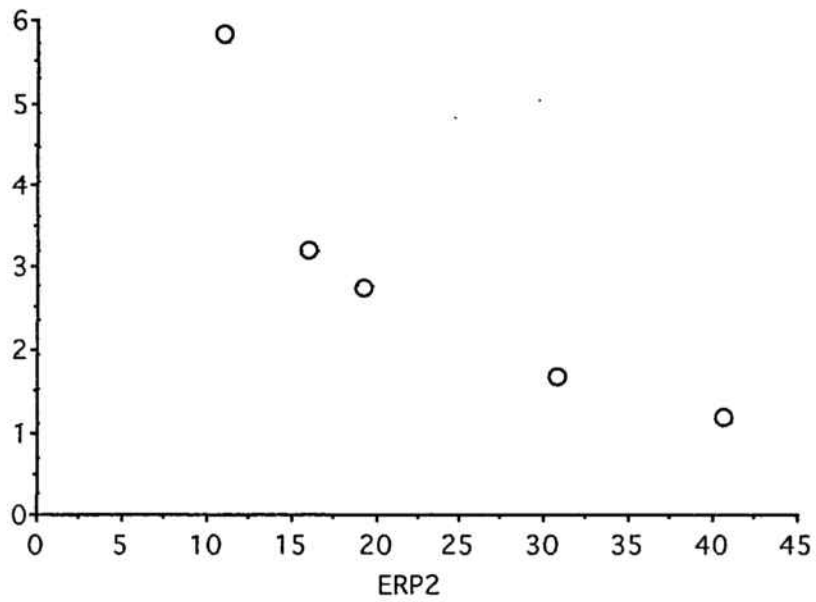


Figura 74.-Representación del coeficiente  $\beta$ , para cada uno de los aceros inoxidables estudiados, en función del índice de resistencia a las picaduras,  $ERP_2$ .

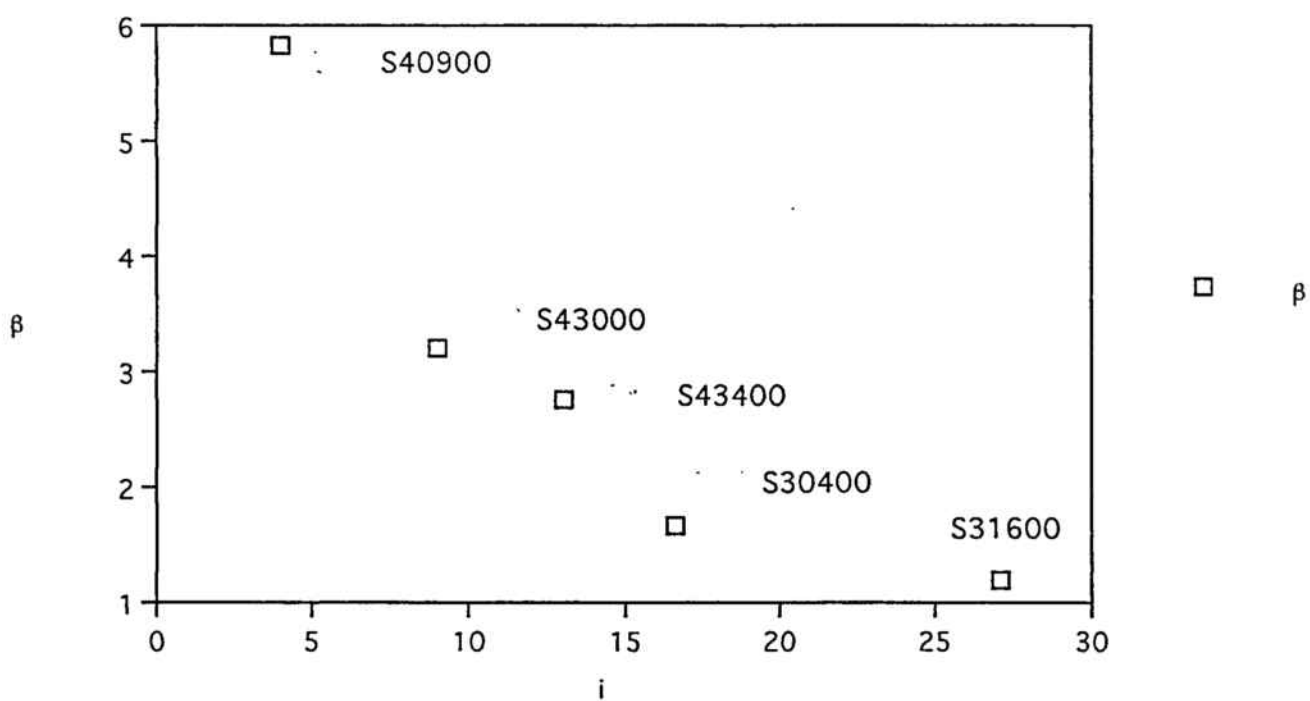


Figura 75.-Representación del coeficiente  $\beta$ , para cada uno de los aceros inoxidable estudiados, en función del índice de protección,  $i$ .

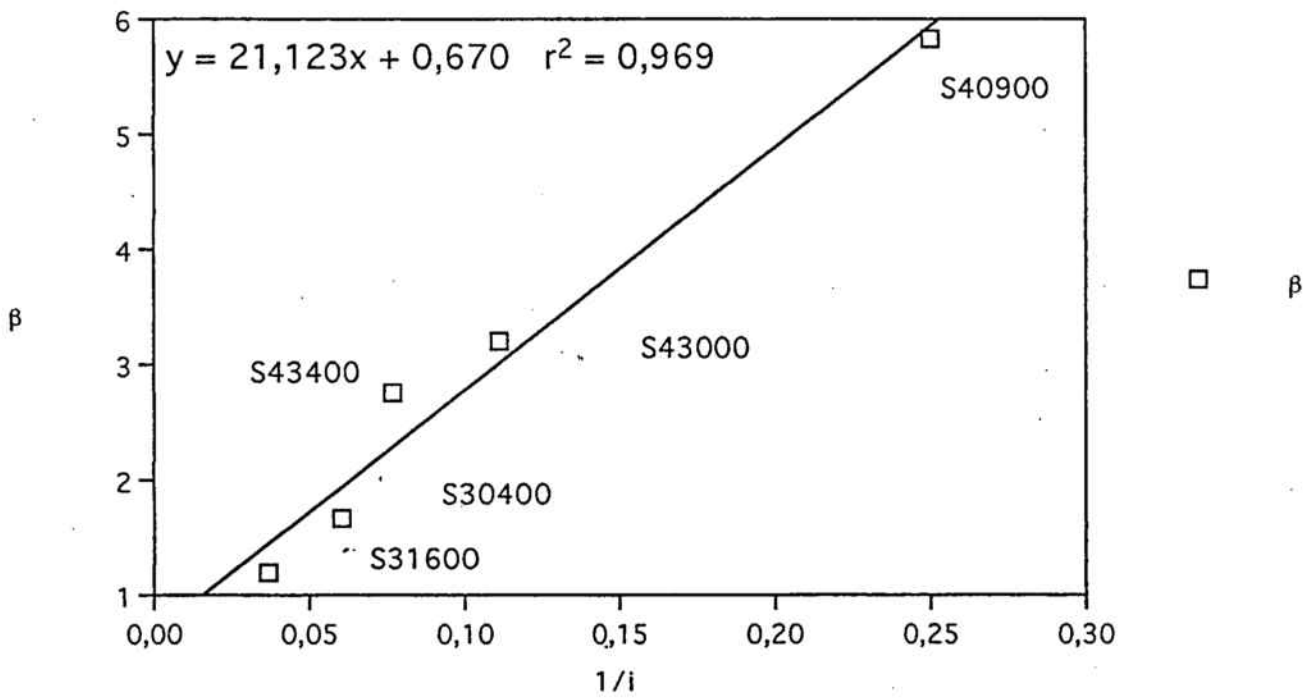


Figura 76.-Representación del coeficiente  $\beta$ , para cada uno de los aceros inoxidable estudiados, en función del inverso del índice de protección,  $1/i$ .

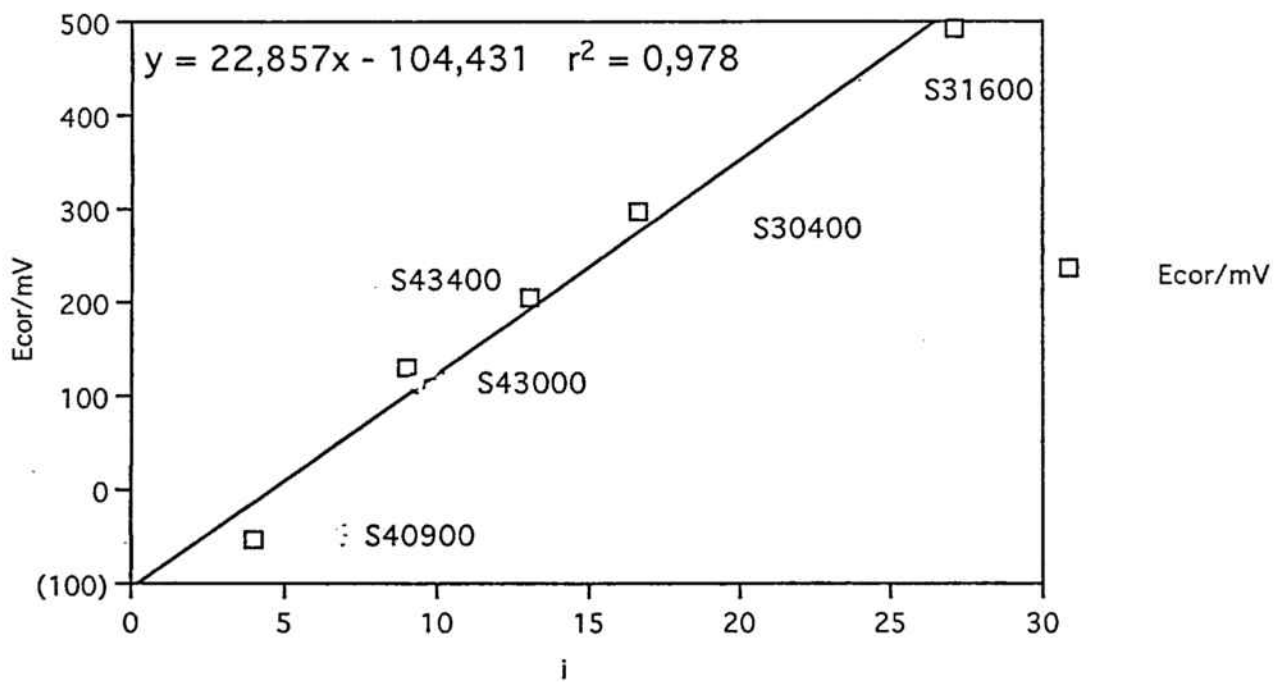


Figura 77.-Representación del potencial de corrosión en disolución de cloruro de sodio 0,05 M,  $E_{COR}$ , para cada uno de los aceros inoxidable estudiados, en función del índice de protección,  $i$

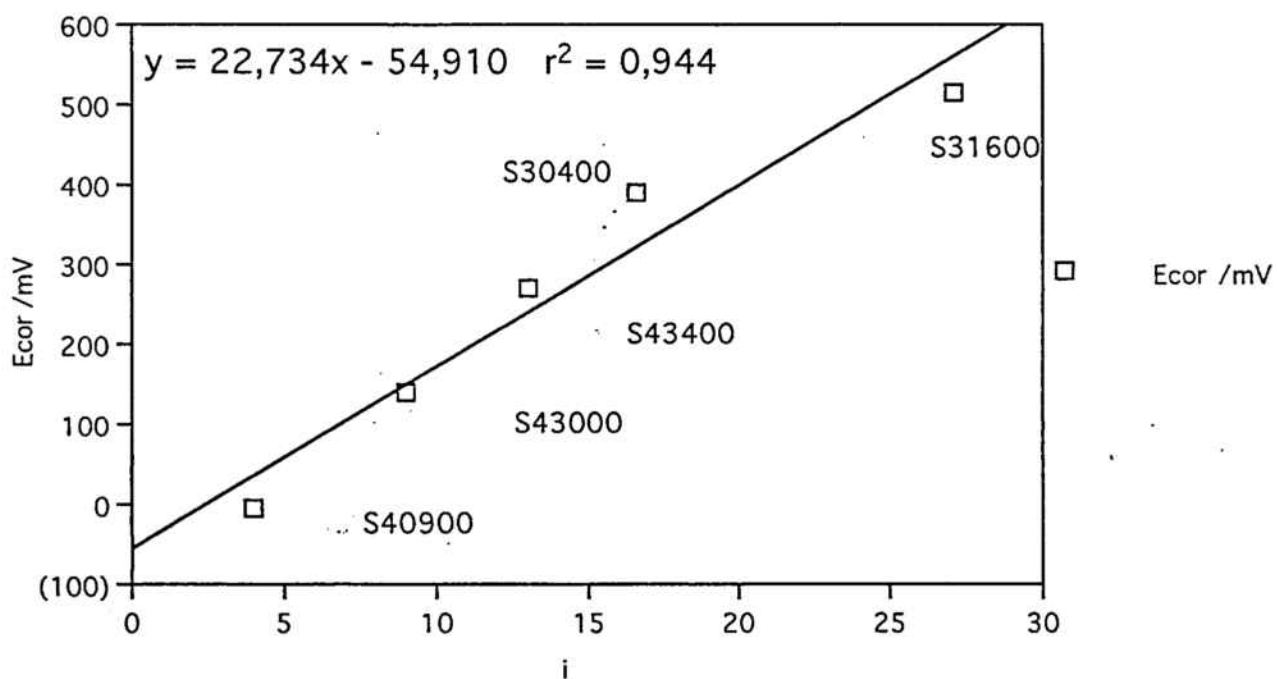


Figura 78.-Representación del potencial de corrosión en disolución de cloruro de sodio 0,1 M,  $E_{COR}$ , para cada uno de los aceros inoxidables estudiados, en función del índice de protección,  $i$ .

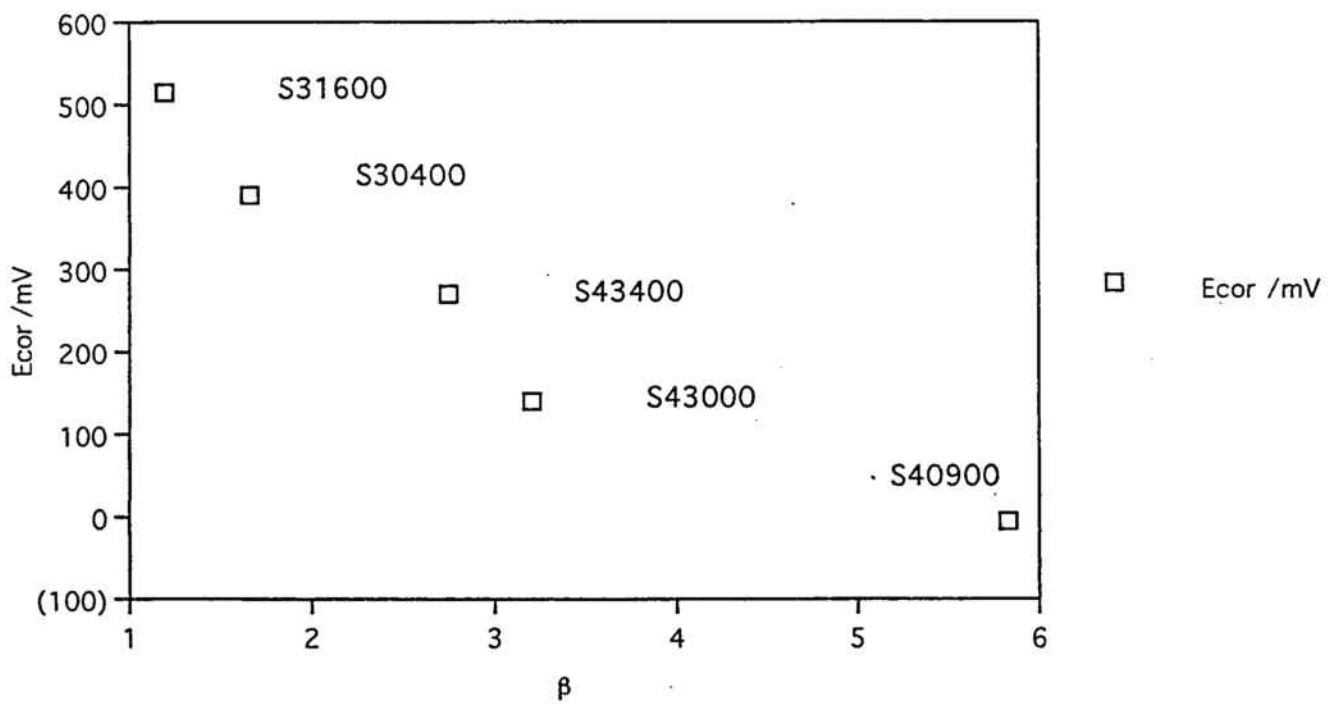


Figura 79.- Gráfica del potencial de corrosión en disolución 0,05 M de cloruros frente al coeficiente de ataque por cloruros,  $\beta$ .

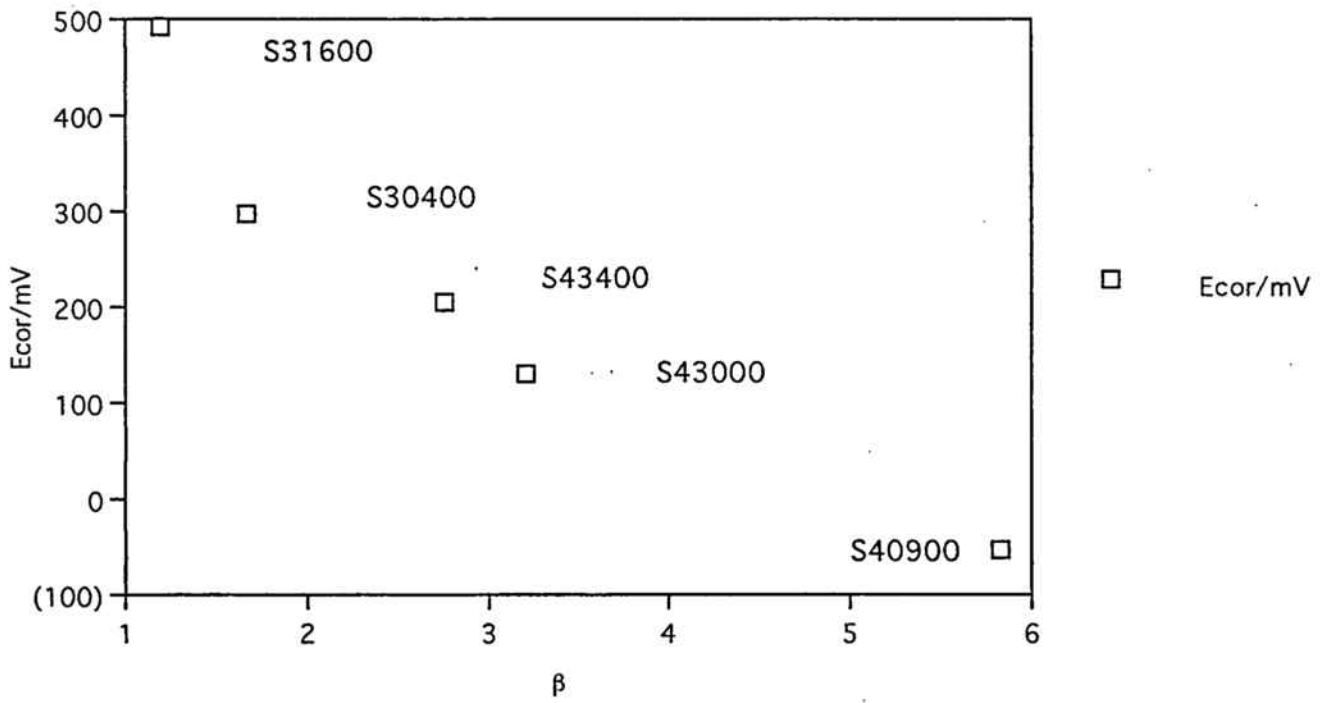


Figura 80.- Gráfica del potencial de corrosión en disolución 0,1 M de cloruros frente al coeficiente de ataque por cloruros,  $\beta$ .

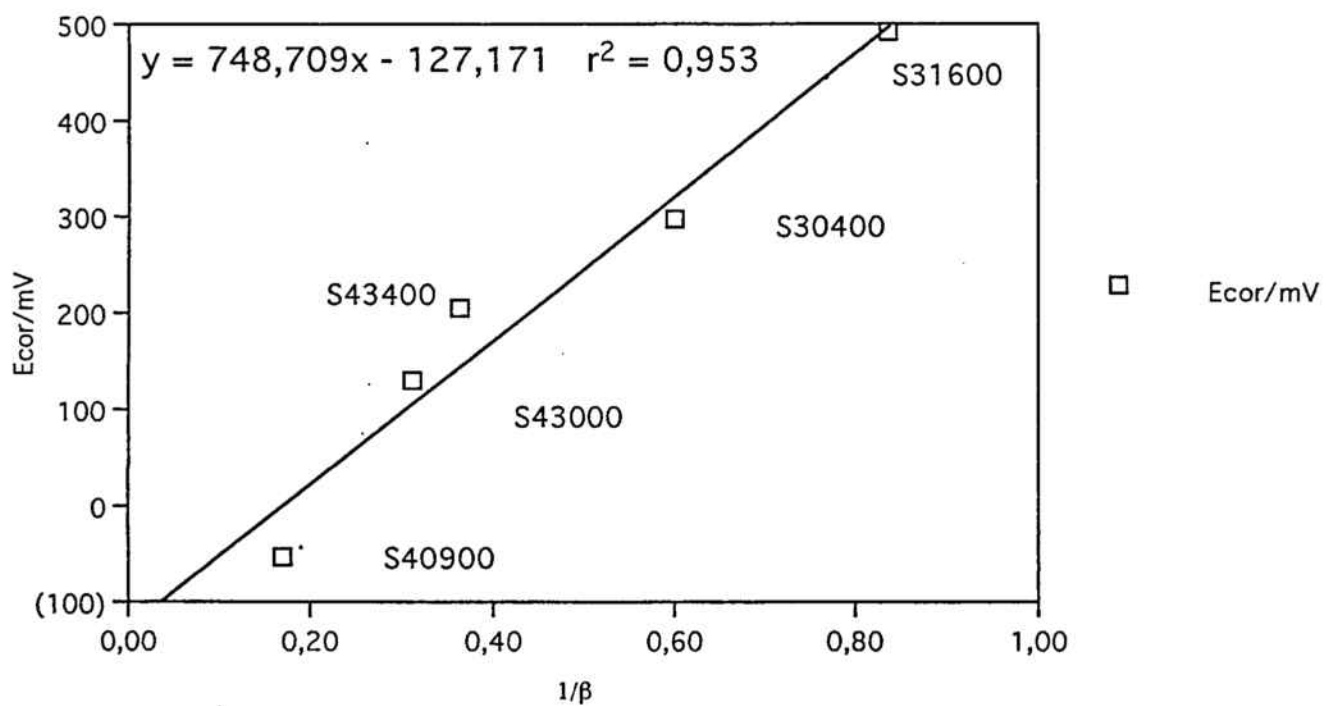


Figura 81.- Gráfica del potencial de corrosión en disolución 0,05 M de cloruros frente al inverso del coeficiente de ataque por cloruros,  $1/\beta$ .

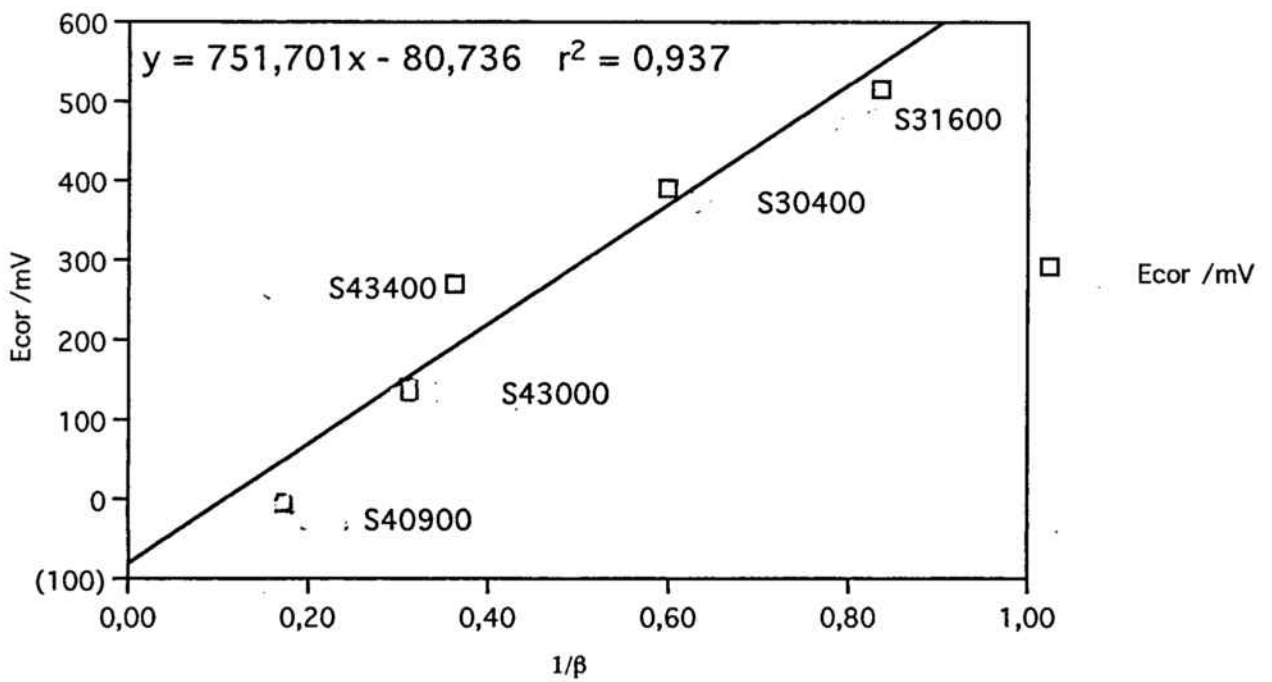


Figura 82.- Gráfica del potencial de corrosión en disolución 0,1 M de cloruros frente al inverso del coeficiente de ataque por cloruros,  $1/\beta$ .