



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE INGENIERÍA

CORROSIÓN.

SEGUNDA PARTE

**UNIDAD DE INVESTIGACIÓN Y ASISTENCIA TÉCNICA EN
MATERIALES (UDIATEM)**

Prólogo

Esta segunda parte viene a complementar los apuntes que sobre el tema de corrosión y protección se han preparado en la Facultad de Ingeniería de la UNAM, esto para servir de apoyo a los cursos que sobre Ingeniería de Materiales se imparten a los estudiantes de las licenciaturas de Ingeniería Mecánica e Industrial, así como también como guía rápida para egresados y alumnos del Posgrado en Ingeniería Mecánica.

Tomando en cuenta que la base que se eligió para estos apuntes es un clásico de la especialidad como es el libro "Corrosion Engineering" de los autores Fontana y Green, consideramos que estos apuntes cumplirán cabalmente su papel de dar una visión básica y general de la problemática de la corrosión.

Es conveniente emplear este espacio para reconocer la labor de aquellos académicos que participaron de manera directa y entusiasta para que este proyecto de pudiera llevar a feliz término:

Dr. Ivan Houbaert Irmén, del Laboratorio de Metalurgia Física y Siderurgia de la Universidad de Gante Bélgica, así como a la Ing. Sara Cerrud Sánchez y los Técnicos Académicos Francisco Juárez García, Germán Alvarez Lozano y Héctor Lara Guadián.

El Coordinador de la Unidad de Investigación y Asistencia Técnica en Materiales

M. en I. Armando Ortiz Prado

G- 611354

Febrero de 1996

CAPITULO 5:

Materiales

	pág.
5.1 Propiedades mecánicas	5.1
5.2 Otras propiedades	5.1
5.3 Fundiciones de hierro	5.1
5.4 Fundición de alto silicio	5.3
5.5 Fundiciones aleadas	5.3
5.6 Acero al carbono y hierro	5.4
5.7 Aceros de baja aleación	5.5
5.8 Aceros inoxidable	5.5
5.9 Aluminio y sus aleaciones	5.10
5.10 Magnesio y sus aleaciones	5.14
5.11 Plomo y sus aleaciones	5.14
5.12 Cobre y sus aleaciones	5.15
5.13 Níquel y sus aleaciones	5.17
5.14 Cinc y sus aleaciones	5.19
5.15 Estaño	5.19
5.16 Cadmio	5.20
5.17 Titanio y sus aleaciones	5.20
5.18 Metales refractarios	5.22
5.19 Metales nobles	5.24
5.20 Hules naturales sintéticos	5.25
5.21 Plásticos	5.28
5.22 Fluorocarbonos	5.30
5.23 Acrílicos	5.30
5.24 Nylon	5.30
5.25 Poliéster clorinados	5.30
5.26 Polietileno	5.30
5.27 Polipropileno	5.31

5.28	Poliestireno	5.31
5.29	Cloruro de polivinil rígido (PVC)	5.31
5.30	Vinílicos	5.31
5.31	Epoxy	5.31
5.32	Fenólicos	5.31
5.33	Poliéster	5.31
5.34	Silicones	5.31
5.35	Ureas	5.32
5.36	Plásticos laminados y reforzados	5.32
5.37	Cerámica	5.32
5.38	Carbono y grafito	5.34
5.39	Madera	5.35

CAPITULO 6:

Prevención de la corrosión

	pág.	
6.1	Metales y aleaciones	6.1
6.2	Purificación del metal	6.3
6.3	Materiales no-metálicos	6.3
6.4	Cambios en el medio corrosivo	6.4
6.5	Inhibidores	6.6
6.6	Espesor de la pared	6.11
6.7	Reglas para diseño anticorrosivo	6.12
6.8	Protección catódica	6.13
6.9	Protección anódica	6.18
6.10	Comparación entre protección anódica y catódica	6.21
6.11	Recubrimientos metálicos y otros inorgánicos	6.23
6.12	Recubrimientos orgánicos	6.27
6.13	Consideraciones económicas	6.30

CAPITULO 7:

Acidos minerales

	pág.
7.1 Acero	7.3
7.2 Fundición de hierro	7.4
7.3 Plomo químico	7.5
7.4 Fundición de hierro de alto silicio	7.7
7.5 Durimet	7.8
7.6 Aleaciones a base de níquel-molibdeno y de níquel-molibdeno-cromo	7.9
7.7 Mapa combinado de isocorrosión	7.10
7.8 Aceros inoxidable convencionales	7.12
7.9 Monel, níquel, inconel y ni-resist	7.12
7.10 Cobre y sus aleaciones	7.13
7.11 Otros metales y aleaciones	7.13
7.12 Mapa general	7.14
7.13 Equipo para temperatura ambiente	7.15
7.14 Equipo para planta de ácido sulfúrico	7.15
7.15 Materiales no metálicos	7.17
7.16 Aceros inoxidable	7.19
7.17 Materiales de la clase 1	7.20
7.18 Materiales clase 2	7.24
7.19 Materiales clase 3	7.27
7.20 Mezclas de ácido	7.27
7.21 Metales y aleaciones de la clase 1	7.29
7.22 Metales y aleaciones de la clase 2	7.30
7.23 Metales y aleaciones de clase 3	7.30
7.24 Aereación y agentes oxidantes	7.31
7.25 Materiales no metálicos	7.32
7.26 Cloruro de hidrógeno (seco) y el gas cloro (Cl ₂)	7.32
7.27 Acido fluorhídrico acuoso	7.33

7.28	Acido fluorhídrico anhídrico	7.36
7.29	Flúor F ₂	7.36
7.30	Materiales para construcción	7.37

CAPITULO 8:

Otros medios corrosivos		pág.
8.1	Ácidos orgánicos	8.1
8.2	Alcalinos	8.2
8.3	Corrosión atmosférica	8.3
8.4	Agua marina	8.4
8.5	Agua potable	8.9
8.6	Agua de alta pureza	8.11
8.7	Suelos	8.12
8.8	Espacio interplanetario	8.12
8.9	Industria petrolera	8.14
8.10	Corrosión biológica	8.20
8.11	Cuerpo humano	8.25
8.12	Metales líquidos y sales fundidas	8.28

CAPITULO 9:

Principios de la teoría moderna de la corrosión		pág.
9.1	Introducción	9.1
9.2	Energía libre	9.1
9.3	Potencial de una celda y series	9.3
9.4	Aplicaciones de la termodinámica en corrosión	9.8
9.5	Densidad de corriente de intercambio	9.13
9.6	Polarización de activación	9.16
9.7	Polarización de concentración	9.17
9.8	Polarización combinada	9.20

9.9	Teoría del potencial mixto	9.21
9.10	Potenciales mixtos	9.21
9.11	Pasivación	9.28

CAPITULO 10:

Aplicaciones de la teoría moderna de la corrosión		pág.
10.1	Introducción	10.1
10.2	Efecto de oxidantes	10.1
10.3	Efecto de la velocidad del flujo corrosivo	10.4
10.4	Acoplamiento galvánico	10.7
10.5	Evaluación de aleaciones	10.12
10.6	Protección anódica	10.15
10.7	Aleación de metales nobles	10.17
10.8	Extrapolación de Tafel	10.19
10.9	Polarización lineal	10.22

CAPITULO 11:

Reacciones metal-gas a temperatura elevada		pág.
11.1	Introducción	11.1
11.2	Relación de Pilling-Bedworth	11.1
11.3	Aspectos electroquímicos y morfológicos de la oxidación	11.2
11.4	Defectos de la estructura de los óxidos	11.7
11.5	Cinética de la oxidación	11.9
11.6	Efecto de aleación	11.12
11.7	Oxidación catastrófica	11.14
11.8	Oxidación interna	11.15
11.9	Propiedades mecánicas	11.16
11.10	Resistencia a la oxidación	11.20
11.11	Descarburación y ataque por hidrógeno	11.24
11.12	Gases conteniendo sulfuro de hidrógeno y azufre	11.28

CAPITULO 5: MATERIALES

Para construir puentes, automóviles, plantas industriales, tuberías, plantas termoeléctricas, etc. el ingeniero usa una variedad muy grande de materiales, desde platino hasta piedras. El ingeniero de corrosión se interesa principalmente en las propiedades químicas (resistencia a la corrosión) de los materiales, pero necesita además conocimiento de sus propiedades mecánicas, físicas y otras. Las propiedades de los materiales para ingeniería dependen de su estructura física y composición química básica.

5.1 PROPIEDADES MECANICAS

Las propiedades mecánicas describen el comportamiento del material bajo esfuerzos mecánicos de tracción, compresión o de corte y se determinan por medio de pruebas mecánicas. Algunas propiedades mecánicas son: resistencia a la ruptura, límite elástico, resistencia a la termofluencia (creep), límite (o resistencia) a la fatiga, elongación (ductilidad), resistencia al impacto (tenacidad y fragilidad), dureza, módulo elástico. La deformación puede ser elástica (recuperable, proporcional al esfuerzo aplicado) o plástica (permanente).

En cursos de Metalurgia Física (y Mecánica) o de Ciencia de Materiales se explica el comportamiento de los materiales.

5.2 OTRAS PROPIEDADES

Otras propiedades importantes para el ingeniero de corrosión son la densidad, la fluidez o colabilidad, la formabilidad, las propiedades térmicas, eléctricas, ópticas, acústicas y magnéticas, la resistencia a la radiación, etc.

El precio del material no es una propiedad, pero puede ser el factor decisivo en la selección de algún material ingenieril, cuando hay que trabajar con consideraciones económicas.

METALES Y ALEACIONES

5.3 FUNDICIONES DE HIERRO

Las fundiciones de hierro son aleaciones de hierro con alto contenido en carbono, las cuales se clasifican usualmente en fundición gris, fundición blanca, fundición maleable y fundición dúctil o nodular.

La fundición gris contiene normalmente entre 2 y 4% C y entre 1 y 3% Si y es el material metálico más barato de la ingeniería. La denominación: "fundición gris" se debe a la presencia de escamas de grafito, las cuales dan un color gris a la superficie de una fractura.

La ventaja principal de la fundición es su buena colabilidad y su punto de fusión relativamente bajo. La tabla 5-1 da la clasificación A 48 de la fundición gris según la ASTM (American Society for Testig Materials).

ASTM	Resistencia a la Tracción, MPa	Esfuerzo de Compresión, MPa	Limite de Fatiga, MPa	Dureza Brinell
20	152	572	69	156
25	179	669	79	174
30	214	752	96	201
35	252	855	110	212
40	293	965	128	235
50	362	1,131	148	262
60	431	1,293	169	302

Fuente: ASM Metals Handbook 1:354 (1961)

TABLA 5-1

Propiedades típicas de fundición gris.

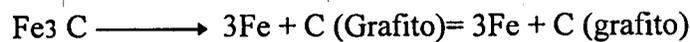
La alta resistencia a la compresión es la propiedad más notable de la fundición gris, la cual es frágil y casi no tiene ductibilidad, debido al efecto de entalladura de las escamas de grafito. La fundición gris no tiene un límite elástico bien definido, pero se usa en general 85% del esfuerzo a la ruptura. El módulo elástico es difícil de determinar, ya que la curva esfuerzo-deformación es recta; su valor varía entre 66 y 162 GPa, con el valor mínimo para la clase 20 y el valor máximo para la clase 60. La resistencia al impacto es bastante baja pero mejor para el material con la máxima relación de resistencia a la tensión entre dureza. La fundición gris tiene una alta capacidad de amortiguamiento, una densidad que varía entre 7 y 7.35 según la composición y conductividades térmicas y eléctricas inferiores que el hierro puro.

Fundición blanca

En la fundición blanca, casi la totalidad del carbono se encuentra en forma del carburo de hierro Fe_3C , llamado cementita. Este material es extremadamente duro y frágil, contiene poco Si (que es un elemento grafitizante). Se puede evitar la formación de grafito (fundición gris) enfriando rápidamente la fundición para obtener una solidificación blanca en lugar de gris (p. ej. para la bancada de un torno).

Fundición maleable

Se obtiene la fundición maleable desde una fundición blanca de composición adecuada por un tratamiento térmico de alta temperatura, durante el cual la cementita se disocia en ferrita más carbono según:



El grafito formado se precipita en forma de rosetas o de islas en lugar de formar las escamas típicas de la fundición gris. La fundición tiene buena ductilidad (de allí el nombre: fundición "maleable").

Hierro dúctil o fundición nodular

Estos materiales presentan una buena ductilidad sin tratamiento térmico después de la colada, ya que el grafito se cristaliza durante el proceso de solidificación en forma de esferas. Sin embargo, un tratamiento térmico puede ser aplicado para modificar las propiedades de la matriz (ferrítica, perlítica).

5-4 FUNDICION DE ALTO SILICIO

Cuando el porcentaje en silicio de una fundición gris aumenta hasta más de 14%, el material se hace extremadamente resistente a la corrosión en muchos medios corrosivos, con la excepción notable de HF, representando así la aleación comercial (no preciosa) más universalmente resistente a la corrosión. Además, debido a su dureza, la aleación resiste bastante la corrosión-erosión.

Un hierro de alto silicio típico es el Duriron, con 14.5% Si y 0.95% C, cuya composición tiene que ser controlada dentro de límites estrictos para lograr la mejor combinación entre resistencia a la corrosión y resistencia mecánica. A veces se modifica la composición por una adición de 3% Mo (Durichlor) para obtener mayor resistencia al ácido clorhídrico, a cloruros y a picadura. El Durichlor 51 tiene aún mejor resistencia a la corrosión y reemplazó el Durichlor. El Durichlor 51 contiene cromo y algo de molibdeno, lo que le proporciona una buena resistencia en condiciones oxidantes; por ejemplo, la presencia de cloruros férricos o cúpricos en HCl inhibe la corrosión de Durichlor 51, mientras que acelera la corrosión de casi todos los materiales metálicos.

La resistencia a la ruptura de Duriron y de Durichlor 51 es de 140 MPa (20,000 psi), su dureza es de 520 Brinell y su densidad relativa 7.0. Ambas aleaciones sólo se dejan maquinar por esmerilado y su soldadura es muy difícil: es posible soldar tuberías, pero no estructuras complejas. Ambos materiales sólo se usan en forma de piezas coladas como tubería de drenaje, bombas, válvulas, etc. Se usan también mucho como ánodo para una protección catódica (ver capítulo 6).

La excelente resistencia a la corrosión de los hierros de alto silicio se debe a la formación de una capa superficial pasiva de SiO_2 , la cual se forma cuando se expone el material al medio corrosivo.

5-5 FUNDICIONES ALEADAS

Además del silicio y del molibdeno mencionados, existen fundiciones aleadas con níquel, cromo y cobre para aumentar su resistencia a la corrosión, a la abrasión y a alta temperatura y sus propiedades mecánicas. Adiciones de cobre aumentan la resistencia a ácido sulfúrico y a la corrosión atmosférica.

Las fundiciones austeníticas (Ni-Resist) de alto Ni y Cr pueden llevar hasta 7% de Cu y son las fundiciones grises más dúctiles. Siete variedades de Ni-resist contienen de 14 a 32% Ni, 1.75 a 5.5% Cr y su resistencia mecánica varía de 170 a 310 MPa. (25 a 45,000 psi). También pueden producirse con grafito nodular,

llegando así a una resistencia de 480 MPa. (70,000 psi) con elongación de 40%. Una variedad con 35% Ni se usa cuando se requiere una expansión térmica muy baja.

El Ni-hard es una fundición blanca muy dura con 4% Ni y 2% Cr (dureza Brinell 550 a 725), la cual se aplica mucho cuando se requiere resistencia a la corrosión-erosión en medios casi neutros y alcalinos o con polvos en suspensión.

5.6 ACERO AL CARBONO Y HIERRO

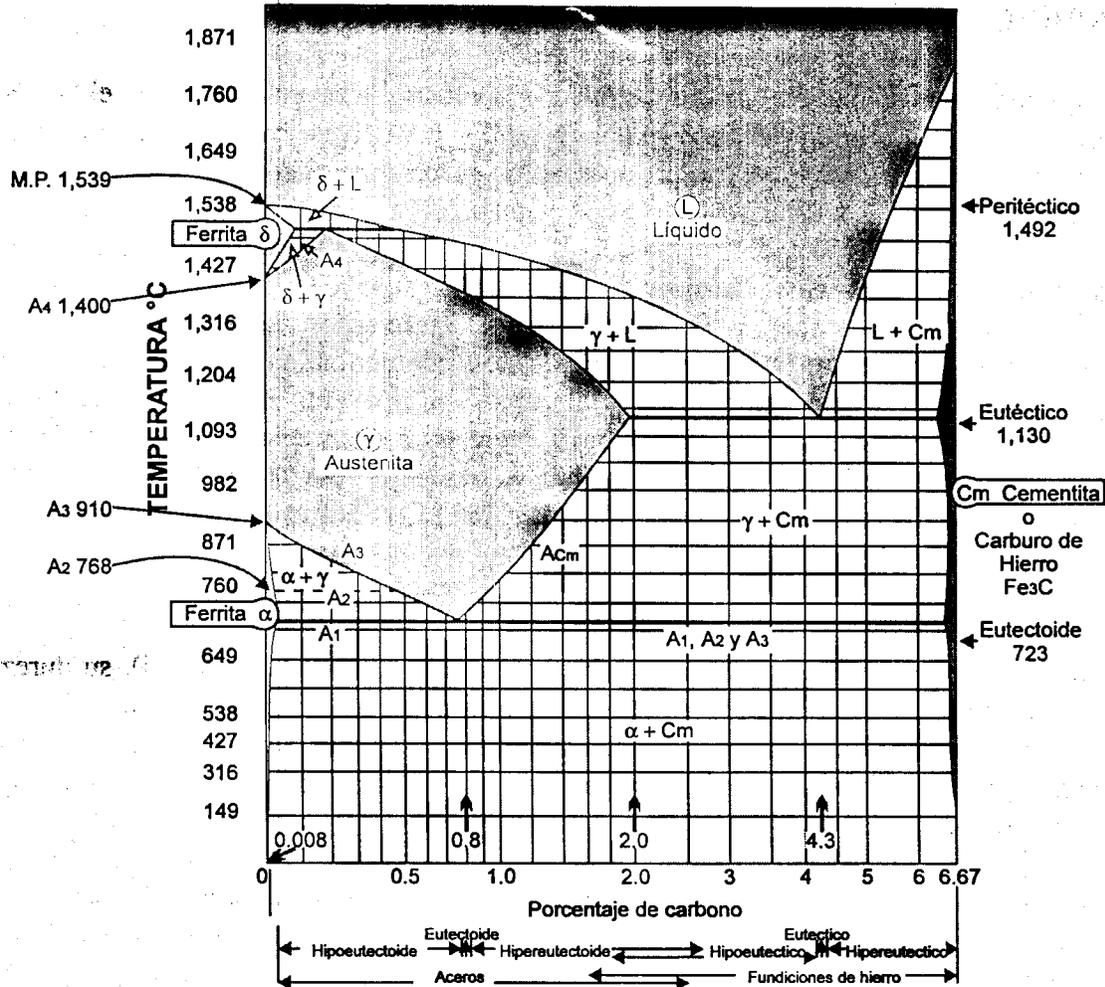


FIG. 5.1
Diagrama Fe-Fe₃C

La figura 5-1 representa el diagrama de equilibrio para el sistema Fe-C. En los cursos de Metalurgia Física o de Tratamientos Térmicos se discute a fondo este diagrama básico.

En la figura se indican los rangos de composición de los hierros, de los aceros y de las. Generalmente, el porcentaje de carbono casi no afecta la resistencia general a la corrosión de un acero.

La dureza y la resistencia mecánica de los aceros depende sobre todo de su contenido en carbono y del tratamiento térmico efectuado. Un acero al carbono puede tener las propiedades mecánicas siguientes: resistencia a la ruptura de 270 a 1375 MPa. (40 a 200,000 psi), dureza Brinell de 100 a 500 y elongación 5 a 50%.

5.7 ACEROS DE BAJA ALEACION

El acero al carbono puede ser aleado con uno o varios de los elementos siguientes: cromo, níquel, cobre, molibdeno, fósforo y vanadio en rangos de unos por cientos o menos para producir acero de baja aleación. Adiciones importantes de elementos de aleación se efectúan usualmente para obtener mejores propiedades mecánicas y más templabilidad, mientras que adiciones menores (total 2% máximo) son de mayor interés para la resistencia a la corrosión atmosférica y a veces en soluciones acuosas.

5.8 ACEROS INOXIDABLES

La característica principal de los aceros inoxidable es su buena resistencia a la corrosión, debido a una concentración de por lo menos 11% de cromo. El cromo es un elemento activo, pero tiene la facultad de pasivarse o que pasiva sus aleaciones, resistiendo así a muchos medios corrosivos. Existen muchos tipos de acero inoxidable y sus propiedades mecánicas, resistencia a la corrosión y precio varían en un rango muy amplio, de modo que es muy importante especificar exactamente el acero que se usará en alguna aplicación.

La tabla 5-2 da la composición de los principales aceros inoxidable y los clasifica en cuatro grupos. Los aceros del grupo III son los más utilizados, después siguen los grupo II, I y IV en orden de importancia decreciente.

Los materiales del grupo I son los aceros inoxidable martensíticos, porque pueden ser templados a martensita por un tratamiento térmico similar al tratamiento de los aceros ordinarios. La resistencia mecánica aumenta y la ductilidad disminuye cuando el material se hace más duro. Usualmente, la resistencia a la corrosión es menor que en los grupo II y III, pero dentro del grupo I, la resistencia a la corrosión es superior en el material templado que en el material recocido y suave. Estos aceros se usan generalmente en aplicaciones que requieren una resistencia moderada a la corrosión, pero una alta resistencia mecánica y una alta dureza. En la tabla se indican algunas aplicaciones clásicas.

El tipo 440 A se usa además para partes de válvulas, cojinetes de bola, el tipo 420 para instrumental quirúrgico, el tipo 416 es más maquinable y se usa para piezas de precisión reduciendo los costos de fabricación.

En el grupo II se encuentran los aceros ferríticos, los cuales no son templables en un tratamiento térmico, porque nunca forman la austenita necesaria para disolver todo el carbono (ver fig. 5.2). Estos aceros se componen de pura ferrita (fase α) desde el punto de solidificación hasta la temperatura ambiente.

Tipo AISI	% C	% Cr	% Ni	Otros elementos	Observaciones
Grupo I Aceros Martensíticos al Cromo					
410	0.15 máx	11.5-13.5	---	---	Alabes de Turbina, válvula
416	0.15 máx	12-14	---	Se, Mo, ó Zr	Maquinado libre
420	0.35-0.45	12-14	---	---	Cuchillería
431	0.2 máx	15-17	1.25-2.5	---	Mejora la ductibilidad
440A	0.60-0.75	16-18	---	---	Muy duro; cortadores
Grupo II Aceros Ferríticos no Endurecibles					
405	0.08 máx	11.5-14.5	0.5 máx	0.1-0.3 Al	Al previene el endurecimiento
430	0.12 máx	14-18	0.5 máx	---	Vajilla
442	0.25 máx	18-23	0.5 máx	---	Resiste al O y S a altas temperaturas
446	0.20 máx	23-27	0.5 máx	0.25N máx	
Grupo III Aceros Austeníticos Cromo-Níquel					
201	0.15 máx	16-18	3.5-5	5.0-7.5 Mn 0.25N máx	Mn se puede sustituir por Ni
202	0.15 máx	17-19	4-6	7.5-10 Mn 0.25N máx	Mn se puede sustituir por Ni
301	0.15 máx	16-18	6-8	2 Mn máx	Endurecimiento por tensión
302	0.15 máx	17-19	8-10	2 Mn máx	Usos Arquitectónicos
302B	0.15 máx	17-19	8-10	2-3 Si	Oxidación del Si por altas temperaturas.
304	0.08 máx	18-20	8-12	1 Si máx	Continuo 18-8S
304L	0.03 máx	18-20	8-12	1 Si máx	Muy poco carbono
308	0.08 máx	19-21	10-12	1 Si máx	"Alto" 18-8
309	0.2 máx	22-24	12-15	1 Si máx	25-12, resistente al calor
309S	0.08 máx	22-24	12-15	1 Si máx	Bajo carbono
310	0.25 máx	24-26	19-22	1.5 Si máx	25-20, resistente al calor
310S	0.08 máx	24-26	19-22	1.5 Si máx	Bajo carbono
314	0.25 máx	23-26	19-22	1.5-3.0	Oxidación del Si por altas temperaturas
316	0.10 máx	16-18	10-14	2-3 Mo	18-8S Mo
316L	0.03 máx	16-18	10-14	2-3 Mo	Muy poco carbono
317	0.08 máx	18-20	11-14	3-4Mo	Alto Mo
321	0.08 máx	17-19	8-11	Ti 4 X C(min)	Ti estabilizado
347	0.08 máx	17-19	9-13	Cb + Ta 10 X C(min)	Cb estabilizado
Aleación 20*	0.07 máx	29	20	3.25 Cu, 2.25 Mo	Muy buena resistencia a la corrosión
Grupo IV Aceros Endurecidos por Envejecimiento					
322	0.07	17	7	0.07 Ti, 0.2 Al	
17-7PH +	0.07	17	7	1.0 Al	
17-4PH +	0.05	16.5	4.25	4.0 Cu	
14-8MoPH +	0.05 máx	14	8.5	2.5 Mo, 1% Al	
AM350 +	0.10	16.5	4.3	2.75 Mo	
CD4MCu++	0.03	25	5	3.0 Cu, 2.0 Mo	

* Composición típica

+ Designación comercial

++ En forma de fundición únicamente

TABLA 5.2

Composiciones químicas de aceros inoxidables

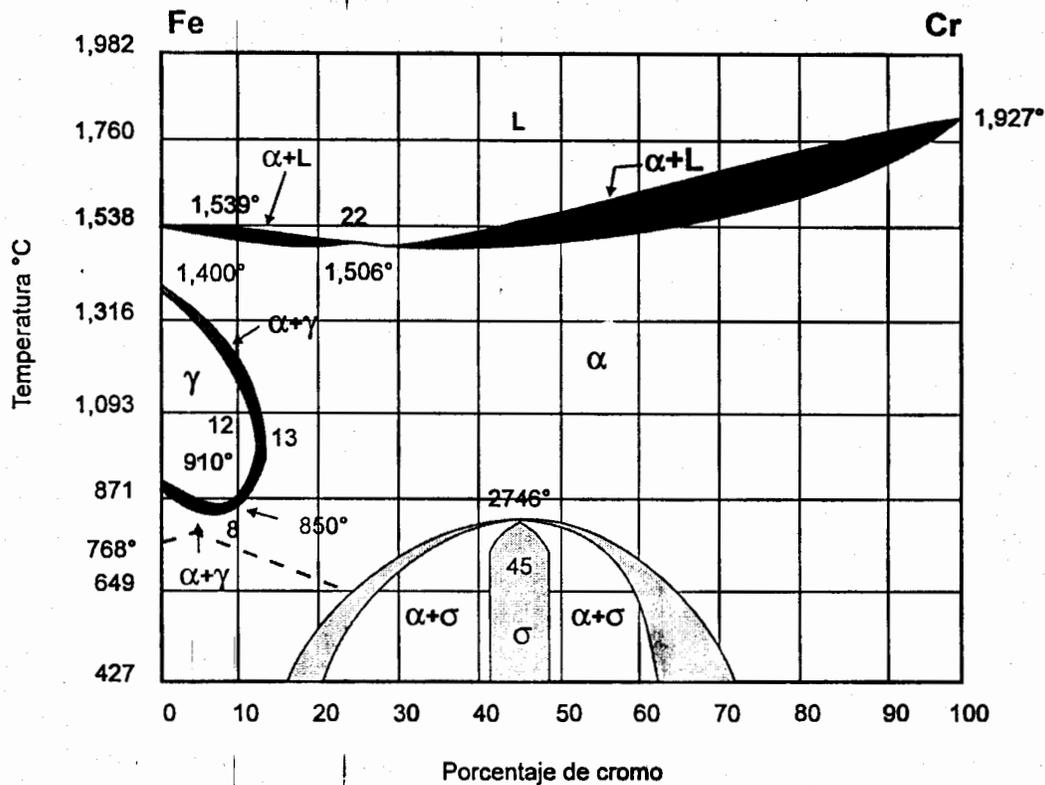


FIG. 5.2
Diagrama de equilibrio Fe-Cr

El tipo 430 se deja conformar fácilmente y presenta buena resistencia a la corrosión atmosférica, además resiste bien al ácido nítrico y se usa en plantas de oxidación de amoníaco plantas para fabricación ácido nítrico, tanques de almacenamiento de ácido nítrico. Sin embargo, ahora se usa cada vez más el acero 304 (18-8) en estas aplicaciones debido a su mejor soldabilidad, mejor ductilidad y mejor resistencia a la corrosión si el tratamiento térmico es adecuado.

Los tipos 442 y 446 se aplican en los casos que requieren buena resistencia a alta temperatura (aceros refractarios), como por ejemplo en partes de hornos y de equipo para tratamientos térmicos. Estos aceros resisten bien a la oxidación a alta temperatura con oxígeno y azufre debido a su alto contenido en cromo. Sin embargo, los aceros de alto cromo tienen tendencia a precipitar la fase σ , lo que los hace muy frágiles.

Un aspecto interesante de los aceros del grupo II es su buena resistencia a la corrosión bajo tensión, a menudo superior a la resistencia del 304, sobre todo en medios corrosivos conteniendo cloruros.

El grupo III contiene los aceros inoxidables austeníticos, los cuales no son magnéticos y no pueden ser tratados térmicamente; sólo se dejan endurecer por deformación en frío, como los aceros contienen níquel como elemento gamma -geno (formador de austenita), pero las variedades 201 y 202 contienen menos Ni y más manganeso, elemento que también es gamma-geno.

Los aceros austeníticos tienen mejor resistencia a la corrosión que los aceros de los grupo I y II y casi la mejor resistencia de los cuatro grupos con la excepción de la aleación CD-4MCu. Por eso, los aceros inoxidable se utilizan mucho en condiciones de corrosión más fuerte como en algunas industrias químicas. No se oxidan a la atmósfera y se aplican mucho a la arquitectura, en la cocina, en la industria de los alimentos y en los casos en los cuales hay que evitar una contaminación del producto.

Los tipo 201 y 202 presentan casi la misma resistencia a la corrosión como el tipo 302. Los aceros del grupo III más utilizados en la industria son los tipos 304, 304 L, 316 y 347. Ya se discutió en el capítulo 3 el efecto del carbono en el tratamiento térmico y en la soldadura. El tipo 316 contiene molibdeno y es superior al 304 en varias aplicaciones, como resistencia a las picaduras, al ácido sulfúrico y a ácidos orgánicos calientes. Además, la resistencia a la corrosión (húmeda) y a la oxidación (corrosión seca a alta temperatura) aumenta con el porcentaje en cromo y en níquel. Por ejemplo, el tipo 310, también llamado 25-20 es una aleación refractaria de muy buena calidad.

El "Alloy 20" no tiene clasificación AISI pero puede ser considerado como aleación del grupo III. Esta aleación se conoce como "Carpenter 20" en estado conformado y como "Durimet 20" en estado colado. A veces la aleación lleva adiciones de columbio.

En el grupo IV encontramos los aceros con endurecimiento por precipitación: primero se disuelven los elementos de aleación durante un recocido de disolución (homogeneización), luego se temple la aleación, quedando así sobresaturada, y finalmente se efectúa el revenido de precipitación a temperatura de 425°C a 540°C con esto es posible obtener resistencias mecánicas hasta 1375 MPa. (200,000 psi).

Las primeras 5 aleaciones del grupo IV de la tabla 5-2 se usan principalmente en la industria aeronáutica en condiciones de corrosión ligera. La resistencia a la corrosión en un medio muy agresivo es usualmente inferior a la resistencia de un 304, con la excepción del CD-4MCu, que es muy superior a los 5 anteriores e incluso al 18-8 (304).

Acero inoxidable colado

Los aceros y las aleaciones inoxidables colados tienen generalmente una composición ligeramente diferente de su tipo conformado (wrought alloy), p. ej. llevan más Si para mejorar su colabilidad, especialmente para piezas de sección delgada. Otra diferencia en aleaciones coladas es la posibilidad de usar estructuras "duplex" de ferrita-austenita, lo que aumenta la resistencia mecánica del material pero dificultaría mucho el conformado de las aleaciones no coladas (wrought alloys).

Es posible aumentar la fracción de ferrita por un aumento en el porcentaje de formadores de ferrita (Cr y Mo) y una disminución del porcentaje de formadores de austenita (Ni, N y C). La tabla 5-3 da la designación del ACI (Alloy Casting Institute) para inoxidables colados y el equivalente según AISI para el inoxidable conformado.

Designación de Aleaciones de Fundición	Tipos de Aleaciones de Forja	Composición, %					Otros elementos
		C	Mn máx	Si máx	Cr	Ni	
CA-15	410	0.15 máx	1.00	1.50	11.5-14	1 máx	Mo 0.5 máx. +
CA-40	420	0.20-0.40	1.00	1.50	11.5-14	1 máx	Mo 0.5 máx. +
CB-30	431	0.30 máx	1.00	1.00	18-22	2 máx	---
CC-50	446	0.50 máx	1.00	1.00	26-30	4 máx	---
CD-4MCu	---	0.040 máx	1.00	1.00	25-27	4.75-6.00	Mo 1.75-2.25, Cu 2.75-3.25
CE-30	---	0.30 máx	1.50	2.00	26-30	8-11	---
CF-3	304L	0.03 máx	1.50	2.00	17-21	8-12	---
CF-8	304	0.08 máx	1.50	2.00	18-21	8-11	---
CF-20	302	0.20 máx	1.50	2.00	18-21	8-11	---
CF-3M	316L	0.03 máx	1.50	1.50	17-21	9-13	Mo 2.0-3.0
CF-8M	316	0.08 máx	1.50	1.50	18-21	9-12	Mo 2.0-3.0
CF-12M	316	0.12 máx	1.50	1.50	18-21	9-12	Mo 2.0-3.0
CF-8C	347	0.08 máx	1.50	2.00	18-21	9-12	Cb 8 X C mín, 1.0 máx, ó Cb-Ta 10 X C mín, 1.35 máx.
CF-16F	303	0.16 máx	1.50	2.00	18-21	9-12	Mo 1.5 máx, Se 0.20-0.35
CG-8M	317	0.08 máx	1.50	1.50	18-21	9-13	Mo 3.0-4.0
CH-20	309	0.20 máx	1.50	2.00	22-26	12-15	---
CK-20	310	0.20 máx	1.50	2.00	23-27	19-22	---
CN-7M	--	0.07 máx	1.50	*	18-22	21-31	Mo-Cu*
HA	---	0.20 máx	0.35-0.65	1.00	8-10	---	Mo 0.90-1.20
HC	446	0.50 máx	1.00	2.00	26-30	4 máx	Mo 0.5 máx. +
HD	327	0.50 máx	1.50	2.00	26-30	4-7	Mo 0.5 máx. +
HE	---	0.20-0.50	2.00	2.00	26-30	8-11	Mo 0.5 máx. +
HF	302B	0.20-0.40	2.00	2.00	19-23	9-12	Mo 0.5 máx. +
HH	309	0.20-0.50	2.00	2.00	24-28	11-14	Mo 0.5 máx. +, N 0.2 máx.
HI	---	0.20-0.50	2.00	2.00	26-30	14-18	Mo 0.5 máx. +
HK	310	0.20-0.60	2.00	2.00	24-28	18-22	Mo 0.5 máx. +
HL	---	0.20-0.60	2.00	2.00	28-32	18-22	Mo 0.5 máx. +
HN	---	0.20-0.50	2.00	2.00	19-23	23-27	Mo 0.5 máx. +
HT	330	0.35-0.75	2.00	2.50	13-17	33-37	Mo 0.5 máx. +
HU	---	0.35-0.75	2.00	2.50	17-21	37-41	Mo 0.5 máx. +
HW	---	0.35-0.75	2.00	2.50	10-14	58-62	Mo 0.5 máx. +
HX	---	0.35-0.75	2.00	2.50	15-19	64-68	Mo 0.5 máx. +

* Hay muchas patentes de aleaciones que caen dentro de los rangos establecidos de Cromo Níquel, en donde se tienen cantidades variables de Silicio Molibdeno y cobre.

+ El molibdeno no es agregado intencionalmente.

TABLA 5.3
Composición química de aceros para colada resistentes a la corrosión

La letra C indica aleaciones para resistencia a medios acuosos y la letra H para resistencia a alta temperatura. La aleación : "Alloy 20" corresponde al grado CN-7M. En forma general, pueden considerarse como idénticas las resistencias a la corrosión de las aleaciones conformadas y coladas.

La tabla 5-4 da las propiedades mecánicas de algunos aceros inoxidables de los cuatro grupos. Hay que fijarse en la gran variedad de propiedades disponibles. Los materiales de alta resistencia mecánica tienen una buena relación resistencia/peso y se usan para aviones y cohetes. Una alta dureza es deseable para resistencia a la abrasión y a veces para aplicaciones en las cuales ocurre corrosión-erosión.

Los aceros inoxidables de las series 200 y 300 presentan casi las mismas propiedades mecánicas después de un recocido (p. ej. de normalización), con la excepción de las aleaciones coladas con estructura duplex. Observe el mayor límite elástico de CF-8 15% de ferrita comparado con el acero 304. Los aceros austeníticos conservan una buena ductilidad y alta resistencia al impacto hasta temperaturas muy bajas y se usan para el manejo de oxígeno y nitrógeno líquido (eso es una propiedad típica para cualquier material cúbico a caras centradas).

El único método para endurecer un acero austenítico es la deformación en frío, lo que sólo reduce ligeramente la resistencia a la corrosión, pero en algunos medios críticos, se puede establecer una celda galvánica entre zona deformada y zona recocida. Se usa mucho el tipo 301 deformado en frío para cuerpos de trenes y camiones. Es posible deformar un acero austenítico por laminado en frío y obtener resistencia mecánica cerca de 2060 MPa. (300,00 psi) en alambres. No se usan los tipos 301 y 302 para medios muy corrosivos, debido al bajo contenido en Cr y Ni del primero y al alto contenido en carbono del segundo.

Se discutirán las propiedades a alta temperatura de esos materiales en el capítulo II.

5.9 ALUMINIO Y SUS ALEACIONES

El aluminio es un metal reactivo, pero forma una película de óxido de aluminio que evita la corrosión en muchos medios corrosivos. Esta película protectora es bastante estable en soluciones neutras y en varias soluciones ácidas, pero no resiste alcalinos. La película de óxido se forma en varios medios pero también se puede producir artificialmente por una corriente eléctrica (anodización). Las aleaciones de aluminio con alto cobre se usan sobre todo para construcciones (por su alta resistencia mecánica), mientras que las aleaciones sin cobre o de bajo contenido en cobre se usan cuando se requiere mayor resistencia a la corrosión.

Además de su buena resistencia a la corrosión, otras propiedades del aluminio son de gran importancia para el éxito del material; productos de corrosión sin color y no-tóxicos, apariencia agradable, conductividad térmica y eléctrica, reflectividad, bajo peso y buena relación resistencia mecánica/peso.

Material	Condición	Resistencia a la Tracción MPa	Punto de Florencia Mpa	Elongación %en 2 pulg	Dureza	
					Rockwell	Brinell
Tipo 410	Recocido	517	276	30	B82	155
Tipo 410	Endurecido y revenido a 315.5°C	124	965	15	C39	375
Tipo 410	Endurecido y revenido a 538°C	1,000	793	20	C31	300
Tipo 420	Recocido	655	345	25	B92	195
Tipo 420	Endurecido y revenido a 315°C	1,586	1,345	25	C50	500
Tipo 440A	Recocido	724	414	20	B95	215
Tipo 440A	Endurecido y revenido a 315°C	1,793	1,655	5	C51	510
Tipo 430	Recocido	517	310	30	B82	155
Tipo 446	Recocido	552	345	23	B86	170
Tipo 301	Recocido	756	276	60	B85	165
Tipo 301	Trabajo en frío, media dureza	1,034	758	15	C32	320
Tipo 304	Recocido	586	241	55	B80	150
CF-8	Recocido (15% ferrita)	600	324	52	--	150
Tipo 304L	Recocido	552	207	55	B76	140
Tipo 310	Recocido	655	276	45	B87	170
Tipo 347	Recocido	634	241	50	B84	160
Aleación 20	Recocido	586	241	50	B84	160
17-7PH	Recocido	896	276	35	B85	165
17-7PH	Envejecido 510°C	1,620	1,517	6	C48	480
17-4PH	Envejecido 482°C	1,379	1,1227	12	C44	420
14-8MoPH	Recocido	896	345	30	B85	162
14-8MoPH	Rolado en frío, envejecido a 900°F	1,931	1,862	2	C52	520
AM350	Recocido	1,103	379	40	B95	215
AM350	Envejecido a 455°C	1,517	1,310	13	C45	450
CD4MCu	Recocido	724	586	20	C25	240
CD4MCu	Envejecido a 510°C	965	827	15	C31	310

TABLA 5.4

Propiedades mecánicas de aceros inoxidables.

El aluminio puro es suave y débil, pero es posible alearlo y efectuar tratamiento térmicos para aumentar su resistencia mecánica y su dureza. Por ejemplo, el primer aluminio de alta resistencia contenía cerca de 4% Cu. La figura 5-3 representa el lado rico en aluminio del diagrama Al-Cu con K = solución sólida de Cu en Al y un compuesto intermetálico CuAl₂. Durante un tratamiento térmico adecuado se precipita la fase θ, lo que representa una multitud de obstáculos contra el movimiento de dislocaciones o sea contra la deformación plástica del material. Sin embargo, la presencia de las partículas de una segunda fase reduce la resistencia a la corrosión, sobre todo la resistencia a la corrosión bajo tensión. A menudo, se recubre el aluminio endurecido con una capa delgada de aluminio puro (Alclad).

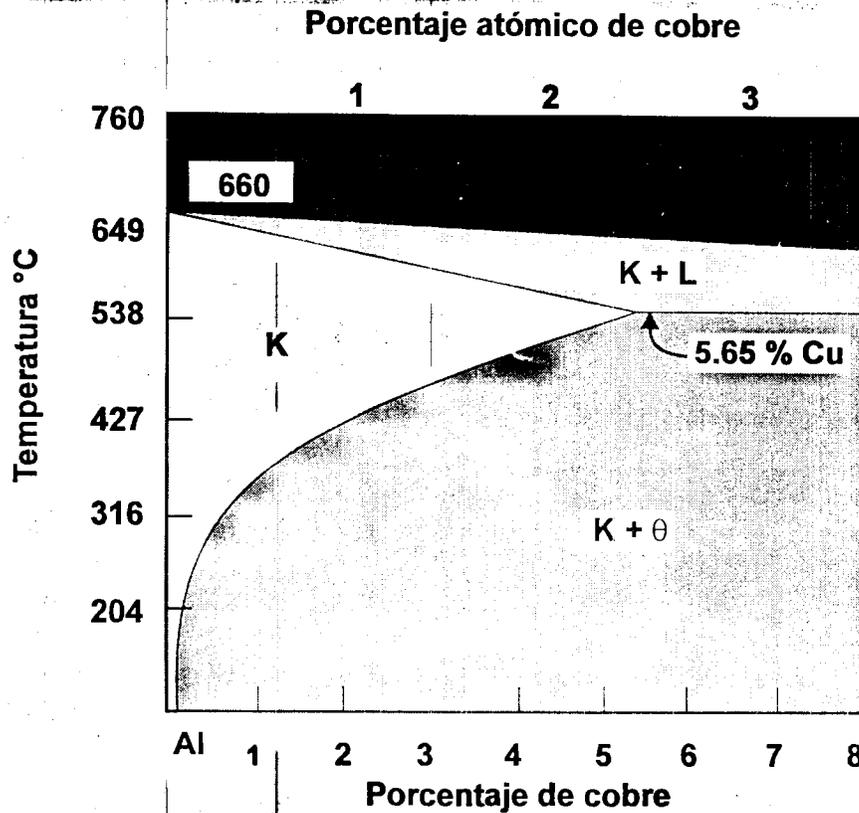


FIG. 5.3
Diagrama de equilibrio Cobre - Aluminio

Número	% Cu	% Si	% Mn	% Mg	% Cr	% Zn	% Fe	% Ti
Forjadas								
1100	Comercial puro - 99.2% Al mínimo							
2014	4.4	0.8	0.8	0.4	0.1	0.25	1.0	0.15
3003	0.2	0.6	1.2	---	---	0.1	0.7	---
5052	0.10 bajo		0.1	2.5	0.25	0.10 bajo		---
6061	0.25	0.6	0.15	1.0	0.25	0.25	0.7	0.15
7075	1.6	0.5	0.30	2.5	0.3	5.6	0.7	0.20
7178	2.0	0.50	0.3	2.7	0.3	6.8	0.7	0.2
Fundida								
43	---	5.0	---	---	---	---	---	---
195	4.5	0.8	---	---	---	---	---	---
220	---	---	---	10	---	---	---	---
356	---	7.0	---	0.3	---	---	---	---

TABLA 5.5
Composición química nominal de algunas aleaciones de aluminio para conformado y colado

La tabla 5-5 da una lista de las composiciones de varias aleaciones conformadas o coladas de aluminio. El aluminio 3003 es la aleación más usada en la industria. El aluminio puede ser colado en arena, en matriz o inyectado.

Número	Templado	Resistencia a la Tracción, Mpa	Esfuerzo de Fluencia MPa	Elongación %	Dureza Brinell
Forjado					
1100	O	90	34	40	23
1100	H14	124	117	15	32
2014	O	186	97	18	45
2014	T6	483	414	13	135
3003	O	110	41	35	28
3003	H14	152	145	12	40
5052	O	193	90	27	47
5052	H34	262	214	12	68
6061	O	124	55	27	30
6061	T6	310	276	15	95
7075	O	228	103	16	60
7075	T6	572	503	11	150
7178	O	228	103	15	---
7178	T6	607	538	10	---
Colado					
43	Fundición en arena	131	55	8	40
43	Fundición en molde	228	110	9	---
195	Arena, T6	248	165	5	75
220	---	317	172	14	---
356	Arena, T6	228	165	3.5	70

* O indica recocido y H dureza por trabajo en frío. El esfuerzo y la dureza se incrementa con el trabajo en frío; Completamente el trabajo en frío (H18) incrementa con el esfuerzo de tensión de 7.58 a 165.48 MPa. El número 1100, 3003 y 5052 no endurecidos por tratamiento termico. T indica templado y endurecido por envejecimiento.

TABLA 5.6
Propiedades Mecánicas de Aleaciones de Aluminio

La tabla 5-6 muestra las propiedades mecánicas de algunas aleaciones de aluminio: observe el largo rango de propiedades disponibles, p. ej. la resistencia mecánica de un aluminio comercial puro es de 90 MPa. (13,000 psi) pero sube a 610 MPa. (88,000 psi) para una aleación 7178 con tratamiento térmico. La aleación 7178 se utiliza en la industria aeroespacial, debido a su muy alta resistencia mecánica.

5.10 MAGNESIO Y SUS ALEACIONES

El magnesio, con densidad relativa 1.74, es uno de los metales comerciales más ligeros y se utiliza en camiones, motores de automóviles, escaleras, sierras portátiles, equipaje, aviación y aeronáutica por su buena relación de resistencia mecánica/peso. Sin embargo, es uno de los materiales menos resistentes a la corrosión y se usa mucho como ánodo de sacrificio para protección catódica (ver capítulo 3 y 6) y para pilas.

El magnesio presenta una buena resistencia a la corrosión atmosférica de tipo urbana y rural (no a la atmósfera marina) debido a la formación de una película protectora de óxido. Esta película se rompe por picaduras en aire contaminado con sales (cloruros) y hay que tomar medidas de protección como recubrimientos (p. ej. cromado). La resistencia a la corrosión disminuye con las impurezas del magnesio y con los elementos de aleación. Las aleaciones de magnesio son bastante susceptibles a la corrosión bajo tensión y hay que protegerlas. La presencia en el agua de oxígeno disuelto no tiene efecto significativo sobre la corrosión del magnesio, pero el metal es susceptible a la corrosión-erosión. El magnesio resiste mucho mejor que el aluminio a soluciones alcalinas, pero se corroe en la mayoría de los ácidos con las excepciones del ácido crómico y fluorhídrico. El producto de la corrosión en HF actúa como película protectora.

El magnesio y sus aleaciones están disponibles en una gran variedad de piezas conformadas y coladas. La resistencia mecánica varía dentro del rango de 92 a 343 MPa. (15,000 a 50,000 psi). Para mayor información sobre el magnesio y sus aleaciones, consulte el "Metals Handbook" de la American Society for Metals.

5.11 PLOMO Y SUS ALEACIONES

El plomo es uno de los metales más antiguos: ya se usaba durante el Imperio Romano para tubería y para monedas. El plomo forma películas protectoras de sulfatos, óxidos y fosfatos. La mayoría del plomo producido se utiliza en aplicaciones de corrosión, sobre todo con ácido sulfúrico (ver capítulo 7). Se usan el plomo y sus aleaciones para tuberías, recubrimientos, soldaduras (Pb-Sn), metal para imprimir, acumuladores, recubrimientos de cables, cojinetes, techos, municiones, etc. El plomo es muy deformable y tiene bajo punto de fusión, su resistencia a la corrosión-erosión es muy reducida.

Cuando se requiere una buena resistencia a la corrosión para equipo de producción se utiliza un plomo químico con 0.06% Cu, sobre todo para uso en ácido sulfúrico. Este plomo resiste al ácido sulfúrico, crómico, fluorhídrico y fosfórico, soluciones neutras; agua marina y suelos. El ataque en ácido acético es muy rápido y el plomo no se utiliza en contacto con ácido nítrico, clorhídrico y orgánico.

El plomo químico (0.06% Cu) tiene una resistencia a la tensión de unos 15 MPa. (2300 psi) a temperatura ambiente. Plomo duro, con 3 a 18% de antimonio, tiene una resistencia doble, pero la resistencia de ambos

materiales cae rápidamente cuando aumenta la temperatura y su resistencia es casi igual para 110°C. A temperaturas superiores, el esfuerzo permitido en los diseños baja a cero.

5.12 COBRE Y SUS ALEACIONES

Cobre es diferente de otros materiales porque combina una resistencia a la corrosión con alta conductividad eléctrica y térmica, deformabilidad, maquinabilidad, resistencia mecánica cuando es aleado y tratado térmicamente, excepto para alta temperatura. El cobre tiene buena resistencia a la corrosión atmosférica urbana, marina e industrial y también en aguas. Siendo el cobre un metal noble, el desprendimiento de hidrógeno no es parte del proceso de corrosión, de modo que sólo ocurre una corrosión de cobre en ácidos si hay oxígeno o agentes oxidantes presentes (p. ej. HNO₃). Por ejemplo, según la termodinámica la reacción entre Cu y ácido sulfúrico no es posible, pero sí hay corrosión en presencia de oxígeno, con agua y sulfato de cobre como productos de corrosión. La reacción catódica predominante para la corrosión del cobre y de sus aleaciones es la reducción del oxígeno formando iones hidroxílicos.

Aleaciones a base de cobre resisten en soluciones neutras y ligeramente alcalinas con la excepción de aquellas que contienen NH₄, en las cuales ocurre una corrosión bajo tensión y a veces un ataque general. En condiciones muy reductoras y alta temperatura (300 a 400°C) las aleaciones de cobre son a menudo superiores a los aceros inoxidable y a las aleaciones inoxidable. En el capítulo 3 se discutieron los problemas de la desencimación y del agrietamiento por corrosión bajo tensión.

La tabla (5-7) da una lista de las composiciones químicas y de las propiedades mecánicas de algunas aleaciones típica y comunes a base de cobre.

Existen varios cientos de composiciones diferentes con un rango muy largo de propiedades mecánicas: p. ej., la resistencia mecánica va de 200 a 1375 MPa. (30,000 a 200,000 psi) para el cobre puro al cobre aleado con 2% de berilio.

Las aleaciones de cobre más comunes son los latones (Cu-Zn), los bronce (Sn,Al, o adiciones de Si al Cu) y los cuproníqueles (Cu-Ni). El llamado "Nickel silver" de la tabla 5-7 (plata alemana) no lleva plata pero tiene una apariencia parecida a plata y se usa mucho como base para cubiertos o joyería plateada. Everdur tiene buena resistencia mecánica y se usa para remaches, tornillos, pernos y partes de válvulas, para evitar una celda galvánica en construcciones a base de cobre.

Material	Composición, %	Resistencia a la		Esfuerzo de		Elongación,		Dureza	
		Tracción, MPa *		fluencia, Mpa		%		Rockwel	
		Duro	Suave	Duro	Suave	Duro	Suave	Duro	Suave
Cobre de alta pureza	99.9+ Cu	317	228	276	69	5	40	B-50	F-35
Cobre Berilio	98 Cu, 1.9 Be, 0.2 Ni o Co	1,379+	483	1,034	207	2	35	C-38	B-G5
Latón Rojo	85 Cu, 15 Zn	483	276	379	103	7	45	B-76	B-5
Latón Fundido	85 Cu, 5 Zn, 5 Pb, 5 Sn	---	228	---	103	---	25	---	B-7
Latón Forjado	70 Cu, 30 Zn	524	331	414	117	10	65	B-83	B-20
Muntz	60 Cu, 40 Zn	552	372	414	138	15	45	B-87	B-45
Bronce al fósforo A	95 Cu, 5 Sn, 0.25 P	552	331	448	138	8	50	B-86	B-28
Bronce al fósforo D	90 Cu, 10 Sn, 0.25 P	703	455	483	193	12	65	B-98	B-55
Bronce al aluminio	92 Cu, 8 Al	724	448	448	172	7	60	B-96	B-50
Everdur 1010	96 Cu, 3 Si, 1 Mn	655	400	414	152	7	60	B-92	B-35
Latón al aluminio (As)	77 Cu, 21 Zn, 2 Al, 0.04 As	586	359	414	138	10	65	B-85	B-30
Admiralty arsenical	71 Cu, 28 Zn, 1 Sn, 0.04 As	---	331	---	124	---	65	---	B-25
Cuproníquel 10	88 Cu, 10 Ni, 1 Fe, 0.4 Mn	414	276	393	152	15	46	B-68	B-25
Cuproníquel 30	69 Cu, 30 Ni, 0.5 Fe, 0.6 Mn	483	379	414	152	10	45	B-80	B-35
Níquel plata	65 Cu, 25 Zn, 10 Ni	607	379	483	138	7	42	B-87	B-30

* Rolado en frío.

+ Rolado en frío y endurecimiento por envejecimiento.

TABLA 5.7

Composición química y propiedades mecánicas de aleaciones de Cobre

El cobre y los latones son sensibles a la corrosión-erosión y al efecto de impacto de un líquido. Los bronce y el latón al aluminio son más duros y más resistentes.

Los cuproníqueles con ligera adición de fierro también son superiores en corrosión-erosión. Tubos duplex (metales diferentes para el interior y el exterior) son disponibles de cobre y aleaciones de cobre en combinación con acero, aluminio y acero inoxidable, lo que resuelve a menudo problemas de intercambiadores de calor, p. ej. con amoníaco por un lado (acero) y agua contaminada por otro lado (Admiralty Metal).

El cobre y sus aleaciones se aplican mucho en tubería para agua, válvulas, tubería y láminas de intercambiadores de calor, alambre, techos, cojinetes, tanques, etc.

5.13 NIQUEL Y SUS ALEACIONES

Un grupo importante de materiales para aplicación en corrosión está basado en el níquel, el cual es resistente en muchos medios corrosivos y es el material natural, para soluciones alcalinas. Los problemas de corrosión más difíciles implicando soluciones cáusticas se resuelven con níquel. Casi podemos decir, que la resistencia de aleaciones al hidróxido de sodio es proporcional a su contenido en níquel: p. ej., una fundición gris con 2% Ni es superior a una fundición no aleada.

Otra ventaja importante del níquel como elemento de aleación es el incremento rápido e importante de la resistencia a la corrosión bajo tensión cuando el porcentaje en níquel de un acero inoxidable supera los 10%: p. ej., el Inconel tiene excelente resistencia a la corrosión bajo tensión y un tonelaje bastante importante se usa debido a esa cualidad. el níquel tiene en general una buena resistencia en soluciones neutras y ligeramente ácidas y se usa mucho en la industria alimenticia, pero no resiste a soluciones fuertemente oxidantes, como p. ej., ácido nítrico y soluciones amoniacales. Además, el níquel es una buena base para aceros que requieren resistencia a alta temperatura. Sin embargo, el níquel y sus aleaciones presentan un ataque y una fragilización por gases calientes conteniendo azufre.

La tabla (5-8) indica unas composiciones de níqueles y aleaciones de níquel y algunos datos de propiedades mecánicas. El Duranickel envejecido (o sea endurecido por precipitación) tiene una muy buena resistencia mecánica y una buena resistencia a la corrosión en muchos medios. Monel es la aleación natural para ácido fluorhídrico. Chlorimet 3 y Hastelloy C son dos de las aleaciones anti-corrosivas comerciales más usuales. Chlorimet 2 y Hastelloy B son muy buenos cuando no hay condiciones oxidantes. Hastelloy D es frágil como las fundiciones de alto silicio. Nichrome se usa para resistencias eléctricas de calefacción.

Material	%Ni	%C	%Cr	%Mo	%Cu	%Fe	Otros	Resistencia a la tracción, MPa	Esfuerzo de fluencia, MPa	Elongación %	Dureza Rockwell
Niquel 200	99.5	0.06	---	---	0.05	0.15		414	138	40	B-50
Niquel fundido 210	95.6	0.80	---	---	0.05	0.50	1.6 Si, 0.9 Mn	345	172	20	B-55
Duraniquel 301	94	0.15	--	---	0.05	0.15	4.5 Al, 0.5 Ti	1,172*	896	15	C-34
Monel "K"	66	0.15	---	---	29	0.9	3 Al	1,034*	758	25	C-28
Monel "S" (Fundido)	63	0.10	---	---	30	2	4 Si	827*	621	2	C-31
Inconel 600	76	0.08	16	---	0.2	8		586	241	40	B-70
Chlorimet 2 (Fundido)	62	0.03	---	32	---	3	1 Si	552	379	10	B-90
Hastelloy B (Forjado)	62	0.10	--	28	---	5	1 Si	896	386	50	B-92
Chlorimet 3 (Fundido)	60	0.03	18	18	---	3	0.6 Si	517	345	15	B-90
Hastelloy C (Forjado)	56	0.08	15	17	---	5	1 Si, 4 W	827	359	49	B-94
Hastelloy D (Fundido)	85	0.12	---	---	3	---	10 Si	793	793	0	C-34
Hastelloy F	47	0.05	22	7	0.1	17	1 W, 3 Co	703	317	45	B-86
Ni-o-nel 825	42		22	3	1.8	30	1 Ti	621	241	50	B-91
Ilium G (Fundido)	56	0.07	22.5	6.5	6.5	6		469	262	7	B-70
NiCromel	80	---	20	---	---	---		655	241	30	B-85

* Endurecimiento por envejecimiento.

NOTA: Casi todos los materiales son enlistados por su nombre comercial. Durimet 20 (Aleación 20) con 29% Ni es listado en la tabla 5.2

TABLA 5.8
Composición química y propiedades mecánicas de aleaciones de níquel

Resumiendo, hay que decir que el níquel, las aleaciones de alto contenido en níquel y aquellas con Ni% son los materiales más utilizados para casos de corrosión grave.

5.14 CINC Y SUS ALEACIONES

El cinc no es un metal que resiste a la corrosión, pero se usa mucho como metal (ánodo) sacrificado para la protección catódica del acero en forma de acero galvanizados (recubrimiento con cinc) en tubería, clavos, alambre, lámina, etc. Además se usa en forma de barras o lingotes como ánodo para la protección de cascos de barco, tuberías enterradas y otras estructuras.

Las aleaciones de cinc son muy usuales para piezas fundidas en máquinas automáticas debido a su bajo punto de fusión, como p. ej., para partes de automóviles, usualmente recubiertas por electrodeposición con metales resistentes a la corrosión.

5.15 ESTAÑO

Más de la mitad del estaño producido se usa como recubrimiento de otros metales, sobre todo de acero. La ventaja del acero recubierto de estaño no sólo es su resistencia a la corrosión, sino también su buena conformabilidad y soldabilidad, su buena adherencia con recubrimientos orgánicos, sus productos de corrosión no tóxicos y su buena apariencia. Se aplica usualmente el estaño por inmersión en el metal líquido (dipping) o por electrodeposición. Dos ventajas del segundo proceso son el control del espesor de la capa y la posibilidad de obtener un espesor diferente sobre cada lado de la lámina, p. ej., mayor espesor para el interior de la lata de alimentos. Las latas de acero recubierto con estaño se usan para alimentos, bebidas, productos de petróleo, pinturas, etc. También es posible depositar aleaciones de estaño con cinc, níquel, cadmio o cobre.

Normalmente, el estaño tendría que ser catódico con respecto al hierro, pero ocurre una inversión de potencial en la mayoría de las latas selladas y el estaño funcionara como recubrimiento de sacrificio (ánodo), protegiendo así el acero. Esta inversión del potencial se debe probablemente a la formación de iones complejos. El estaño es relativamente inerte, pero presenta corrosión cuando el medio corrosivo contiene oxígeno o agentes oxidantes.

La resistencia del estaño en agua relativamente pura es excelente y se usa tubería y lámina de estaño o también cobre recubierto de estaño para la producción y el manejo de agua destilada. Tubos de dentífrico y medicina se hacen de estaño. Soldaduras a base de estaño contienen de 30 a 70% de estaño. Los babbitts son aleaciones típicas a base de Sn para cojinetes.

El estaño tiene buena resistencia a la corrosión atmosférica, a ácidos minerales diluidos en ausencia de aire y a muchos ácidos orgánicos, pero se corroe en ácidos minerales concentrados. Casi nunca se aplica para el manejo de productos alcalinos.

Pewter es una aleación importante de Sn con 6-7% de Sb y 1-2% Cu, la cual se usa para cántaros, floreros y otros recipientes. Los broncees al estaño ya se discutieron con las aleaciones de cobre en 5-12.

El estaño es un metal débil, suave y dúctil, su resistencia mecánica a temperatura ambiente es de 20 MPa (2500 psi) y disminuye cuando se eleva la temperatura.

5.16 CADMIO

Aparte de su uso en aleaciones de bajo punto de fusión y en algunos cojinetes, el cadmio se usa casi exclusivamente para recubrimiento por electro-depositado. Debido a su aspecto brillante y su buena soldabilidad se usa el cadmio para equipo electrónico y ferretería.

El cadmio es menos electronegativo que el cinc y menos efectivo como ánodo de sacrificio. Su protección del acero en atmósfera industrial es algo inferior a aquella del acero galvanizado. El cadmio es más caro que el cinc y sus sales son tóxicas. Sin embargo, el cadmio tiene alguna resistencia a los alcalinos.

Se utiliza un plateado con cadmio sobre aceros de alta resistencia para aviación debido al aumento de la resistencia a la corrosión-fatiga. Un problema importante del cadmio es su fragilización por hidrógeno: mediante modificaciones a las técnicas de plateado se ha resuelto. A temperaturas cercanas al punto de fusión del cadmio (321°C), este puede atacar el acero.

El cadmio es un metal relativamente débil con una resistencia mecánica de unos 70 MPa (10,000 psi) y una elongación de 50%.

5.17 TITANIO Y SUS ALEACIONES

El titanio es un metal relativamente "nuevo" y empezó a ser utilizado en estructuras en 1952. Es un metal resistente con una densidad relativa de 4.5 (entre el aluminio y el acero), lo que le proporciona una buena relación resistencia/peso. Debido a esta propiedad, el titanio se utilizó primero en aviación y proyectos espaciales y ahora también en la industria. El titanio es un metal reactivo, pero forma una película protectora de TiO_2 . La fundición y la soldadura del titanio se efectúan en medios inertes (vacío o gas protector) porque el material se haría frágil si absorbiera gases. El titanio no es un material para uso a alta temperatura debido a su absorción de gases.

El titanio tiene tres propiedades especiales que justifican su uso en muchas aplicaciones de corrosión: su resistencia

- 1) a agua marina y otras soluciones salinas con cloruros
- 2) a hipocloruros y atmósfera clorina húmeda
- 3) a ácido nítrico incluyendo el ácido fumante.

Sales como FeCl_3 y CuCl_2 que provocan picaduras en la mayoría de los metales y aleaciones inhiben la corrosión del titanio. El titanio no resiste en ácido sulfúrico y clorhídrico relativamente puro, pero sirve muy bien en esos ácidos cuando están muy contaminados con iones metálicos férricos y cúpricos. El titanio presenta poco efecto galvánico porque se pasiva fácilmente. Titanio tiene tendencia pirofórica en ácido nítrico rojo fumante con alto porcentaje de NO_2 y, bajo contenido en agua y también en gases halógenos secos.

Una adición de unos 30% Mo aumenta mucho la resistencia al ácido clorhídrico. Ligeras adiciones de estaño reducen la oxidación durante el laminado en caliente. Pequeñas adiciones de paladio, platino y otros metales nobles aumentan la resistencia del material en medios moderadamente reductores. Una de las aleaciones comerciales de titanio contiene alrededor de 0.15% Pd. Muchos elementos sirven para alear el titanio: existen aleaciones comerciales con Al, Cr, Fe, Mn, Mo, Sn, V y Zr.

Material	Condición	Resistencia a la tracción, MPa	Esfuerzo de Fluencia MPa	Elongación %
Ti Comercial	Recocido	586	483	26
		Aleación Alfa		
5% Al, 2.5% Sn	Recocido	862	827	18
		Aleación Alfa Beta		
8% Mn	Recocido	965	862	15
4Al, 3Mo, 1V	Tratamiento térmico	1,345	1,138	6
6 Al, 4 V	Recocido	931	827	11
6 Al 4 V	Tratamiento térmico	1,172	1,034	7
		Aleación Beta		
3 Al, 13 V, 11 Cr	Tratamiento térmico	1,241	1,172	6

Tabla 5-9
Composición Nominal y Propiedades de Titanium y Algunos Aleaciones

Observe que hay tres tipos metalúrgicos diferentes, ya que el titanio tiene polimorfismo: a temperatura ambiente, el titanio es hexagonal compacto, (alfa), pero se transforma a cúbico a cuerpo centrado (beta) a la temperatura de 885°C . Hay elementos de aleación que estabilizan la fase α y otros que estabilicen la fase β (compare con el acero con sus fases α y δ). Generalmente, las aleaciones alfa son más dúctiles y soldables. Estructuras duplex (de dos fases) pueden ser endurecidas por un tratamiento térmico. El módulo elástico E del titanio de 116 GPa. (16,800 psi) es bajo en comparación con el módulo del hierro (acero) de 260 GPa. (30,000,000 psi).

Piezas coladas de titanio comercial son disponibles para bombas y válvulas y su utilización aumenta año con año porque disminuyen los costos de manufactura.

5.18 METALES REFRACTARIOS

La característica de estos metales es su muy alto punto de fusión comparado con el hierro y el acero. Debido a los trabajos en motores de chorro y los programas espaciales, estos materiales se hicieron comercialmente disponibles. Desafortunadamente, su resistencia a la oxidación a alta temperatura es muy reducida y requieren recubrimientos protectores (ver capítulo 11).

Metal	Punto de fundición	
	°F	°C
Columbium (Niobio)	4,474	2,468
Molibdeno	4,730	2,610
Tantalio	5,425	2,996
Tungsteno	6,170	3,410
Circonio	3,366	1,852
Hierro (para comparación)	2,798	1,536

TABLA 5.10
Punto de fundición de metales refractarios

Aparte del tantalio, el columbio (niobio), molibdeno, tungsteno, wolframio y circonio son elementos bastante nuevos para la aplicación de corrosión en soluciones acuosas. Existen varias aleaciones de esos metales en el mercado.

Columbio

Este metal tiene buena resistencia a la corrosión en ácidos orgánicos e inorgánicos con la excepción del ácido fluorhídrico, del ácido sulfúrico concentrado y caliente y del ácido clorhídrico. Su resistencia se debe a la formación de una película protectora de Cb_2O_5 . La resistencia del columbio en soluciones alcalinas es baja.

Molibdeno

El molibdeno tiene buena resistencia en los ácidos fluorhídrico, clorhídrico y sulfúrico, pero agentes oxidantes como ácido nítrico provocan un ataque rápido. El molibdeno es bueno en soluciones acuosas alcalinas. El metal forma el óxido volátil MoO_3 en el aire a temperaturas superiores a $704^\circ C$. Una gran ventaja mecánica del molibdeno es su alto módulo elástico $E = 440 GPa$. (50,000,000 psi): el metal se deforma muy poco con la carga aplicada.

Tantalio

El tantalio ya se usa desde muchos años debido a su alta resistencia a la mayoría de los medio corrosivos, con algunas excepciones que incluyen las soluciones alcalinas, el ácido fluorhídrico y el ácido sulfúrico concentrado y caliente. Se usa el tantalio para el manejo de soluciones químicamente puras como de ácido clorhídrico. El tantalio se utiliza también para la refacción de equipo recubierto de vidrio, por su espectro muy amplio de resistencia a la corrosión. Sin embargo, siempre hay que evitar cualquier reacción de desprendimiento de hidrógeno cerca del tantalio, ya que esto resultaría en una absorción y fragilización del material. No es práctico llevar a cabo un recocido de eliminación del hidrógeno, debido a las altas temperaturas y bajas presiones requeridas.

Una lámina de tantalio es muy fuerte y se pueden ahorrar costos utilizando secciones delgadas. El tantalio se usa también para implantes quirúrgicos.

Tungsteno

Como se indica en la tabla 5-10, el tungsteno tiene el mayor punto de fusión de todos los metales. En sus principales aplicaciones se aprovecha su buena resistencia mecánica a alta temperatura, p. ej. para filamentos de focos. El tungsteno tiene buena resistencia en ácidos y alcalinos, pero no se usa mucho para soluciones acuosas. Su resistencia mecánica es de 138 MPa. (20,000 psi) a 1650°C.

Zirconio

En el área atómica, el zirconio se usa cada vez más debido a su sección efectiva muy baja para neutrones térmicos lentos (no hay mucha interferencia) y su buena resistencia a agua de alta temperatura y al vapor. Su alta resistencia a la corrosión se debe a la formación de una película protectora de óxido. El zirconio muestra buena resistencia en alcalinos y ácidos (incluyendo ácido iodohídrico y bromohídrico), con la excepción del ácido fluorhídrico, clorhídrico concentrado y caliente y ácido sulfúrico. Cloruros férricos y cúpricos causan corrosión en picaduras. A veces se utiliza el zirconio para servicio en ácido clorhídrico. La resistencia a la corrosión del zirconio disminuye por la presencia de impurezas como nitrógeno, aluminio, fierro y carbono.

El circonio aleado con ligeras adiciones de estaño, fierro, cromo y níquel (Zircalloys) tiene mejor resistencia al agua de alta temperatura. El circonio y sus aleaciones en agua de alta temperatura presentan primero una velocidad decreciente de corrosión, pero que puede ser seguida por un ataque lineal rápido, llamado a veces "breakaway". Además, tiende a absorber hidrógeno y fragilizarse. El circonio tiene una resistencia mecánica de unos 110 MPa (16,000 psi) a 430°C y 550MPa. (800 psi) a temperatura ambiente. Su módulo de elasticidad es 94.2 GPa. (13,7000,000 psi).

5.19 METALES NOBLES

La característica de estos materiales es su potencial electroquímico muy alto comparado al hidrógeno, su excelente resistencia a la corrosión, sus óxidos inestables (o sea que no se oxidan estos metales) y su alto precio. Este último es responsable para la denominación "metales preciosos". En la mayoría de los casos, no se requiere ninguna película protectora (pasivación). Los metales nobles son el oro, la plata, el platino y además cinco metales "platinos": iridio, osmio, paladio, rodio y rutenio. El oro, la plata, el platino y el paladio son disponibles en la mayoría de las formas comerciales y los primeros tres se usan mucho en la industria. Los demás elementos nobles se utilizan sobre todo como elementos de aleación, p. ej. alambre Pt+Rh para termopares. Su utilización en joyería es muy conocida. A pesar de su alto costo, los metales nobles pueden ser la solución más económica para algunos problemas de corrosión extrema. Su alto valor de recuperación (chatarra) es una ventaja importante. Es muy usual combinar recubrimientos de metal noble con metales de base proporcionando buena resistencia mecánica.

Oro

El oro es uno de los primeros metales utilizados por el hombre porque se encuentra en la naturaleza en estado puro y metálico. Se utilizó el oro sobre todo para joyería y monedas y ahora sigue siendo muy utilizado para joyería, usualmente aleado con cobre para proporcionarle mayor dureza. El oro puro es de 24 kilates, siendo 1 kilate 1/24 parte: un oro de 12 kilates contiene 50% Cu y 50% Au.

Además de joyería, el oro se usa como material dental, contactos eléctricos, recubrimientos (dorado), cubiertos, equipo especial de producción industrial, circuitos integrados, etc. Una subcapa muy delgada de oro recubierto de cadmio evita la penetración (fragilización) de hidrógeno en aceros de alta resistencia.

La resistencia del oro en ácido nítrico diluido y en ácido sulfúrico concentrado y caliente es muy buena, pero se disuelve en "agua regia" (= 50% HNO₃ + 50% H₂SO₄ en ebullición) y no resiste al ácido nítrico concentrado, a cloruros y bromuros, al mercurio y a cianuros alcalinos.

Material	Temperatura °C	Resistencia a la tracción, MPa	Esfuerzo de Fluencia MPa	Elongación %	Dureza Brinell	Módulo de Elasticidad MPa	Punto de Fusión °C
Plata	Ambiente	124	55	55	26	75,845	960
Oro	Ambiente	131	nada	70	25	79,982	1,602
70 Au-30 Pt	Ambiente	200	24	---	130	113,768	1,449
Platino	Ambiente	145	< 14	40	40	144,795	1,769
Platino	1382	90					
Platino	3326	28					
Platino	3974	17					

Tabla 5.11
Algunas propiedades Mecánicas y Físicas los Metales Nobles

Platino

Se usa el platino para termopares (Pt-PtRh), tanques para vidrio fundido, crisoles para química analítica, resistencia para hornos eléctricos (aleado hasta 1760°C) y para cámaras de combustión o de reacción de productos extremadamente corrosivos a temperatura superior a 980°C, debido a su resistencia a muchos medios oxidantes y sobre todo al aire a alta temperatura. A veces se aplica el platino como recubrimiento sobre una base más barata con mayor resistencia mecánica; una capa intermedia de alumina (Al₂O₃) u otro producto evita la aleación o reacción del platino con el elemento de base. El platino reemplazó el cuarzo fundido en muchas aplicaciones químicas. Un contacto casual entre platino y cuarzo a muy alta temperatura fragiliza el platino. Una prueba del carácter inerte de platino es su uso amplio como catalizador.

Otras aplicaciones del platino y de sus aleaciones son hiladores para rayón (70 Au 30 Pt), absorbentes de ácido sulfúrico, ánodos para electroplateado, ánodos para voltaje aplicado (ver capítulo 6), equipo químico y joyería de alta calidad. El platino resiste al mercurio.

Como se puede observar en la tabla (5-11), el platino tiene buenas propiedades mecánicas a alta temperatura, mientras que el oro y la plata son débiles.

Platino no resiste al "agua regia", a los ácidos yodohídrico y bromhídrico, al cloruro férrico y a los cloruros y bromuros.

Plata

El uso principal de la plata es para monedas y cubiertos en forma sólida o plateada. La plata Sterling no contiene más de 7.5% Cu para mayor dureza. La plata pierde su carácter noble (no reactivo) en contacto con azufre y se "oxida" formando sulfuros. Se usa mucho en contactos eléctricos, soldaduras y aleaciones dentales con mercurio, además en la industria química en forma sólida y maciza o como recubrimiento de equipo, p. ej., en tubería calentadora y condensadores para ácido fluorhídrico puro; en crisoles de evaporación para la producción de NaOH puro; en autoclaves para la producción de urea y en toda clase de equipo para la producción de alimentos y medicinas cuando la pureza es de suma importancia. La plata resiste muy bien en los ácidos orgánicos.

La plata se disuelve en ácido nítrico, ácido clorhídrico caliente, ácidos yodohídrico y bromhídrico, mercurio, cianuros alcalinos y a veces presenta corrosión en ácidos reductores cuando hay agentes oxidantes presentes.

MATERIALES NO METALICOS

5.20 HULES NATURALES Y SINTETICOS

La característica principal de los hules y de los elastómeros en general es su bajo módulo de elasticidad. A su buena flexibilidad se debe el uso de hule en tubos, empaques, llantas, etc. Además, la resistencia química y a la abrasión, las buenas propiedades de aislador eléctrico son ventajas en muchas aplicaciones de corrosión. El hule y el ácido clorhídrico representan la combinación normal, ya que desde hace muchos años se usa tubería y tanques de acero recubiertos con hule para el manejo de este ácido.

En general, los hules naturales tienen mejores propiedades mecánicas que los hules artificiales o sintéticos, pero los últimos tienen mayor resistencia a la corrosión.

Hule natural

El hule natural es una macromolécula (cadena muy larga) de isopreno (o sea poli-isopreno), producido a partir del latex de un árbol específico. La forma espiral de esas moléculas es responsable para la buena elasticidad.

El hule suave puede ser utilizado hasta unos 70°C o hasta 82°C si se endurece por la adición de algunos elementos, como p. ej., el azufre. Charles Goodyear descubrió en 1839 el proceso de la vulcanización del hule con azufre, el cual forma "puentes" entre las cadenas y endurece el material: un porcentaje de 50% S, da un hule duro llamado "ebonita". Hules duros y semi-duros se usan para llantas y recubrimientos de tanques. Normalmente, la resistencia a la corrosión aumenta con la dureza. A veces, el recubrimiento de hule se aplica cuando todavía está suave y luego se le somete a un tratamiento de endurecimiento. El módulo elástico varía de 35.2 KPa a 35 MPa (500 a 500,000 psi) para el hule suave y el hule duro, respectivamente.

Hules sintéticos

Existe una gran variedad de hules sintéticos, a veces combinados con plásticos o endurecedores para lograr un rango amplio de propiedades: elasticidad, resistencia a la temperatura y a la corrosión (ver la tabla 5-12).

Hay que observar la gran variedad en durezas, elongaciones, resistencia mecánica, elasticidad, resistencia a la temperatura y a la corrosión. El neopreno y el hule nitrílico (buna N) resisten en gasolina y aceites (mangueras para gasolina), el hule butílico (GR-I) es impermeable a los gases y se usa como sellador; además, tiene una buena resistencia en medios oxidantes como aire y ácido nítrico diluido. La resistencia en medios oxidantes como aire y ácido nítrico diluido. La resistencia a la temperatura en la tabla 5-12 es considerando contacto con el aire (300°C para silicones). En medios corrosivos, esta resistencia disminuye mucho, p. ej., el hule natural en H₂SO₄ 70% sólo resiste a temperatura ambiente. Tanques recubiertos de neopreno o de hule nitrílico se usan para el manejo de NaOH puro y fuerte.

Uno de los elastómeros recientes es el Hypalón (polietileno clorosulfanado) que tiene mayor resistencia a la oxidación: p. eje., a temperatura ambiente en H₂SO₄ 90% y HNO₃ 40%.

Los hules suaves son mejores para la resistencia a la abrasión. Un error muy común es de usar hule duro para problemas de corrosión-erosión.

La selección de un hule adecuado es muy difícil y la mejor solución es la entrevista con un representante de una casa comercial, ya que ellos tienen una gran cantidad de datos sobre los diferentes tipos de hule.

Propiedades	Caucho Natural	Butil (GR-I)	Buna S (GR-S)	Neopreno	Buna N	Caucho Poliacrílico	Caucho Silicón
Rango de dureza (Shore "A")	40-100	40-90	40-100	30-90	45-100	50-90	40-80
Esfuerzo de tensión, psi +	4,500	3,000	3,500	3,500	4,000	1,500	900
Máx. elongación, %	900	900	600	1000	700	200	250
Resistencia a la abrasión ++:	Excelente	Buena	Excelente	Muy buena	Excelente	Mediano	Pobre
Resistencia a la compresión hasta 316°C ++	Buena	Mediano	Excelente	Buena	Excelente	Buena	Excelente
Resistencia a la compresión hasta 482°C ++	Pobre	Pobre	Excelente	Mediana	Excelente	Buena	Excelente
Resistencia a Aging (temp. normal)	Buena	Excelente	Excelente	Excelente	Excelente	Excelente	Excelente
Máx. temp. permisible °C	320	527	527	257	572	752	1076
Resistencia al agua y al ozono ++	Mediana	Muy Buena	Mediana	Excelente	Mediana	Excelente	Excelente
Resistencia a la flexión	Excelente	Excelente	Buena	Excelente	Mediana	Excelente	Pobre
Resistencia a la difusión de gases	Mediana	Excelente	Mediana	Muy Buena	Mediana		
Resiliencia	Excelente	Pobre a bajas temp. Buena a altas temp.	Mediana	Muy Buena	Mediana	Pobre	
Resistencia a grasas y aceites derivadas del petróleo	Pobre	Pobre	Pobre	Buena	Excelente	Muy Buena	Buena
Resistencia a aceites vegetales	Buena	Buena					
Resistencia a solventes y combustibles no aromáticos	Pobre	Pobre	Pobre	Mediano a Bueno	Muy Bueno		Mediano
Resistencia a combustibles y solventes aromáticos	Pobre	Pobre	Pobre	Mediano	Bueno		Pobre
Resistencia a agua y anticongelantes ++	Bueno	Bueno	Bueno	Mediano	Excelente	Pobre	Mediano
Resistencia a ácidos diluidos	Buena	Buena	Buena	Buena	Buena		
Resistencia a agentes oxidantes	Pobre	Mediano	Pobre	Pobre	Pobre		
Resistencia a alcalinos	Mediano	Mediano	Mediano	Bueno	Mediano		
Tensiones dieléctricas ++	Excelente	Bueno	Excelente	Mediano	Mediano		
Resistencia a la flama	Pobre	Pobre	Pobre	Bueno	Pobre		
Característica de Proceso	Excelente	Bueno	Bueno	Bueno	Bueno	Mediano	Pobre
Resistencia a bajas temp. ++	Muy buenas	Mediana	Buena	Mediana	Buena	Pobre	Excelente
Resistencia al rayado ++	Excelente	Excelente	Buena	Buena	Buena	Mediano	Pobre

+ Indica el tipo de caucho suave. Cauchos duros están arriba del valor

++ Estas propiedades son obtenibles en compuestos específicos.

Tabla 5.12

Comparación de las propiedades de los cauchos naturales y sintéticos

Material	Resistencia a la tracción, MPa	Elongación %	Dureza Rockwell R	Impacto Izod lb-fz	Módulo de elasticidad MPa x 10 ³	Gravedad específica
Termoplástico						
Fluorocarbono	17	100-350	70	4	0.414	2.13
Metil metacrilato	55	5	220	0.5	2.9	1.19
Nylon	69	45	110	1.5	2.76	1.14
Polyether-chlorinate	41	130	100	0.4	1	1.4
Polietileno (baja densidad)	14	90-800	10	16	0.172	0.92
Polietileno (alta densidad)	28	15-100	40	1-12	0.827	0.95
Polipropileno	34	10-700	90	1-11	1.379	0.91
Poliestireno	48	1-2	75	0.3	3.103	1.05
Cloruro de polivinilo rígido	41	2-30	110	1	2.758	1.4
Vinyl (chlorado)	17	100-450	80	bueno	bajo	1.18
Termoestables						
Epoxy (cast)	69	nil	90	0.8	6.9	1.1
Fenolicas	52	nil	125	0.3	6.9	1.4
Poliesters	28	nil	100	0.4	6.9	1.1
Siliconas	24	nil	89	0.3	8.27	1.75
Ureas	48	nil	115	0.3	1034	1.48

Tabla 5.13
Propiedades físicas y mecánicas de algunos plásticos

5.21 PLASTICOS

Los plásticos son productos formados por macromoléculas su estado es sólido después de su manufactura y son conformados por flujo (o sea por moldeado, extrusión, inyección, etc.). Existe una enorme variedad de plásticos, en la gran mayoría sintéticos.

Comparados con los metales, los plásticos son generalmente mucho menos fuertes, más suaves, más resistentes a iones de cloruro (Cl-) y a ácido clorhídrico, menos resistentes a ácido sulfúrico concentrado y a ácidos oxidantes como el nítrico, menos resistentes a disolventes y tienen limitaciones a temperaturas mucho más bajas.

Se clasifican los plásticos en dos categorías: los termoplásticos y los termoduros o termofijos. Los primeros se suavizan al calentarlos, regresan a su dureza original al enfriarse y pueden fundir sin disociación. Los termofijos se hacen más duros en un calentamiento, conservan su dureza al enfriarse y no son reutilizables.

Las tablas 5-13 y 5-14 dan algunas propiedades y resistencia a la corrosión de unos plásticos comunes: tenemos un rango muy amplio de propiedades disponibles y además, la adición de cargas de relleno y endurecedores permite variar aún más las propiedades.

Material	Acidos		Alkalinos		Solventes Orgánicos	Absorción de agua, %/24 hr	Oxígeno y Ozono	Vapor	Radiación Ionizada	Resistencia a la temperatura.	
	Débil	Fuerte	Débil	Fuerte						Altas	Bajas
Termoplásticos											
Fluorocarbons	inerte	inerte	inerte	inerte	inerte	0.0	inerte	---	P	550	B-275
Metil metacrilato	R	A-O	R	A	A	0.2	R	descomp.	P	180	---
Nylon	B	A	R	R	R	1.5	AL	---	R	300	B-70
Poliether (chlorinado)	R	A-O	R	R	B	0.01	R	---	---	280	B
Polietileno (baja densidad)	R	A-O	R	R	B	0.15	A	R	R	140	B-80
Polietileno (alta densidad)	R	A-O	R	R	B	0.1	A	R	B	160	B-100
Polipropileno	R	A-O	R	R	R	<0.01	A	R	B	300	P
Poliestireno	R	A-O	R	R	A	0.04	AL	P	B	160	P
Cloruro de polivinilo rígido	R	R	R	R	A	0.10	R	---	P	150	P
Vinyl (chlorado)	R	R	R	R	A	0.45	R	P	P	160	---
Thermosetters											
Resinas epoxy (cast)	R	AL	R	R	B	0.1	AL	---	B	400	L
Resinas fenólicas	AL	A	AL	A	AL	0.6	---	---	B	400	L
Resinas poliester	AL	A	A	A	AL	0.2	A	---	B	350	L
Silicones	AL	AL	AL	AL	A	0.15	R	---	R	550	L
Ureas	A	A	A	A	R	0.6	A	---	P	170	L

NOTA: R = Resistente, A = Atacado, AL = Ataque ligero, A-O = Atacado por ácidos oxidantes, B = Bueno, R = Regular, P = Pobre, L = Cambio ligero.

Tabla 5.14
Plásticos contra Factores Ambientales

Normalmente, los plásticos no se disuelven como los metales, sino que experimentan una degradación o corrosión debido a un hinchado, pérdida de propiedades mecánicas, ablandamiento, endurecimiento, agrietamiento o descolorización.

TERMOPLÁSTICOS

5.22 FLUOROCARBONOS

El teflón, Kel F (marcas registradas) y otros fluorocarbonos son como los metales nobles entre los plásticos, ya que resisten a casi todos los medios corrosivos hasta temperaturas de 290°C. Los fluorocarbonos se componen de carbono y fluor y el primero fue el Teflón o PTFE (politetrafluoretileno) desarrollado por Du Pont.

Además de su buena resistencias a la corrosión, el teflón tiene un coeficiente de fricción muy bajo, lo que le hace muy útil para partes de válvulas y de equipo en movimiento: el teflón actúa como lubricante y evita problemas de bloqueo de partes.

También se usa mucho para sellos, empaques, aislamiento de cables, recubrimiento de tubería, válvulas, etc.

5.23 ACRILICOS

Lucite y Plexiglas son dos metilmetacrilatos muy conocidos. En general son usados como mango de brochas y cepillos, objetos transparentes, modelos, luces traseras de carros, etc. Los acrílicos son suaves, fácilmente rayables y no resisten mucho a la temperatura.

5.24 NYLON

El Nylon se usa tanto en la producción de fibras para prendas de vestir y para aplicaciones de corrosión pura, sobre todo por su resistencia mecánica, bajo coeficiente de fricción y resistencia a la abrasión. Se usa en forma de hilo (pesca, tenis, etc.) y como piezas (odontología, automóviles, etc.). También se aplica como aislador eléctrico resistiendo a mayor temperatura que el hule.

5.25 POLIESTER CLORINADOS

El Pentón es un plástico reciente del tipo de poliéster clorinado que se usa mucho para el manejo de medios corrosivos, incluyendo medios muy agresivos, p. ej. en tubería y válvulas, recubrimientos, etc.

5.26 POLIETILENO

Los polietilenos son los plásticos más producidos y más utilizados. Unas marcas son Alaton, Aeroflex, Polythene, etc. Se utilizan para envolturas, botellas, recipientes, tubería para agua o productos químicos, pero algunos productos pueden ocasionar una corrosión bajo tensión.

5.27 POLIPROPILENO

Unos polipropileno son Mplen, Pro-Fax y Escon. Estos plásticos presentan mayor resistencia a la temperatura y a la corrosión que el polietileno y además son más rígidos.

5.28 POLIESTIRENO

El poliestireno (Styron, Lustrex) se usa mucho para paredes, cajas de tuberías, cajas de radio, tapas de botellas, partes de refrigeradores, etc., tiene buena resistencia a la corrosión (también HF) pero es demasiado frágil para muchas aplicaciones estructurales.

5.29 CLORURO DE POLIVINIL RIGIDO (PVC)

Este material es rígido pero puede hacerse blando por la adición de acetato de polivinil. El PVC se usa para tubería, empaque, hojas, láminas, recubrimientos, etc.

5.30 VINILICOS

Unos vinílicos conocidos son el Tygon, Vinylite, Plioflex, Saran, la mayoría son copolímeros de cloruro de vinil con acetato de vinil. Se usan para tubería, envoltura, pisos, fibras, discos grabados, impermeables, manguera para jardín, aislamiento, etc. Se dejan unir partes con pegamentos o calor (soldadura de plástico).

5.31 EPOXY

Los epoxy como Epon, Durcon, Araldite, presentan tal vez la mejor combinación de resistencia mecánica y a la corrosión, son disponibles en forma de colados, extrusiones, hojas, pegamentos, recubrimientos protectores, circuitos impresos, etc.

5.32 FENOLICOS

Los fenólicos son unos de los plásticos más antiguos. Unas marcas son Bakelita, Durez, Resinox, Se producen principalmente a partir de fenol y formaldehído y se aplican en cajas de radio, teléfonos, partes de equipo eléctrico doméstico, bombas, válvulas, charolas, etc.

5.33 POLIESTER

Mylar, Dacron, Dypol, Vibrin son unos tipos de poliester muy usados. Su resistencia a la corrosión es inferior a la de los demás plásticos (ver la tabla 5-14). Se usa mucho el poliester como material reforzado, p. ej. para equipaje.

5.34 SILICONES

Los silicones tienen buena resistencia al calor y sus propiedades mecánicas varían poco con la temperatura. Estos plásticos difieren de los demás porque el silicio inorgánico es un elemento básico de su estructura. Los

silicones se procesan como piezas moldeadas, resinas laminadas, aislamiento de motores eléctricos y equipo electrónico en general. Su resistencia a la corrosión no es muy alta.

	Magnesita	Mulita	Carburo de Silicio	Circonio Estabilizado	Al ₂ O ₃ 99%
Punto de Fusión en °C	2649	1816	---	2593	2010
Temperatura límite de uso °C	2299 oxid 1704 red.	1649	1649	2427	1816
Módulo de ruptura Mpa	17.24	10.34	13.79++	13.1	13.79
Dureza Moh's>	6	6.5	9.6	7	9
Resistencia al choque térmico	Pobre	Bueno	Bueno	Regular	Regular

* Refractorio básico que tiene baja resistencia a acidos calientes.

> Escala de 1 a 10. Talco=1, Acero de bajo carbono=4, diamante=10.

++ A 13710C

Tabla 5.15

Algunas propiedades para refractarios para altas temperaturas

5.35 UREAS

Las ureas (p. ej. Lauxite, Beetle, Avisco) se producen a base de urea y formaldehido. Su resistencia a la corrosión no es muy buena y se usa para equipo doméstico, partes eléctricas, pegamento para madera, etc.

5.36 PLASTICOS LAMINADOS Y REFORZADOS

Estos plásticos son generalmente termofijos laminados, unidos o mezclados con materiales de relleno como tela, papel, fibras de vidrio, etc. para proporcionarles una mayor resistencia mecánica, la cual puede llegar hasta 350 MPa (50,000 psi), resultando así una buena relación resistencia mecánica/peso. Se utilizan estos plásticos en tanques, tuberías, barcos, cohetes y satélites.

Otros materiales no metálicos

5.37 CERAMICA

Materiales cerámicos son compuestos de elementos metálicos con elementos no metálicos, como p. ej. la magnesita MgO. Otros materiales cerámicos son ladrillos, piedras, sílice fundida, barro, vidrio, porcelana, concreto, abrasivos, morteros y refractarios para alta temperatura.

En general, comparados con los metales, los materiales cerámicos resisten a mayor temperatura, tienen mayor resistencia a la corrosión y a la abrasión, incluyendo la corrosión-erosión y son mejores aisladores. Sin embargo, los materiales cerámicos son frágiles, más débiles en tensión y sensibles a los choques térmicos. La mayoría de las cerámicas resisten bien a la corrosión, con la excepción del ácido fluorhídrico y de cáusticos. Se pueden conformar por compresión, extrusión o colada (porcelana).

Ladrillos ácidos

Estos ladrillos contienen 10% más de sílice (SiO_2) que los ladrillos comunes y se utilizan sobre todo como forro de tanques y otros recipientes para resistir a la corrosión por ácidos calientes o a la corrosión-erosión. Usualmente, un tanque de acero con forro de ladrillos tiene una lámina intermedia de plomo, hule o plástico. Las uniones de ladrillos se efectúan con cementos y morteros resistentes a los ácidos. Los suelos sujetos a derramamiento de ácido se construyen con ladrillos ácidos.

Barro y porcelana

Se utilizan ambos por su buena resistencia a la corrosión, la porcelana es sobre todo para piezas más pequeñas. La porcelana es menos porosa que el barro, pero es posible gasear ambos para evitar problemas de limpieza. La resistencia mecánica para los productos es de 15 a 35 MPa (2000 y 5000 psi) respectivamente, Se construye alcantarilla de barro, torres de absorción, tubería, válvulas, etc. de barro o de porcelana.

Arcilla estructural

Estos productos de arcilla son ladrillos de construcción, terracota, tubería, techos, paredes, etc. A veces no resisten a ácido caliente.

Vidrio

El vidrio es un óxido inorgánico amorfo, principalmente de sílice (SiO_2) que se enfrió en condiciones que no permitieron su cristalización. Se usa mucho el vidrio para equipo de laboratorio (Pyrex), para recipientes, para tubería y bombas. En algunos elementos de equipo se aprovecha la transparencia del vidrio (ej. medidor de flujo). La fibra de vidrio se usa mucho para filtros de aire, aislamiento térmico y plástico reforzado. El ácido fluorhídrico y soluciones cáusticas atacan el vidrio, y también ocurre una ligera corrosión en agua caliente.

Sílice vítrosa

Este material, también llamado sílice fundida, es casi pura sílice y, tiene mejores propiedades térmicas que la mayoría de las cerámicas y una excelente resistencia a la corrosión a alta temperatura. Se usa para muflas de hornos, quemadores, cámaras de reacción, etc. sobre todo cuando hay que evitar una contaminación del producto.

Concreto

Se utilizan tanque y tuberías de concreto para el manejo de productos moderadamente corrosivos. Si el medio es más agresivo, se protege el concreto con recubrimiento o con forros.

La tabla 5-15 da algunas propiedades de refractarios para muy alta temperatura, llamados super-refractarios, los cuales se usan para asistir a metales fundidos, escorias y gases caliente. Alúmina (Al_2O_3) se aplica para bombas y asientos de válvulas por su alta dureza y buena resistencia al desgaste y a la corrosión-erosión. En el capítulo 11 se discutirán más materiales para alta temperatura.

5.38 CARBONO Y GRAFITO

Estos materiales son los únicos no metálicos buenos conductores eléctricos y térmicos. Una alta conductividad térmica resulta en excelente resistencia al choque térmico. Se utilizan el carbono y el grafito para intercambiadores de calor, columnas, bombas, ánodos para protección catódica, etc. Estos materiales son inertes en muchos medios corrosivos, pero son débiles y frágiles en comparación con los metales: su resistencia mecánica varía de 3.43 a 20.6 MPa (500 a 3000 psi) y su resistencia al impacto es nula. La resistencia a la abrasión es muy reducida, su estabilidad a alta temperatura es buena y pueden utilizarse hasta 2200 a 2800°C si están protegidos contra la oxidación (quemado). Recubrimientos a base de silicio (silicidos o carburo de silicio) y de iridio dan protección hasta 1600°C.

El carbono tiene una buena resistencia a alcalinos y a la mayoría de los ácidos. Agentes oxidantes como el ácido nítrico, sulfúrico concentrado y crómico lo atacan. También ioduros, fluoruros, bromuros y cloruros pueden atacar el carbono, Karbate (marca registrada) es un grafito ligado con resina que se aplica mucho en la industria química. el grafito se usa mucho en reactores nucleares.

El grafito pirolítico es un material anisotrópico de alta densidad con mayor resistencia mecánica y a la oxidación que el tipo común de carbono.

5.39 MADERA

Las mejores maderas para el uso en corrosión son la: ciprés, pino, roble y pino de California. Los marcos de filtros a presión, partes estructurales de construcciones, barriles y tanques se hacen a veces de madera. Hay que guardar los recipientes mojados, para evitar que sequen y se formen fugas. Generalmente, se limita el uso de madera para agua y productos químicos en baja concentración. Acidos fuertes, ácidos oxidantes y alcalinos disueltos atacan la madera. Además puede ocurrir un ataque biológico. Una impregnación con ceras y con plásticos reduce el ataque químico y biológico.

CAPITULO 6: PREVENCION DE CORROSION

Los métodos de prevención de corrosión se clasifican en cinco categorías:

1. Selección de materiales
2. Alteración del medio corrosivo
3. Diseño anticorrosivo
4. Protección anódica o catódica
5. Recubrimientos

SELECCION DE MATERIALES

6.1 METALES Y ALEACIONES

El método más común para prevenir la corrosión es la selección del metal o de la aleación adecuada para determinado servicio en corrosión, lo que se trata en los capítulos 5, 7, 8 y 11 de este texto. Sin embargo, conviene presentar aquí unas reglas generales.

Uno de los errores más comunes de personas que no están familiarizadas con metalurgia ni con ingeniería de corrosión, concierne la aplicación y las características del acero inoxidable. El acero inoxidable no es inoxidable, no es el material más resistente a la corrosión y no es una aleación específica. Acero inoxidable es el nombre genérico para una serie de más de 30 diferentes aleaciones conteniendo entre 11.5 a 30% Cr y entre 0 y 22% Ni con algunos elementos de aleación adicionales. Los aceros inoxidables se usan mucho en condiciones corrosivas, pero no resisten en cualquier medio, por ejemplo: en medios conteniendo cloruros y estructuras bajo tensión, los aceros inoxidables son menos resistentes que el acero ordinario de construcción. Además, los aceros inoxidables son más susceptibles a una corrosión local, como la corrosión intergranular, por picaduras y corrosión bajo tensión que los aceros estructurales comunes.

A veces se pretende evaluar la calidad de un acero inoxidable con un imán, suponiendo que los aceros no magnéticos (austeníticos) son mejor que los magnéticos, concepto que es errado y no tiene ningún fundamento ya que no hay ninguna correlación entre la susceptibilidad magnética y la resistencia a la corrosión. Se puede considerar en resumen, que gran cantidad de fallas por corrosión se debe directamente a la selección indiscriminada de acero inoxidable para la construcción, según el principio de que son los "mejores". Los aceros inoxidables son una clase de materiales con alta resistencia a la corrosión y de costo relativamente bajo, sin embargo hay que utilizarlos con mucha precaución.

Con respecto a la selección del material, hay que mencionar una serie de combinaciones "naturales" metal-medio corrosivo, las cuales representan la mayor resistencia a la corrosión para el precio más bajo. Algunas de estas combinaciones se da a continuación:

- Acero inoxidable-ácido nítrico
- Níquel y sus aleaciones-soluciones cáusticas
- Monel - ácido fluorhídrico
- Hastelloy (Chlorimet)-ácido clorhídrico caliente
- Plomo-ácido sulfúrico diluido
- Aluminio-exposición atmosférica no agresiva
- Estaño-agua destilada
- Titanio-soluciones oxidantes concentradas y calientes
- Tantalio-última resistencia
- Acero-ácido sulfúrico concentrado

La lista anterior sólo representa algunas de las combinaciones naturales más corrientes, pero no todas. En muchos casos pueden existir otros materiales más baratos y más resistentes.

Durante muchos años, se consideró el tantalio como "último" material con resistencia a la corrosión. El tantalio resiste a la mayoría de los ácidos a cualquier temperatura y concentración y se usa generalmente en aplicaciones en las cuales se requiere una corrosión mínima, como por ejemplo en implantes en el cuerpo humano. Además, el tantalio tiene casi la misma resistencia a la corrosión como el vidrio: ambos materiales son virtualmente resistentes a todos los medios corrosivos, excepto el ácido fluorhídrico y las soluciones cáusticas. A menudo se usa tantalio para sellar o refaccionar equipo de vidrio o equipo recubierto de un forro de vidrio.

Finalmente, hay que mencionar unas reglas muy generales pero en general muy exactas, para la resistencia a la corrosión de metales y aleaciones: para medios reductores y no oxidantes, tales como ácidos sin aire disuelto y soluciones acuosas, se utiliza mucho el níquel, el cobre y sus aleaciones. Para condiciones oxidantes, se utilizan aleaciones conteniendo cromo y para condiciones oxidantes extremadamente fuertes, el titanio y sus aleaciones tienen la mayor resistencia. Estas reglas generalizadas son evidentes, como se explicará en los capítulos 8 y 9.

6.2 PURIFICACIÓN DEL METAL

Ya se mencionó antes que, por lo general, la resistencia a la corrosión para un metal puro es mayor que para uno conteniendo impurezas y/o pequeñas cantidades de otros elementos. Sin embargo, los metales puros son usualmente más caros y relativamente débiles y suaves y sólo se usan en algunos casos especiales. En general, esta categoría de materiales se usa en relativamente pocos casos más o menos especiales.

El aluminio es un buen ejemplo, porque no es muy caro en estado puro (99.5%). Se usa el aluminio comercialmente puro para el manejo de peróxido de hidrógeno (H_2O_2), ya que la presencia de otros elementos puede ocasionar una descomposición debido a efectos autocatalíticos. En otros casos, se presentó un ataque muy local de equipo de aluminio debido a una segregación de hierro en la aleación. Una reducción del porcentaje máximo de hierro, por medio de un acuerdo entre productor y consumidor, eliminó la corrosión localizada y resultó en un desempeño satisfactorio, sin aumentar mucho el costo de fabricación.

Otro ejemplo es el circonio fundido por arco eléctrico (en vacío), el cual es más resistente a la corrosión que un circonio fundido por inducción, debido al mayor porcentaje de impurezas en el último. Esto es un caso especial de aplicación para energía nuclear, en cual caso a un pequeño grado de corrosión se considera como excesivo.

6.3 MATERIALES NO-METÁLICOS.

En esta categoría tenemos las estructuras enteras no-metálicas y además los recubrimientos de espesor considerable (difiere de las pinturas). Las cinco clases más importantes de materiales no-metálicas son:

- hules naturales y artificiales
- plásticos
- cerámicos
- carbono y grafito
- madera

los cuales se discutieron en el capítulo 5, incluyendo las propiedades mecánicas y resistencia a la corrosión.

Generalmente, los hules y los plásticos, comparados con los metales y las aleaciones, son mucho más débiles y más suaves, más resistentes a los iones cloruro y al ácido clorhídrico y a agentes oxidantes como nítrico, menos resistentes a disolventes y tienen limitaciones de temperatura bastante estrechas (para la mayoría hasta 75-95°C).

Los materiales cerámicos tienen excelente resistencia a la corrosión y a alta temperatura, pero tienen la desventaja de ser frágiles y tener una baja resistencia mecánica a la tracción. Los carbones tienen buena resistencia a la corrosión, buena conductividad térmica y eléctrica, pero son frágiles. Finalmente, las maderas no resisten en medios corrosivos agresivos.

ALTERACION DEL MEDIO CORROSIVO

6.4 CAMBIOS EN EL MEDIO CORROSIVO

Modificaciones del ambiente corrosivo es un método muy versátil para reducir los problemas. Es posible reducir la corrosión por los siguientes cambios o modificaciones del medio corrosivo:

- reducción de la temperatura
- reducción de la velocidad de flujo del medio corrosivo.
- eliminación de oxígeno y/o de oxidantes
- modificación de la concentración y/o composición (inhibidores).

En muchos casos, estas alteraciones pueden reducir la corrosión de manera significativa, pero hay que llevarlas a cabo con mucha precaución. Algunos de los efectos de estas modificaciones ya se discutieron en el capítulo 2.

Reducción de la temperatura.

Usualmente, una reducción de la temperatura disminuye mucho la rapidez de corrosión. Sin embargo, bajo algunas condiciones, variaciones de la temperatura casi no afectan la velocidad de corrosión (ver sección 2.8), mientras que en otros casos, una mayor temperatura reduce el ataque por corrosión. Por ejemplo, agua marina en ebullición es menos corrosiva que agua marina caliente, por ejemplo a 65°C, porque la solubilidad de oxígeno en agua disminuye cuando aumenta la temperatura.

✓ Reducción de la velocidad de flujo del medio corrosivo.

En este método se usa como técnica práctica para controlar la corrosión una modificación en la velocidad de flujo. Como ya se discutió en la sección 2.7, la velocidad aumenta generalmente el ataque corrosivo, aunque hay algunas excepciones importantes. Usualmente, metales y aleaciones pasivables, como los aceros inoxidable, tienen mayor resistencia a medios en movimiento que a soluciones estancadas. Sin embargo, siempre hay que evitar velocidades muy altas, porque podrían causar daño por corrosión-erosión (capítulo 3).

Eliminación de oxígeno y/o de oxidantes

Esto es una técnica de control de corrosión muy antigua: era usual desaerear el agua para las calderas dejándola correr sobre una gran cantidad de chatarra. Actualmente, en instalaciones modernas, se llevan a cabo desaereaciones por tratamiento al vacío, por un lavado con gas inerte o por la adición de productos que ligan el oxígeno (ver sección 6.5).

El ácido muriático es un ácido clorhídrico impuro que contiene cloruro férrico como producto oxidante, debido al contacto entre el ácido y recipientes de acero durante su manejo o almacenamiento. Aleaciones níquel-molibdeno (Hastelloy B, Chlorimet 2) no resisten en este ácido contaminado, pero tienen una excelente resistencia en el ácido puro (ver capítulo 7).

Aunque la desaereación es una técnica muy aplicada, no conviene para metales y aleaciones con comportamiento activo-pasivo: estos materiales requieren condiciones oxidantes para formar y mantener sus películas protectoras y usualmente tienen poca resistencia en medios reductores y no-oxidantes (ver también sección 2.6).

Modificación de la concentración

Ya se describió este efecto en la sección 2.9: la disminución de la concentración del agente corrosivo generalmente reduce la corrosión. En muchos procesos, la presencia de un agente corrosivo es accidental: por ejemplo, la corrosividad del agua de enfriamiento para reactores nucleares se reduce eliminando los iones de Cl^- (cloruro). Muchos ácidos como el sulfúrico y el fosfórico son virtualmente inertes a alta concentración a temperatura moderada. En estos casos, es posible reducir la corrosión aumentando la concentración del ácido.

Para completar la discusión del control de la corrosión, es importante mencionar los diversos dispositivos "mágicos" o "gadgets" acondicionadores de agua, vendidos en muchos lugares con el fin de controlar la corrosión por agua. En general estos "gadgets" se venden con la promesa que "paran la corrosión", "evitan la formación de escamas", "destruyen las bacterias" o reducen la dureza del agua". Algunos vendedores aseguran incluso todas las características antes mencionadas para sus productos. En todos los casos,

estos dispositivos están basados en algún principio pseudocientífico, son de construcción simple, se venden bastante caros y son totalmente ineficientes. Varios de estos dispositivos son simplemente conexiones de tubería, como las que se venden frecuentemente en el comercio. Sin embargo, es sorprendente que grandes cantidades de tales dispositivos se venden cada año y son instalados, inclusive por ingenieros con experiencia.

No hay que confundir tales "dispositivos mágicos" con aparatos y sistemas para tratar el agua, ablandarla o equipos de protección catódica, vendidos por fabricantes de buena reputación. Es bastante fácil reconocer un dispositivo ineficiente por medio de los siguientes puntos:

- Se basan en principios cuestionables o nuevos principios "secretos"
- El comercial contiene un número excesivo de testimonios, generalmente de gente no calificada.
- La promoción del dispositivo no menciona ninguna limitación: el sistema funciona en cualquier ambiente e independientemente de las dimensiones del equipo.
- Se vende el equipo casi siempre con una garantía completa.

6.5 INHIBIDORES

Un inhibidor es una sustancia que se añade en baja concentración a un medio corrosivo y que reduce la velocidad de corrosión. En cierto sentido, puede considerarse un inhibidor como un catalizador de demora. Existen muchos tipos y composiciones de inhibidores, la mayoría fue desarrollada empíricamente y a veces no se conoce su composición exacta por razones de patentes y derechos. No se entiende perfectamente el mecanismo de la inhibición, pero es posible clasificarlos según su composición y mecanismo básico.

Inhibidores de tipo absorción

La mayoría de los inhibidores son de este tipo: son compuestos orgánicos que se absorben en la superficie del metal y suprimen la disolución del metal y las reacciones de reducción (catódicas). Normalmente, el inhibidor afecta ambas reacciones catódicas y anódicas, aunque en muchos casos el efecto es diferente. Las aminas orgánicas son típicas para esta clase de inhibidores.

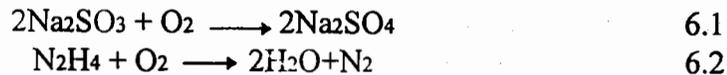
Venenos para el desprendimiento de hidrógeno

Algunos productos, como iones de arsénico (As) y de antimonio (Sb) demoran especialmente la reacción catódica de desprendimiento de hidrógeno, de modo que son muy efectivos en soluciones ácidas pero inefectivas en medios en los cuales la reacción

catódica no es el desprendimiento de hidrógeno, sino por ejemplo, la reducción de oxígeno disuelto, etc. (ver capítulo 2).

Eliminadores de los oxidantes (Scavengers)

Estas sustancias actúan eliminando el agente corrosivo de la solución, por ejemplo el sulfito de sodio Na_2SO_3 y la hidracina N_2H_4 eliminan el oxígeno disuelto en soluciones acuosas según las reacciones (6.1) y (6.2)



Queda claro que estos inhibidores serán muy efectivos en soluciones en las cuales la reducción del oxígeno disuelto es la reacción catódica controlando la corrosión, pero que no serán efectivos en soluciones ácidas concentradas.

Oxidantes

Oxidantes como cromatos, nitratos y sales férricas pueden actuar como inhibidor en muchos sistemas, sobre todo en fenómenos de corrosión de metales y aleaciones que presentan transiciones activo-pasivo, como el hierro y las aleaciones inoxidable.

Inhibidores en la fase de vapor.

Estos son muy parecidos a los inhibidores de absorción, pero tienen muy alta presión de vapor, de modo que se pueden usar para proteger materiales contra la corrosión atmosférica sin estar en contacto directo con éstos: se colocan en la cercanía del material a proteger y se transfieren sobre el metal por sublimación y condensación. Estos inhibidores sólo son efectivos en espacios cerrados como envolturas de equipo o de maquinaria por ejemplo durante el transporte.

La tabla 6.1 da unos inhibidores importantes, sus aplicaciones y sus fuentes. En la tabla, se dan ejemplos de todos los tipos de inhibidor discutidos arriba. Es muy importante recordar que los inhibidores son productos específicos con respecto a metal, medio corrosivo, temperatura y rango de concentración. Como se mencionó antes, la concentración y el tipo de inhibidor para un ambiente corrosivo específico se determinaron por medio de ensayos empíricos y esta información está disponible por los fabricantes. Sólo hay que usar los productos en las condiciones descritas en los folletos de la industria productora de éstos. También es muy importante utilizar una cantidad suficiente de inhibidor, ya que varios agentes inhibidores pueden acelerar la corrosión, sobre todo la corrosión local como picadura, si está presente en muy baja concentración; una cantidad insuficiente de inhibidor es peor que ningún inhibidor. Para evitar esta posibilidad, conviene utilizar siempre un exceso del producto y chequear a con frecuencia la concentración del inhibidor en el medio corrosivo.

Metal	Ambiente	Inhibidor	Ref
Admiralty	5% Amonia	0.5%. ácido 11drofluórico	54
Admiralty	Hidróxido de sodio, 4° Be	0.6 moles H ₂ S por mol NaOH	71
Aluminio	Acido clorhídrico, 1 N	0.003 M α fenylacridine, β naftoquinona, acridine, tiourea ó 2-fenilquinolina	39
Aluminio	Acido nítrico, 2-5%	0.05% hexametileno tetramina	22
Aluminio	Acido nítrico, 10%	0.1% hexametileno tetramina	22
Aluminio	Acido nítrico, 10%	0.1% cromato alcalinos	16
Aluminio	Acido nítrico, 20%	0.5 hexametileno tetramina	22
Aluminio	Acido fosfórico	Cromatos acalinos	52
Aluminio	Acido fosfórico, 20%	0.5% cromato de sodio	16, 60
Aluminio	Acido fosfórico, 20-80%	1.0% cromato de sodio	16, 60
Aluminio	Acido sulfúrico, conc.	5.0% cromato de sodio	45
Aluminio	Alcohol anticongelante	Nitrito de sodio y molibdato de sodio	6
Aluminio	Agua bromosa	Silicato de sodio	10
Aluminio	Bromoformo	Aminas	44
Aluminio	Tetracloruro de carbono	0.05% formamida	55
Aluminio	Aromáticos Clorinados	0.1-2.0% nitroclorobenceno	21
Aluminio	Agua clorada	Silicato de sodio	10
Aluminio	Cloruro de calcio, saturado	Silicatos alcalinos	59
Aluminio	Etanol, caliente	Dicromato de Potasio	52
Aluminio	Etanol, comercial	0.03% carbonatos alcalinos, lactatos, acetatos o boratos	50
Aluminio	Etilen glicol	Tungsteno de sodio o molibdato	41
Aluminio	Etilen glicol	Boratos alcalinos y fosfatos	52
Aluminio	Etilenglicol	0.01-1.0% nitrato de sodio	7
Aluminio	Peróxido de hidrógeno, alcalino	Silicato de sodio	75
Aluminio	Peróxido de hidrógeno	Nitratos metálicos alcalinos	20
Aluminio	Peróxido de hidrógeno	Metasilicato de sodio	59
Aluminio	Alcohol metílico	Cloruro de sodio más nitruro de sodio	42
Aluminio	Cloruro de metilo	Agua	72
Aluminio	Fluidos de polioxialquen glicol	2% ácido dilinoleico, 1.25% N(CHMe ₂) ₃ , 0.05-0.2% mercaptobenzotiazol	43
Aluminio	Agua de mar	0.75% sec. amil estearato	5
Aluminio	Carbonato de sodio diluido	<Flúrosilicato de sodio	67
Aluminio	Hidróxido de sodio, 1%	Silicatos alcalinos	59
Aluminio	Hidróxido de sodio, 1%	3-4% permanganato de potasio	17
Aluminio	Hidróxido de sodio, 4%	18% glucosa	57
Aluminio	Hipoclorito de sodio envasado en blanqueadores	Silicato de sodio	58
Aluminio	Acetato de sodio	Silicatos alcalinos	59
Aluminio	Cloruro de sodio, 3.5%	1% cromato de sodio	22
Aluminio	Carbonato de sodio, 1%	0.2% silicato de sodio	28
Aluminio	Carbonato de sodio, 10%	0.05% silicato de sodio	28
Aluminio	Sulfida de sodio	Sulfuro	46
Aluminio	Sulfida de sodio	1% metasilicato de sodio	59
Aluminio	50% tricloro acetato de sodio en solución	0.5% Dicromato de sodio	1
Aluminio	Alcohol Tetrahidrofurfurilico	1% Nitrato de sodio ó 0.3% Cromato sodio	15
Aluminio	Trietanolamina	1% Metasilicato de sodio	22
Latón	Tetracloruro de Carbono, húmedo	0.001-0.1 anilina	53
Latón	Furfural	0.1% mercaptobenzotiazol	36
Latón	Fluidos de polioxialquen glicol	2.0% ácido dilinoleico, 1.25% N(CHMe ₂) ₃ , 0.05-0.2% mercaptobenzotiazol	43
Latón	50% solución detricloroacetado n	0.5% dicromato de sodio	1
Acero plateado con cadmio	55/45 etilen glicol-agua	1% flúorofosfato de sodio	12
Cobre	Acidos grasos o acéticos	H ₂ SO ₄ , (COOH) ₂ or H ₂ SiF ₆	63
Cobre	Hidrocarbonos con sulfuro	P-hidroxibenzofenona	61
Cobre	Fluidos de polioxialquen glicol	2% ácido dilinoleico, 1.25% N (CHMe ₂) ₃ , 0.05-0.2 % mercaptobenzotiazol	43

Metal	Ambiente	Inhibidor	Ref
Cobre y latón	Acido sulfúrico, diluído	Bencil tiocianato	68
Cobre y Latón	Etilen glicol	boratos alcalinos y fosfatos	22
Cobre y Latón	Alcohol polihídrico anticongelante	0.4-1.6% Na ₃ PO, más 0.3-0.6 % de silicato de sodio mas 0.2-0.65% mercaptobenzotiazol sódico	62
Cobre y latón	Sulfuro en solución de benceno	0.2% 9, 10 antraquinona	29
Cobre y Latón	Alcohol tetrahidrofurfurilico	1% nitrato de sodio ó 0.3% cromato de sodio	15
Cobre y latón	Agua-alcohol	0.25% ácido benzoico, ó 0.25% benzoato de sodio a pH 7.5-10	23
Hierro galvanizado	Agua destilada	15 ppm. mezcaldos con calcio y metafosfato de zinc	77
Hierro galvanizado	55/45 etilen glicol--agua	0.025% fosfato trisódico	12
Hierro	Nitroarilaminas	Dibencolanilina	19
Plomo	Tetracloruro de carbono, húmedo	0.001-0.1% anilina	53
Magnesio	Alcohol	Sulfidas metálicas alcalinas	16
Magnesio	Alcohol, metílico	1% ácidos grasos o esteáricos neutralizados con amonio	13
Magnesio	Alcoholes, polihidricos	Fluoruros solubles a pH 8-10	26
Magnesio	Glicerina	Sulfidas metálicas alcalinas	16
Magnesio	Glicol	Sulfidas metálicas alcalinas	16
Magnesio	Tricloroetileno	0.05% formamida	55
Magnesio	Agua	1% dicromato de potasio	8
Monel	Tetracloruro de carbono, hidratado	0.001-0.1% anilina	53
Monel	Cloruro de sodio, 0.1%	0.1% nitrito de sodio	72
Monel	Agua corriente	0.1% nitrito de sodio	72
Niquel y plata	Hipoclorito de sodio en blanqueadores	Silicato de sodio	58
Acero inoxidable	Acido sulfúrico, 2.5%	5-20 ppm. CaSO ₄ ·5H ₂ O	35
Acero inoxidable	Cianamida	50 500 ppm. fosfato de amonio	65
Acero inoxidable, 18-8	Permanganato de potasio en blanqueadores	Silicato de sodio	58
Acero inoxidable, 18-8	Cloruro de sodio, 4%	0.8% hidróxido de sodio	
Acero	Acido cítrico	Sales de cadmio	37
Acero	Acido sulfúrico, diluído	Aminas aromáticas	51
Acero	Acido sulfúrico, 60-70%	Arsenico	74
Acero	Acido sulfúrico, 80%	2% trifluoruro de boro	4
Acero	Cloruro de aluminio hidrocarburos complejos formados durante la isomerización	0.2-2.0% trifluoruro de boro	30
Acero	Nitrato de amonio, amoniacal	0.2% tiourea	40
Acero	Nitrato de amonio --soluciones de urea	0.05-0.10% ammonia, 0.1% tiocianato de amonio	18
Acero	Agua salobre oxigenada	0.001-3.0 ditio carbonatos metálicos, etílicos o propílicos substituidos	48
Acero	Tetracloruro de carbono, hidratado	0.001-0.1% anilina	53
Acero	Caústicos--solución de cresilato como en refrigeración de refinación de soluciones limpiadoras caústicas. 240-260F	0.1-1.0% fosfato trisódico	3
Acero	Alcohol etílico, acuoso o puro	0.03% etilamina o dietilamina	25
Acero	55/45 etilen glicol--agua	0.025% fosfato trisódico	12
Acero	Etilen glicol	Boratos alcalis y fosfatos	22
Acero	Etilen glicol	Guanidina o carbonato de guanidina	22
Acero	Alcohol etílico, 70%	0.15% carbonato de amonio más 1% hidróxido de amonio	56
Acero	Furfural	0.1% mercaptobenzotiazol	36
Acero	Fluidos halogenados dieléctricos	0.05-4% (γC ₄ H ₉ S) ₄ Sn γ(C ₄ H ₉) ₂ Sn ó γC ₄ H ₉ S SnPh ₃	24
Acero	Materiales halógenados orgánicos aislados como clorinados	0.1% 2, 4(NH ₂) ₂ C ₆ H ₃ NHPh, ó MeH ₄ NH ₂ , ó, p-NO ₂ C ₆ H ₄ NH ₂	31

Metal	Ambiente	Inhibidor	Ref
Acero	Herbicidas como fenol 2, 4 dinitro-6-alkil en aceites aromáticos	1.0-1.5% furfural	32
Acero	Isopropanol, 30%	0.03% nitrito de sodio más 0.015% ácido oleico	72
Acero	1: 4 metanol-agua	Hasta 4 litros de agua y 1 litro de metanol con 1g piridina y 0.05 g piragallol	66
Acero	Soluciones fertilizantes nitrogenadas	0.1% tiocianato de amonio	2
Acero	Acido fosfórico concentrado	0.01-0.5% dodecylamina ó 2 amino biciclohexil y 0.001% ioduro de potasio, iodato de potasio o ácido iodoacético	47
Acero	Fluidos de polioxialquen glicol	2% ácido dilinoleico, 1.25% N(CHMe ₂) ₃ , 0.05-0.2% mercaptobenzotiazol	43
Acero	Cloruro de sodio 0.05%	0.2% nitrito de sodio	72
Acero	50% tricloroacetato de sodio en solución	0.5% dicromato de sodio	1
Acero	Agua salobre con sulfida	Formaldehído	14
Acero	Alcohol tetrahidrofurfurilico	1% nitrato de sodio ó 0.3% cromato de sodio	15
Acero	Agua	Acido benzoico	70
Acero	Agua utilizada en producciones por torrentes	Amina Rosin	38
Acero	Agua saturada con hidrocarburos	Nitrito de sodio	73
Acero	Agua destilada	Aerosol (un agente humectante iónico)	27
Estaño	Tetracloruro de carbono, hidratado	0.001-0.1% anilina	53
Estaño	Aromáticos clorinados	0.1-2.0% nitroclorobenzeno	21
Cobre con estañado	Hipoclorito de sodio contenido en blanqueadores	Silicato de sodio	58
Placa de estaño	Agentes limpiadores alcalinos como trifosfato de sodio, carbonato de sodio, etc.	Nitrato dietilen diaminocobaltico	34
Placa de estaño	Jabón alcalino	0.1% nitrito de sodio	64
Placa de estaño	Tetracloruro de carbono	2% óxido mesitol, 0.001% difenilamina	76
Placa de estaño	Cloruro de sodio, 0.05%	0.2% nitrito de sodio	72
Placa de estaño	Acido hidroclicorico	Agentes oxidantes como el ácido crómico o sulfato de cobre	33
Titanio	Acido sulfúrico	Agentes oxidantes o sulfatos inorgánicos	33
Zinc	Agua destilada	15 ppm.mezclas de metafosfatos de calcio y zinc	77

TABLA 6.1

Lista de referencia para inhibidores de corrosión

Cuando se añaden dos sustancias inhibidoras a una solo sistema, el efecto puede ser más fuerte que para uno o más productos sueltos (efecto sinérgico). Varios inhibidores de la tabla 6.1 son combinaciones de varios productos. Hasta la fecha no se entiende bien el mecanismo del efecto sinérgico.

Aunque los inhibidores tienen muchas ventajas en cuanto a la reducción de la corrosión de materiales metálicos en muchos medios, existen algunas restricciones en su uso:

- a veces el inhibidor representaría una contaminación del medio corrosivo, lo que puede prohibir su adición.
- muchos inhibidores son productos tóxicos y, en la industria de alimentos o de medicina, no se pueden usar en los circuitos en contacto con los productos finales; esto limita por ejemplo mucho de la utilización de sales de arsénico como inhibidor eficiente para ácidos concentrados.
- los inhibidores se usan sobre todo en circuitos cerrados en los cuales el medio corrosivo se recircula durante mucho tiempo, y no son prácticas para casos de flujo continuamente nuevo.
- los inhibidores pierden rápidamente su efectividad cuando la temperatura y la concentración del medio corrosivo aumentan.

DISEÑO ANTICORROSIVO

A menudo, el diseño de la estructura es tan importante como la selección de los materiales para su construcción. En un diseño, hay que considerar requerimientos de resistencia mecánica simultáneamente con los aspectos de corrosión. En todos los casos, el diseño mecánico de un componente tiene que efectuarse basándose en el material de construcción, ya que las características mecánicas de los materiales de construcción para uso en medios corrosivos varían ampliamente (ver capítulo 5).

6.6 ESPESOR DE LA PARED

Como la corrosión es una acción penetrante, hay que utilizar esta información en el diseño de tubería, tanques y otros componentes industriales y estructurales. Es usual utilizar un espesor del doble de lo necesario para lograr la vida programada o planeada. Por ejemplo: si se requiere una vida de 10 años para un tanque, y su velocidad de corrosión es de 1/8" en 10 años (equivale a unos 12 mpy), se diseñará el tanque con una pared de espesor 1/4", permitiendo así una variación en la profundidad del ataque durante la corrosión uniforme (general), la cual nunca es totalmente uniforme. Desde luego, el espesor de la pared debe satisfacer otras condiciones, como resistencia mecánica a la presión, peso, etc.

6.7 REGLAS PARA DISEÑO ANTICORROSIVO

Algunas de las numerosas reglas para un diseño anticorrosivo se dan a continuación:

- usar soldadura en lugar de remaches para la construcción de tanque y otros recipientes, ya que las juntas remachadas son susceptibles a corrosión en grietas (ver capítulo 3).
- diseñar tanques y otros recipientes para un drenaje y limpieza fácil y completa, inclinando el fondo del tanque hacia el desagüe para que no se quede nada en el tanque. Por ejemplo, el ácido sulfúrico concentrado no ataca mucho el acero, pero si un tanque de acero para H_2SO_4 no se vacía totalmente, el ácido restante, siendo higroscópico, atrae la humedad de la atmósfera, se diluye y causa un ataque fuerte del acero.
- diseñar sistemas en los cuales las partes que falla primero sean fácilmente reemplazables: en la industria química, las bombas fallan rápidamente y hay que diseñar la tubería de tal manera que sea fácil y rápido cambiarlas.
- evitar tensiones mecánicas excesivas y concentraciones de esfuerzo en componentes expuestas a medios corrosivos, ya que esfuerzos mecánicos o residuales son los requisitos para que ocurra un agrietamiento de corrosión bajo tensión (ver capítulo 3); habrá que respetar esta regla sobre todo cuando se usan materiales susceptibles a la corrosión bajo tensión, como los aceros inoxidables y los latones.
- evitar el contacto eléctrico entre materiales disimilares para prevenir la corrosión galvánica (capítulo 3); si es posible, conviene utilizar materiales similares para toda la estructura, o aislar los elementos disimilares entre sí.
- evitar codos a 90° en sistemas de tubería, ya que los lugares en los cuales ocurre un cambio brusco en la dirección de flujo de un líquido puede presentarse una corrosión-erosión, sobre todo con los materiales susceptibles a este tipo de ataque como el plomo, el cobre y sus aleaciones.
- evitar puntos calientes durante operaciones de transferencia de calor, diseñando intercambiadores de calor con gradientes de temperatura uniformes; una distribución irregular de la temperatura lleva a un calentamiento local y altas velocidades de corrosión. Además, los puntos calientes producen tensiones mecánicas, las cuales pueden llevar a una corrosión bajo tensión.
- diseñar para excluir el aire, ya que la reducción del oxígeno es una de las reacciones catódicas más comunes durante procesos de corrosión; si se elimina el oxígeno, muchas veces se reduce o previene la corrosión. En el diseño de equipo para la industria química hay que tener mucho cuidado en los agitadores, entradas de líquidos y otros puntos por los cuales es posible que penetre el aire. Los metales y las aleaciones con transición activo-pasivo son una excepción a esta regla; el titanio y los aceros inoxidables son más resistentes a los ácidos que contienen aire disuelto y otros oxidantes.

- la regla más general para el diseño es evitar la heterogeneidad. Materiales metálicos diferentes, espacios de vapor, distribuciones desiguales de calor y de esfuerzos y otras diferencias entre puntos de un sistema llevan a un daño, por corrosión. Entonces, en el diseño de equipo, hay que tratar de lograr condiciones lo más uniformes posible en el sistema entero.

PROTECCION CATODICA Y ANODICA

6.8 PROTECCIÓN CATÓDICA

La protección catódica ya se usó antes del desarrollo de la ciencia electroquímica: Humphrey Dany aplicó una protección catódica a barcos británicos en 1824. Para explicar los principios de la protección catódica, veamos la corrosión de un metal Me típico en un medio ácido. Las reacciones electroquímicas son la disolución del metal y el desprendimiento de hidrógeno, según las reacciones (6.3) y (6.4)



Se logra una protección catódica suministrando electrones a la estructura metálica a proteger, ya que el examen de las reacciones (6.3) y (6.4) nos muestra que la adición de electrones a la estructura tiende a suprimir la disolución de metal y a acelerar la producción de hidrógeno. Si consideramos que la corriente eléctrica fluye de (+) a (-), como en la teoría electrónica convencional, entonces, una estructura estará protegida si la corriente eléctrica entra desde el electrólito. Viceversa, ocurrirá una corrosión acelerada si la corriente pasa del metal al electrólito.

Hay dos métodos para proteger catódicamente una estructura:

- a) con una fuente externa de energía eléctrica
- b) con una celda galvánica adecuada.

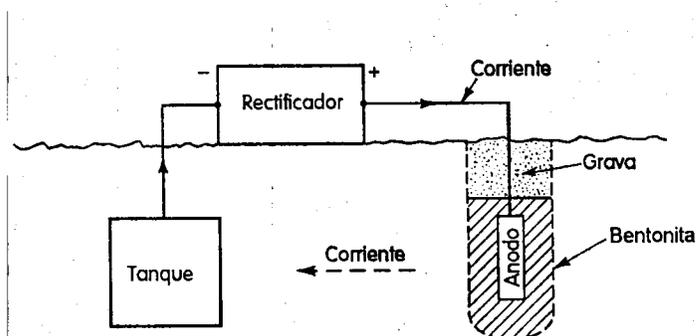


FIG. 6.1.

Protección catódica de un tanque enterrado empleando un ánodo de corriente impresa.

La figura 6.1 ilustra esquemáticamente la protección galvánica por voltaje o corriente aplicada: una fuente externa de corriente eléctrica directa se conecta con su polo negativo a un tanque enterrado, mientras que el polo positivo se conecta a un electrodo de grafito o de Duriron. Los conductos eléctricos hacia el tanque y hacia el electrodo inertes se aíslan cuidadosamente para evitar pérdidas de corriente. Usualmente, se rodea el electrodo inerte con un relleno que consiste de cisco de coque, yeso o bentonita para mejorar el contacto eléctrico entre el ánodo y el suelo. Se ve en la figura 6.1 que la corriente entra desde el suelo hacia el tanque, eliminando así su corrosión.

La figura 6.2 muestra la protección catódica con magnesio de un tanque doméstico de agua caliente. Como ya discutimos en el capítulo 3, el magnesio es anódico con respecto al acero y se corroe en la celda galvánica Mg (ánodo)-Fe (cátodo). En el caso presente, se habla de un ánodo de sacrificio porque se destruye el ánodo durante el tiempo de protección del acero.

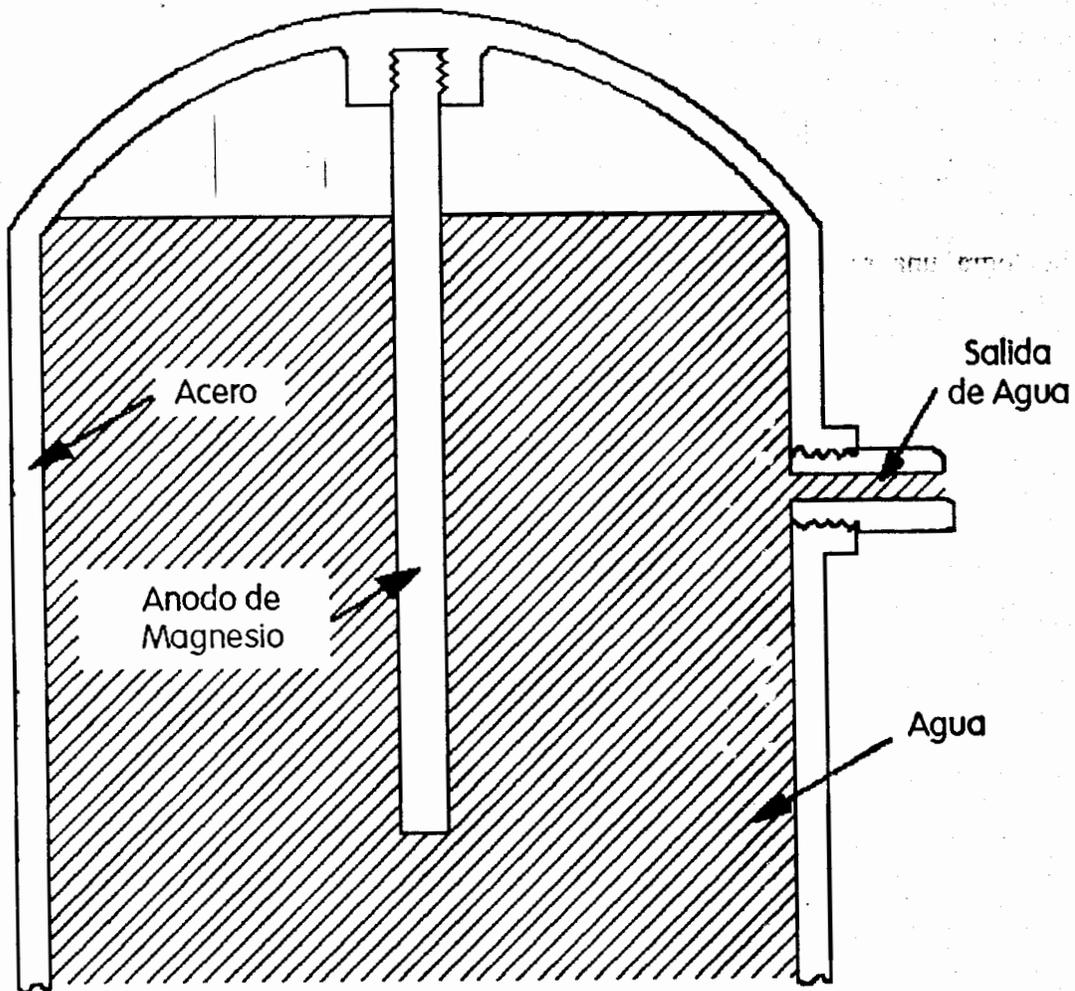


FIG. 6.2.

Protección catódica de un calentador de agua

La protección catódica con ánodo de Mg sacrificado también se usa para proteger tubería enterrada, como se muestra en la figura 6.3. Se colocan varios ánodos a lo largo de la tubería para lograr una distribución uniforme de la corriente.

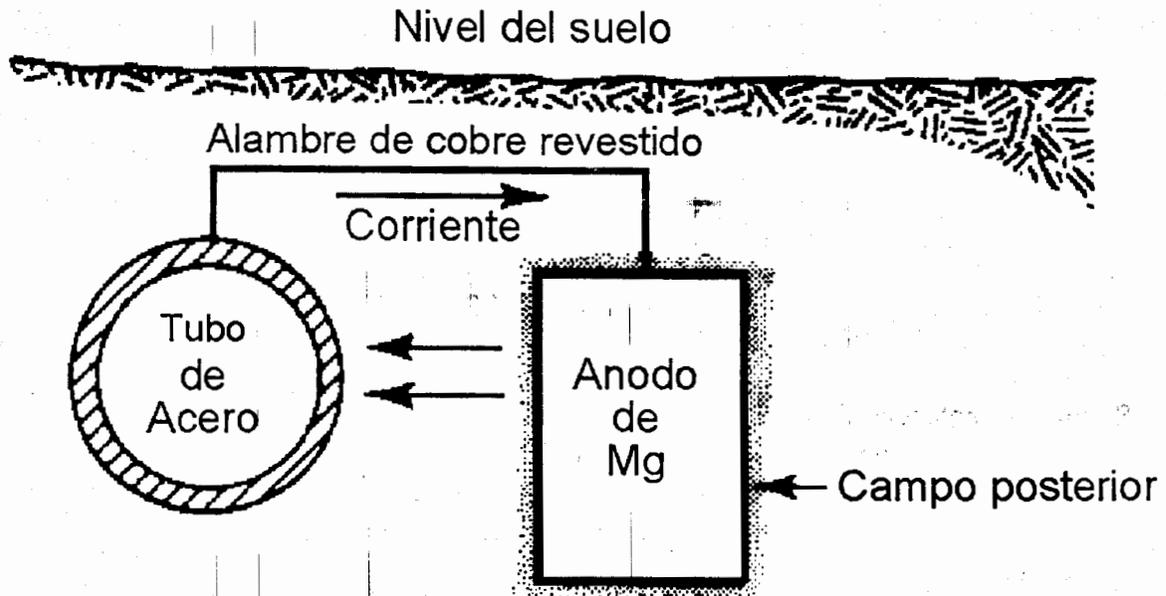


FIG. 6.3.

Protección de una tubería enterrada por medio de un ánodo de superficie.

La determinación de las corrientes de protección es usualmente empírica. La tabla 6.2 muestra algunos valores típicos. La corriente de protección contra corrosivos agresivos como ácido caliente requiere valores demasiado altos para ser práctica, mientras que se requieren corrientes mucho más bajas para proteger acero en medios menos agresivos (por ejemplo acero en concreto). La tabla 6.2 sólo da valores típicos promedio de la corriente de protección y en aplicaciones específicas pueden variar bastante. Por ejemplo, en algunos suelos muy ácidos, se necesita una corriente de 100 a 150 mA/m² para reducir la corrosión de estructuras de acero a un nivel aceptable, mientras que para proteger tubería con recubrimiento orgánico se requiere mucho menos corriente, porque sólo hay que proteger algunas zonas descubiertas en la capa protectora.

En la mayoría de los casos, se requieren ajustes del tamaño del ánodo y del valor del voltaje aplicado hasta que se llegue a la protección deseada. Se determinan comúnmente estos ajustes por medio del método "ensayo y error". Otro método menos empírico y más rápido es de medir el potencial electroquímico de la estructura a proteger con un electrodo de referencia adecuado.

Se sabe que una estructura de acero expuesta a suelos, aguas limpias y sucias y agua marina están protegida si su potencial es -0.85 Volt. con respecto a un electrodo de referencia sobre/sulfato de cobre. La figura 6.4 muestra tal electrodo de referencia para el trabajo de protección catódica, con las ventajas de ser barato, bastante exacto y resistente a un manejo rudo.

Estructura	Ambiente	Condiciones	Densidad de Corriente ma/m ²
Tanque	H ₂ SO ₄ caliente	Estático	535,000
Tuberías y tanques de almacenamiento	Enterrados	Estático	10-30
Tuberías	Agua dulce	Fluyendo	50-100
Calentadores de agua	Caliente, agua dulce	Flujo lento	10-30
Muelles	Agua de mar	Movimiento de mareas	60-80
Varilla reforzada	Concreto	Estático	1-5

Fuente: Algunos datos fueron tomados de M. Stern, Principios de Protección Catódica, Simposium de Fundamentos de Corrosión, 1956:84, Universidad de Tennessee Press.

TABLA 6.2

Requerimientos típicos de corriente para protección catódica.

Se mide el potencial de una estructura con un voltímetro de alta resistencia interna, como se muestra en la figura 6.5: se coloca el electrodo de referencia sobre el suelo o mejor sobre una esponja impregnada de solución salina para mejorar el contacto eléctrico con el suelo y se determina fácilmente la densidad de corriente catódica necesaria para polarizar la tubería a -0.85 Volt.

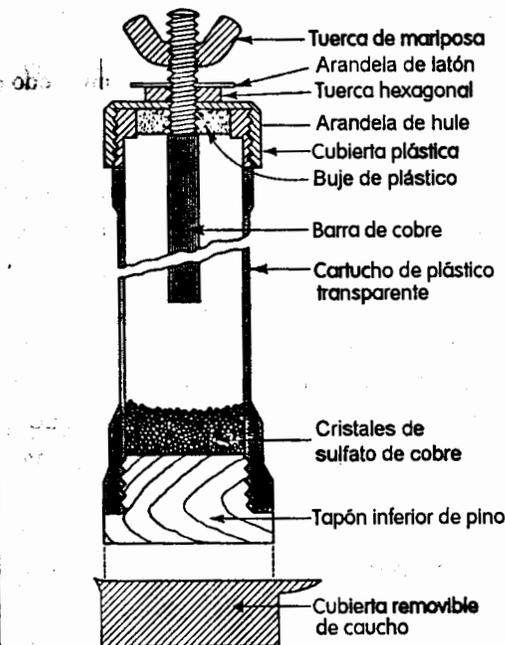


FIG. 6.4.

Electródo de referencia cobre-sulfato de cobre.

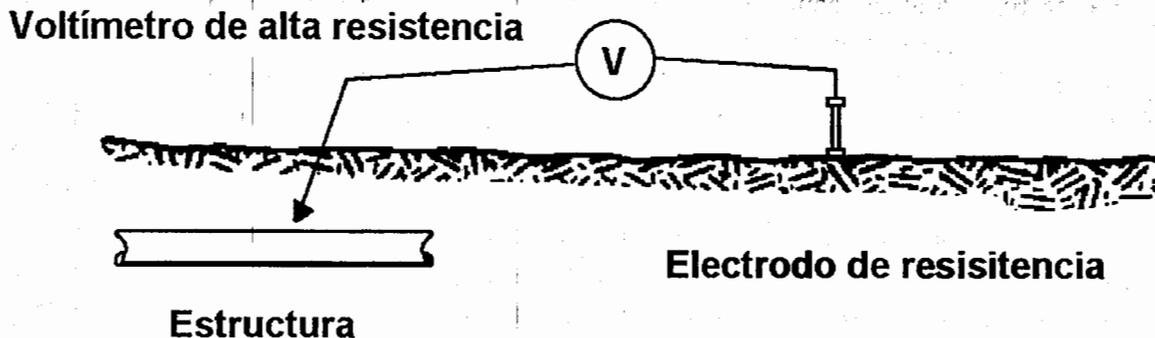


FIG. 6.5.

Medición de potencial de una estructura con respecto a un electrodo de referencia.

En el caso de uso de ánodos de sacrificio (por ejemplo Mg), la medición es la misma y sirve para determinar el número y el tamaño de los ánodos necesarios para lograr una protección total. Se efectúa un control programado de los potenciales de tubería o de estructuras más complejas para determinar la uniformidad de la corriente aplicada.

La selección de un ánodo de sacrificio se efectúa a partir de consideraciones ingenieriles y económicas. La tabla siguiente 6.3 compara varios ánodo de sacrificio típicos y de ánodos para corriente impresa. El magnesio es el ánodo de sacrificio más utilizado: su eficiencia es baja (50%), pero su potencial es muy negativo y produce una alta densidad de corriente.

ANODOS DE SACRIFICIO			
	Magnesio	Zinc	Aluminio-Estaño
Consumo teórico			
Kg/amp-año	19.8	50.6	14.3
Actual consumo			
Kg/amp-año	39.6	55	35.2-44
Potencial vs.			
Cu/CuSO ₄	-1.7	-1.15	-1.3
ANODOS DE CORRIENTE IMPRESA			
Material	Aplicaciones típicas	Perdida típica Kg/amp-año	
Acero corrugado	Tierra, agua dulce y de mar	44	
Aluminio	Tierra, agua dulce y de mar	22-26.4	
Grafito	Tierra, agua dulce	0.55-11	
Aceros al alto Si y	Tierra, agua dulce	0.55-2.2	
Aceros al Si-Cr	agua		
Plomo	Agua de mar	0.22-0.55	
Titanio	Agua de mar	Cero	

Fuente: Modificado por J. H. Morgan, "Cathodic Protection" The Macmillan Company, New York, 1960.

TABLA 6.3.

Comparación de ánodos de corriente impresa y de sacrificio para protección catódica.

Existe una variedad considerable de ánodos de corriente impresa, desde la chatarra de acero, con grandes pérdidas por corrosión, hasta el electrodo inerte de titanio recubierto de platino, caro pero muy efectivo. Los materiales más utilizados para ánodo son el acero, el grafito y el hierro de alto silicio (Duriron, ver capítulo 5), pero el plomo y el titanio con recubrimiento de platino se usan cada vez más en medios marinos.

Sistemas de protección catódica provocan a menudo efectos de "corrientes parásitas" o sea de corrientes directas difundiéndose a través de los suelos. Si se coloca un material metálico en un campo eléctrico fuerte, se desarrolla una diferencia de potencial sobre su superficie, lo que lleva a una corrosión acelerada en la zona de la cual sale la corriente eléctrica convencional. El problema de las corrientes vagabundas es especialmente importante en zonas con transporte colectivo eléctrico (tranvías) y en zonas industriales o de producción de petróleo en las cuales se aplica mucho la protección catódica de tanques y tubería enterrada.

La figura 6.6 muestra las corrientes parásitas resultando de una protección catódica y la zona de la tubería atacada por corrosión acelerada (donde sale la corriente). El propietario del tanque enterrado instaló protección catódica, sin saber la presencia cercana de la tubería enterrada, la cual sufrió una corrosión acelerada debido a las corrientes vagabundas. Si ahora una persona o compañía diferente de aquella que protegió catódicamente el tanque aplica a su vez una protección catódica a la tubería enterrada, esta corriente provocará corrosión del tanque. Es fácil darse cuenta que de esta manera se entra en un círculo vicioso con una escalación de las corrientes parásitas. Cada dueño añade corriente para proteger su estructura y se registran a menudo casos de corrientes de protección hasta de 200 mA/m².

La figura 6.7 representa la solución del problema anterior, que consiste en una colaboración entre los diferentes propietarios: se conecta el tanque a la tubería con un conductor eléctrico bien aislado, el cual llevará la corriente directamente de regreso a la fuente de energía. Los propietarios se ahorran los problemas de corrosión y la adquisición de un equipo de protección catódica doble.

6.9 PROTECCIÓN ANÓDICA

La protección anódica es un método relativamente nuevo, sugerido por primera vez en 1954 por Edelenau y desarrollado a partir de los principios de cinética electroquímica. Es un poco difícil explicar este procedimiento sin utilizar los conceptos avanzados de la teoría electroquímica. El principio de la protección anódica es la formación de una película protectora sobre metales y aleaciones por medio de una corriente anódica externa. Considerando las reacciones electroquímicas (6.3) y (6.4) del principio de la sección 6.8, parece que la aplicación de corriente anódica aumentaría la disolución del metal, o sea mayor corrosión, y reduciría el desprendimiento de hidrógeno. Esto es efectivamente lo que pasa con la mayoría de los materiales, con la excepción de aquellos que presentan una transición de estado activo-pasivo como el níquel, fierro, cromo, titanio y sus aleaciones.

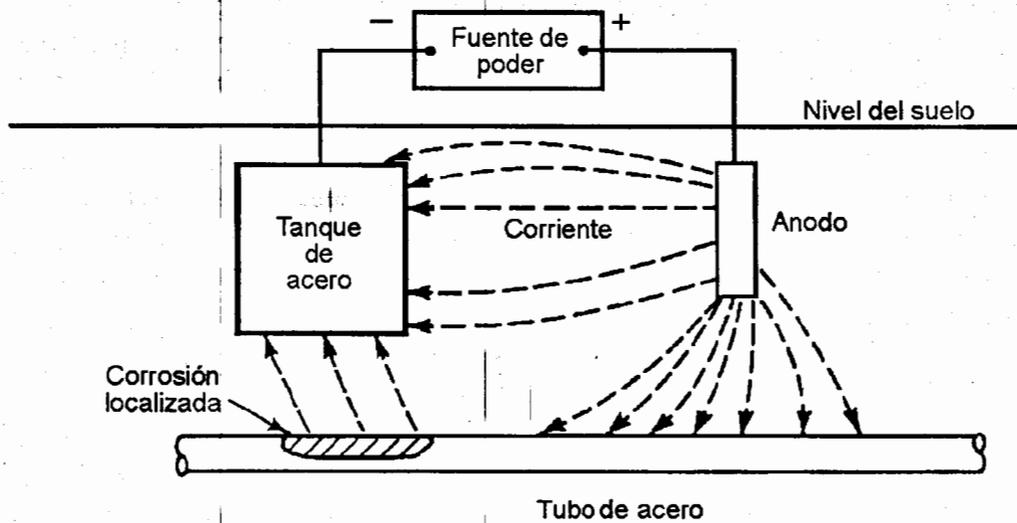


FIG. 6.6.

Corrientes parásitas que resultan de la protección catódica.

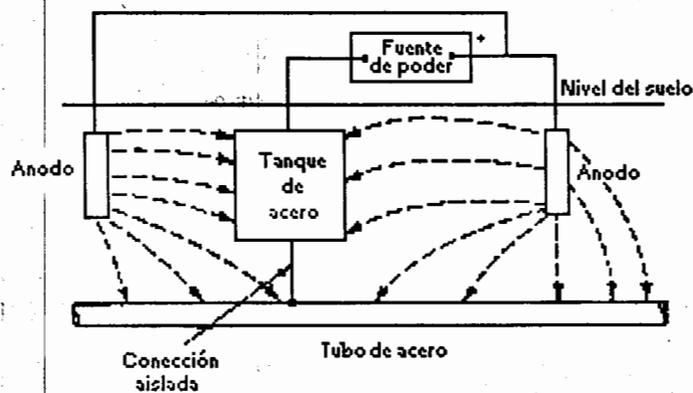


FIG. 6.7.

Diseño para prevenir la presencia de corrientes parásitas.

Si se les aplica una corriente anódica cuidadosamente controlada, se pasivan y la velocidad de corrosión disminuye. Para efectuar una protección anódica, se requiere un equipo electrónico llamado potencioestato, para mantener el material a un potencial constante con respecto a un electrodo de referencia. La figura 6.8 representa esquemáticamente la protección anódica de un tanque de acero conteniendo ácido sulfúrico. El potencioestato tiene tres terminales: una se conecta al tanque, otra a un cátodo auxiliar (platino o electrodo recubierto de platino) y la tercera a un electrodo de referencia (por ejemplo de calomelano). Durante la operación, el potencioestato mantiene un potencial constante entre el tanque y el electrodo de referencia. El potencial óptimo de protección se determina por mediciones electroquímicas.

La protección anódica puede reducir mucho la corrosión, como se aprecia en la tabla siguiente (6.4) que compara algunas velocidades de corrosión para aceros inoxidable austeníticos en soluciones de ácido sulfúrico conteniendo iones de cloro con y sin protección anódica. Examinando la tabla se nota que la protección anódica ocasiona una reducción de 100,000 veces en la velocidad de corrosión.

Aunque la protección anódica está limitada a metales y aleaciones pasivables, la mayoría de los materiales estructurales de la tecnología moderna contienen elementos pasivables y la restricción descrita no es tan fuerte como parece a primera vista. La tabla (6.5) indica varios sistemas en los cuales se aplicó una protección anódica con éxito.

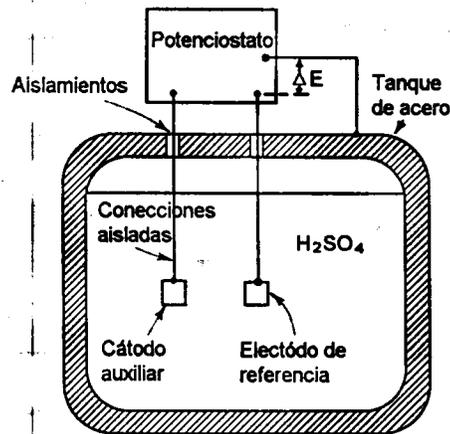


FIG. 6.8.

Protección anódica de un tanque de acero conteniendo ácido sulfúrico.

Aleaciones Típicas	Ambiente (expuesto al aire)	Velocidad de corrosión mpy	
		Sin protección	Protección anódica
304 (19Cr-9Ni)	N H ₂ SO ₄ + 10 ⁻⁵ M NaCl	14.0	0.025
	N H ₂ SO ₄ + 10 ⁻³ M NaCl	2.9	0.045
	N H ₂ SO ₄ + 10 ⁻¹ M NaCl	3.2	0.200
	10N H ₂ SO ₄ + 10 ⁻⁵ M NaCl	1930.0	0.016
	10N H ₂ SO ₄ + 10 ⁻³ M NaCl	1125.0	0.040
	10N H ₂ SO ₄ + 10 ⁻¹ M NaCl	77.0	0.210

Fuente: S. J. Acello y N. D. Greene, *Corrosión*, 18:286t (1962).

TABLA 6.4.

Protección anódica de acero inoxidable a 30°C

Fluido y Concentración	Temperatura °C	Metal	Densidad de corrosión , ma/ft ²	
			a pasivar	a mantener
H₂SO₄				
1 molar	24	316SS	2,100	11
15%	24	304	390	67
30%	24	304	500	22
45%	55	304	165,000	830
67%	24	304	4,700	3.6
67%	24	316	470	0.09
67%	24	Carpenter 20	400	0.8
93%	24	Aceros suaves	260	21
Oleum	24	Aceros suaves	4,400	11
H₃PO₄				
75%	24	Aceros suaves	38,000	19,000
115%	82	304SS	0.03	0.00014
NaOH				
20%	24	304SS	4,400	9.4

Fuente: C. E. Locke et al., Chem. Eng. Progr., 56:50 (1960).

TABLA 6.5.

Requerimientos de corriente para protección anódica.

Las mayores ventajas de la protección anódica son que se puede aplicar en casos de medios corrosivos extremadamente fuertes y que se requiere sólo una baja densidad de corriente (ver también capítulo 10, en donde se dan los conceptos básicos de la teoría moderna electroquímica).

6.10 COMPARACIÓN ENTRE PROTECCIÓN ANÓDICA Y CATÓDICA

La tabla 6.6 siguiente indica unas de las principales diferencias entre la protección anódica y catódica. Cada método tiene ventajas y desventajas y los dos se complementan uno a otro. La protección anódica puede aplicarse en medios corrosivos desde ligera hasta extremadamente corrosivos, mientras que la protección catódica sólo se puede utilizar en medios moderadamente corrosivos debido a la alta densidad de corriente requerida cuando aumenta la agresividad del medio corrosivo (compare acero en H₂SO₄ en las tablas 6.2 y 6.5). No es práctico aplicar una protección catódica a metales en medios muy agresivos. La protección anódica requiere mucho menos corriente eléctrica y sirve hasta en medios muy corrosivos.

Los costos de instalación de un sistema de protección catódica son relativamente bajos ya que los elementos son sencillos y no hay problema de montaje, La protección anódica requiere de una instrumentación compleja, incluyendo un potencioestato y un electrodo de referencia y sus costos de instalación son altos. Los costos de operación de los métodos

difieren debido a la diferencia en densidad de corriente requerida. La uniformidad de la distribución de la densidad de corriente de la protección catódica es baja y se requieren varios electrodos bastante cerca para lograr una protección uniforme, mientras que los sistemas de protección anódica se distribuyen más uniformemente y un sólo cátodo auxiliar puede proteger mayor longitud de tubería.

La protección anódica tiene dos ventajas muy importantes.

- la corriente aplicada es usualmente igual a la corriente de corrosión del sistema protegido, de modo que se puede calcular directamente la velocidad de corrosión, y
- las condiciones de operación para la protección anódica pueden establecerse exactamente en pruebas de laboratorio con curvas de polarización, mientras que los límites de operación de la protección catódica se determinan empíricamente por ensayo y error.

Aunque se sugirieron varios métodos de evaluación rápida de los requerimientos de corriente para protección catódica, se comprobó que todos estos métodos son inconfiables en cierta medida, de modo que la sección final está basada en general sobre experiencia anterior.

El concepto de protección anódica está basado en principios científicos bien establecidos, como se discute en el capítulo 10 y se aplicó con éxito en el caso de problemas industriales de corrosión. Sin embargo, la incorporación de un sistema de protección anódica en la práctica de ingeniería de corrosión se hizo muy lentamente desde su introducción. La reluctancia de los ingenieros en corrosión para utilizar este nuevo método de prevención de la corrosión se debe probablemente en gran parte a su experiencia personal y a la literatura clásica en el campo de la corrosión.

Los efectos desastrosos, los cuales son la consecuencia de una conexión de polaridad inversa cuando se piensa aplicar protección catódica, la rápida deterioración del ánodo en una unión galvánica y la regla generalizada de la corrosión clásica, poniendo que las corrientes anódicas impuestas aceleran la corrosión, tienden a dificultar la introducción de esta técnica.

En esencia, la protección anódica representa la excepción a la regla general que corrientes anódicas impuestas o la eliminación de electrones de un metal aceleran la corrosión. En el futuro, la protección anódica revolucionará muchas prácticas corrientes de ingeniería de corrosión. Utilizando esta técnica, es posible reducir los requerimientos de aleaciones para un determinado servicio de corrosión. Se puede clasificar la protección anódica como uno de los avances más significativos en la historia de la ciencia de la corrosión.

	Protección Anódica	Protección Catódica
Aplicabilidad Metales Corrosivos	Sólo metales activos y pasivos Débil a agresivos	Todos los metales Débil a moderado
Costo relativo Instalación Operación	Alto Muy baja	Bajo Medio a alto
Transferencia de poder	Muy alta	Baja
Significancia de la corriente aplicada	Mediciones frecuentes pueden indicar la tasa de protección contra la corrosión	Complejo. No indica la proporción de corrosión
Condiciones de determinada operación	Puede ser determinada rápidamente y con exactitud con mediciones electromecánicas	Usualmente es por ensayo-error

TABLA 6.6.
Comparación entre la protección catódica y la anódica.

RECUBRIMIENTOS

6.11 RECUBRIMIENTOS METÁLICOS Y OTROS INORGÁNICOS.

Un recubrimiento relativamente delgado de material metálico o inorgánico puede proporcionar una barrera satisfactoria entre el metal y el medio corrosivo. La mayor función de tales recubrimientos es la formación de una barrera eficaz (con la excepción de los recubrimientos de sacrificio, como el cinc. protección catódica).

Los recubrimientos metálicos se aplican por depósito electrolítico, rociado con llama, colaminación, inmersión en caliente y depósito por vapor.

Los recubrimientos inorgánicos se aplica o forman por rociado, difusión o conversión química. Usualmente, se efectúa un quemado a alta temperatura después del rociado. Los recubrimientos de metales presentan generalmente alguna deformabilidad (ductilidad), mientras que los inorgánicos son frágiles. En ambos casos hay que proporcionar una barrera completa.

La porosidad del recubrimiento u otros defectos puede resultar en una corrosión local acelerada debido a efectos bimetalicos y de relación de área.

Ejemplos de artículos recubiertos de metal son defensas y otras partes de automóviles, equipo doméstico, cubiertos, acero galvanizado y hojalatería recubierta con estaño. Bañeras y tanques de acero vitrificados son muestras de recubrimientos inorgánicos. Recubrimientos de conversión o de difusión son por ejemplo el aluminio anodizado y el acero cromado, respectivamente.

Depósito electrolítico

Este proceso, también llamado electro-plateado, consiste en la inmersión de la parte a recubrir en una solución del metal a depositar y en la aplicación de una corriente eléctrica directa entre la parte a recubrir y otro electrodo. El carácter del depósito depende de varios factores incluyendo la temperatura, la densidad de corriente, el tiempo y la composición del baño, las cuales se ajustan para producir recubrimientos gruesos (por ejemplo 0.5 mm) o delgados (a veces centésimas de mm para algunas láminas de estaño), mates o brillantes, suaves (plomo) o duros (cromo), dúctiles o frágiles. Plateados duros se utilizan para reducir la corrosión-erosión.

El electro plateado puede ser de un solo metal, de capas de diferentes metales o de una aleación (por ejemplo latón). Una defensa de automóvil tiene primero una capa muy delgada de cobre (para lograr una buena adhesión), después una capa intermedia de níquel (para la resistencia a la corrosión) y finalmente una capa exterior de cromo (sobre todo para la apariencia).

Los metales más utilizados para electrodeposición, son, en orden de importancia: cinc, níquel, estaño y cadmio. También es usual recubrir con oro, plata y platino. La mayoría de los metales se deja depositar por electro plateado.

Rociado con llama

Este proceso se llama también "metalización" y consiste en lo siguiente: se introduce alambre o polvo metálico en una llama para fundirlo y proyectarlo en forma de partículas líquidas muy pequeñas sobre la superficie a proteger. Se usan a menudo llamas de oxígeno con acetileno o con propano para fundir el metal. Los recubrimientos son generalmente porosos y no protegen en condiciones de corrosión húmeda muy agresiva. Usualmente, la porosidad disminuye con el punto de fusión del metal: el cinc, estaño y plomo son mejor que acero o acero inoxidable.

Hay que dar rugosidad a la superficie que será recubierta, por ejemplo por medio de un chorro de arena, para lograr un buen contacto mecánico. A veces, se aplica un recubrimiento de pintura sobre el metal rociado para llenar los poros y formar una barrera de mejor calidad. El metal poroso da una buena base para la pintura y se obtiene una buena unión.

Además, el rociado con llama es un método económico para reparar partes o zonas desgastadas de piezas, tales como ejes. Es posible depositar metales de alto punto de fusión por medio del rociado con quemador de plasma.

Las aplicaciones del rociado en llama incluyen tanques y recipientes de toda clase, puentes, cascos de barcos e instalaciones de superficie, equipo de refrigeración, y muchos productos de acero. Un recubrimiento con aluminio rociado y sellado con una pintura orgánica de siliconas-aluminio protege los escapes de ciertos automóviles hasta 480°C. Acero inoxidable (18-8) recubierto con aluminio rociado resiste en el aire hasta 815°C. El precio promedio para un recubrimiento de 0.12 mm es de \$0.06 U.S. para aluminio y de \$0.12 U.S. para cinc.

Colaminación

Se trata aquí de una capa superficial en forma de una lámina de metal, usualmente fijada por un laminado de ambos materiales juntos. Por ejemplo, se laminan en caliente una lámina de níquel y de acero para producir una lámina compuesta con, por ejemplo, 3 mm de níquel sobre 25 mm de acero.

Usualmente, el metal de la capa es mucho más delgado que el metal de base. A menudo, se recubre un aluminio de alta resistencia mecánica con un aluminio de pureza comercial para proporcionar una barrera de difusión, ya que la aleación es susceptible a la corrosión bajo tensión.

A veces se suelda por puntos un forro delgado a las paredes de un tanque. Los metales usuales para el recubrimiento de acero son: níquel, aluminio, cobre, titanio, acero inoxidable y otros materiales.

El desarrollo del acero inoxidable de muy bajo carbono (304 L) aumentó la utilización de tanques recubiertos con láminas de inoxidable. Un tanque recubierto de acero inoxidable no puede ser tratado térmicamente para disolver los carburos (quench-annealed). Para soldar las partes de acero recubierto, hay que usar electrodos más aleados para evitar la disolución del material depositado en la soldadura y la pérdida de resistencia a la corrosión. Por ejemplo, se usa un electrodo de 310 (25Cr-20-Ni) para soldar una lámina de acero recubierta con 304 L.

La gran ventaja del recubrimiento con lámina (cladding) es económica, ya que la barrera de corrosión (o sea el metal resistente, pero caro) es una capa relativamente delgada sobre el material de base barato. Un tanque de alta presión con una lámina de 1.5 ó 3 mm sobre 75 mm de acero tiene un precio incomparablemente inferior al precio del mismo tanque, pero de puro inoxidable.

Recubrimiento por inmersión en caliente (RIC)

Se aplica el recubrimiento por inmersión del material en un baño de metal líquido o de metales de bajo punto de fusión, principalmente cinc, estaño, plomo y aluminio. El RIC es uno de los métodos más antiguos para recubrir con metal (por ejemplo acero galvanizado = recubierto con cinc).

El espesor del recubrimiento es mayor que para el electro plateado, porque es muy difícil obtener capas delgadas en RIC. A veces se efectúa un tratamiento térmico de partes recubiertas para obtener una unión por aleación entre el recubrimiento y el sustrato.

Depósito por vapor

Por calentamiento eléctrico, el metal a depositar se evapora en una cámara de alto vacío, luego el vapor se deposita sobre las partes a recubrir. Este método es más caro que los demás métodos y sólo se aplica para algunas partes críticas, como por ejemplo elementos de muy alta resistencia en cohetes. Sin embargo, la U.S. Steel Corporation desarrolló un nuevo proceso de depósito de aluminio sobre acero por vapor, que puede ser costeable a gran escala.

Difusión

Recubrimientos por difusión se logran por un tratamiento térmico causando una formación de aleación por la difusión de un metal en otro, también llamado "aleado superficial": se colocan los materiales a recubrir en material sólido o en un medio gaseoso que contiene el metal que formará el recubrimiento.

Unos ejemplos de tales tratamientos son el "sherardizing" (recubrimiento de cinc), el cromado (con cromo) y el calorizado (con aluminio). En el caso del calorizado, se oxida la superficie con el fin de formar una película protectora del Al_2O_3 . Calorizado y cromado se utilizan principalmente para la resistencia a oxidación a temperaturas elevadas. El calorizado permite el uso de a temperatura elevada de un acero resistente (en aspectos mecánicos) pero de fácil oxidación, como por ejemplo el acero al carbono con 1% de Mo.

Conversión química

Se forma un recubrimiento por conversión química con una corrosión controlada de la superficie del metal para producir un producto de corrosión adherente y protector. El anodizado consiste en la oxidación anódica en un baño ácido para producir una capa de óxido, por ejemplo sobre el aluminio anodizado se forma una capa protectora de alúmina Al_2O_3 .

Sin embargo, la resistencia a la corrosión no aumenta mucho, de modo que no conviene utilizar aluminio anodizado cuando el aluminio no tratado presentaría un ataque rápido. La capa (película) superficial es porosa y proporciona buena adherencia a las pinturas. Se puede "sellar" la superficie anodizada por una exposición a agua hirviendo. El aluminio

anodizado se usa mucho para aplicaciones arquitectónicas (por ejemplo paneles para paredes de construcción) y otras aplicaciones que requieren una apariencia agradable. Se puede considerar el anodizado del aluminio como una corrosión controlada para producir una superficie uniforme.

Otros recubrimientos del mismo tipo son el fosfatado, el cromatizado (exposición a ácido crómico y dicromatos) y el oxidado de acero para uso a alta temperatura. El ejemplo más conocido de fosfatización es el siguiente: las carrocerías de automóviles se fosfatan antes de aplicarles la pintura, para proporcionar una mejor base a la pintura y una protección contra la corrosión si ocurre un daño al recubrimiento de pintura.

Se aplican tratamiento de cromo a partes de magnesio y de cinc para una cierta protección contra la corrosión. Capas de óxido se producen sobre el acero calentándolo al aire o exponiéndolo a líquido calientes. Estos recubrimientos se tratan después con derivados del petróleo para evitar la corrosión, dejando una superficie azul. Una técnica artesanal es por ejemplo la inmersión de acero en una solución cáustica caliente, seguido por un tratamiento del metal oxidado y caliente con aceite de lino crudo.

El acero vitrificado o forrado con vidrio es un material muy común para la construcción de elementos de la industria de producción y para el uso doméstico (por ejemplo calentadores de agua). La superficie lisa es una ventaja para el mantenimiento de los tanques cuando se manejan productos pegajosos como por ejemplo látex. El acero vitrificado (glassed steel o glass-lined steel) se usa mucho en la industria medicinal, en plantas piloto, en producción de vinos, cervezas y alimentos y en otras plantas con fuerte corrosión o peligro de contaminación del producto. La figura 6.9 muestra equipo de acero vitrificado.

El concreto se usa a veces en aplicaciones anticorrosivas, por ejemplo tubería forrada de concreto, tanques, etc.

6.12 RECUBRIMIENTOS ORGÁNICOS

Estos recubrimientos son una barrera relativamente delgada entre el material del sustrato y el medio corrosivo: pinturas, lacas y recubrimientos análogos protegen seguramente más metal (en tonelaje) que cualquier otro método de control de corrosión.

Se utilizan usualmente para superficies exteriores, pero también son aplicables para recubrimientos interiores. Como hay un número muy grande de productores de recubrimientos orgánicos, cada uno produciendo una gran variedad de tipos, el mejor procedimiento para seleccionar el tipo de producto es consultar una empresa seria.

Una regla general es de nunca usar recubrimientos cuando el medio corrosivo atacaría rápidamente el material del sustrato. Por ejemplo, no conviene pintar el interior de un tanque de acero para el transporte de ácido clorhídrico, ya que un solo defecto del

recubrimiento resulta en un ataque muy fuerte y localizado, llevando a la perforación del tanque o equipo. Se recomienda también un programa de evaluación por ensayos.

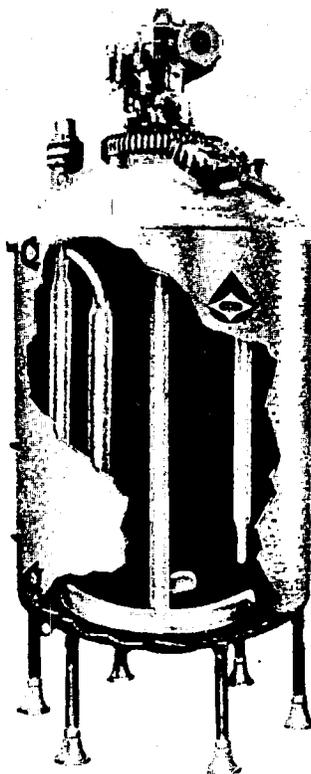


FIG. 6.9
Recipiente de acero vitrificado

Aparte de la aplicación adecuada del recubrimiento, los tres factores siguientes son importantes para los recubrimientos orgánicos, listados en orden de importancia:

- preparación de la superficie
- selección del "primer" o primer recubrimiento
- selección del recubrimiento exterior (final).

Si la superficie metálica está mal preparada, la pintura puede **pelarse** debido a la falta de enlace. Si el "primer" no tiene buena adherencia o si es incompatible con la capa exterior, el recubrimiento fallará con cualquier capa exterior. El mal resultado de una pintura se debe en la mayoría de los casos, a una aplicación y preparación superficial deficiente.

La preparación de la superficie involucra aumentar su rugosidad para obtener un enlace mecánico y eliminar polvo, herrumbre, óxidos, aceite, grasas, etc. De todos modos se requiere una superficie muy limpia, lo que se logra usualmente por un chorro de arena o de grava proyectado sobre la superficie del acero. Además existen procedimientos químicos como el decapado, limpiar con una brocha dura, con llama, etc. Un estudio de la influencia de la preparación superficial sobre la vida de una pintura dio los siguientes resultados: 10.3

años después del chorreado con arena ("sand blasting"), 9.6 años después de dacadado con ácido y 2.3 años para exposición a la intemperie y luego limpieza manual.

Hay que desbastar y eliminar agujeros o defectos producidos por la soldadura y por esquinas agudas para asegurar un buen contacto entre pintura y metal. Otros métodos químicos son la disolución de la grasa y de los aceites en productos orgánicos y tratamiento del tipo de fosfatizado, cromatado y tratamientos electroquímicos de tipo anodizado y limpieza anódica catódica para preparar la superficie. Aparte de consideraciones económicas, la selección del método de preparación superficial depende del metal a pintar, del tamaño, forma y accesibilidad de la estructura, del tipo de recubrimiento y de las condiciones de servicio.

Los "primer" (primer recubrimiento) pueden contener productos inhibidores de la corrosión, como cromado de cinc y polvo de cinc que protegerán el material de base, además de formar una barrera. Se requiere una buena mojabilidad para llenar grietas y otros defectos superficiales y no formar puentes débiles encima de las irregularidades superficiales. Un breve tiempo de secado es una ventaja porque se puede evitar una contaminación de la capa superior, sobre todo en casos de aplicación del recubrimiento en el campo.

La selección de la capa superior es muy importante: el uso de una pintura barata no es económico, ya que el mayor costo de una estructura pintada es la mano de obra y no el costo de la pintura. En muchos casos la pintura sólo se aplica por razones de apariencia, aunque saldría más barato utilizar un material con mayor espesor. Sin embargo, nadie quiere un tanque de almacenamiento oxidado, aunque no presente problemas de seguridad. Una selección adecuada de la pintura superficial (exterior) puede proporcionar una buena apariencia y una buena protección contra la corrosión, incluso en medios bastante corrosivos, sin muchos gastos adicionales (una fracción de centavo de dólar por metro cuadrado y por año).

El espesor del recubrimiento tiene que ser suficiente para que no haya ninguna parte de metal directamente expuesta al medio corrosivo. Es prácticamente imposible aplicar una sola capa de pintura, sin tener algunos defectos superficiales como vacancias, etc. Hay que aplicar varias capas de pintura para que una vacancia eventual se recubra por la capa siguiente. Además el espesor es importante, porque la pintura se desgasta con el tiempo y la intemperie.

Existen varios métodos para reducir los costos de mantenimiento de estructuras pintadas: establecer un programa de revisión y reparación del recubrimiento ("touch-up program"), ya que el recubrimiento no falla al mismo tiempo sobre toda su superficie, sino que aparecen algunas fallas locales menores que fácilmente pueden ser corregidas. Otros métodos son los siguientes:

- aplicar la pintura por rociado en caliente, ya que este permite utilizar más producto sólido y menos disolvente, de modo que se logra una película más gruesa.

- aplicar cintas protectoras sobre las esquinas de la estructura, ya que estas zonas son más difíciles de proteger.
- diseñar estructuras con un mínimo de superficie y de esquinas a proteger, por ejemplo utilizar perfiles tubulares en lugar de perfiles en I.

Muchas compañías contratan trabajadores externos para sus trabajos de pintura. Esto puede reducir el costo inicial del trabajo, pero a lo largo resulta en general más caro que utilizar personal propio, porque pueden llevar a cabo un principio de mantenimiento continuo de los recubrimientos.

Resumiendo, un buen recubrimiento con pintura requiere una preparación adecuada de la superficie, una selección exacta de los tipos de pinturas y una aplicación en regla. Existe una variedad muy extensa de pinturas y es imposible llegar a una descripción, aun parcial, de los diferentes tipos en este curso. Para tubería se utiliza a menudo asfalto y pinturas a base de bitumen. A veces, se utiliza una envoltura de tela para dar mayor resistencia mecánica a los recubrimientos. Otros ejemplos de pinturas son alkidos, gliptoles, concreto, plomo rojo, óxido de hierro, fenólicos, liptones, pinturas con dióxido de titanio y hule colorado. También se usan mucho las pinturas a base de vinilo y de resinas epoxy para aplicaciones anticorrosivas.

La mejor solución se podrá hacer con la asesoría de las casas productoras de las pinturas. La figura 6.10 puede ayudar en la primera selección del tipo de recubrimiento para una determinada aplicación (sacada de R.M. Garret, "How to Choose the Right Protective Coating", Material Protection, 3:8-13, marzo 1964).

FACTORES ECONOMICOS

6.13 CONSIDERACIONES ECONÓMICAS

El control de la corrosión es sobre todo un problema económico y la determinación de usar o no usar algún método de prevención de corrosión dependerá del ahorro que se pueda tener: el método o los métodos utilizados deben de coincidir con la selección óptima desde el punto de vista económico. Una reducción en las inversiones en la planta significa que hay que ganar menos. Una reducción en los costos de mantenimiento o de operación resultan en mayor ganancia. El objetivo primario de las empresas no es de producir acero, productos químicos o automóviles, sino que el negocio es hacer dinero. El criterio más general es el porciento de recuperación de la inversión ("return on investment"=ROI). Si un material más barato da un resultado equivalente, la selección es muy fácil, pero en la práctica, los sistemas alternos de control de corrosión tienen costos variables y hay que justificar el mayor gasto según criterios que puede variar de una industria a otra. Una

planta química requiere un tiempo de recuperación de inversión más corto que una planta termoelectrica, porque es más probable que el primer proceso se haga obsoleto en un tiempo menor que en el segundo tipo de planta.

Un factor importante es el tiempo de vida útil del equipo entero: algunas plantas industriales se diseñan para una vida de 1 año, otras para vidas de 50 años o más. Un puente se diseña para funcionar 100 años, un automóvil para 5-10 años y un cohete para un minuto o menos. El ingeniero en corrosión tiene que familiarizarse con las prácticas de su organización, para poder presentar sus decisiones de manera exacta y eficiente al consejo de administración, el cual puede aprobar las adquisiciones. Si el ingreso de inversiones sólo es del 3%, más valdría guardar el dinero en un banco en lugar de utilizarlo para mejorar un proceso o construir una nueva planta.

Mayor información se encuentra en el trabajo de C.P. Dillon: "Economic Evaluation of Corrosion Control Measures". Materials Protection, 4:38-45, April, 1965, en el cual se discuten factores económicos como costos, vida del equipo, tasas de interés y de impuesto, depreciación, etc.

El siguiente ejemplo ilustra los procedimientos y cálculos a seguir: un intercambiador de calor en acero cuesta \$ 10,000 U.S. y trabaja 2 años, mientras que un intercambiador en 316 costaría \$20,000 U.S. pero serviría 8 años. La recuperación de la inversión (ROI) es:

$$ROI = 100 \times \frac{(10,000/2) - (20,000/8)}{20,000 - 10,000} = 25\%$$

Los casos más generales se calculan de la manera siguiente

$$ROI = \frac{(Oa + Ia/na) - (Ob + Lb/nb)}{lb - la} \times 100$$

con:

- O = gastos anuales incluyendo mantenimiento, pérdida de producción, etc.
- l/n = depreciación lineal con
- i = gasto de instalación (inversión)
- n = vida anticipada en años
- a, b = instalación presente y propuesta, respectivamente.

Con respecto al precio de metales y aleaciones, su composición proporciona una primera información: el 430 es más caro que el acero normal debido a la adición de 17% cromo; el 304 es aun más caro por el contenido en níquel y el 316 todavía más caro por la adición de molibdeno, que es un elemento de aleación caro. El cobre es más caro que el hierro.

Además, otros factores afectan mucho el precio del producto al consumidor: por ejemplo una barra de acero con determinado peso puede costar \$ 5 U.S. con poco trabajo de

manufactura, pero tener un valor de \$ 5,000 U.S. en forma de agujas para máquina de coser y de \$200,000 U.S. como ruedas de balanza para relojes. Fundiciones de acero son más caras que fundiciones de hierro, porque su fabricación es más difícil.

Pequeñas piezas coladas cuestan más por unidad de masa que piezas de mayor tamaño del mismo material, porque requieren de más trabajo. El acero tipo 403 (calidad aeronáutica del 410) cuesta más que el tipo 410, porque se requiere más inspección para el 403. Materiales de alta aleación, como el Hastelloy C son más caros, no solo por los elementos de aleación que contienen, sino también porque requieren mayores temperaturas de laminación.

Un material más caro como por ejemplo el titanio puede resultar más barato que acero para intercambiadores de calor con agua marina porque habrá menos crecimiento de organismos biológicos y mejor transferencia de calor. De hecho, esto es una de las razones para utilizar tubos de Teflón en intercambiadores de calor. Una planta fabricando principalmente equipo en acero 316 cargaría más para un acero 304 porque en un grado "especial" para ellos. Dispositivos producidos en pequeña serie son en general más caras que los productos en grandes series. Formas cuestan más por unidad de masa. La carencia de un material determina su precio. En períodos de crisis, cuando el níquel es escaso, la resistencia a la corrosión del acero 430 parece aumentar. En una planta química en la cual se produce una gran variedad de productos en cargas intermitentes, tanques y reactores en acero 316 se prefieren al tipo 304, debido a su mayor versatilidad en cuanto a corrosión.

La primera planta industrial de nylon contenía muchos elementos en acero 304 (plantas posteriores utilizaron acero y fundición de acero), porque era deseable reducir los problemas de un proceso nuevo a un mínimo. Los problemas de apariencia, paros de la planta productora, contaminación de productos, seguridad y confiabilidad se discutieron ya en el capítulo I.

La corrosión no es un mal necesario: es posible ahorrar grandes cantidades de inversión por un control de corrosión adecuado. Una planta pudo reducir sus gastos de corrosión anuales de \$2,000,000 U.S. a \$ 53,000 U.S. por un esfuerzo intensivo y bien dirigido. Datos completos de costos y mantenimiento ayudan a delinear los dispositivos de alto costo y determinar su retorno en inversión. Lo que es importante, es un desempeño satisfactoria y una vida útil según la planeación, todo con el menor costo anual.

LITERATURA ADICIONAL.

Protección catódica

Morgan, J.H. "Cathodic Protection" The Macmillan Company, New York, 1960.

Protección Anódica.

Edeleanu, C.: Metallurgia, 50: 113 (1954)

Mueller, W.: Can. J. Technol, 34:162 (1956)

Shock, D.a., O.L. Riggs, and J.D. Sudbury: Corrosion, 16:47+(1960).

CAPITULO 7: ACIDOS MINERALES

La mayoría de los graves problemas de corrosión ocurre en contacto con ácidos minerales y sus derivados. En el presente capítulo, describiremos la producción, el uso y los efectos de ácido sulfúrico, nítrico, hidrocórico y fosfórico. El uso muy frecuentes de estos ácidos los coloca en una posición importante en cuanto a costos y daños por corrosión.

En algunos casos, la corrosión aumenta con mayor concentración, en otros casos disminuye, de modo que es importante conocer bien el comportamiento de los ácidos en contacto con varios materiales. Los principales ácidos inorgánicos son el sulfúrico, el nítrico y el clorhídrico (H_2SO_4 , HNO_3 y HCl , respectivamente). Los ácidos sulfúricos y sulfámicos tienen prácticamente el mismo comportamiento en corrosión.

Acido Sulfúrico

El ácido sulfúrico es el producto químico más producido mundialmente. Se utiliza directamente o indirectamente en prácticamente todas las ramas de la industria y es un producto de importancia vital en muchas economías nacionales. El consumo en ácido sulfúrico, al igual que el consumo en acero o en energía eléctrica, puede servir como medida para evaluar las condiciones económicas de un país.

El uso principal del ácido sulfúrico es para la producción de ácido clorhídrico, otros productos químicos y sus derivados, para el decapado de acero y de otros metales, para la manufactura de fertilizantes, pinturas, medicinas, pigmentos, explosivos, detergentes sintéticos, rayón y otros productos textiles, para refinería de petróleo, para acumuladores de energía eléctrica, para afino de metales y para la producción de hule. Los problemas de corrosión se presentan en las plantas productoras de ácido y en las plantas de los consumidores del ácido en una variedad de condiciones.

Aproximadamente 70% del ácido sulfúrico se produce por el proceso de contacto y el resto en las cámaras de plomo. La figura 7.1 muestra esquemáticamente una planta típica con proceso de contacto. El azufre, o los compuestos conteniendo azufre (a menudo minerales como sulfuros de cobre) se queman para formar SO_2 , el cual se transforma luego en SO_3 en la presencia de O_2 y de un catalizador. El gas SO_3 se absorbe en agua y forma H_2SO_4 . Si se disuelve SO_3 en ácido sulfúrico de 100%, se obtiene ácido humeante, también llamado "oleum". Estos ácidos se denominan en función del porcentaje de SO_3 suelto o del porcentaje equivalente de H_2SO_4 . Por ejemplo, un ácido con 20% de SO_3 libre se denomina oleum al 20 % o ácido sulfúrico al 104.5 %. La mayoría del ácido producido se maneja y vende en las siguientes tres concentraciones: 78%, 93% y oleum.

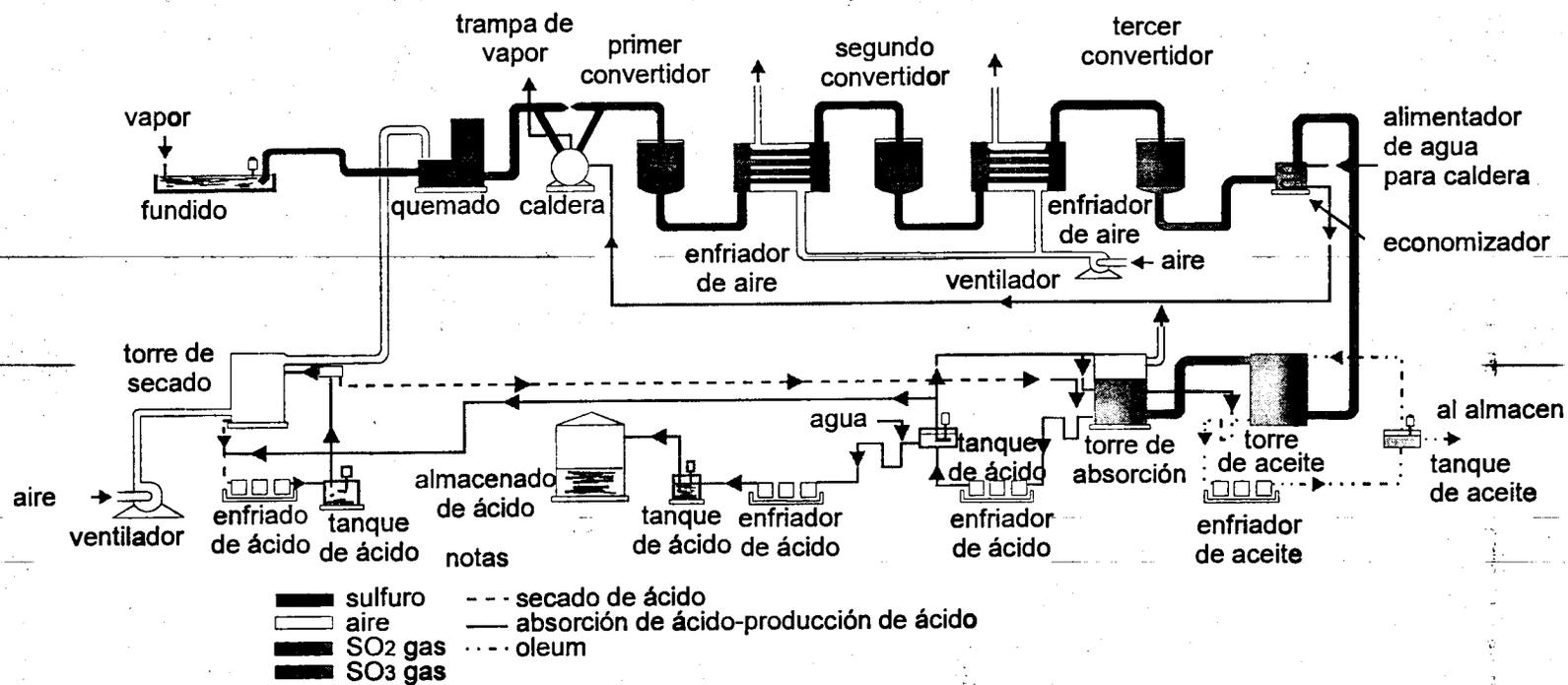


FIG 7.1
Diagrama de Proceso para Acido Sulfúrico

7.1 ACERO

El acero ordinario al carbono se usa mucho para el manejo de ácido sulfúrico de más de 70%: tanques de almacenamiento, tuberías, vehículos cisterna, botes de transporte, etc... de acero son muy comunes para el manejo de ácido sulfúrico de 78%, 93%, 98% y oleum. La mayoría del equipo de la figura 7.1 se compone de acero.

La figura 7.2 representa la corrosión para acero en ácido sulfúrico de alta concentración en función de la temperatura y de la concentración : se nota que el ácido diluido ataca fuertemente el acero. La figura 7.2 es un mapa de isocorrosión para acero en ácido sulfúrico, según el principio descrito en la sección 4.28. Es un método de aproximación desarrollado en la literatura para presentar datos de corrosión, pero sólo es utilizable cuando se dispone de gran cantidad de datos para dibujar las curvas.

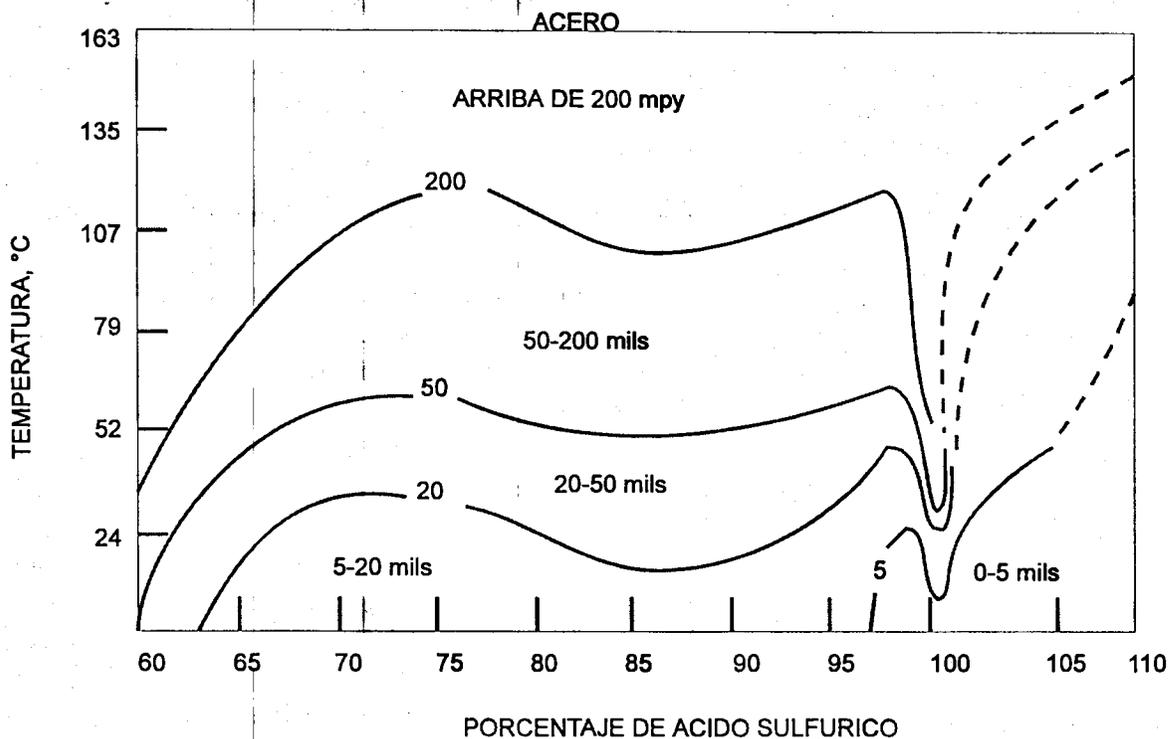


Diagrama de isocorrosión del acero en H_2SO_4 , en función de temperatura y concentración

Las curvas de la figura 7.2 representan velocidades de corrosión de 5, 20, 50 y 200 mpy. Como son líneas de isocorrosión, o sea de velocidades de corrosión constante, las zonas enmarcadas corresponden a velocidades de 0 o 5, de 5 a 20, de 20 a 50, de 50 a 200 y mayores de 200 mpy. La corrosión del acero es algo complicada en ácido sulfúrico concentrado debido a la irregularidad de las curvas y el incremento rápido cerca de la concentración de 101%. Este rango de baja velocidad es muy estrecho, lo que significa que se requiere un análisis muy exacto del acero con el fin de obtener datos exactos en cuanto a corrosión. La disminución de la resistencia a la corrosión cerca de los 85% no es tan aguda y más fácil de determinar.

La figura 7.2 indica claramente que acero no sería conveniente para concentraciones inferiores a 65% a ninguna temperatura, pero que puede ser aplicado para concentraciones superiores a 70%, dependiendo eso de la temperatura. En general, el uso del acero se limita a una temperatura máxima de 80°C y a concentraciones hasta de 100%. Aplicaciones con acero involucrando una corrosión de 50 a 200 mpy representarían una vida útil relativamente corta y sólo se aplicarían cuando el reemplazo frecuente de los elementos no causa problemas económicos.

En el rango de concentraciones cerca de 101%, el acero presenta una corrosión bastante fuerte (ver figura 7.2), pero los datos de corrosión no son muy exactos ni muy numerosos, de modo que las curvas a la derecha de 101% no se conocen exactamente (líneas en trazos) y se requieren datos adicionales. La curva de 200 mpy termina en 100% ácido, porque es difícil de determinar la forma de esta curva en ácidos más fuertes.

Ácidos con flujo de alta velocidad provocan una corrosión superior a aquella anotada en la figura 7.2. Por ejemplo, bombas de acero no serían satisfactorias. No hay muchos datos disponibles sobre los efectos de la velocidad, pero parece que unos pocos m/seg no alteran la situación. Sólidos en suspensión pueden causar una corrosión-erosión.

La aereación del ácido sulfúrico concentrado no afecta mucho la corrosión del acero, ya que el medio corrosivo tiene propiedades oxidantes inherentes. Sin embargo, burbujas de aire llevadas por el líquido pueden causar daños importantes al acero en servicio en ácido concentrado por efectos de corrosión-erosión. Por ejemplo, una larga tubería de acero, transportando ácido sulfúrico de 93%, falló prematuramente debido a la formación de una ranura en la superficie interior superior del tubo. Esta ranura era muy aguda y profunda, mientras que las demás superficies del tubo no demostraban prácticamente ningún ataque corrosivo. Se atribuyó la falla a burbujas de aire, corriendo por la parte superior del tubo. Este aire entraba en el tubo por los empaques de las bombas para mover el ácido. Esta falla rápida de la línea de tubería se resolvió por medio del escape del aire e impidiendo la entrada de aire por las bombas.

Se observaron algunas fallas ocasionales, como la corrosión "gusano" (2.12) en ácido sulfúrico concentrado, atribuidas a la presencia de perlita esferoidizada. Estructuras perlíticas normales (normalizadas) presentan muy poca corrosión. Los factores metalúrgicos ya se discutieron en el capítulo 2. Un tratamiento térmico de normalizado a 850°C recupera la resistencia a la corrosión.

7.2 FUNDICION DE HIERRO

La fundición gris ordinaria presenta generalmente el mismo comportamiento en ácido sulfúrico como el acero. No se acostumbra establecer mapas de isocorrosión para las fundiciones, porque las composiciones de las fundiciones usuales varían mucho. La fundición de hierro presenta mejor resistencia a la corrosión en ácido sulfúrico fuerte y caliente, y para el uso en ácido muy fuerte y muy caliente, es mejor que la mayoría de los materiales, incluso los materiales inoxidables de alta aleación. Sin embargo, las velocidades de corrosión son

altas y la mejor resistencia se debe probablemente a la red de grafito que interfiere con la reacción entre la matriz metálica y el ácido.

Ocurre un fenómeno especial en el oleum y la fundición gris normal no se recomienda para estas condiciones de servicio : la pérdida de peso por corrosión es baja, pero el metal puede formar grietas importantes. Parece que el ácido penetra en el metal a lo largo de las escamas de grafito. Los productos de corrosión, incluso en pequeñas cantidades, que se forman en esas zonas actúan como cuña y pueden llevar a un agrietamiento del material. Este fenómeno es parecido a la acción de cuña que se presenta a veces en condiciones de corrosión bajo tensión (capítulo 3). Una probeta de fundición gris en oleum a temperatura ambiente aumenta en peso. Si se lava la probeta y se seca, después de algún tiempo aparecerá de nuevo ácido sobre su superficie: el metal actúa como esponja. Parece que la condición para el agrietamiento es una red continua de escamas de grafito: la fundición maleable y la nodular tendrían que resistir en oleum.

Hay alguna evidencia de corrosión galvánica entre fundición de hierro y acero en ácido sulfúrico de cerca de 100%.

En general, se prefiere el acero al hierro fundido, sobre todo por razones de seguridad, por ejemplo cuando una fractura de tubería sería muy peligrosa para el personal. Hay que soportar bien las tuberías de hierro fundido, debido a su fragilidad.

7.3 PLOMO QUIMICO

Se usa mucho el plomo para ácido sulfúrico de menor concentración : el plomo y el acero se complementan como se observa en la figura 7.3. El límite entre los dos materiales se encuentra a unos 70% : para concentraciones inferiores se usa el plomo, para superiores el acero.

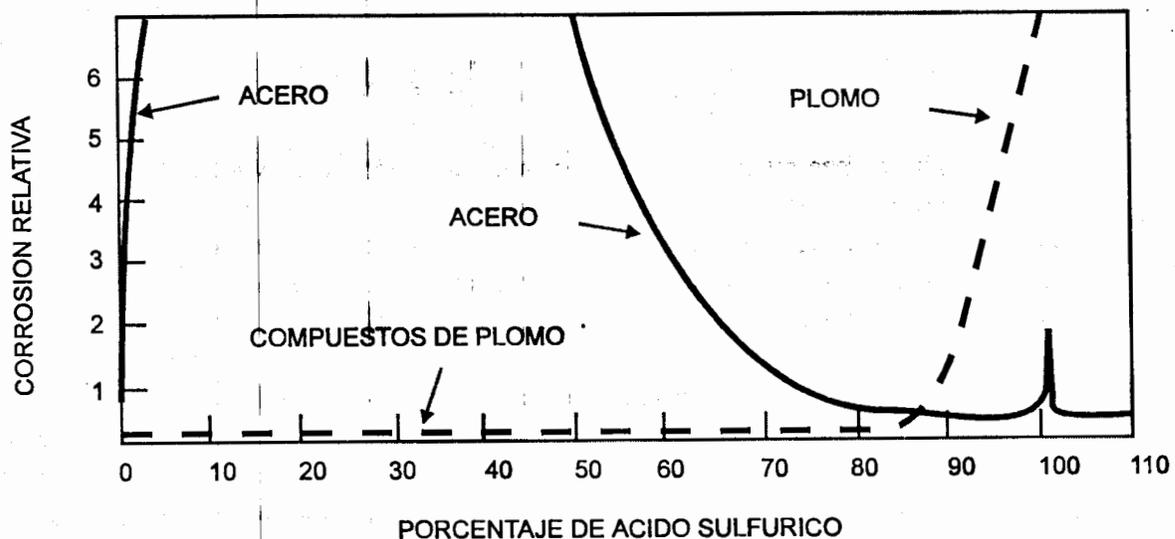


FIG 7.3
Corrosión de acero y plomo químico a temperatura ambiente

La figura 7.4 da un mapa de isocorrosión para el plomo químico (con 0.06% Cu) : casi no hay ninguna corrosión para concentraciones bajas, pero la corrosión aumenta con mayor temperatura y mayor concentración, porque la película superficial de sulfato de plomo se disuelve. El mapa de esta figura está basado en datos para plomo químico, según ASTM B29-55, conteniendo 0.06% Cu. Esto es el tipo de plomo más utilizado para aplicaciones de corrosión.

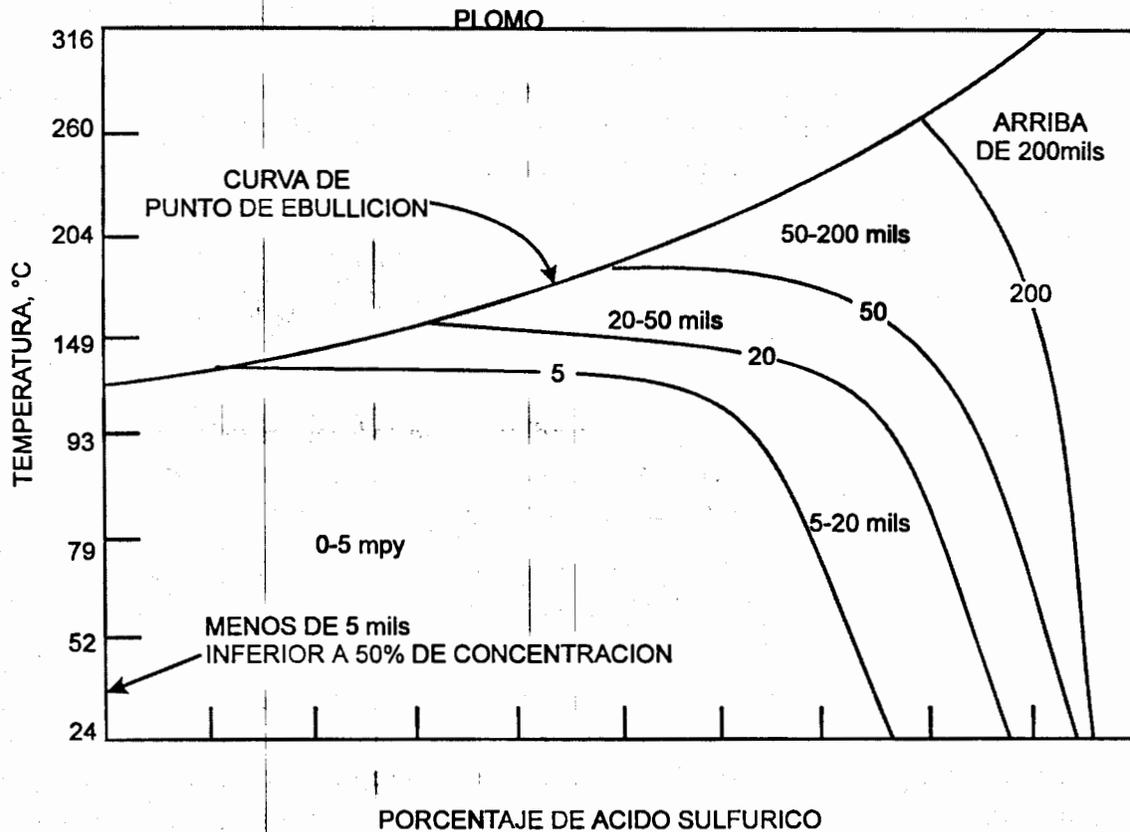


FIG 7.4

Corrosión de plomo químico en ácido sulfúrico como una función de concentración y temperatura

El plomo de alta pureza resiste menos, sobre todo en ácido fuerte y caliente y además tiene propiedades mecánicas inferiores. El plomo al telurio resiste más a la corrosión en ácido concentrado y caliente, pero es igual o inferior al plomo químico para las demás concentraciones de ácido, como se observó por medio de ensayos extensivos de laboratorio e instalaciones en plantas industriales.

El plomo duro (conteniendo de 4 a 15% Sb) se usa a menudo cuando se requiere un material con mayor resistencia mecánica que el plomo químico, por ejemplo para piezas coladas. Sin embargo, la diferencia en resistencia mecánica entre los tipos de plomo desaparece para temperaturas superiores a 90°C. La resistencia a la corrosión de plomo duro (inglés : "hard lead") es buena en los ácidos más diluidos, pero el plomo químico es mejor para uso en condiciones más agresivas involucrando el ácido sulfúrico.

El factor más importante que modifica el comportamiento indicado en la figura 7.4 es la corrosión-erosión : ácidos de alta velocidad y sólidos en suspensión pueden eliminar la capa protectora de sulfato de plomo (ver figura 3.41). El plomo es suave y sensible a la abrasión, de modo que el plomo se usa muy poco para bombas y para válvulas. El forro de plomo de un tanque se protege a veces por un forro interior de ladrillos resistentes al ácido si hay problemas de altas temperaturas y de abrasión.

7.4 FUNDICION DE HIERRO DE ALTO SILICIO

Una fundición de hierro con aproximadamente 14.5% de silicio tiene la mejor resistencia general (para 0 a 100% de ácido sulfúrico) de todos los metales y aleaciones comerciales y se usa mucho en aplicaciones de ácido sulfúrico. Es un material duro, frágil, susceptible a choque térmico y sólo disponible en forma colada, pero es relativamente barato, no contiene elementos "estratégicos", no es sensible a la aereación y es muy resistente a la corrosión-erosión, sobre todo cuando se encuentran sólidos en suspensión en el líquido, merced a su alta dureza inherente. El equipo hecho de este material incluye bombas, válvulas, intercambiadores de calor, tubos de calentamiento de concentradores de ácido sulfúrico, ventiladores, pequeños tanques, salidas de tanques, tubería y elementos de conexión, ánodos de corriente aplicada, campanas de burbujas, secciones de torres, etc... Un nombre comercial muy conocido de este material muy utilizado es Duriron.

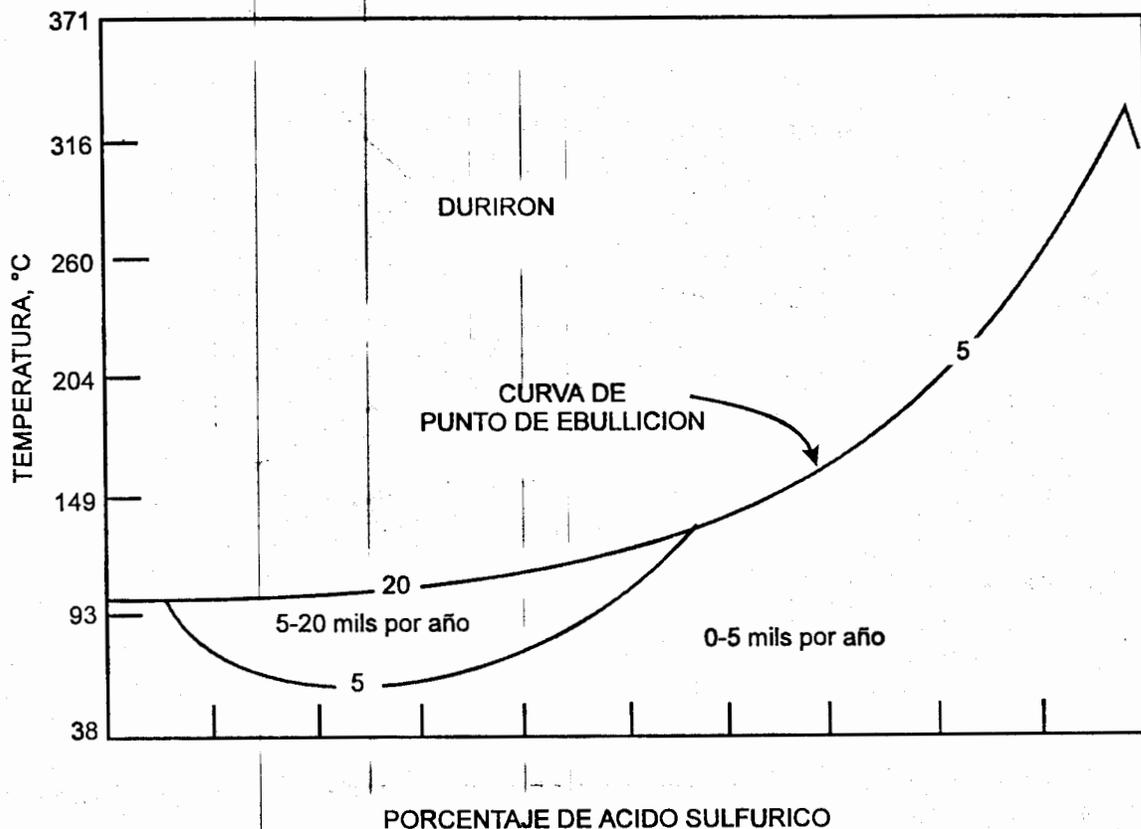
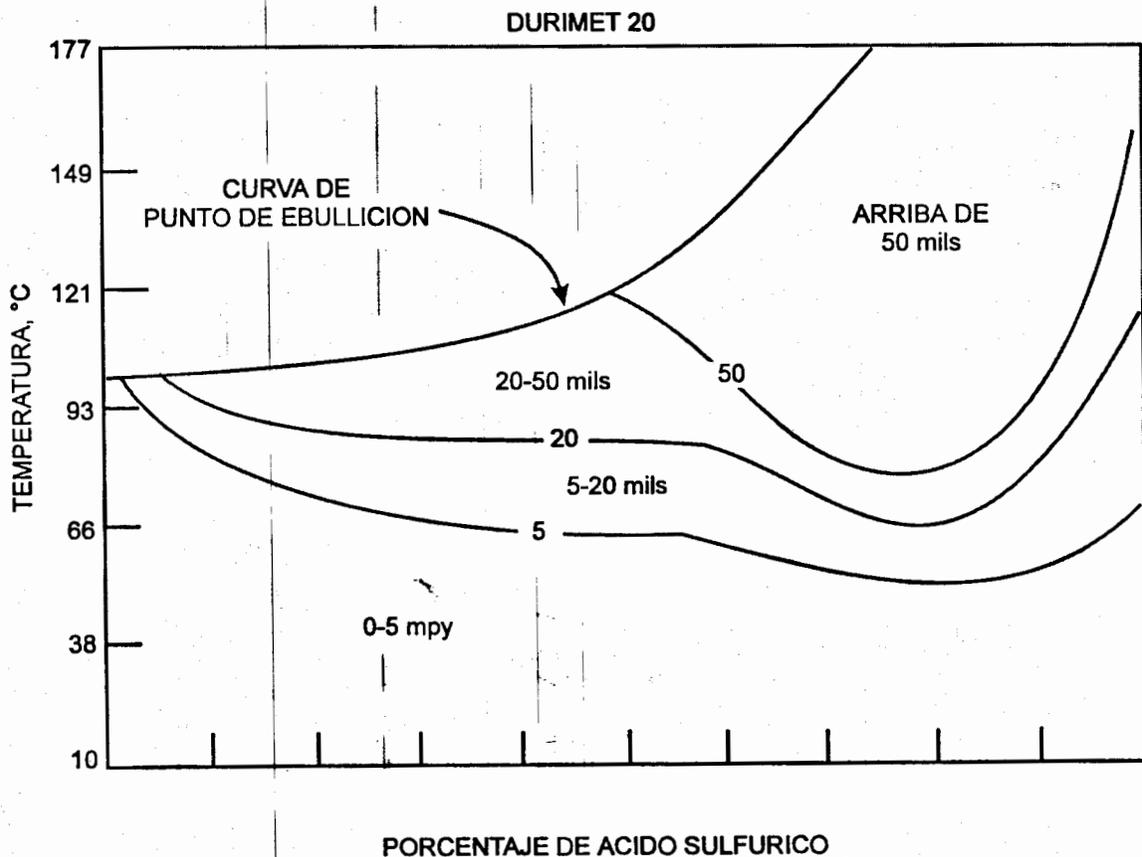


FIG 7.5
Diagrama de isocorrosión de Duriron en ácido sulfúrico

La figura 7.5 muestra un mapa de isocorrosión para el Duriron. Este mapa difiere mucho de los anteriores : la línea de ebullición coincide con las líneas de 5 y 20 mpy, lo que indica la buena resistencia a la corrosión, incluyendo la temperatura de ebullición. Velocidades de corrosión en ácido caliente y fuerte son inferiores a los 5 mpy, generalmente casi cero. Como los demás hierros grises, el Duriron no se recomienda para ácido fumeante o de más de 100%. Dióxido de azufre y fluoruros, cuando están presentes en el ácido sulfúrico, pueden acelerar considerablemente la corrosión. El Duriron ya se utilizó para temperaturas cercanas a los 540°C, pero hay que calentarlo y enfriarlo lentamente para evitar los choques térmicos.

7.5 DURIMET 20

La figura 7.6 da un mapa de isocorrosión para la aleación Durimet 20, muy utilizada para aplicaciones de ácido sulfúrico. Su composición es: Fe + 29%Cr + 2%Ni + 3.25%Cu + 2.25%Mo + 0.07%C. Este aleación se desarrolló originalmente para uso en H₂SO₄, pero ahora ya se aplica un muchos otros medios corrosivos. El mayor tonelaje de este material lo produce la compañía "The Duriron Co." bajo el nombre Durimet 20. Otras empresas también producen esta aleación, pero con su propio nombre comercial, terminando siempre con el número 20 (por ejemplo : Alloy 20, Esco 20). En estado conformado se denomina Carpenter 20. La aleación FA-20 es un material austenítico y dúctil con propiedades mecánicas parecidas a las de los aceros inoxidable tipo 18-8.



La diferencia entre esta aleación y plomo y acero es que se utiliza en el rango entero de concentraciones. La resistencia a la corrosión en oleum es una muy buena. La mayor velocidad de corrosión ocurre en ácido sulfúrico de unos 78%. La presencia de sulfato férrico y sulfato cúprico en el ácido actúa como inhibidor y reduce la corrosión. El cloruro férrico y el cloruro cúprico en concentración apreciable provocan corrosión por picaduras.

El mayor uso de Durimet 20 en ácido sulfúrico es para bombas y válvulas. Muchas industrias, incluidas las plantas de ácidos por el proceso de contacto establecieron normas específicas para estos elementos en este material. Válvulas de acero y de fundición causan problemas debido a la sulfatación y atoramiento de partes móviles, mientras que el plomo es sujeto a corrosión-erosión en bombas y válvulas.

7.6 ALEACIONES A BASE DE NÍQUEL-MOLIBDENO Y DE NÍQUEL-MOLIBDENO-CROMO

La figura 7.7 da el mapa de isocorrosión para Chlorimet 2 en estado colado, una aleación consistiendo de aproximadamente dos tercios de níquel y un tercio de molibdeno. El Hastelloy B colado o conformado tiene una composición parecida. En el capítulo 5 se discutieron la composición y las propiedades físicas y mecánicas de estas aleaciones. Se requiere siempre el tratamiento térmico adecuado para obtener la máxima resistencia a la corrosión.

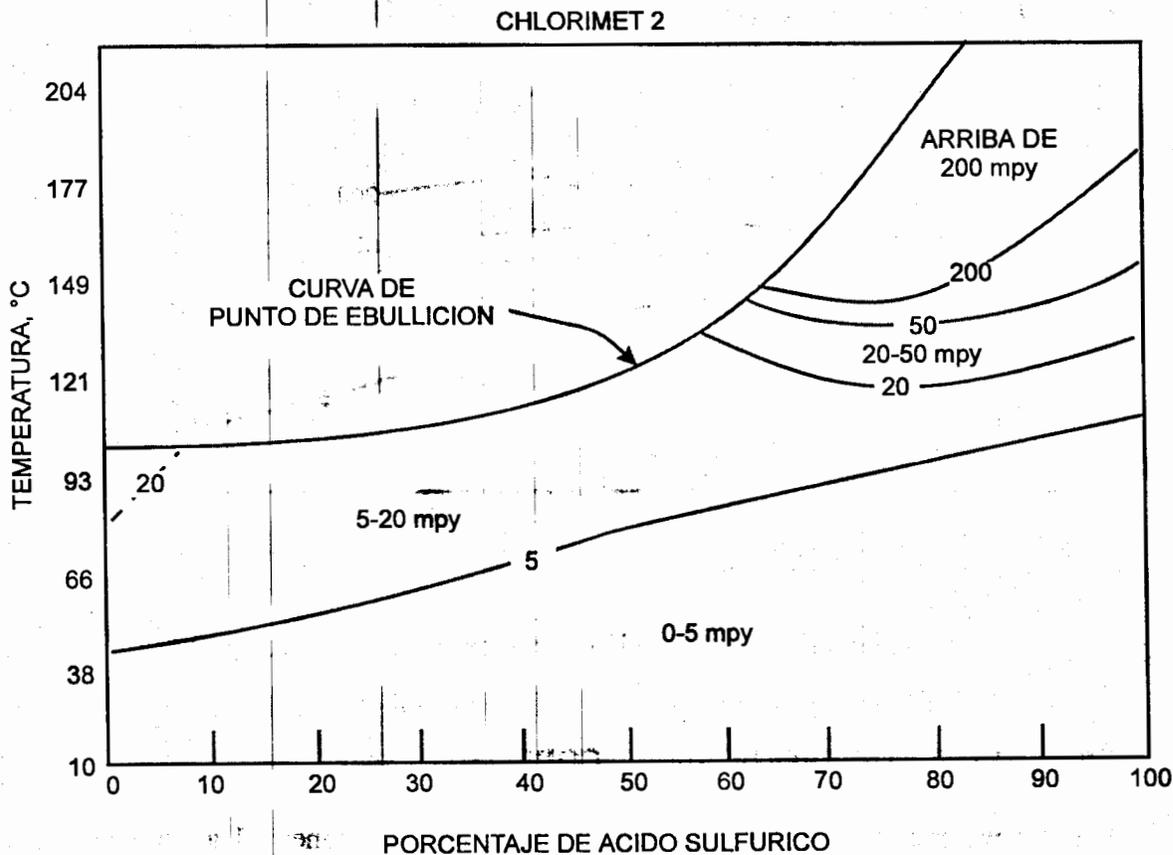


Diagrama de isocorrosión de Hastelloy B y Chlorimet 2 en ácido sulfúrico

La figura 7.7 es particularmente interesante por dos razones. Obsérvese primero la buena resistencia del material a la corrosión, sobre todo en ácido de concentración media y alta, y luego la baja resistencia en ácido diluido y caliente. Sin embargo, se incluye aquí una advertencia : estas aleaciones son especialmente sensibles a la contaminación por productos oxidantes, tales como ácido nítrico, cloruros, hipocloruros, cloruros férricos y cúpricos, sulfato férrico y aún aereación. Es posible endurecer estas aleaciones por precipitación, pero entonces se hacen frágiles y su resistencia a la corrosión disminuye.

La figura 7.8 es un mapa de isocorrosión para Chlorimet 3, una aleación a base de níquel con cerca de 18%Mo y 18%Cr. El Hastelloy C colado y conformado tiene una composición similar. Esta aleación se usa en todo el rango de concentraciones de ácido sulfúrico. Debido a la presencia del cromo en la aleación, este material no es sensible a condiciones oxidantes y resiste perfectamente en ácidos diluidos y calientes en condiciones reductoras, como por ejemplo baños de coagulación para rayón.

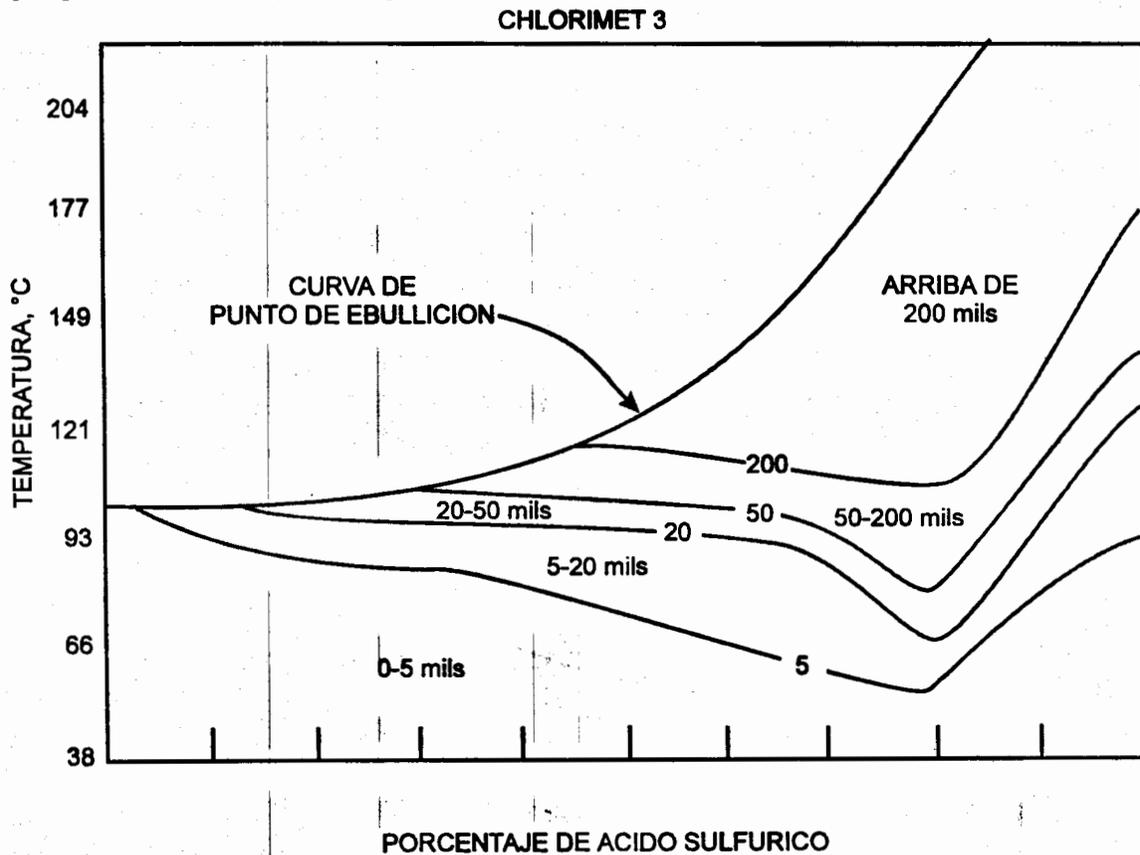


Diagrama de isocorrosión de Chlorimet 3 en ácido sulfúrico

7.7 MAPA COMBINADO DE ISOCORROSION

Los seis materiales (con fundición gris) descritos en las secciones 7.1 a 7.6 cubren bastante bien la mayoría de las instalaciones y equipos para el manejo de ácido sulfúrico. La presentación de los datos puede ser aun más concentrada, por medio de un mapa combinado.

En la figura 7.9, se representan las resistencias a la corrosión de las seis aleaciones en un sólo mapa de isocorrosión, en el cual se indican las líneas de cada aleación correspondiendo a una corrosión de 20 mpy. Cada zona o región de la gráfica muestra cuáles materiales presentan una corrosión de 20 mpy o menos en las condiciones de concentración y temperatura correspondientes. La zona en ácido diluido cerca de 95°C (línea en trazos) no lleva denominación : en esta zona, la corrosión de aleaciones Ni-Mo puede ser superior a 20 mpy.

La figura 7.9 indica que plomo, Ni-Mo, Ni-Mo-Cr, Durimet 20 y Duriron son los materiales adecuados para la mayor zona del mapa de isocorrosión. Cuando aumenta la temperatura, se elimina el Durimet 20 y quedan los 4 materiales indicados en la zona estrecha a través del centro de la figura. Si aumenta la concentración para esta zona, se elimina el Pb cerca de los 90% y sólo quedan las aleaciones Ni-Mo (C-2), el Ni-Mo-Cr (C-3) y el Duriron (Dur). Para ácidos concentrados y muy calientes, se ve que sólo el Duriron presenta una corrosión inferior a 20 mpy, en la zona superior derecha de la figura.

En el rango de concentraciones de 65 a 95% de ácido, los seis materiales sólo son adecuados para baja temperatura. En ácido de más de 95%, la corrosión del plomo es fuerte (ver zona de la esquina derecha inferior, marcada con "todos menos Pb").

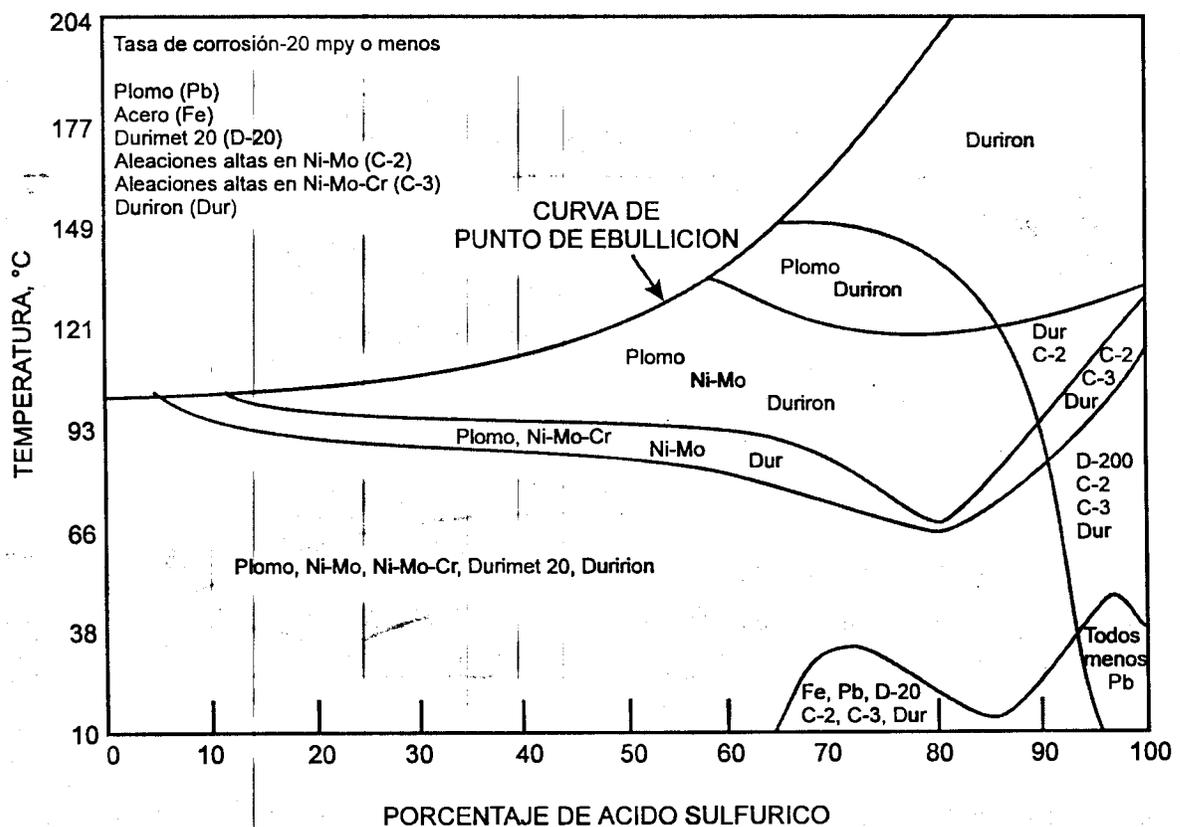


Fig. 7.9

Diagrama combinado de isocorrosión para seis aleaciones en ácido sulfúrico

7.8 ACEROS INOXIDABLES CONVENCIONALES

En general, no se usan los aceros inoxidable clásicos para el manejo de ácido sulfúrico. A veces se usa el 316 para soluciones ácidas muy diluidas y frías conteniendo otros productos y en condiciones que no son muy reductoras. Esta aleación tiene una pasivación metaestable y es muy difícil obtener datos confiables y reproducibles. Un mapa de isocorrosión para acero tipo 316 se compondría exclusivamente de líneas de trazos.

Los aceros inoxidable comunes presentan una buena resistencia en ácido concentrado, pero su uso no se puede justificar contra el acero ordinario, a menos que haya que evitar una contaminación del ácido con hierro. Una excepción es el ácido de aproximadamente 101%. Se observó una corrosión relativamente fuerte de tuberías de acero en ácido de 101%, como es aparente en las figuras 7.2 y 7.3. Se resuelve usualmente este problema con el acero inoxidable 430, aunque cualquier acero inoxidable resistiría en estas condiciones.

7.9 MONEL, NIQUEL, INCONEL Y NI-RESIST

Estas aleaciones a base de níquel o conteniendo níquel se utilizan para ácido sulfúrico en condiciones reductoras y a temperatura moderada. La figura 7.10 es un mapa de isocorrosión (líneas de 20 mpy) para monel, níquel, inconel y Ni-resist (una fundición gris austenítica). Condiciones fuertemente oxidantes modifican totalmente la situación.

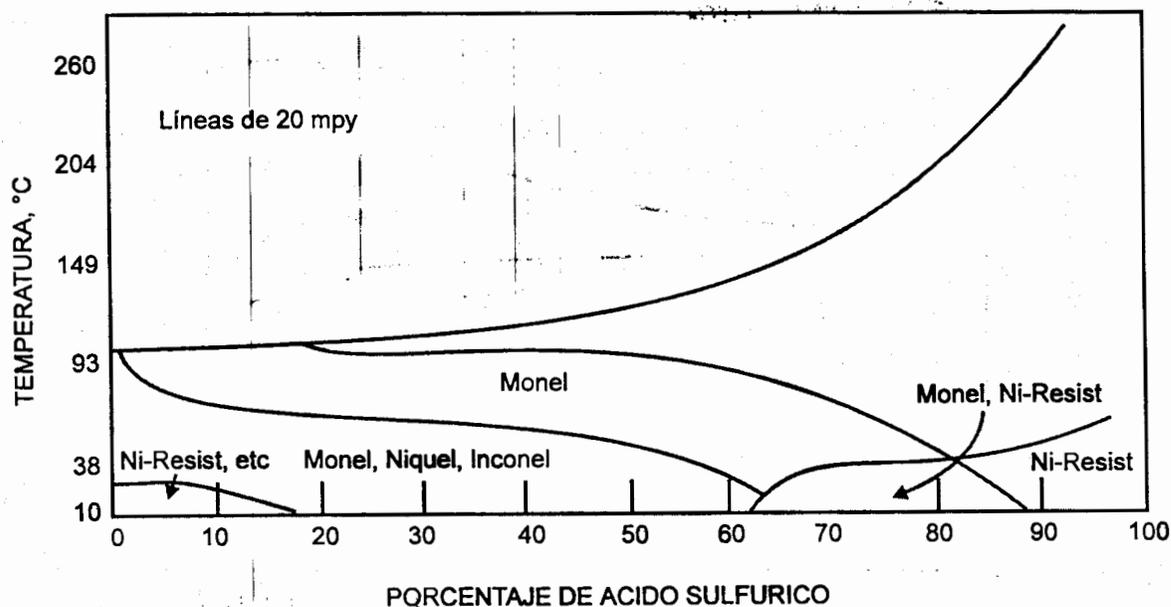


FIG 7.10
Comportamiento de aleaciones de níquel en ácido sulfúrico

7.10 COBRE Y SUS ALEACIONES

No se usan mucho el cobre y sus aleaciones para el manejo de ácido sulfúrico, debido a su susceptibilidad a la aereación o a otras condiciones oxidantes. La corrosión en la línea líquido-aire puede ser muy fuerte. Los latones se decinquifican.

Los bronce al estaño presentan una resistencia aceptable a la corrosión en ácido hasta de 60% y 80°C. Bronce al silicio (Everdur) se puede usar para medios ligeramente más agresivos. Los bronce al aluminio son probablemente las únicas aleaciones de esta categoría que se usan para ácido sulfúrico, ya que resisten más a la corrosión-erosión y no son tan susceptibles a condiciones oxidantes. La figura 7.11 muestra los datos de isocorrosión de una aleación con 10% Al. El bronce al aluminio se usa bastante para procesos involucrando ácido sulfúrico conteniendo lodos carbonosos en plantas de refinería.

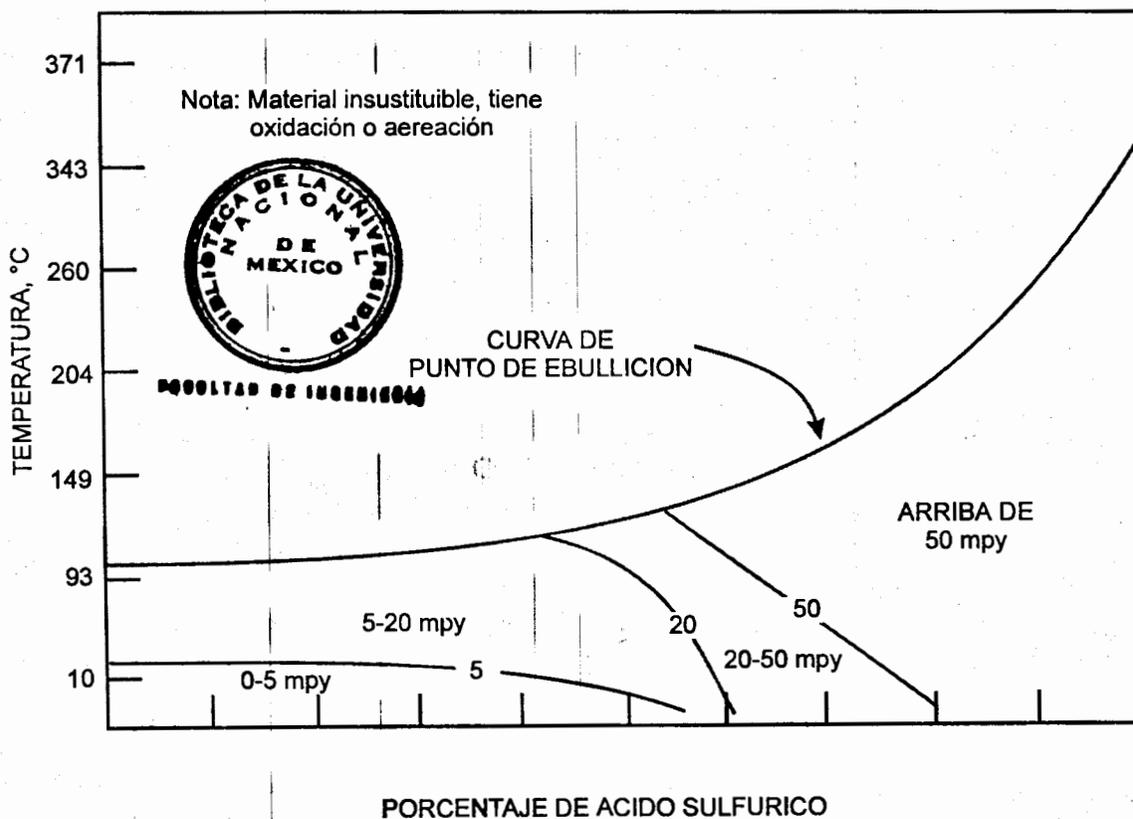


FIG 7.11

Corrosión de Bronce al aluminio (90-10) en ácido sulfúrico sin aereación

7.11 OTROS METALES Y ALEACIONES

G-611354

Los metales nobles como oro y platino tienen una resistencia excelente al ácido sulfúrico y se aplican cuando no se puede tolerar ninguna corrosión (por ejemplo para la fabricación de hilos de rayón) o ninguna contaminación del producto (por ejemplo en los absorbedores para H_2SO_4 de pureza química). El tantalio es excelente, excepto en ácido muy concentrado y muy caliente. El circonio es adecuado hasta 60% a la temperatura de ebullición y hasta 95°C para

ácidos más concentrados. El titanio se disuelve en cualquier concentración excepto en la muy diluida; sin embargo, impurezas pueden actuar como inhibidores. Por ejemplo, una de las aplicaciones de mayor tonelaje de titanio es para el ataque de mineral de níquel con ácido sulfúrico caliente. La tabla 10.1 (ver capítulo 10) da unos datos de corrosión para aleaciones de titanio. El aluminio sólo se aplica para ácido diluido.

El molibdeno tiene una resistencia excelente al ácido sulfúrico : menos de 1 mpy en ácido de 10 a 95% hasta 70°C, menos de 5 mpy hasta 50% en ácido en ebullición. La aereación no causa cambios apreciables. A 200°C, el molibdeno presenta menos de 1 mpy en 10% y menos de 4 mpy en ácido de 20%.

7.12 MAPA GENERAL

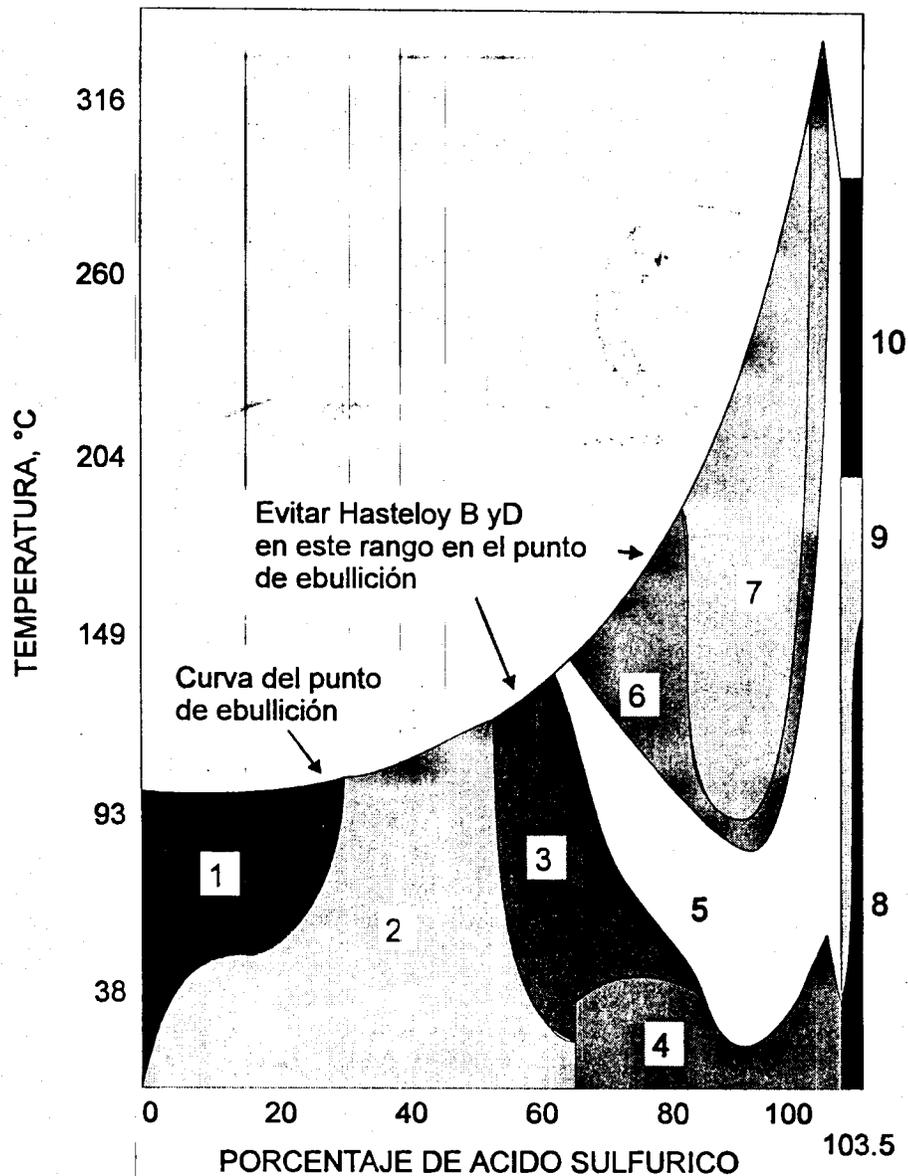


FIG 7.12

Resistencia a la corrosión de diversos materiales en ácido sulfúrico. Velocidades de corrosión menores a 20 mpy

Quizás el mejor mapa general para presentar datos de corrosión para materiales en ácido sulfúrico, incluyendo algunos materiales no metálicos, sea la representación de George A. Nelson (Corrosión Data Survey de la Shell Development Co.), mostrada en la figura 7.12, con las claves en la tabla correspondiente.

Esta figura indica los materiales que presentan una corrosión de menos de 20 mpy en las condiciones correspondientes. Se estableció este mapa considerando una cantidad innumerable de datos y mucha experiencia industrial en plantas. La composición de los diferentes materiales ya se discutió en el capítulo 5. Hay que tomar en cuenta que, como también en otro tipo de mapa, se trata de resúmenes de resultados y que los mapas sólo indican cuáles materiales podrían utilizarse. Sin embargo, factores como corrosión-erosión y contaminantes pueden modificar mucho el comportamiento de los materiales.

7.13 EQUIPO PARA TEMPERATURA AMBIENTE

La tabla 7.1 da un resumen de los materiales para la construcción de equipo y tubería para concentraciones standard de ácido sulfúrico y oleum para temperatura ambiente, tomada de R.W.King, capítulo 23 en "Manufacture of Sulfuric Acid", editado por W.E. Duecker y J. R. West, de la Reinhold Publishing Corporation, New York, 1959.

7.14 EQUIPO PARA PLANTA DE ACIDO SULFURICO

La figura 7.1 representa una planta típica de producción de ácido sulfúrico por contacto. El azufre se funde en un crisol de ladrillos calentado por tuberías de acero, fundición o aluminio. El azufre líquido se transporta por bombas y válvulas de acero inoxidable (p. ejemplo FA-20). El azufre sólido se transporta hacia los quemadores por medio de tuberías con hélices, fabricados de fundición de hierro o de Ni-Hard. Los gases calientes se transportan de los quemadores hacia los intercambiadores de calor en largas tuberías de fundición gris. Estos intercambiadores de calor se componen de tubos de acero con gases calientes en el interior, los cuales se mueven por medio de ventiladores de fundición gris (de preferencia con adición de 2% Cu). Las torres de absorción tienen un forro de ladrillos con anillos de cerámica o de acero con tubería de enfriamiento de acero. El ácido concentrado se enfría en intercambiadores de calor en Duriron. Para válvulas y bombas es usual la aleación FA-20. La tubería se hace de acero o de fundición de hierro. Los tanques de almacenamiento y de transporte se hacen de acero. Un forro interno de heresita (ver tabla 7.1 se utiliza para almacenar ácido para baterías, con el fin de evitar contaminación con hierro disuelto. La vida útil de tanques de transporte puede incrementarse, diseñando el uso de placas más gruesas en la bóveda de los tanques, en donde se presenta mayor problema de corrosión.

La corrosión es mayor en la cúpula superior de los tanques de almacenamiento (zona de "vapores") aquí el problema se soluciona utilizando placa de acero de mayor espesor o aplicando recubrimientos. Se reduce la corrosión en la línea líquido-aire agitando el producto para evitar una dilución en la zona superior, debido a la absorción de humedad del aire ambiente.

Zona 1	
10% aluminio bronce (intemperie)	Grafito precipitado
Illium_G	Tantalio
Hastelloy B y D	Oro
Durimet 20	Plata
Worthite	Zirconio
Plomo	Nionel
Cobre (intemperie)	Tungsteno
Monel (intemperie)	Molibdeno
Haveg 43	Acero 316 (arriba de 10% aereado)
Caucho (arriba de 80°C)	
Zona 2	
Vidrio	Ni-Resist (arriba del 20% a 75°F)
Fundición al silicio	Grafito precipitado
Hastelloy B y D	Tantalio
Durimet 20 (arriba de 65°C)	Oro
Worthite (arriba de 65°C)	Platino
Plomo	Plata
Cobre (intemperie)	Zirconio
Monel (intemperie)	Nionel
Haveg 43	Tungsteno
Caucho (arriba de 80°C)	Molibdeno
10% aluminio bronce (intemperie)	Acero 316 (arriba de 25% a 24°C) aereado
Zona 3	
Vidrio	Grafito precipitado
Hierro silice	Tantalio
Hastelloy B y D	Oro
Durimet 20 (arriba de 150°F)	Platino
Worthite (arriba de 96% H ₂ SO ₄)	Zirconio
Plomo	Molibdeno
Monel (intemperie)	
Zona 4	
Acero	Ni-Resist
Vidrio	Acero 316 (arriba de 80%)
Fundición al silicio	Grafito precipitado (arriba de 96% H ₂ SO ₄)
Hastelloy B y D	Tantalio
Plomo (arriba de 96% H ₂ SO ₄)	Oro
Durimet 20	Platino
Worthite	Zirconio
Zona 5	
Vidrio	Plomo (arriba de 65°C y 96% H ₂ SO ₄)
Fundición al silicio	Grafito precipitado (arriba de 65°C y 96% H ₂ SO ₄)
Hastelloy B y D	Tantalio
Durimet 20 (arriba de 65°C)	Oro
Worthite (arriba de 65°C)	Platino
Zona 6	
Vidrio	Tantalio
Fundición al silicio	Oro
Hastelloy B y D (20-50 mpy)	Platino
Zona 7	
Vidrio	Oro
Hierro silice	Platino
Tantalio	
Zona 8	
Vidrio	Worthite
Acero	Hastelloy C
10 Cr-8 Ni	Oro
Durimet 20	Platino
Zona 9	
Vidrio	Worthite
10 Cr-8 Ni	Oro
Durimet 20	Platino
Zona 10	
Vidrio	Platino
Oro	

Tabla 7.1

Resumen de materiales para equipo y tubería para ácido sulfúrico a temperatura ambiente.

En el proceso de producción de ácido sulfúrico en cámaras, se utilizan cámaras de plomo y tuberías, torres, etc... recubiertas de acero, plomo y ladrillos. Los ventiladores son de plomo o de acero recubierto con plomo. Se usan mucho las bombas de Duriron. En el proceso de las cámaras se produce ácido de una concentración máxima de 78%, mientras que en el proceso de contacto (con catalizador) se produce ácido concentrado hasta oleum, lo que explica porqué se usa más plomo en el proceso de cámara y acero (hierros) en el proceso de contacto.

Existen varios tipos de dispositivos concentradores. Se utiliza tubería calentadora usualmente de Duriron y a veces de Hastelloy D, el cual a veces presenta corrosión en 57% H₂SO₄ (ver figura 7.12). Los tanques se fabrican usualmente de acero con forro de ladrillo y forro intermedio de plomo.

7.15 MATERIALES NO-METALICOS

En la figura 7.12 y en la tabla 7.2 se gráfica y se indica la resistencia de algunos materiales no-metálicos en ácido sulfúrico. Sin embargo, no se pueden olvidar las propiedades mecánicas inferiores de estos materiales sobre todo con respecto a la termofluencia y al comportamiento a alta temperatura y a su fragilidad. Por ejemplo el Teflón ya fluye plásticamente bajo carga a temperatura ambiente.

Material	Temperatura Ambiente	Elevada (°C)
Policloruro de vinilo (PVC-Tipo 1)	93%	93% a 66°
Policloruro de vinilo (PVC-Tipo 1)	93%	93% a 54°
Polietileno (Saran)	60%	50% a 52°
Polieliteno (alta densidad)	98%	98% a 52°
Polipropileno	98%	? a 93°
Poliéter (Penton)	98%	60% a 104°
Acilonitrilo-butadieno-estireno (Kralastic)	60%	10% a 60°
Fluoropolimeros (Teflón y Kel F)	100%	100% a 204°
Poliésteres	80%	75% a 66°
Epóxicas (Durcon)*	90%	75% a 93°
Fenólicos (Baquelita)	90%	70% a 93°
Hule butílico	75%	50% a 79°
Neopreno	75%	50% a 85°
Hipalon	93%	-----
Pyrex	Cualquier conc.	Cualquier conc. a 316°
Cerámica a prueba de ácido	Cualquier conc	Cualquier conc. a 316°
Haveng 43	60%	50% a 121°
Grafito nodular	100%	96% a 79°
Caucho natural (blando)	70%	60% a 77°
Caucho natural (duro)	80%	60% a 82°
Madera (ciprés y secoya)	8%	5% a 52°

Tabla 7.2
Concentraciones y temperatura limite para materiales no metálicos en ácido sulfúrico.

La figura 7.13 muestra la resistencia a la corrosión de acero con forro de vidrio Pfaudler en ácido sulfúrico de concentración y temperatura variable.

Otro aspecto importante de los no-metálicos es que su resistencia a la corrosión puede variar mucho según la forma de la estructura (plastificado o no-plastificado, con o sin relleno, etc...), sobre todo para plásticos, hules y elastómeros. La figura 7.14 ilustra el diferente comportamiento en corrosión de Durcon 2 y Durcon 5 : ambos materiales son resinas epoxy. Hay que ensayar los materiales para cada aplicación dada. En el capítulo 6, se discutieron algunos materiales no metálicos.

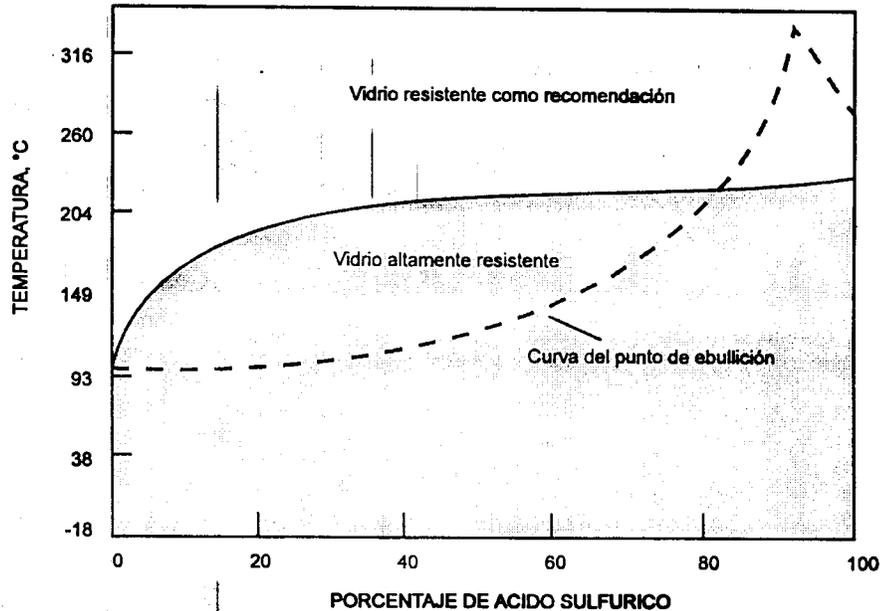


FIG 7.13

Concentraciones y temperatura límite para materiales no metálicos en ácido sulfúrico

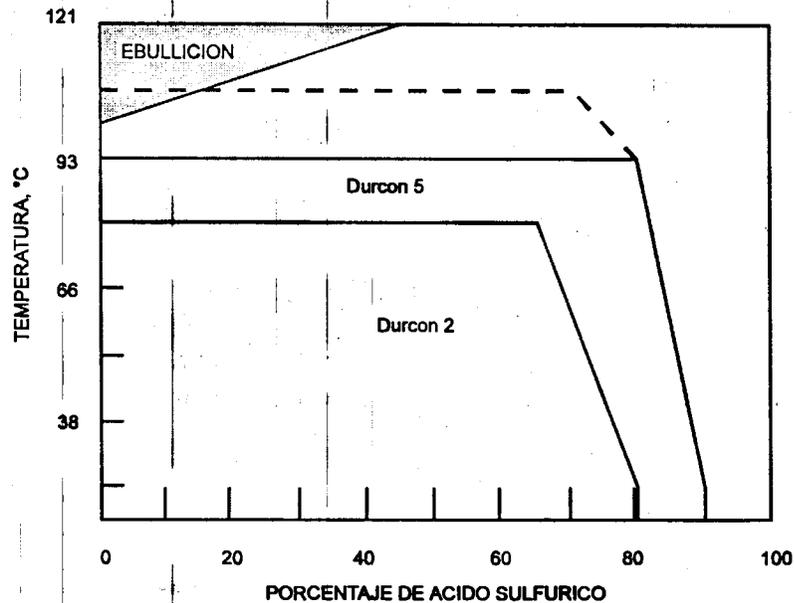


FIG 14

Resistencia a la corrosión de Durcon de 2 y 5 en ácido sulfúrico

Ácido nítrico

No hay tanta variedad de materiales para uso en contacto con ácido nítrico; generalmente, para aplicaciones en plantas industriales, sólo hay que elegir entre aceros inoxidables y los hierros de alto silicio. Además, la selección del material está limitada porque se requiere un contenido mínimo en cromo para los inoxidables y porque los hierros de alto silicio sólo son disponibles en piezas coladas.

Como para muchos medios corrosivos, es difícil establecer una clasificación sencilla de los materiales para uso en ácido nítrico. Sin embargo, en lo que sigue, se utilizará la clasificación siguiente :

- Clase 1 : materiales de uso muy común y adecuados para una variedad de condiciones de temperatura y de concentración;
- Clase 2 : materiales sólo utilizados en condiciones especiales debido a su alto precio, a su resistencia limitada a la corrosión, a su resistencia sólo en concentraciones específicas o debido a una combinación de estas restricciones;
- Clase 3 : materiales generalmente no utilizados o inadecuados debido sobre todo a su falta de resistencia a la corrosión. Esta clasificación está basada en consideraciones prácticas.

7.16 ACEROS INOXIDABLES

Los aceros inoxidables son las aleaciones más utilizadas desde el punto de vista de la cantidad (tonelaje). Hay una gran cantidad de tipos de aceros y aleaciones inoxidables y la selección para una determinada aplicación depende principalmente del contenido en cromo, de consideraciones de fabricación y del precio.

La tabla 7.3 da la resistencia a la corrosión de aleaciones Fe-Cr en ácido nítrico 65% en ebullición. Estos datos demuestran porqué la mayoría de las aleaciones inoxidables (con y sin níquel) que se usan para el manejo de ácido nítrico contienen por lo menos 15% de cromo. Una adición de níquel aumenta la resistencia a la corrosión : por ejemplo, una adición de 8% Ni a la aleación 18% Cr-Fe reduce la corrosión en ácido de 65% y en ebullición según la tabla anterior de 30 a 12 mpy.

%Cr	Tasa promedio de corrosión (mpy)
4.5	155,000
8.0	1700
12.0	120
18.0	30
25.0	8

Tabla 7.3
Efecto del cromo en la resistencia del acero en ácido nítrico en ebullición.

7.17 MATERIALES DE LA CLASE 1

Algunos metales y las aleaciones de la clase 1 listados en orden decreciente a su resistencia, son :

- hierro de alto silicio (aproximadamente 14.5% Si)
- acero 18-8 S (tipo 304 : 18Cr-8Ni)
- acero inoxidable tipo 430 (17% Cr)

Hierro de alto silicio

Los hierros de alto silicio son excelentes para la resistencia a la corrosión, pero sólo son disponibles en piezas coladas y tienen bajas propiedades mecánicas. Sin embargo, estos materiales se usan mucho por su precio relativamente bajo y porque muchos otros materiales no son adecuados en condiciones severas de corrosión, como a alta temperatura, alta concentración o corrosión- erosión.

Aceros tipo 18-8S

El acero 18-8S (304) es el material más usado para servicio en ácidos nítricos. La figura 7.15 da sus datos de isocorrosión y sirve para todas las aleaciones de este tipo, cuando lleven el tratamiento térmico adecuado (tipos 304, 304L, 321, 347 y CF-8, CF-3, CF-8T y CF-8C). Los aceros 316 y CF-8M o sea los 18-8SMo son ligeramente menos resistentes en ácido nítrico y son más caros, de modo que no son específicos para el servicio en ácido nítrico.

La figura 7.15 muestra que los aceros 18-8S tienen una excelente resistencia en ácido nítrico en todas la concentraciones desde temperatura ambiente hasta 80°F (30°C) y en ácido nítrico en ebullición hasta 50% de concentración. La resistencia a la corrosión disminuye cuando aumentan temperatura y/o concentración. El 18-8S presenta poca resistencia a la corrosión en ácido caliente muy concentrado, incluyendo ácido humeante, pero resiste perfectamente a temperatura ambiente, incluyendo a ácido fumeante blanco y rojo.

Una diferencia de la figura 7.15 en comparación con las figuras anteriores es que se dan líneas de isocorrosión para temperaturas superiores al punto de ebullición atmosférico. Estos datos se obtuvieron por medio de ensayos en autoclaves con presión de equilibrio para la temperatura utilizada. Casi no hay ninguna corrosión de 18-8S en ácido hirviendo de 5 y 20%, pero el ataque es bastante rápido a temperaturas cercanas y superiores a 150°C. La corrosión en ácido de 65% aumenta rápidamente cuando la temperatura sobrepasa la temperatura de ebullición : se observa por ejemplo 500 mpy a 160°C. La alta velocidad de corrosión a temperatura elevada fue confirmada en experiencias prácticas de planta.

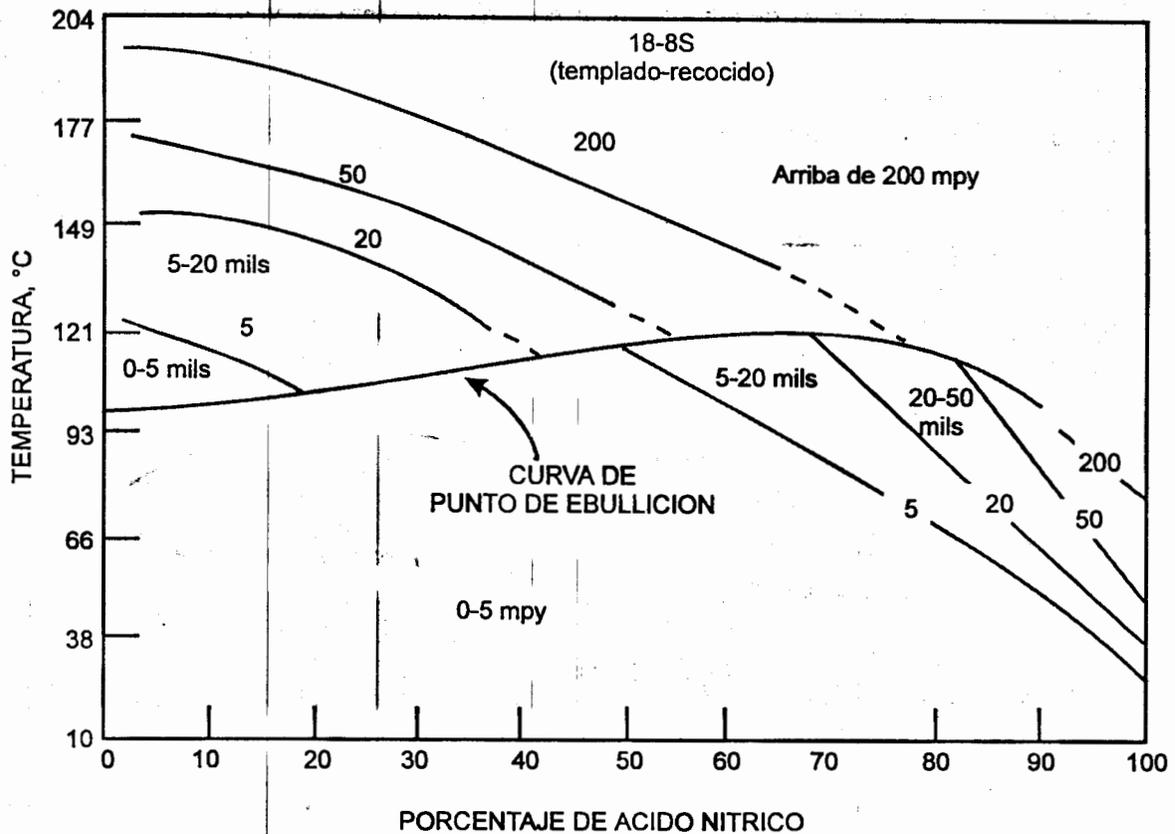


FIG 7.15

Diagrama de isocorrosión de acero 18-8s en ácido nítrico.

Aceros tipo 430

Uno de los primeros aceros inoxidable que se utilizó para la construcción de plantas químicas fue un Fe 15%-16% Cr (tipo 430). En los años 1920, se construyeron carros tanque para transporte de ácido nítrico y una planta industrial para ácido nítrico sintético utilizando esta aleación. La resistencia a la corrosión del acero 430 y de su equivalente colado es algo inferior a aquella de los 18-8S. El primero falla antes que el segundo cuando se aumentan concentración y/o temperatura.

Una de las mayores limitaciones del acero sin níquel, es la fragilidad de partes coladas y de zonas soldadas en material conformado, debido a la aparición de la fase σ (ver capítulo 5). A estos factores se debe que los aceros austeníticos reemplazaron en gran parte los aceros tipo 430 para el servicio en ácido nítrico, aunque su resistencia al ácido nítrico era suficiente.

La figura 7.16 da los datos de isocorrosión para Duriron (fundición con 14.5% Si), que presenta una excelente resistencia a la corrosión en concentraciones superiores a 45% y a temperaturas incluyendo el punto de ebullición. De hecho, el grado de corrosión es prácticamente nulo en ácidos de alta concentración, aun a temperaturas incluyendo la ebullición. Debajo de 70°C, la resistencia es buena para cualquier concentración.

Los datos para las curvas de ácido diluido son relativamente nuevos. Previamente, se creía que el Duriron y sus equivalentes resistían bien en cualquier concentración (incluyendo las diluidas) y temperatura. Hay que observar en la figura 7.16 que aumenta substancialmente la corrosión en ácido diluido cuando sube la temperatura. En realidad, la resistencia a la corrosión de Duriron aumenta con la concentración. Observe también las zonas 6 y 7 de la figura 7.16.

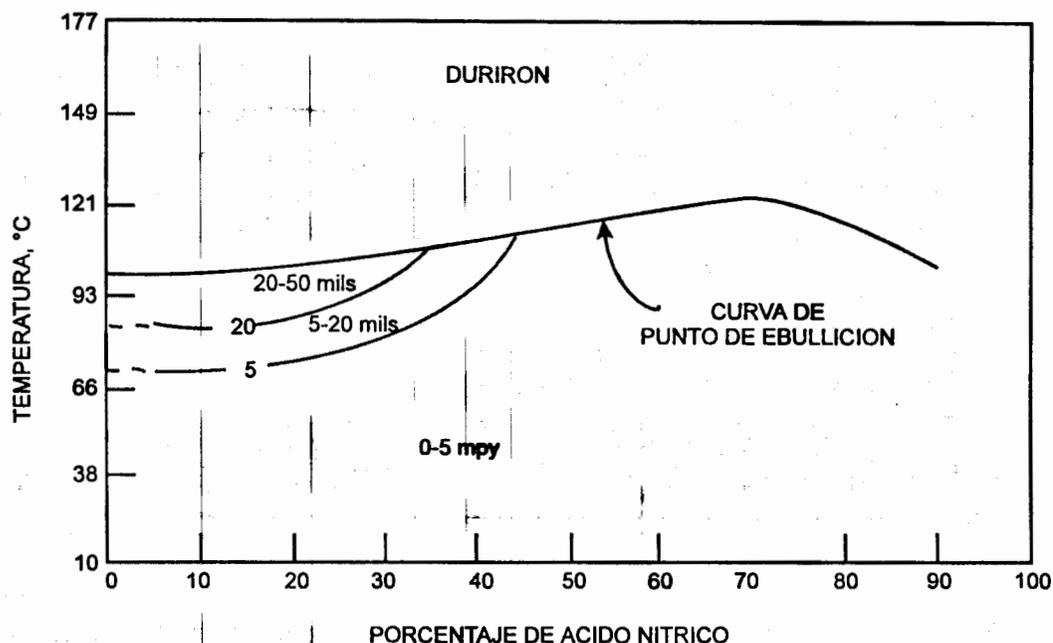


Fig 7.16
Corrosión de fundición al alto silicio en ácido nítrico

Otro hierro fundido de alto silicio es el Durichlor con 3% de molibdeno. Su resistencia a la corrosión en ácido nítrico no es mejor, sino probablemente inferior que para el Duriron. En general, la presencia de Mo como elemento de aleación no aumenta la resistencia a la corrosión en HNO_3 , sino que usualmente tiende a reducirla.

El Duriron es disponible en forma de una gran variedad de piezas coladas para servicio en plantas químicas, como bombas, válvulas, intercambiadores de calor, ventiladores, tubería y pequeños tanques. Equipo en hierro de alto silicio se utilizó durante muchos años en la fabricación y el manejo de ácido nítrico. En los antiguos procesos de salitre, las retortas, los condensadores y elementos de refrigeración eran de hierro de alto silicio. También se utiliza mucho en procesos de oxidación de amoníaco: concentradores, torres de deshidratación, bobinas de condensación, empaques de torres, ventiladores, bombas, recubrimientos y válvulas se fabrican a menudo en Duriron. Ácido nítrico caliente humeante se enfría en equipo en Duriron en su proceso de fabricación.

Los hierros de alto silicio se utilizan también para el manejo de mezclas de ácido nítrico con otros productos químicos como ácido sulfúrico, sulfatos y nitratos.

Una planta industrial utilizó un acero inoxidable en conexión con un nuevo proceso, involucrando el uso de ácido nítrico de aproximadamente 70% a temperaturas considerablemente superiores a la del punto de ebullición atmosférico, presentando

problemas después de poco tiempo. Se logró una operación exitosa con un hierro de alto silicio.

Otras aleaciones

El Durimet 20, o sea la forma colada de la aleación FA-20 (30Cr-20Ni), podría ser clasificado en la clase 1, debido a su buena resistencia a la corrosión y también porque en algunos casos se puede obtener en equipo terminado al mismo precio que 18-8S, debido a consideraciones de producción. El Durimet 20 se encuentra en el límite entre clase 1 y clase 2 : si una parte sale al mismo precio en Durimet 20 como en 18-8S, se clasifica la aleación en clase 1. Si la pieza anterior es más cara en Durimet 20 que en 18-8S, entonces se clasifica Durimet 20 en la clase 2.

El Carpenter 20, la misma aleación, pero conformada, corresponde a la categoría 2, porque siempre es más cara que el 18-8S, con la excepción del ácido muy concentrado, en el cual Carpenter 20 y Durimet 20 presentan una resistencia a la corrosión muy superior a aquella del 18-8S a temperaturas superiores a la ambiente. Estas consideraciones se refieren directamente a condiciones de ácido nítrico puro. En algunos casos de ácido conteniendo otros productos, puede incrementar la corrosión del 18-8S, de modo que se puede preferir entonces el material de mayor aleación.

La figura 7.17 proporciona datos de isocorrosión para Durimet 20 y Carpenter 20 : estos materiales presentan una resistencia excelente en cualquier concentración hasta 37°C y en ácido hirviendo hasta 50%. En la parte derecha de la figura, se nota como aumenta la corrosión para mayores temperaturas y concentraciones.

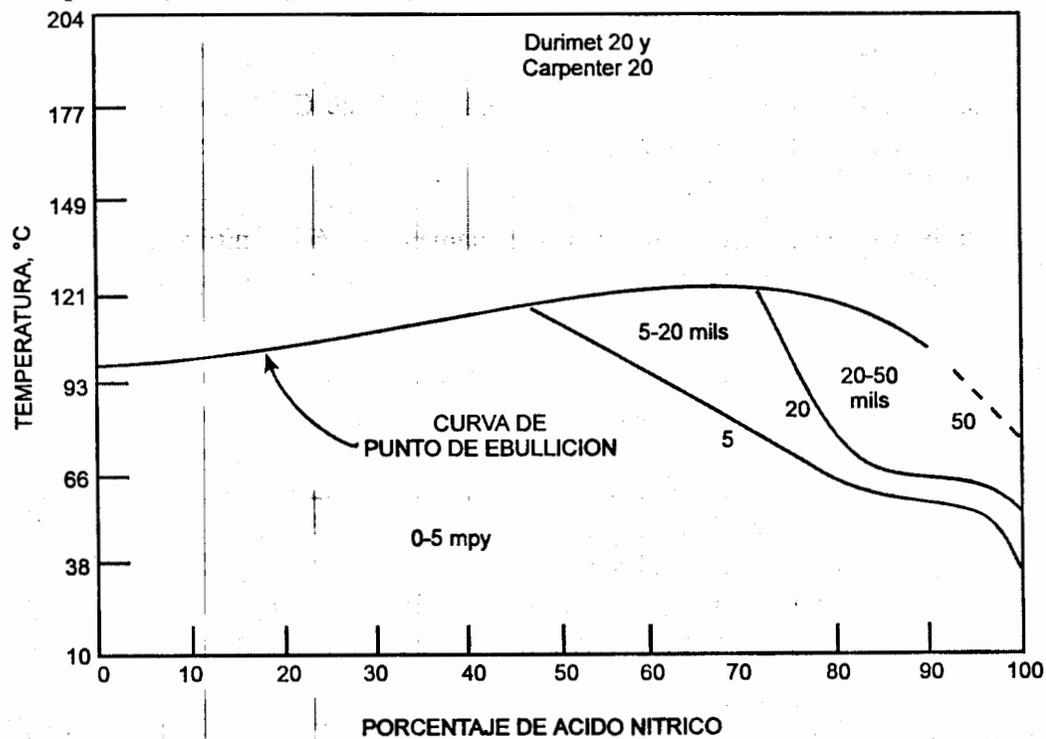


Fig 7.17
Comportamiento de Durimet 20 y Carpenter 20

Comparando las figuras 7.15 y 7.17, se observa mucha semejanza para la zona 0-5 mpy, pero la aleación 20 es mucho mejor para alta temperatura y alta concentración. Por ejemplo, la línea de 50 mpy de la figura 7.17 se encuentra aproximadamente en la misma posición que la línea de 200 mpy para el 18-8S, de modo que la aleación 20 se aplicará en condiciones representadas en la parte derecha superior de la figura, cuando el 18-8S ya no es adecuado.

A veces surge la pregunta, si una determinada aleación resiste más a la corrosión en estado colado que en estado conformado. Por lo general, se consideran las dos velocidades de corrosión como iguales. En algunos casos, un tipo de conformado puede corresponder a un grado menor de corrosión, pero también puede ocurrir al revés. Este punto es bastante académico, ya que la forma de la pieza determina generalmente si se producirá por colado o por conformado, y no el comportamiento en corrosión. Por ejemplo, una caja de bomba fabricada por un proceso de colada y sus alabes resultarían extremadamente caros en un proceso de conformado y corte. Por otro lado, una conexión flexible en tubería requiere un material muy delgado, prácticamente imposible de fabricar por colada.

7.18 MATERIALES DE LA CLASE 2

El titanio presenta una excelente resistencia en ácido nítrico de cualquier concentración, y para temperaturas hasta muy superiores al punto de ebullición atmosférico. Por ejemplo, menos de 5 mpy en 65% a 175°C. Este material relativamente nuevo se utiliza para los ácidos calientes y es además conformable y dúctil. Es un material caro, pero a veces el único adecuado: es por ejemplo ideal para el ácido nítrico fumante que se usa como oxidante en los cohetes y vehículos espaciales. Sin embargo, el titanio presenta tendencias pirofóricas en ácido nítrico fumante rojo y no se recomienda si el contenido del ácido en agua es inferior a 1.5% y en dióxido de nitrógeno superior a 2.5%. El titanio y sus aleaciones son generalmente muy buenos con respecto a la corrosión bajo tensión, con la única excepción conocida del ácido nítrico rojo fumante que sí puede causar un ACBT (ver capítulo 3).

La presencia de iones oxidantes (por ejemplo iones de Cr^{+3}) tiende a reducir aun más la corrosión del titanio, mientras que iones Cr^{+3} aumentan mucho la corrosión de acero inoxidable en HNO_3 caliente.

El aluminio y sus aleaciones resisten perfectamente en ácido nítrico concentrado frío, pero presentan un ataque rápido cuando la concentración disminuye a menos de 80%.

La figura 7.18 representa los datos de isocorrosión de aluminio en HNO_3 . Para concentraciones superiores a 80%, la resistencia aumenta rápidamente con la concentración. El aluminio es uno de los pocos materiales adecuados y de uso comercial para el manejo de ácido nítrico concentrado, incluyendo el ácido fumante, en los cuales se observa una corrosión de 3 mpy a temperatura ambiente. Cuando la prueba de corrosión se prolonga mucho, la corrosión se reduce aún más hasta valores prácticamente menospreciables. Siempre hay que evitar una dilución substancial del ácido. La línea de 50 mpy en la parte inferior izquierda del diagrama no es muy exacta. Sin embargo, esto no es de gran importancia desde un punto de vista práctico, porque el aluminio se utilizó muy pocas veces o nunca en ácido nítrico diluido.

El comportamiento de Al en HNO_3 es algo parecido al comportamiento de Fe en H_2SO_4 : ambos resisten en ácido concentrado, pero se disuelven rápidamente en ácido diluido.

Los datos de la figura 7.18 son directamente aplicables para el aluminio de pureza comercial (tipo 1100), para el aluminio comercial de alta pureza (mín. 99.6%) y para la aleación muy común y más fuerte 3003 (ver capítulo 5), la cual se utiliza mucho para equipo de procesos químicos. Sin embargo, los datos también pueden utilizarse para aleaciones 3004, 5052 y 6061. Las aleaciones de alta resistencia mecánica 2014, 2017 y 2024 (tipo "Dural") sólo coinciden con este comportamiento en el rango de ácido concentrado a baja temperatura.

Comparando las figuras 7.15 y 7.18, observamos que el acero inoxidable es mejor para baja concentración y el aluminio para ácido concentrado hasta temperaturas ligeramente superiores a la temperatura ambiente. Un aumento en el flujo de ácido nítrico fumante reduce la corrosión de acero inoxidable y acelera la corrosión de aluminio (ver 3.30). Se observó un efecto galvánico inusual entre 18-8S y Al en ácido nítrico fumeante : cuando los dos metales están en contacto eléctrico, la corrosión del Al es muy rápida y la del acero muy lenta, lo que está en contradicción con lo que se esperaría en base al comportamiento corrosivo de cada uno por separado. Este comportamiento indica que el Al podría utilizarse como ánodo de sacrificio para proteger acero austenítico en ácido nítrico fumeante.

Se utiliza equipo de aluminio en la manufactura y manejo de ácido nítrico concentrado, incluyendo el ácido fumeante, por ejemplo en tubería de enfriamiento, condensadores, tubería, tapas de bomba, conductos, tanques de almacenamiento, etc... La presencia de bajos óxidos de nitrógeno no afecta apreciablemente la corrosión.

La aleación CD-4MCu (designación del ACI = Alloy Casting Institute, composición: 0.03C-25Cr-5Ni-3Cu-2Mo) tiene una resistencia excelente en ácido nítrico (ver figura 7.19) y es prácticamente la única aleación inoxidable con posibilidad de endurecimiento por precipitación que conserva una buena resistencia a la corrosión en ácido nítrico en estado endurecido.

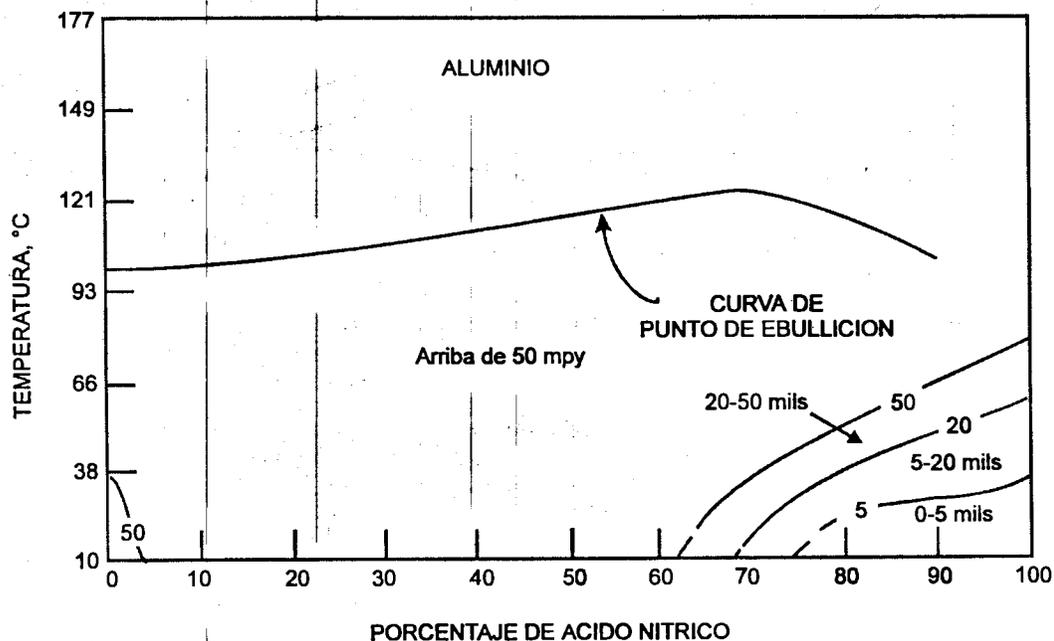


Fig 7.18
Corrosión de aluminio en ácido nítrico

Los aceros inoxidables austeníticos de alta aleación (309 y 310) son ligeramente mejor que el 18-8S, pero son más caros. Los aceros inoxidables de bajo contenido en cromo, como el 410, se usan poco en ácido nítrico y sólo a baja temperatura y diluido.

Inconeles, Illium, Durco D-10, Hastelloy C y Chlorimet 3 son aleaciones a base de níquel que contienen Cr, pero su resistencia a la corrosión no aumenta lo suficiente (generalmente inferior a 18-8S), y no se justifica su elevado costo. La aleación Haynes 25 resiste bien en ácido nítrico fumeante, pero es cara.

El oro, tantalio y platino demuestran una excelente resistencia en ácido nítrico, pero sólo se usan en casos especiales que pueden justificar su alto precio.

La tabla 7.4 da la resistencia a la corrosión de algunos materiales no-metálicos en ácido nítrico. Teflón tiene una excelente resistencia a la corrosión. Se usa mucho el Teflón relleno de fibra de vidrio para anillos rotatorios en empaques mecánicos de bombas para ácido nítrico. Además del teflón, los materiales no-metálicos orgánicos o con ligamento orgánico son atacados por ácidos fuertes. Hule butílico es mucho mejor que otros tipos de hule y elastómeros, los cuales tienen un comportamiento bastante débil en ácido nítrico. No es usual utilizar materiales plásticos para tubería y equipo, en primera instancia porque los aceros inoxidables dan excelentes resultados en el rango de concentraciones en que los plásticos se comportan muy bien.

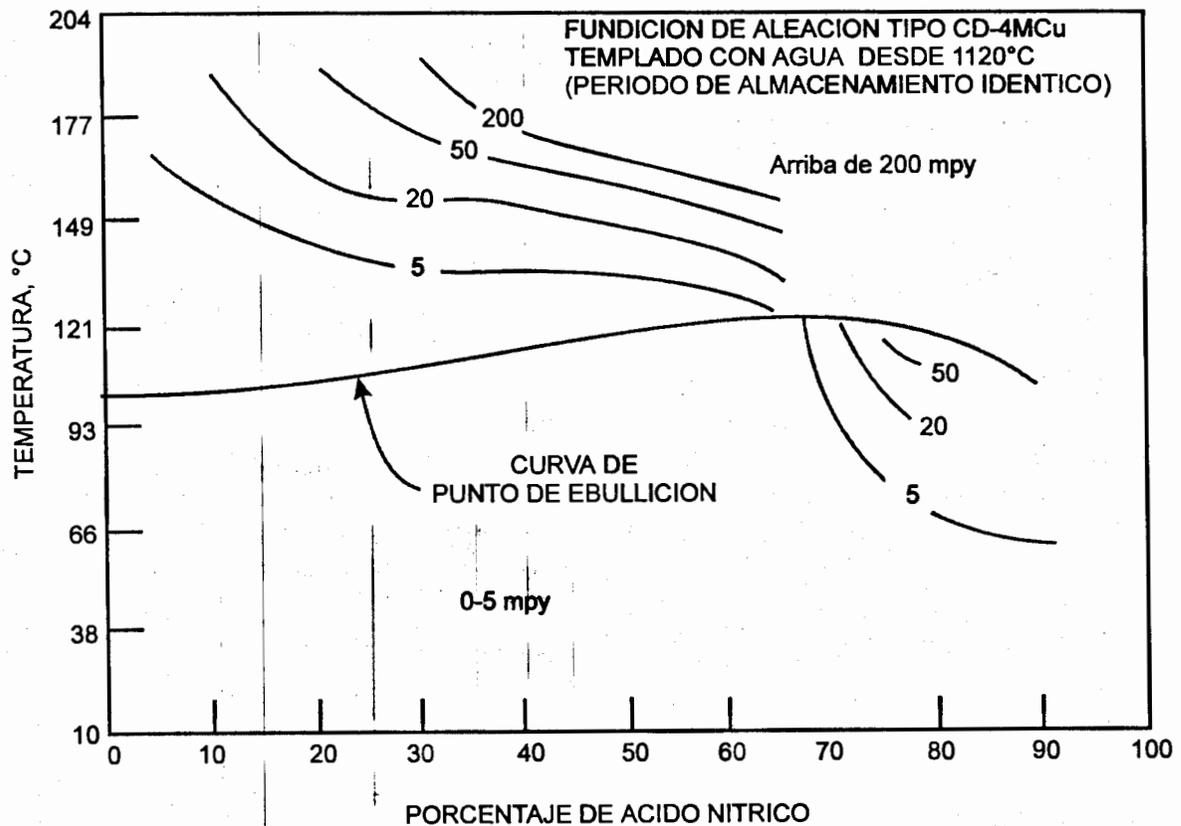


Fig 7.19
 Corrosión de CD-4MC₄ en ácido nítrico

Material	Ambiente	Elevada (°C)
Teflón	100%	100% arriba de 260°
Polietileno	60%	20% a 38°
PVC (sin plástico)	50%	40% a 60°
Caucho butírico	50%	30% a 66°
Saran	10%	5% a 38°
Karbate	30%	10% a 85°
Penton	70%	30% a 121°
Durcon	60%	40% a 66°

Tabla 7.4

Condiciones límite de uso de no metálicos en contacto con ácido nítrico.

7.19 MATERIALES DE CLASE 3

Fundición de hierro ordinaria, fundiciones de hierro al níquel, magnesio, acero y aceros de baja aleación presentan un ataque rápido en la mayoría de las concentraciones de ácido nítrico. Ocasionalmente, el hierro fundido y el acero pueden utilizarse en ácido de muy alta concentración a temperatura ambiente, cuando no hay ningún riesgo de dilución. El cobre, el níquel y las aleaciones de base cobre y níquel como latones, bronce, Monel y cuproníqueles presentan una alta velocidad de corrosión en ácido nítrico. La plata tiene poca resistencia a la corrosión. Las aleaciones de níquel-molibdeno tales como Hastelloy B y Chlorimet 2 se corroen fácilmente. Hastelloy D, una aleación base níquel con adiciones de silicio y cobre, generalmente no se recomienda para servicio en ácido nítrico. El plomo no se utiliza para ácido nítrico en concentración apreciable.

7.20 MEZCLAS DE ACIDO

Una mezcla común de ácido es la de ácido sulfúrico con ácido nítrico. La figura 7.20 muestra la resistencia a la corrosión (menos de 20 mpy) a temperatura ambiente para el sistema $H_2O-H_2SO_4-HNO_3$. Obsérvese que el acero ordinario es adecuado cuando el contenido en agua es bajo.

Se usan a menudo mezclas de ácido nítrico y fluorhídrico para el decapado de acero inoxidable. En estos medios se aplican materiales no-metálicos como Durcón, Karbate y ladrillos resistentes al ácido. Lo mismo vale para mezclas de ácido nítrico con clorhídrico.

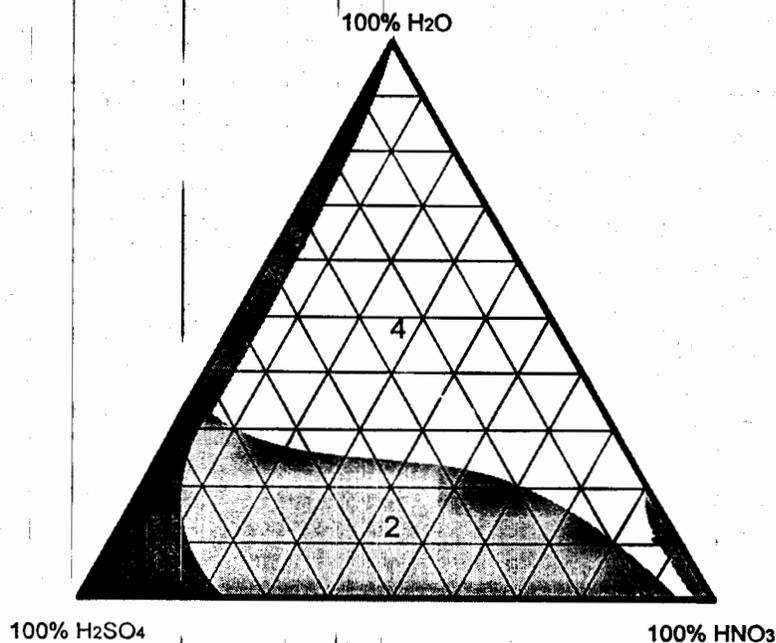


Fig. 7.20

Comportamiento de diversos materiales en una mezcla de ácido nítrico y sulfúrico diluidos en agua.

Acido clorhídrico

Este ácido es el ácido común más difícil de manejar desde el punto de vista de la corrosión y de los materiales de construcción. Se requiere un cuidado extremo en la selección de los materiales para el manejo del propio ácido, aún en concentraciones bajas o para procesar soluciones conteniendo cantidades apreciables de ácido clorhídrico. Este ácido es muy corrosivo para la mayoría de los metales y aleaciones comunes.

Cuando hay además agentes oxidantes o una aereación, las condiciones de corrosión son extremadamente severas. Muchas fallas inesperadas en servicio se debieron a la presencia de pequeñas cantidades de este ácido como impureza. El ácido comercial, llamado muriático (lleva Fe^{3+}) se comporta a menudo de modo muy diferente desde el punto de vista corrosivo que el ácido de pureza química o grado de reactante. En el mercado, aparece cada vez más ácido como subproducto y utilizado en la industria de procesamiento. Estos subproductos ácidos pueden contener cualquier tipo de impurezas, según el proceso de base de su producción. Muchas veces llevan cloruro férrico, que es un agente muy peligroso formador de picaduras. De hecho, ácido clorhídrico caliente conteniendo cantidades sustanciales de cloruro férrico o cúprico es un medio corrosivo en el cual ningún metal o aleación comercial y muy pocos no-metálicos resisten.

Usualmente, se amplifican los límites de corrosión permitida para la selección de materiales que se usarán en contacto con ácido clorhídrico, porque los materiales que presentan una corrosión muy ligera no son económicamente accesibles. Es muy difícil obtener un buen balance entre el tiempo de servicio del equipo y su precio. Cuando hay que evitar contaminación, sólo se pueden utilizar materiales muy caros como el tantalio.

Se clasifican los metales y aleaciones en tres grupos:

1. uso general y adecuados para la mayoría de las aplicaciones
2. para utilizar con cuidado y en condiciones específicas
3. normalmente no adecuado en ninguna condición y sólo recomendable para concentraciones extremadamente bajas del ácido.

7.21 METALES Y ALEACIONES DE LA CLASE 1

En la clase 1 encontramos Chlorimet 2, Chlorimet 3, Hastelloy B, Hastelloy C, Durichlor, tantalio, circonio y molibdeno. El molibdeno es un constituyente importante de las aleaciones. El tantalio es caro, pero se usa a menudo cuando hay que evitar la contaminación del producto, por ejemplo para tubos de vapor calentadores de ácido de pureza química. Este metal tiene una alta resistencia mecánica y tubos de pared delgada (2 mils) pueden aguantar substanciales presiones de vapor. Equipo que no permite ninguna corrosión, como por ejemplo medidores, se hacen de tantalio por su buena resistencia a la corrosión en HCl.

La figura 7.21 con la tabla de códigos, proporciona un resumen excelente de la resistencia a la corrosión en ácido clorhídrico de una gran variedad de materiales. Basado en trabajos adicionales, hay que añadir el Mo a la zona 1. Una aereación del ácido no provocó efectos apreciables en los ensayos que se efectuaron hasta 20% de ácido.

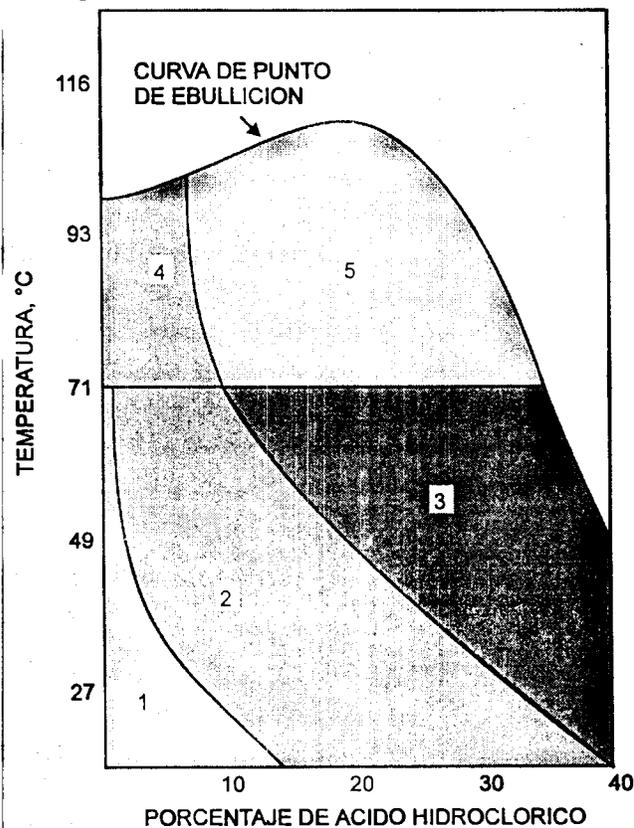


Fig 7.21

Resistencia a la corrosión de diversos materiales en ácido clorhídrico.

El Durichlor es una fundición de alto silicio conteniendo molibdeno y es mucho más resistente a la corrosión en ácido clorhídrico que la aleación sin molibdeno. El Durichlor presenta efectos de pasivación, ya que la velocidad inicial de corrosión (durante unas horas) es alta, pero disminuye rápidamente con el tiempo. En la industria, se usa esta aleación para todas las concentraciones de ácido clorhídrico y muriático a temperaturas moderadas. Ácido concentrado en ebullición presenta ataque rápido. Una aereación no afecta la resistencia a la corrosión. Bombas en Durichlor dan servicio satisfactorio en ácido clorhídrico de 30% y también en medios con lodos con 10% ácido a temperatura ambiente. La nueva aleación Durichlor C es equivalente al Durichlor estándar.

Chlorimet y Hastelloy son aleaciones a base de níquel con alto contenido en molibdeno. Chlorimet 2 y Hastelloy B tienen buena resistencia en ácido clorhídrico de cualquier concentración hasta la temperatura de ebullición. Sin embargo, estas aleaciones no resisten si hay aereación o agentes oxidantes presentes. Chlorimet 3 y Hastelloy C son buenos en ácido diluido a temperatura moderada y presentan una mejor resistencia en medios oxidantes debido a su mayor contenido en cromo.

7.22 METALES Y ALEACIONES DE LA CLASE 2

En esta clase encontramos el cobre, varios bronce, cuproníqueles, Monel, Níquel, Inconel, Ni-Resist, Hastelloy D, Duriron, acero inoxidable tipo 316 y acero inoxidable de alta aleación. Los primeros cinco materiales son susceptibles a efectos de aereación (ver los códigos para la figura 7-21). Monel es ligeramente mejor que níquel e Inconel. Ni-Resist sólo es adecuado para bajas concentraciones a temperatura ambiente. Acero 316 podría ser utilizado para muy baja concentración y los aceros inoxidables de alta aleación, como Durimet 20 y Worthite, no son mucho mejor. Hastelloy D es bastante bueno a temperatura ambiente y en concentraciones hasta 15%. Duriron es utilizable para cualquier concentración a temperatura ambiente, pero cuando aumenta la temperatura, disminuye la concentración crítica. Se prefiere Durichlor a Duriron. El titanio es bueno hasta 10% a temperatura ambiente, pero la corrosión en ácido clorhídrico disminuye por la presencia de cloruros férricos y cúpricos.

En general, los materiales de la clase 2 no se consideran como aleaciones para ácido clorhídrico. Como son susceptibles a influencias que no son del ácido propio, hay que usarlos con cuidado y sólo si se conocen exactamente las condiciones específicas. Se prefieren los materiales de la clase 1.

7.23 METALES Y ALEACIONES DE CLASE 3

No se usan nunca los aceros ordinarios ni la fundición para servicio en ácido clorhídrico : una corrosión rápida ocurre desde pH 4 a 5, sobre todo si la velocidad de flujo del medio corrosivo es apreciable. Condiciones oxidantes y/o aereación resultan en un ataque muy destructivo, aún en soluciones muy diluidas. Se requieren inhibidores cuando se limpia equipo de hierro o de acero por un decapado en ácido clorhídrico. El cinc y el magnesio se disuelven rápidamente en ácido clorhídrico. El estaño y recubrimientos de estaño se usan para

soluciones conteniendo una cantidad reducida de ácido, como por ejemplo alimentos. La aereación también puede causar destrucción del estaño.

No se recomiendan ni el aluminio ni sus aleaciones para el uso en ácido clorhídrico, ya que la película protectora de óxido de aluminio se disuelve fácilmente en este ácido, provocando así una corrosión activa. En este caso, la aereación no es un factor importante, pero la presencia de iones metálicos como de hierro o de cobre tiende a acelerar la corrosión. El aluminio de muy alta pureza presenta alguna resistencia a la corrosión en ácido clorhídrico, pero su uso no es muy práctico.

No se recomiendan tampoco el plomo y sus aleaciones, pero el plomo duro es algo mejor que el plomo químico (ver capítulo 5). Los latones pierden su cinc y los aceros inoxidable al cromo (tipo 304) se disuelven o presentan picadura.

7.24 AEREACION Y AGENTES OXIDANTES

Es muy importante poner énfasis en los efectos de la aereación y de los agentes oxidantes sobre la corrosión en ácido clorhídrico, porque su influencia es muy grande para muchos materiales, sobre todo sobre el cobre y sus aleaciones. Estos materiales resisten bien al HCl en condiciones reductoras, pero presentan un ataque fuerte en condiciones oxidantes: un pedazo de cobre completamente sumergido en ácido clorhídrico presenta poca corrosión, pero una muestra semi-sumergida presenta una corrosión localizada bastante fuerte en la línea de interfase líquida debido a la presencia de aire en esta zona. Los mismos fenómenos ocurren en las aleaciones que no llevan cromo, como el níquel y las aleaciones de níquel-molibdeno, de modo que no conviene utilizar estas aleaciones en ácido clorhídrico en condiciones oxidantes, causadas por aereación y/o presencia de agentes oxidantes como ácido nítrico y cloruro férrico. El cloruro férrico en baja concentración es más destructivo que el oxígeno disuelto.

Hay que considerar dos condiciones generales: ácido con y sin aereación o agentes oxidantes. En plantas de proceso, es usualmente difícil obtener condiciones sin aire disuelto, ya que el ácido se expone al aire durante su tratamiento y que muchas veces entra aire al sistema a través de empaques de bombas y otro equipo.

Un excelente ejemplo del efecto destructivo de la aereación se encontró en una planta de procesamiento de un líquido conteniendo ácido clorhídrico diluido. Equipo fabricado en Chlorimet 2 y Hastelloy B falló rápidamente, aun cuando estas aleaciones al níquel y molibdeno presentan una excelente resistencia al ácido clorhídrico en todas las concentraciones e incluyendo la temperatura de ebullición. Se encontró que el líquido procesado estaba sujeto a una agitación por inyección de aire antes de entrar en contacto con el equipo de alta aleación. Se obtuvo un comportamiento satisfactorio al cambiar el Chlorimet 2 por Chlorimet 3, el cual contiene 18% de cromo. Otra planta industrial presentó una falla rápida de bombas de Chlorimet 2 en ácido clorhídrico diluido y caliente. La investigación demostró que el ácido contenía pequeñas cantidades de ácido nítrico, ni siquiera mencionado en la planta, porque se pensaba que cantidades tan pequeñas no podían causar ningún daño a este material de alta aleación.

7.25 MATERIALES NO-METALICOS

Los materiales no-metálicos se utilizan mucho en aplicaciones con ácido clorhídrico por su buena resistencia y por su inmunidad al ataque por iones oxidantes. Además, el precio de los no-metálicos es una ventaja con respecto al alto costo de los metales y aleaciones utilizables. Se incluyen varios materiales no metálicos en la figura 7.21. Con las restricciones de sus propios límites en temperatura, la mayoría de los plásticos y hules son adecuadas para el uso en cualquier concentración de ácido clorhídrico. Por ejemplo, es muy usual usar acero con forro de hule para tubería y tanques para servicio en ácido clorhídrico. La madera se utiliza a veces como material barato para ácido diluido.

La figura 7.22 muestra la resistencia de acero con forro de vidrio en ácido clorhídrico.

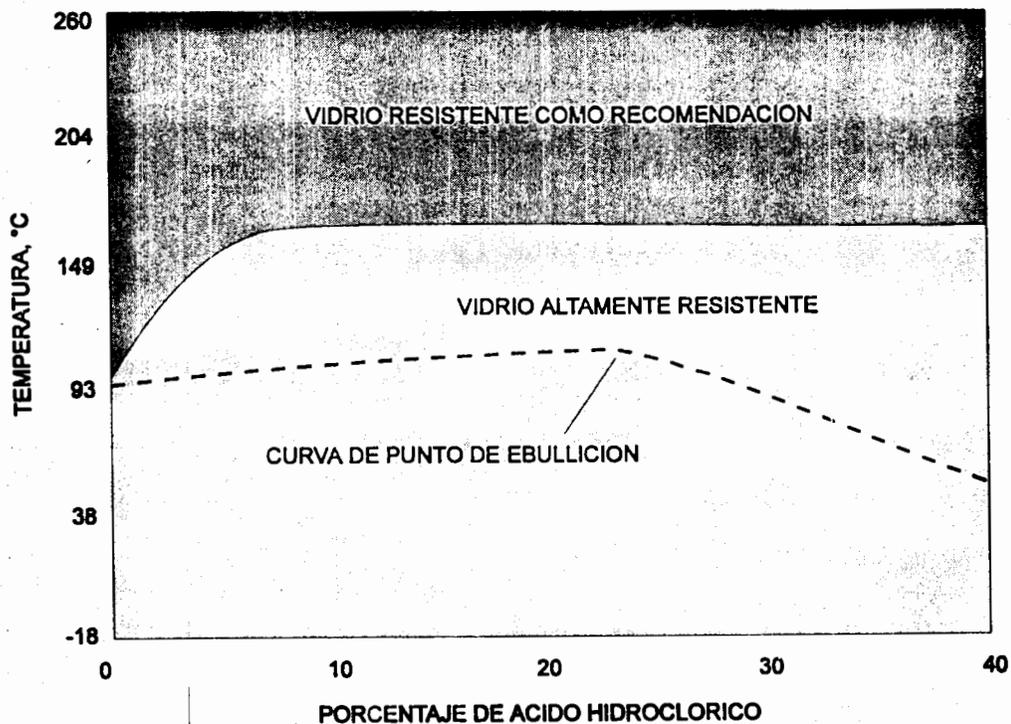


Fig 7.22

Resistencia a la corrosión de vidrio pfaudler 53 en ácido clorhidrico

7.26 CLORURO DE HIDROGENO (SECO) Y EL GAS CLORO (Cl₂)

La mayoría de los metales de construcción, incluyendo el acero, es adecuada para cloruro de hidrógeno seco y cloro (gas) a temperatura ambiente. Sin embargo, la presencia de humedad modifica el comportamiento del material en el gas seco en el comportamiento en el ácido (ver párrafos anteriores). La tabla 7.5 da los límites máximos en temperatura para el uso continuo en HCl y Cl₂ seco para algunas aleaciones y metales.

El titanio resiste en el cloro húmedo pero no en el cloro seco. El circonio resiste en cloro seco pero no en el gas húmedo.

Material	HCl (°C)	Cloro (°C)
Platino	1,204	260
Oro	871	149
Niquel	510	538
Inconel	482	538
Hastelloy B	454	538
Hastelloy C	454	510
Acero al carbono	260	204
Monel	232	427
Plata	232	66
Fundición de hierro	204	177
18-8	399	316
18-8 Mo	399	343
Cobre	93	204

Tabla 7.5

Temperatura máxima de servicio de diversos materiales en cloruro de hidrógeno (seco) y gas cloro.

Acido fluorhídrico

El ácido fluorhídrico es único en cuanto a su comportamiento corrosivo. Fundiciones de hierro con alto silicio, porcelana y vidrio son generalmente resistentes a la mayoría de los ácidos, pero todos estos materiales son rápidamente atacados por ácido fluorhídrico. El magnesio presenta una resistencia limitada a muchos ácidos, pero este metal resiste bien el ataque por ácido fluorhídrico. De hecho, algunos tanques de transporte para este ácido se fabrican de magnesio. Para concentraciones inferiores a 1%, ocurre un cierto grado de ataque, pero en concentraciones de 5% y más, el magnesio es prácticamente inmune a la corrosión debido a la formación de una película superficial de fluoruro, la cual impide la corrosión del metal. Este mismo fenómeno superficial es válido para otros metales y aleaciones que resisten a la corrosión en ácido fluorhídrico.

El ácido fluorhídrico y los fluoruros son tóxicos y se requiere un cuidado extremo en el manejo de estos materiales. El ácido fluorhídrico causa quemaduras dolorosas que curan difícilmente. Se recomienda un lavado extensivo de manos y cara con jabón, aun cuando no se sospecha contacto con la piel.

7.27 ACIDO FLUORHIDRICO ACUOSO

El acero es adecuado para el manejo de concentraciones de aproximadamente 60 hasta 100%. La corrosión del acero aumenta rápidamente cuando la concentración se reduce por debajo de 60%. Ácido puro presenta un ataque apreciable con una concentración de 62%, pero el ácido comercial de 60% contiene ácido sulfúrico y fluosilico como impurezas que reducen la

corrosión a un nivel satisfactorio. En algunos casos, especialmente a temperaturas elevadas, el contenido en silicio del acero ordinario al carbono es importante : un aumento del porcentaje en silicio de esencialmente cero a unos décimo de porciento acelera el ataque. Se prefiere un acero calmado para evitar la formación de ampollas de hidrógeno.

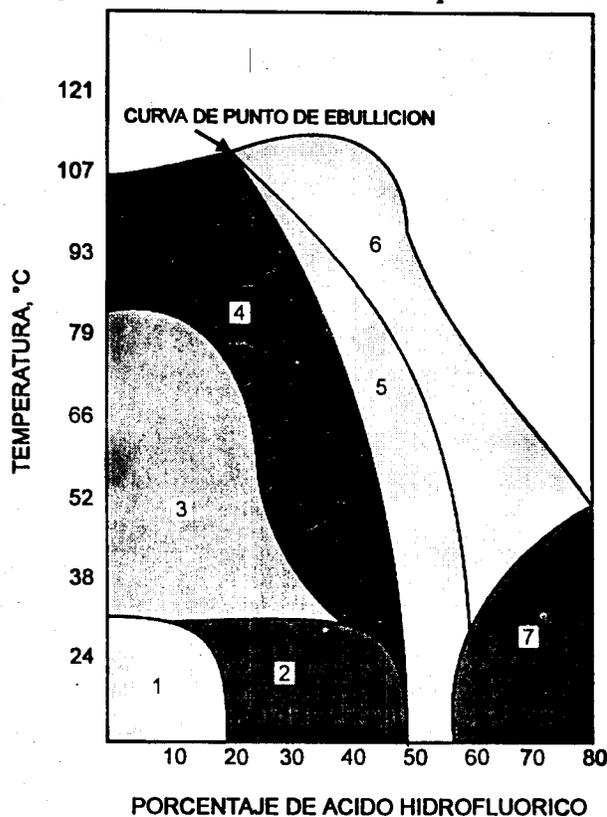


Fig 7.23

Resistencia a la corrosión de diversos materiales en ácido fluorhídrico (menos de 20 mpy)

El Monel conformado es un material excelente porque resiste a todas las concentraciones de ácido fluorhídrico a todas las temperaturas, incluyendo la de ebullición. Monel y ácido fluorhídrico forman una combinación natural. Una aereación y/o la presencia de sales oxidantes aumenta la corrosión de Monel, pero las impurezas usualmente presentes en los procesos de alquilación de hidrocarburos involucrando ácido fluorhídrico no afectan la resistencia del Monel. A veces se utilizan recipientes de presión recubiertos de Monel (clad) para bajar el precio del equipo. Piezas coladas de Monel también son adecuadas para el uso en ácido fluorhídrico, a condición de que las piezas tengan buena calidad y estén sanas. Cuando se requiere mayor resistencia a la abrasión, se usa a veces el Monel-S, el cual puede ser endurecido por precipitación (tratamiento térmico).

Se utiliza la plata para servicio más severo como ácido concentrado en ebullición.

En general, el cobre es adecuado para soluciones diluidas calientes y frías y para altas concentraciones hasta unos 65°C. El cobre es mucho más sensible que el Monel a aereación y agentes oxidantes en el HF y también a la corrosión-erosión. El ataque del cobre aumenta mucho cuando el medio corrosivo es de alta velocidad de flujo o si lleva partículas sólidas en suspensión. Estas observaciones sobre el cobre también son válidas para latón y bronce. El

latón es susceptible a la corrosión bajo tensión en ácido fluorhídrico. El cuproníquel es mejor que el cobre, pero menos resistente que el Monel.

El plomo resiste bastante bien en ácido fluorhídrico de menos de 60% a temperatura ambiente. Mayores temperaturas en el rango superior de concentraciones aumentan la corrosión del plomo : por ejemplo, plomo en ácido de 25% a 80°C presentó una corrosión de 9 mpy, pero el ataque en 50% a 80°C subió a 28 mpy. ácido más concentrado, sobre todo sin agua, ataca el plomo.

El ácido fluorhídrico aerado o conteniendo sales oxidantes, tales como iones férricos o cúpricos, presenta un problema grave, ya que las aleaciones de cobre no son adecuadas. En estos casos hay que considerar el uso de materiales no-metálicos y aleaciones inoxidables de alto porcentaje de aleación, como Durimet 20 y aleaciones Cr-Ni 25-20. Los aceros inoxidables de puro cromo y los austeníticos tipo 18-8 no son muy adecuados debido a su susceptibilidad a las picaduras. El tipo 410 es sensible a la corrosión-erosión.

El ácido fluorhídrico comercial, sobre todo de alta concentración, contiene a menudo una cantidad substancial de sólidos en suspensión. Conviene eliminar una parte de estas impurezas para evitar el depósito de sales sobre tubería u otras partes del equipo, ya que esto puede provocar el inicio de picaduras debajo del depósito. Un método para reducir estos problemas consiste en posicionar el tubo de salida de un tanque de almacenamiento de tal manera que esta salida se encuentra a una distancia substancial encima del fondo del tanque. Este arreglo permite el depósito de lodo, el cual permanece tranquilo en esta zona. Una limpieza ocasional del tanque es necesaria.

Material	Ambiente	Elevada (°C)
Teflón	100%	100% arriba de 500°
Polietileno	60%	50% a 100°
Karbate	60%	60% a 185° 48% en ebullición
PVC	60%	60% a 120°
Haveng (cubierto de carbón)	60%	60% a 150°
Saran	60%	50% a 100°
Caucho natural suave	10%	10% a 100°
Caucho flexible duro	60%	60% a 150°
Caucho butírico	60%	60% a 150°
Neopreno	60%	60% a 150°
Penton	100%	60% a 220°, 30% a 250°
Durcon 5	60%	50% a 200°

Tabla 7.6
Condiciones límite para el uso de no metálicos en contacto con ácido fluorhídrico

7.28 ACIDO FLUORHIDRICO ANHIDRICO

Este ácido no es muy corrosivo y se usa mucho el acero ordinario. Partes críticas como elementos de válvulas y de bombas se hacen de Monel. Los aceros y aleaciones inoxidables no presentan ninguna ventaja particular sobre el acero al carbono. Una grafitización puede ocurrir cuando se usa fundición gris. Para temperaturas superiores a 65°C, se prefiere el Monel o cuproníquel al acero, ya que este se corroe bastante. Para muy altas temperaturas (540°C), el níquel, Monel y cuproníquel tienen buena resistencia, mientras que el acero al carbono y los aceros inoxidables se disuelven rápidamente.

Material	Elevada (°C)
Teflón	85% arriba de 500°
PVC sin plástico	85% a 140°
Polietileno	80% a 120
Saran	85% a 150°
Karbate	85% a en ebullición
Caucho natural suave	85% a 150°
Caucho flexible duro	85% a 160°
Caucho butírico	85% a 150°
Neopreno	85% a 160°
Haveng 41	85% a 250°
Carbono y grafito	85% a 250°
Penton	85% hasta 500 ó más
Durcon 5	85% a 200°

Tabla 7.7

Condiciones límite para el empleo de materiales no metálicos en contacto con ácido fosfórico

7.29 FLUOR F₂

El gas flúor seco, al igual del cloro, prácticamente no es corrosivo para metales y aleaciones. Celdas electrolíticas para la producción de flúor (desde ácido fluorhídrico anhídrico y bifluoruro de potasio fundido) se construyen en acero al carbono soldado. Otros elementos de estas celdas son dos cátodos de acero y una barrera de acero para el gas. El flúor se almacena y transporta en cilindros a presión de acero. Sin embargo, el flúor húmedo o soluciones acuosas de este gas son extremadamente corrosivas : atacan casi todos los metales con la excepción de oro y platino. Soluciones de flúor causan picadura de acero inoxidable, como lo hacen también el cloro y el bromo. El flúor seco y húmedo ataca el acero a alta temperatura : el acero al rojo vivo se quema rápidamente en una atmósfera de flúor. Níquel, Monel y aluminio resisten bien hasta 200°C, mientras que los aceros inoxidables ya se corroen rápidamente.

Acido fosfórico

La corrosión en el ácido fosfórico depende en parte del método de producción y de las impurezas presentes en el producto comercial terminado. Fluoruros, cloruros y ácido sulfúrico son las principales impurezas presentes en los procesos de manufactura del ácido y en algunas variedades comerciales del producto. Por ejemplo, la presencia de ácido fluorhídrico afecta bastante los hierros de alto-silicio, los aceros inoxidable sin molibdeno (picaduras), la cerámica y el tantalio.

7.30 MATERIALES PARA CONSTRUCCION

Dos de las aleaciones más utilizadas son el tipo 316 de acero inoxidable y el Durimet 20 (y aleaciones similares) : estas aleaciones presentan muy poca corrosión en concentraciones hasta 85% para ácido impuro y temperaturas incluyendo la de ebullición. El plomo y sus aleaciones también se utilizan hasta temperaturas de 200°C en concentraciones hasta de 80% para ácido puro y hasta 85% para ácido impuro. El plomo forma una capa de fosfato insoluble que protege la superficie. Los hierros con alto silicio, vidrio y cerámica resisten bien en el ácido puro.

El cobre y sus aleaciones no se usan mucho en ácido fosfórico. Aleaciones de alto níquel-molibdeno presentan buena resistencia en ácido puro, pero sufren ataque cuando ocurre aereación o hay oxidantes presentes. El aluminio, la fundición gris, el acero, el latón y los aceros inoxidables ferríticos y martensíticos presentan poca resistencia a la corrosión.

Capítulo 8: Otros medios corrosivos

Los principales ácidos minerales se describieron en el capítulo 7. La mayoría de los demás medios son más o menos corrosivos. Sin embargo, corrosivos supuestamente débiles pueden causar problemas severos en determinadas condiciones.

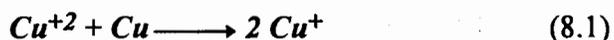
8.1 ÁCIDOS ORGÁNICOS

Desde el punto de vista de la cantidad producida, el ácido acético es el ácido orgánico más importante. Muchos otros ácidos orgánicos tienen un comportamiento en corrosión similar y, por falta de datos, hay que asumir que todos se comportan de manera análoga. Los aceros inoxidable tipo 316 y 304, cobre y bronce, aluminio 1100 y 3003, Durimet 20, Duriron y Hastelloy C se usan mucho para el manejo de ácido acético. El tipo 316 se prefiere para las condiciones más severas involucrando ácido glacial (+98%) o de temperaturas elevadas. Aluminio, cobre y el acero 304 son buenos para el uso a temperatura ambiente en ácido glacial y para ácido más diluido. Cobre era el material más usual para el manejo de ácido acético, pero ahora ya es más usual el acero inoxidable, sobre todo desde que la diferencia en precio entre los dos productos se redujo. Durimet 20 se usa para bombas y el Duriron para bombas, tubería y columnas. Hastelloy C y Chlorimet 3 sólo pueden ser justificados en las condiciones más severas.

El comportamiento en corrosión del ácido acético es algo extraño con respecto a la temperatura. El cobre y el acero inoxidable intercambian sus posiciones cuando aumenta la temperatura. Ambos son buenos para uso a temperatura ambiente, el 316 es mejor cerca de la temperatura de ebullición, mientras que el cobre presenta muy poca corrosión (si no hay aireación) a temperaturas superiores al punto de ebullición, cuando el acero inoxidable puede disolverse rápidamente.

Para ilustrar lo antes expuesto se puede mencionar el problema presentado en un intercambiador de calor para alta temperatura y presión, en este equipo se produjo una corrosión rápida del acero 316 en el extremo caliente y ninguna corrosión en el extremo más frío. Tubos de cobre, instalados para reemplazar el acero, presentaron la situación opuesta: más corrosión en la parte fría y menos en la parte caliente. El resultado neto fue una vida útil superior para los tubos de cobre. La caída de temperatura a lo largo del tubo involucraba la temperatura de cambio en el comportamiento antes citado.

A veces ocurre una corrosión del cobre en ácido acético cuando hay iones cúpricos en solución, según la reacción:



Los ácidos orgánicos son más "débiles" que los inorgánicos porque son sólo ligeramente ionizados. El ácido fórmico es uno de los ácidos orgánicos más fuertes y más corrosivos. El aluminio no es adecuado para uso en ácido fórmico. Los ácidos maléico y láctico son más agresivos que el acético con respecto a la corrosión intergranular de aceros inoxidables. Los

ácidos grasos, como p. ej. el esteárico, son menos corrosivos, pero todavía se requiere un acero 316 para alta temperatura. El ácido nafténico causa problemas en las refinerías de petróleo principalmente debido a las altas temperaturas del proceso. Se encuentran ácido cítrico y tartárico en alimentos. La tabla 8.1 da una lista de algunos datos de corrosión en ácidos orgánicos.

Acido	Concentración	Temperatura (°C)	Aluminio*	Cobre y Bronce**	Tipo 304	Tipo 316	Durimet 20	Duriron
Acético	50%	75	□	□	♦	□	□	□
Acético	50%	212	☒	♦	□	□	□	□
Acético	Glacial	75	□	□	□	□	□	□
Acético	Glacial	212	♦	☒	☒	♦	♦	□
Cítrico	50%	75	♦	□	♦	♦	□	□
Cítrico	50%	212	□	□	☒	♦	♦	□
Fórmico	80%	75	♦	♦	♦	□	□	□
Fórmico	80%	212	☒	♦	☒	♦	♦	□
Láctico	50%	75	♦	♦	♦	□	□	♦
Láctico	50%	212	☒	♦	☒	♦	♦	♦
Maléico	50%	75	♦	□	♦	♦	□	□
Maléico	50%	212	☒	---	♦	♦	♦	♦
Nafténico	100%	75	♦	♦	□	□	□	---
Nafténico	100%	212	♦	☒	□	□	□	---
Tartarico	50%	75	♦	□	□	□	□	□
Tartarico	50%	212	☒	---	□	□	□	□
Acidos grasos	100%	212	□	□	♦	□	□	□

Notas: □ Menos de 2 mpy, ♦ menos de 20 mpy, □ de 20 a 50 mpy, ☒ arriba de 50 mpy. * Más de 1% de agua para los ácidos nafténico y grasos. ** La aereación incrementa la tasa de corrosión. Fuente: Corrosión Data Survey, Shell Development Co., 1960.

Tabla 8.1
Corrosión en ácidos orgánicos

8.2 ALCALINOS

Los alcalinos comunes como sosa cáustica NaOH y potasio cáustico KOH no son particularmente corrosivos y se puede usar acero para la mayoría de las aplicaciones en las cuales no hay problemas de contaminación. Sin embargo, hay que tener cuidado con la corrosión bajo tensión en determinadas concentraciones y temperaturas (ver capítulo 3). Se aplican recubrimientos y forros a base de hule y de otros productos sobre equipo de acero para evitar una contaminación con hierro.

Se usan mucho el níquel y sus aleaciones para aplicaciones de corrosión en cáusticos. El níquel es adecuado en prácticamente todas las condiciones de concentración y temperatura. Además, se puede decir que la resistencia de un material a los cáusticos es casi directamente proporcional a su contenido en níquel. Una adición de tan poco como 2% Ni a la fundición gris ya es beneficiosa. El Monel (70% Ni), los aceros inoxidable austeníticos (8 a 20% Ni) y otras aleaciones conteniendo níquel se aplican mucho en casos de alta temperatura o para evitar la contaminación del producto.

El aluminio es muy débil para el manejo de cáusticos. Este metal y sus aleaciones se disuelven rápidamente, aún en soluciones diluidas.

Muchos metales y aleaciones presentan bajas velocidades de corrosión en cáusticos, pero el acero, la fundición gris, el níquel y las aleaciones con níquel son adecuadas para la gran mayoría de las aplicaciones.

Amoníaco y soluciones amoniacales generalmente no presentan problemas por corrosión difíciles de resolver. Para su manufactura y manejo, el acero y la fundición son satisfactorios, excepto para alta temperatura, cuando hay que utilizar los tipos 430 y 304 de acero inoxidable. Se usa a menudo el aluminio para sistemas de refrigeración y tanques de almacenamiento. Lo más importante es de nunca usar el cobre ni las aleaciones a base de cobre, ya que aun trazas de amoníaco ya pueden causar una corrosión bajo tensión. Por ejemplo, la descomposición de productos orgánicos conteniendo nitrógeno puede causar el llamado "agrietamiento de temporada" (ver capítulo 3). Además, el cobre puede disolverse en soluciones amoniacales formando iones complejos.

8.3 CORROSIÓN ATMOSFÉRICA

La corrosión en tipos diferentes de atmósfera es responsable de más fallas y costos desde el punto de vista de la cantidad de material involucrado que cualquier tipo de ambiente simple. Se estima la pérdida por este tipo de corrosión en $\$ 2 \times 10^9$ U.S. anuales en los Estados Unidos. Es usual clasificar las atmósferas en industrial, marina y rural. La corrosión se debe principalmente a la humedad y al oxígeno, pero se acelera por la presencia de contaminantes como compuestos de azufre y cloruro de sodio. La corrosión del acero en la costa marina es 400 a 500 veces superior a la corrosión en una zona desértica. Probetas de acero a 25 m pies de la costa se corroen 12 veces más rápidamente que aquellas a 250 m pies. El cloruro de sodio es el principal contaminante y causa una gran parte de la corrosión de automóviles cuando se usa para evitar el hielo en las carreteras de países fríos. Una atmósfera industrial puede ser de 50 a 100 veces más corrosiva que la de zonas desérticas.

La mayor agresividad de la atmósfera industrial comparada con la rural se debe principalmente a los sulfuros producidos por la combustión de petróleo y sus derivados. El gas SO_2 , en presencia de humedad, forma ácido sulfúrico y sulfuroso, ambos muy corrosivos. La tabla 8.2 ilustra la amplia variación de corrosión en varias partes del mundo.

Pequeñas adiciones de cobre (décimos de un por ciento) aumentan la resistencia del acero a la corrosión atmosférica porque se forma una película de óxido más densa y más protectora. Pequeñas adiciones de níquel y cromo producen efectos parecidos. El níquel y el cobre son ventajosos para el uso en atmósfera industrial porque se forman sulfatos insolubles que protegen la superficie porque no son lavados por la lluvia. Sin embargo, para lograr una resistencia casi completa a la corrosión, hay que utilizar acero inoxidable. Un aumento de la resistencia a la corrosión por medio de pequeñas adiciones de elementos de aleación en acero se usa ahora mucho para aplicaciones ahorrando en peso y para aumentar la durabilidad del recubrimiento de pintura. Algunos de estos aceros forman una capa de herrumbre protectora y de apariencia agradable, de modo que no se requiere ningún recubrimiento de pintura en localizaciones rurales y del interior. Además de estos materiales, se usan mucho el cobre, el plomo, el aluminio y el acero galvanizado para aplicaciones en la atmósfera.

La corrosión en lugares recubiertos (inglés: "sheltered corrosion") causa muchos problemas, este término se utiliza para describir una corrosión en lugares en los cuales la humedad se condensa, se acumula y no seca por largos períodos de tiempo. Un buen ejemplo de esto es en el interior de las puertas de automóviles y en la parte superior del tanque de gasolina de un auto cuando baja la temperatura (en la noche). Ocurre una corrosión rápida en la superficie interna de grandes tanques de almacenamiento cuando aire húmedo y cargado de sales es aspirado hacia dentro. Este problema se denomina a veces "breathing" (respiración). Variaciones de la temperatura ambiente resultan en la condensación de agua salina en la superficie interior de los tanques. Este problema puede resolverse llenando el interior del tanque con nitrógeno o aire seco y evitando la entrada de aire.

Existen muchos tipos de recubrimientos protectores para acero que tienden a inhibir su corrosión.

8.4 AGUA MARINA

El agua marina contiene cerca de 3.4% de sales y es ligeramente alcalina con un pH de 8. Es un buen electrolito y puede causar corrosión galvánica y corrosión en grietas. La corrosión depende del contenido en oxígeno, de la velocidad, temperatura y de la presencia de organismos biológicos. Se presenta más información en el capítulo 3.

La figura 8.1 muestra unas velocidades típicas de corrosión de acero ordinario en el mar. El ataque más fuerte ocurre en la zona de chapoteo debido a las condiciones intermitentes seco/húmedo y a la aereación. La figura 8.2 da la velocidad de corrosión de algunos materiales en agua marina tranquila y la figura 8.3 la probabilidad de picadura. La figura 8.4 muestra el efecto de la velocidad del agua sobre la corrosión de tubería. La siguiente figura 8.5 ilustra el efecto de la corrosión bimetálica en bombas y válvulas. Los datos de corrosión en estas figuras pueden depender de las condiciones locales, pero los valores son relativamente exactos.

Localidad	Atmósfera	Acero				Zinc			
		Gramos		1960-1961	1948-1956+	Gramos		1960-1961	1948-1956+
		Promedio de pérdidas	Rango*			Promedio de pérdidas	Rango*		
Norman Wells, N.W.T.	Rural	0.1	0.0	0.02	0.03	0.052	0.001	0.2	0.4
Saskatoon, Sask	Rural	1.4	0.1	0.2	0.6	0.074	0.001	0.2	0.6
Fort Clayton, C.Z.	Selva Tropical	2.8	0.1	0.4		0.266	0.018	0.8	
Rocky Point, B.C.	Marino	4.6	0.1	0.7	0.5	0.110	0.009	0.3	0.4
Potter County,	Rural	5.2	0.1	0.8		0.250	0.029	0.7	
Detroit, Mich. (R) ®	Urbano	5.9	0.1	0.9		0.270	0.015	0.8	
Ottawa, Ont.	Rural	5.8	0.0	0.9		0.233	0.002	0.7	1.3
Morenei, Mich.	Rural	6.4	0.2	1.0		0.261	0.014	0.8	
State College, Pa.	Rural	6.4	0.1	1.0	1.0	0.334	0.035	1.0	1.0
York Redoubt, N.S.	Marino	7.4	0.3	1.2	1.5	0.371	0.008	1.1	2.1
Montreal, Que. (R) ®	Industrial	8.3	0.0	1.3	1.5	0.492	0.033	1.5	3.0
Middletown, Ohio	Semi-industrial	8.8	0.1	1.4	1.2	0.323	0.010	1.0	1.0
New Hampshire Coast, N.H.	Marino	9.4	0.3	1.5		0.458	0.032	1.4	
South Bend, Pa.	Semirural	10.5	0.1	1.6	1.5	0.396	0.014	1.2	1.0
Columbus, Ohio (R) ®	Urbano	10.9	0.1	1.7		0.468	0.009	1.4	
New Cristobal, C.Z. (R) ®	Marino tropical	11.1	0.0	1.7		0.740	0.003	2.2	
Pittsburgh, Pa. (R) ®	Industrial	11.4	1.2	1.8		0.512	0.002	1.5	
London (Battersea), England (R) ®	Industrial	12.7	0.0	2.0		0.409	0.004	1.2	
Trail, B.C.	Industrial	13.2	0.1	2.1	1.4	0.501	0.004	1.5	
Miraflores, C.Z.	Urbano tropical	13.2	0.1	2.1		0.334	0.008	1.0	
Research Center, Pittsburgh, Pa.	Semi-Industrial	14.0	0.2	2.2		0.488	0.006	1.5	
Daytona Beach, Fla.	Marino	14.3	1.2	2.2	7.1	0.418	0.017	1.3	2.1
Bethlehem, Pa.	Industrial	15.2	0.2	2.4		0.262	0.003	0.8	
Cleveland, Ohio	Industrial	15.5	0.1	2.4		0.485	0.016	1.5	
Newark, N.J.	Industrial	16.8	0.2	2.6		0.779	0.002	2.3	
Brazos River, Tex.	Marino	17.1	0.3	2.7		0.466	0.001	1.4	
Bayonne, N.J.	Industrial	21.6	0.5	3.4		1.020	0.026	3.1	
Kure Beach, N.C.	Marino	23.2	3.4	3.6	2.0	0.640	0.000	1.9	1.4
Pisley Island, England	Marino	25.8	0.8	4.0		1.058	0.016	3.2	
East Chicago, Ind.	Industrial	33.5	0.0	5.2			EXTRAVIADOS		
London (Stratford), England	Industrial	41.3	1.6	6.5		1.608	0.019	4.8	
Halifax, N.S. (Fed. Bldg.)	Marino industrial	46.9	2.7	7.3	3.8	2.196	0.096	8.7	22.0
Point Reyes, Calif.	Marino	61.0	0.6	9.5	1.8	0.338	0.017	1.0	1.4
Dungeness, England	Marino	97.2	5.1	15.0		0.768	0.001	2.3	
Galeta Point Beach, C.Z.	Marino tropical	117.3	&	18.0		2.577	&	7.7	
Windes, England	Industrial	119.5	1.3	19.0		2.716	0.038	8.1	q
Kure Beach, N.C.	Marino	210.1	12.4	33.0	13.0	2.114	0.071	6.4	5.7

*Más o menos *Tabla XXII, Reporte del Comité B-3 (Apéndice II), Proc. Am. Soc. Testing Mater., 59:200(1959).

® Exposición hecha en sótano de edificio

& Sólo una muestra en esta localidad Fuente: ASTM Bull., Reporte del Comité B-3, Diciembre, 1961.

Tabla 8.2

Corrosividad de la atmósfera en diferentes sitios de la Unión Americana.

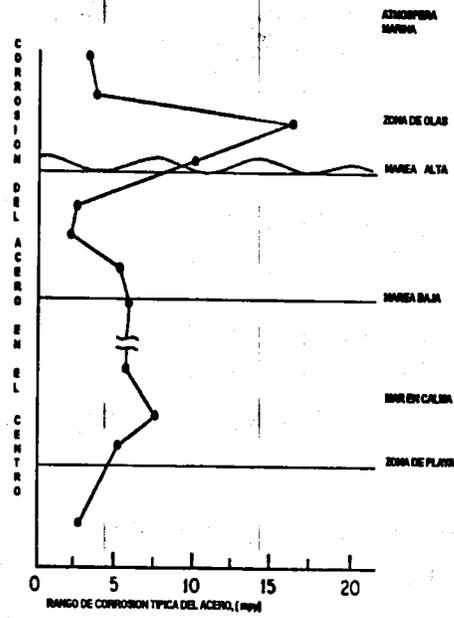


Fig. 8.1
Corrosión de acero ordinario en el mar

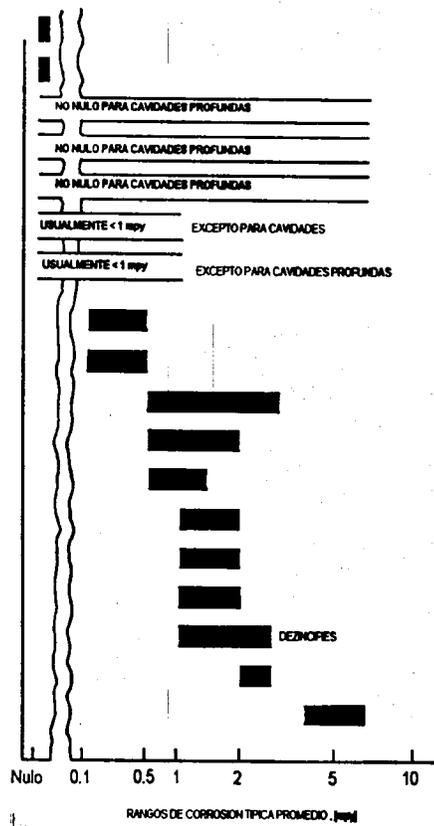


Fig. 8.2
Corrosión de algunos metales y aleaciones en agua de mar quieta ($v < 0.6$ m/s)

Inerte	Resistencia usada			Grietas tendientes a iniciar picaduras profundas
	Mejor	Neutral	Menor	
Hastelloy**"C"	90/10 cobre níquel	Aus. níquel fundición de hierro	Incaloy** aleación 825	Tipo 316
	1.5 Fe 70/30 cobre níquel 0.5 Fe	Fundición de hierro	Aleación 20	Aleaciones níquel cadmio
Titanio	Bronce Cobre	Acero al carbon	Aleación níquel cobre Cobre	Tipo 304 Series 400 S/S

* Marca registrada Union Carbide Corporation

** Marca registrada INCO

Tabla 8.3
Resistencia a la corrosión en grietas

Usualmente, la corrosión en agua marina muy profunda (p.ej. 1 milla) disminuye porque la temperatura baja a unos 5°C.

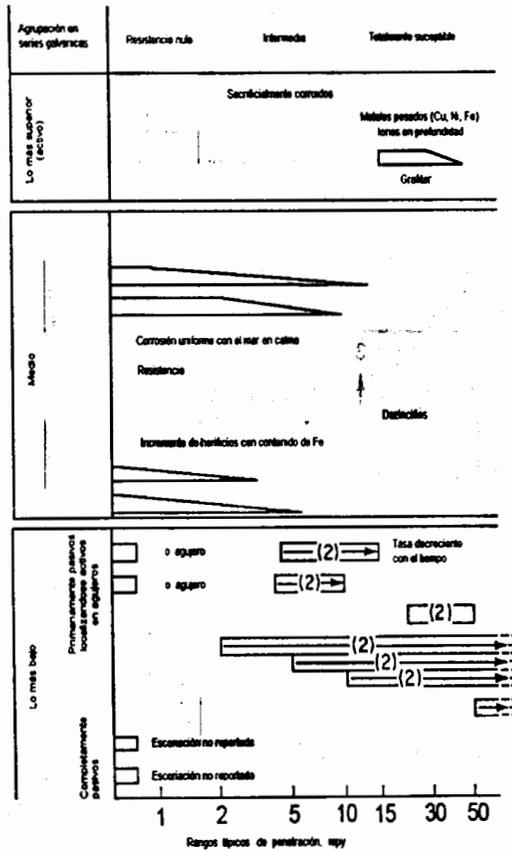


Fig. 8.3
Picaduras en agua de mar quieta

El agua salobre es agua contaminada con cloruros, usualmente debido a la acción de la marea en ríos y bahías cerca del océano. Los problemas de corrosión son menos severos que en agua marina pura, pero los consejos para la selección de materiales de construcción son prácticamente iguales.

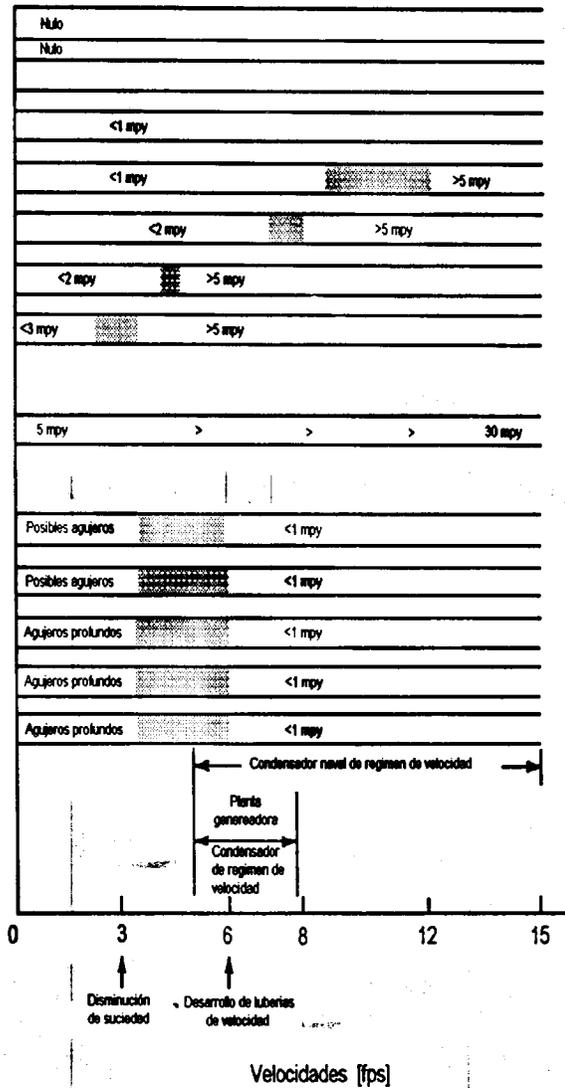


Fig. 8.4

Efecto de la velocidad en la corrosión de tuberías por la acción de agua de mar.

Escala arbitraria de resistencia a microorganismos	Materiales
Mejor 90-100	Cobre
Buena 70-90	90/10 cobre-níquel
Regular 50	Latón y bronce
Muy poca 10	70/30 cobre-níquel, aluminio bronce, zinc
Ninguna 0	Aleación níquel-cobre
	Aceros al carbón y bajas aleaciones, aceros inoxidables, Hastelloy**C** Titanio

* Marca registrada Union Carbide Corporation

Tabla 8.4

Resistencia al ataque por microorganismos (fouling)

Material base	Latón y bronce	Aleación níquel-cobre	Tipo 316
Fundición de hierro	Protegido	Protegido	Protegido
Níquel austenítico	Protegido	Protegido	Protegido
Bronce M o G 70/30 cobre níquel	Puede variar ⁽¹⁾	Protegido	Protegido
Aleación níquel cobre	No satisfactorio	Neural	Puede variar ⁽²⁾
Aleación 20	No satisfactorio	Neural	Puede variar ⁽²⁾

- 1 Unión de bronce frecuentemente utilizada. Unión puede pasar a anódica si la velocidad y turbulencia mantienen estable la capa protectora que se forma en la base
- 2 Tipo 316 es muy cercana en potencial a la aleación níquel-cobre que no recibe completamente protección catódica para proteger ésta del golpeo en condiciones de baja velocidad y agrietamiento

Fig. 8.5

Compatibilidad galvánica considerando los materiales de impulsor y carcasa (agua de mar)

Basado en experiencia de campo	Basado en prueba de laboratorio
Stellite*	1 Stellite*
17-7 Cr-Ni acero inoxidable soldado	2 dos capas 17-7 Cr-Ni acero inoxidable soldado
18-8 Cr-Ni acero inoxidable soldado	3 18-8 Cr-Ni acero inoxidable soldado
Ampco** No. 10 soldado	4 Ampco** No. 10 soldado
25-20 Cr-Ni soldado	5 Fundición Ampco** no. 18 bronce
Xyron-eutéctico 2-24 soldado	6 Níquel-aluminio bronce
Fundiciones Ampco** bronce	7 Fundiciones 18-8 Cr-Ni inoxidables
Fundición 18-8 Cr-Ni inoxidables	8 Fundición 13% Cr inoxidable
Fundición níquel-aluminio bronce	9 Fundición manganeso-bronce
Fundición 13% Cr	10 Fundición de acero
Fundición manganeso bronce	11 Bronce
Spray metalizado 18-8 inoxidable	12 Fundición de hierro
Fundición de hierro	13 Spray inoxidable 18-8 Cr-Ni
Bronce	14 Caucho
Caucho	15 Aluminio
Fundición de hierro	16
Aluminio	17

* Marca registrada Union Carbide Corporation

** Marca registrada Ampco Metals, Inc.

Tabla 8.5

Resistencia a la cavitación de diversos materiales

8.5 AGUA POTABLE

La corrosividad de agua potable varía según su contenido en oxígeno, dureza, contenido en cloruros, en azufre y muchos otros factores. Por ejemplo, un tanque de calentador doméstico de agua puede servir 20 años en una área pero destruirse en uno o dos años en otra zona. El contenido de cloruros puede variar de unas partes por millón (ppm) hasta varios centenares de ppm en un mismo estado. A veces, compuestos a base de azufre causan una fuerte corrosión, de modo que es muy difícil hacer recomendaciones generales, ya que se trata de problemas locales.

El agua potable puede ser dura o blanda, dependiendo esto de los minerales disueltos. En agua dura, los carbonatos se precipitan a menudo sobre la superficie metálica y la protegen, pero hay

peligro de picadura si la capa no es completa. El agua blanda es usualmente más corrosiva porque no se forman depósitos protectores.

Los aceros de baja aleación no ofrecen ninguna ventaja con respecto al acero ordinario para aplicaciones en agua, como fue el caso para la corrosión atmosférica. Por ejemplo, la mayoría de los tubos y sistemas de calentador de agua se hacen en acero de bajo carbono. Como en el caso de la corrosión atmosférica, una resistencia completa a la corrosión requeriría el uso de acero inoxidable más caro.

Los materiales más utilizados para el manejo de agua potable son fundición gris, acero y acero galvanizado. Cuando la temperatura, la contaminación o una mayor vida útil son factores importantes, se usan cobre, latón, aluminio, algunos aceros inoxidables, Monel y cuproníquel. La tabla 8.7 indica algunos materiales y diseños para intercambiadores de calor con agua como refrigerante.

Material o aleación	Temperatura, a, °C	Volt vs calomel saturado
Zinc	26.0	-1.03
Acero suave	24.0	0.61
Fundición gris de hierro	24.0	0.61
Fundición de hierro auténtica **	14.0	0.47
Cobre	24.0	0.36
Latón admiralty	24.6	0.36
Gunmetal	24.0	0.31
Latón aluminio	24.6	0.29
Latón admiralty	11.9	0.30 ⁺
soldadura de plomo-estaño (50-50)	17.0	0.28
90/10 Cu/Ni (1.4 Fe)	6.0	0.24
90/10 Cu/Ni (1.4 Fe)	17.0	0.29
90/10 Cu/Ni (1.4 Fe)	24.0	0.22
70/30 Cu/Ni (0.51 Fe)	6.0	0.22
70/30 Cu/Ni (0.51 Fe)	17.0	0.24
70/30 Cu/Ni (0.51 Fe)	26.7	0.20
Aleación Monel ⁺⁺ 400	22.0	0.11
Níquel	25.0	0.10 ⁺
Titanio	27.0	-0.10
Grafito	24.0	+0.25
Platino	18.0	+0.26 ⁺

Todos los valores negativos vs electrodo de referencia calomel saturado, excepto aquéllos para grafito y platino

** Ni-Resist⁺⁺ fundición dúctil de hierro tipo D-2 (3.0 C, 1.5-3 Si, 0.7-1.25 Mn, 18-22 Ni, 1.75-2.75 Cr)

+ Velocidad de agua de mar=1.6 m/s

++ Marca registrada INCO

Tabla 8.6
Potencial galvánico en agua de mar

8.6 AGUA DE ALTA PUREZA

Cuando se usa agua como medio de transporte de calor y cuando no se puede tolerar mucha corrosión, se requiere agua de alta pureza, por ejemplo, en plantas termoneucleares y unidades convencionales de alta presión. Cuando la pureza del agua aumenta, la corrosión disminuye porque la resistencia eléctrica es mayor y el agua contiene menos sólidos y menos gases disueltos. Agua destilada ordinaria tiene una resistencia eléctrica de unos 200,000 Ω cm. La resistencia eléctrica es una medida de la pureza del agua. En algunas aplicaciones atómicas, se utiliza agua de 1 a 2 M Ω cm. A alta temperatura (315-370°C) se forma aproximadamente 10 ppm de O₂ y H₂ por la descomposición térmica del agua. Sin embargo, una sobrepresión de H₂ puede reducir la cantidad de O₂ formada en el agua. Se ha observado un ataque intergranular y agrietamiento de aceros inoxidable tratados por disolución y de aleaciones en agua de alta pureza conteniendo oxígeno.

Material requerido por proceso	Materiales						
	Tubo de baja presión	Cabezal	Tubos	Coraza	Deflectores	Coples	Espaciadores
Condensadores y enfriadores con ciclo de agua en el lado de la cubierta							
Acero Ss*	Acero Ss	Acero Ss	Acero Cubierta de cobre ss o ss	Acero Cobre	Acero Ss, Everdur, Admiralty o latón naval	Acero Ss, Everdur	Acero Everdur, cobre, o ss
Cobre	Everdur	Cobre	Cobre	Cobre	Everdur, Admiralty o latón naval	Ss, Everdur	Everdur, cobre, o ss
Condensadores y enfriadores con ciclos de agua del lado del tubo							
Acero Ss	Acero Ss	Acero Copper	Acero Cobre lined ss	Acero Ss	Acero Ss	Acero Ss	Acero Ss
Cobre	Everdur	Cobre	Cobre	Cobre	Everdur, Admiralty o latón naval	Everdur	Cobre

* Acero inoxidable

Tabla 8.9
Materiales utilizados en intercambiadores de calor

Los productos de corrosión pueden causar contaminación, depósitos sobre las superficies para la transferencia del calor o tapar espacios estrechos de la tubería o equipo de control. Cuando estos tipos de problemas son muy importantes, se usan el circonio, los Zircalloys (a base de Zr), aceros inoxidable, Inconel e Incoloy. De hecho, la industria del circonio se fundó debido a tales requerimientos por parte de la industria nuclear.

8.7 SUELOS

La corrosividad de los suelos varía en un rango muy amplio debido a las variaciones de la composición. Ensayos en un lugar determinado son, en general, únicamente aplicables para esta misma ubicación. Se requieren ensayos de varios años de duración para obtener datos confiables. Los factores que afectan la corrosividad del suelo son humedad, alcalinidad, acidez, permeabilidad para agua y aire (compactación y/o textura), oxígeno, sales, corrientes vagabundas y organismos biológicos. La mayoría de estos factores afecta la resistencia eléctrica, la cual es una buena medida para el grado de corrosividad: suelos secos de alta resistencia eléctrica casi nunca son muy corrosivos. Un problema mayor son las picaduras debido a la corrosión en grietas (capítulo 3) por el contacto con objetos extraños en el relleno de la tubería como p. ej. piedras, madera, metal,... El National Bureau of Standards de los EE.UU. de N. América estudió la corrosión en suelos durante muchos años (ver por ejemplo: K. H. Logan, NBS Circular C450 (1945) y M. Romanoff, C579 (1957)).

Los materiales metálicos más usuales para estructuras enterradas son el acero al carbono ordinario y la fundición gris con o sin recubrimientos orgánicos o protección catódica. En general, los demás materiales metálicos no son económicos.

8.8 ESPACIO INTERPLANETARIO

En principio, el alto vacío del espacio interplanetario no causa ninguna corrosión. Los problemas de corrosión de la industria aeronáutica se deben a líquidos tales como oxidantes y combustibles y a las altas temperaturas encontradas en las toberas de los motores y durante el regreso a la atmósfera. Se utilizan metales refractarios como el tungsteno (W) para las boquillas, aprovechando su alta resistencia mecánica a alta temperatura. El calentamiento durante el regreso a la atmósfera se resuelve por medio de materiales orgánicos ablativos.

El área de los viajes espaciales modificó el pensamiento de los ingenieros de corrosión con respecto al tiempo de vida útil de un equipo. Por ejemplo, una turbina de vapor para producción de energía eléctrica se diseña para una vida de 50 años, los motores de los primeros aviones con propulsión a chorro para 50 horas y unas partes de un cohete a veces para una vida de 50 segundos o menos. En el capítulo 11 se discutirán algunos detalles adicionales sobre el diseño de elementos de vida muy corta.

En el diseño de cohetes, de vehículos interplanetarios y aeronaves, el peso del equipo y de la carga transportada es de suma importancia, de modo que hay que seleccionar materiales con alta relación resistencia mecánica/peso. Para colocar un kilogramo de equipo o de seres humanos sobre la superficie de la luna, se requieren muchos kilogramos de combustible. La consecuencia de la aplicación de esfuerzos mecánicos muy elevados es el peligro de corrosión bajo tensión. La figura 8.6 ilustra uno de los problemas serios del programa lunar. Se trata del agrietamiento de un contenedor para N_2O_4 (oxidante para combustible) de una aleación a base de Ti con 6% Al y 4% V por corrosión bajo tensión en unas pocas horas. En la figura vemos un contenedor roto, las fisuras en el metal (vista transversal y superficial) y el aspecto de la superficie de fractura. Otro

agente oxidante, el ácido nítrico fumante, causó corrosión bajo tensión de aceros inoxidables martensíticos.

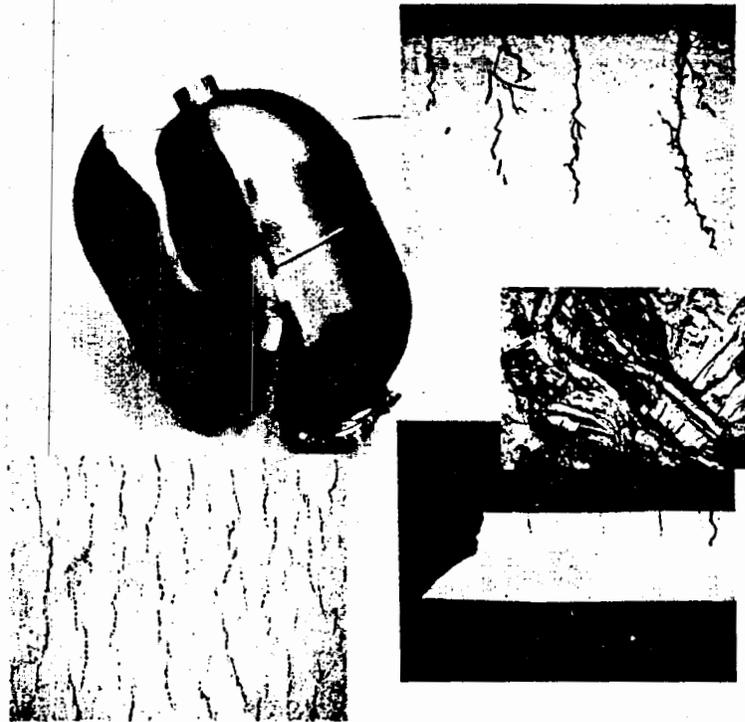


Fig. 8.6

Falla por corrosión bajo tensión en un tanque de N_2O_4

Limpieza e inspección muy cuidadosa de todos los elementos durante la construcción y el ensamble de equipo son de suma importancia para evitar contaminación. Una oxidación de acero de alta resistencia debido a agua condensada puede causar corrosión bajo tensión y fragilización por hidrógeno. Una carga de acero en hidrógeno durante un proceso de electroplateado puede causar fractura frágil. Por ejemplo, se presentó corrosión extensiva de cohetes almacenados en el subsuelo, debido a humedad excesiva y recubrimientos inadecuados.

Los principales materiales utilizados en la industria aeronáutica son aluminio, magnesio, titanio y hierro y sus aleaciones respectivas. Los problemas son de tipo de corrosión bajo tensión, picaduras, ataque intergranular, corrosión en grietas y corrosión galvánica. Aleaciones de Al y Mg son anódicas con respecto a casi todos los demás materiales. Los sistemas de protección incluyen anodizado, cladding (recubrimiento con lámina) y recubrimientos de conversión. Los remaches causan muchos problemas. La selección de los materiales y el diseño adecuado son muy importantes. Aviones supersónicos necesitan materiales superficiales resistentes al calor para soportar el calentamiento aerodinámico. La corrosión microbiológica de tanques de combustible para turbinas de chorro fue un problema serio. En la primeras etapas del desarrollo de las turbinas de chorro, la resistencia mecánica era el primer obstáculo debido a los altos esfuerzos centrífugos, con temperaturas entonces alrededor de $790^{\circ}C$. Estas temperaturas suben ahora hasta $1100^{\circ}C$ y la oxidación a temperatura elevada también se vuelve un factor predominante. Se necesitan nuevos materiales como los materiales compuestos de metal más no metales para el uso a mayores temperaturas y velocidades.

Ensayos periódicos no destructivos son indispensables para cualquier operación de aeronáutica.

8.9 INDUSTRIA PETROLERA

Existe una gran variedad de medios corrosivos en la industria petrolera: algunos de estos ya se describieron en este texto, otros son específicos para esta industria. Conviene clasificar los diferentes ambientes en grupos, como sigue: los problemas de corrosión en la industria petrolera ocurren en tres áreas:

- producción
- transporte y almacenamiento
- operaciones de refinería

PRODUCCIÓN

Se consume una cantidad enorme de hierro y acero para los campos de producción de crudo y de gas, en forma de tubería, pipas, torres, bombas, válvulas, taladros, etc. Fugas causan pérdidas en aceite y gas y pueden permitir la infiltración de agua y fango, lo que aumenta el daño por corrosión. En los pozos de crudo y de gas, se encuentran a menudo agua salina y sulfuros disueltos. La corrosión ocurre tanto en el interior como en el exterior de la funda del taladro. El equipo de superficie está expuesto a corrosión atmosférica. En operaciones secundarias de recuperación, se bombea a veces agua en el pozo para levantar el aceite.

Pozos condensados

En los pozos condensados, se encuentran fluidos (gases conteniendo hidrocarburos disueltos) a presiones hasta de 70 MPa (10,000 psi). Las profundidades llegan hasta 5,000 m.

El principal agente corrosivo es el dióxido de carbono CO_2 , con adicionalmente ácidos orgánicos que aceleran la corrosión. En aproximadamente 90% de los pozos condensados corrosivos, las condiciones son las siguientes:

- profundidad más de 1,500 m
- temperatura del fondo más de 70°C , presión más de 10 MPa
- presión parcial de CO_2 más de 0.1 MPa
- pH del fondo menos de 5.4

Se determinan las características corrosivas del pozo por medio de:

- inspección del equipo superficial
- análisis del dióxido de carbono, ácido orgánico y hierro en el producto
- ensayos de exposición de muestra al producto
- control del espesor de la tubería.

Para checar la efectividad de un tratamiento con inhibidor, se determina el porcentaje de hierro en el medio corrosivo y se controla el diámetro de la tubería. En las primeras prácticas, se

utilizaban adiciones de productos neutralizantes, tales como el amoníaco, el carbonato de sodio, hidróxido de sodio y silicatos de sodio, pero estos productos se reemplazaron en muchos casos por inhibidores orgánicos, disponibles en forma soluble en aceite o en agua, o bien dispersibles en agua. En el capítulo 6, se da mayor información referente a inhibidores.

En algunas aplicaciones, aceros aleados reemplazaron aceros de medio carbono y manganeso (J-55 y N-80) utilizados anteriormente. La tabla 8.8 muestra el efecto de una adición de cromo y de níquel sobre la corrosión de acero en el líquido de un pozo condensado. Se usan mucho aceros inoxidables al cromo, Stelita, Monel y aleaciones a base de cobre para las válvulas y otras partes de equipo de perforación. La corrosión galvánica parece no causar muchos problemas, porque no hay mucha agua de alta conductividad presente.

%Ni	Corrosión	%Cr	Corrosión, mpy
0	36	0.00	36.0
3	4	2.25	50.0
5	3	5.00	21.0
9	2	9.00	1.5
		12.00	0.0

Tabla 8.8

Efecto de la adición de Cr y Ni en la resistencia a la corrosión de acero por líquidos de pozos de condensado

Pozos de crudo dulce

La corrosión en pozos de alta presión produciendo crudo para transporte en tubería (pipelines) es muy común y bien estudiada. Se aplican en general uno o más de los tres métodos siguientes de control o prevención de corrosión:

- recubrimientos
- inhibidores
- aleaciones

En la mayoría de los casos, se usa tubería recubierta y, hasta recientemente, se utilizaban revenidos y en los últimos años cada vez más resinas epoxy secadas al aire y curadas (ver capítulo 6 para más detalle). Actualmente, aumentó mucho el consumo en resinas epoxy curadas al aire y de resinas epoxy curadas a mayor temperatura.

Pozos de crudo ácido

El crudo de estos pozos contiene más sulfuros que el crudo de los pozos dulces y representa un medio más corrosivo. Se presenta un ataque severo de la funda del taladro en pozos de alto contenido en H₂S, sobre todo en las zonas superiores donde el espacio se llena con gas. El vapor de agua se condensa en estas zonas y se disuelve algo de H₂S y CO₂.

Se reduce la corrosión por la inyección continua o periódica (según la agresividad) de inhibidores en el pozo.

Producción en mar abierto (Offshore Drilling)

En los equipos de búsqueda y producción de petróleo en mar abierto se presentan muchos tipos interesantes de corrosión. Se construyen las plataformas por encima del agua y se soportan por medio de pilares en forma de tubos introducidos en el suelo marino. Cada pilar está circundado de una envoltura para protegerlo. También se utilizan plataformas similares lejos en el mar para torres de radar. Se aplican varios métodos de prevención de corrosión:

- adición de inhibidores en las zonas conteniendo agua marina estancada entre los pilares y las envolturas
- protección catódica, con ánodos sacrificados o voltaje aplicado, de las estructuras submarinas
- pinturas y otros recubrimientos orgánicos para proteger la estructura expuesta a la intemperie encima de la zona de chapoteo
- recubrimiento con Monel en la zona chapoteo, ya que es la zona más susceptible a una corrosión acelerada (ver figura 8.1).

Transporte y almacenamiento

El petróleo y sus derivados se transportan por tuberías, barcos, carros tanque y pipas. Se protege la superficie exterior de los tanques sumergidos y de las tuberías enterradas con recubrimientos o por protección catódica. También se aplica la protección catódica para el interior de los tanques petroleros, con el fin de evitar la corrosión por agua marina utilizada para el lavado del tanque o cuando se llena como lastre. Los problemas de corrosión son mayores para los tanques de gasolina que para el petróleo, porque la gasolina "limpia" demasiado el material y lo hace sensible, mientras que aceite, crudo o petróleo dejan una ligera película de sustancia protectora sobre la superficie. El exterior de los tanques de trenes o camiones se recubre para evitar la corrosión atmosférica.

La corrosión interna de tanques de almacenamiento se debe principalmente al agua que se condensa y acumula en el fondo. Se utilizan recubrimientos y protección catódica. El cromato de sodio alcalino o el nitrato de sodio son buenos inhibidores para reducir la corrosión de los tanques domésticos de combustible líquido.

La corrosión interna de tubería para productos se controla por medio de recubrimientos o de adiciones de inhibidor (unas partes por millón) como aminas y nitratos. También se desarrollaron métodos ingeniosos para recubrir las tuberías ya instaladas en el subsuelo.

Operaciones de refinería

La mayoría de los problemas de corrosión en las refinерías se debe a productos inorgánicos, como agua, H_2S , CO_2 , ácido sulfúrico, cloruro de sodio, pero no a los propios productos orgánicos, de modo que la industria petrolera tiene mucho en común con la industria química.

Se clasifican los agentes corrosivos en dos categorías generales:

- los presentes en el crudo
- los asociados al proceso y a su control

1. Agua

En general, hay agua presente en el petróleo crudo y es muy difícil eliminarla totalmente. El agua actúa como electrolito y causa corrosión. Además, tiende a hidrolizar otros materiales, particularmente los cloruros, produciendo así un ambiente ácido.

2. Dióxido de carbono

En los últimos años, se reconoció que el CO_2 es uno de los agentes corrosivos más importantes, sobre todo en operaciones en las cuales se maneja gas como fluido de producción. Muchos pozos de petróleo producen gran cantidad de dióxido de carbono (gas carbónico).

3. Agua salobre

La mayoría de los pozos de crudo producen agua salobre, la cual puede llegar en cantidad relativamente grande hasta la refinерía, en forma de emulsión o en forma cristalina dispersada en el crudo. Las sales usuales son cloruro de calcio, cloruro de magnesio y cloruro de sodio. Los métodos para eliminar las sales son el lavado, decantado, adición de productos químicos como sulfonatos para destruir la emulsión, centrifugado y filtrado. En general, se eliminan agua y sales lo más rápidamente posible, pero a menudo, la operación no es completa y muchas veces es posible que se forme ácido clorhídrico por hidrólisis, sobre todo del cloruro de magnesio. En estos casos, una adición de amoníaco puede ser necesaria en una concentración de 3 veces el equivalente estequiométrico de los iones de cloruro y sulfuros (ver más adelante: amoníaco).

4. Sulfuro de hidrógeno (H_2S), mercaptanos y otros compuestos tipo sulfuros

Estos productos se encuentran en muchos crudos y gases manejados en refinерías. Se eliminan por reacción con hidróxido de sodio, cal, óxido de hierro o carbonato de sodio, pero por varias razones se eliminan a veces sólo hasta la operación final. Los problemas de corrosión se presentan en el proceso mismo de refinерía y en el proceso de eliminación de los sulfuros.

5. Nitrógeno

En algunos procesos recientes se considera más el nitrógeno, el cual se encuentra en algunos crudos, pero proviene sobre todo del aire. Se utilizan grandes cantidades de aire para operaciones

de combustión en procesos catalíticos de "cracking". En algunas condiciones, el nitrógeno puede formar amoníaco y cianuros. El primero puede dañar intercambiadores de calor en aleaciones a base de cobre y los cianuros son importantes porque controlan la difusión del hidrógeno en el acero (consecuencias: ver capítulos 3 y 11).

6. Oxígeno (aire)

Aire y oxígeno son aspirados en los tanques y otros equipos durante la fase de vaciado o durante períodos de paros, además puede ser introducido por bombas o formarse en el sistema como resultado de la reacción química de otros compuestos, como agua y gas carbónico. A veces, el agua usada en el sistema contiene oxígeno disuelto.

7. Ácido sulfúrico

Este ácido se usa en gran cantidad en muchas operaciones de refinería, tales como la alkylación y la polimerización. El ácido puede ser contaminado y modificar su comportamiento en corrosión; su utilización y recuperación o concentración causan problemas muy importantes a la industria petrolera. Por ejemplo, lodos pueden contener gran cantidad de carbono o de material carbonoso, lo que vuelve el ácido muy reductor, atacando entonces los aceros inoxidable, mientras que en estas condiciones aleaciones a base de cobre serían más adecuadas.

8. Amoníaco

Se usa amoníaco para controlar el pH del agua y reducir la acidez de los cloruros en los procesos. Esto funciona bien si el pH es 7, pero puede causar daño a aleaciones conteniendo cobre si el pH es de 8 o más. A menudo, se utiliza mal o se controla mal el amoníaco. Se añade el producto a vapores y a condensadores en el proceso para neutralizar la acidez del condensado. Es preferible añadir el amoníaco exactamente en el momento antes de que se forme la fase líquida (acuosa).

9. Ácido clorhídrico

Se forma HCl por hidrólisis como descrito antes y a veces se añade intencionalmente para el proceso. Como se trata de un ácido bastante volátil, se encuentra a menudo en las columnas de destilación y en las fracciones condensadas del petróleo. (El ácido fluorhídrico se usa en un cierto proceso de alkylación).

10. Cáustico (NaOH) y cal (CaO)

Estos productos se añaden a veces para eliminar el sulfuro de hidrógeno H_2S y para la neutralización. Una adición de NaOH y/o CaO al crudo reduce la cantidad de HCl en los vapores. Para lograr un mejor mezclado, se dispersan los productos en petróleo antes de añadirlos al flujo en proceso. Se da algo menos que la adición teórica para evitar un exceso de alcalinos. Los cáusticos pueden causar depósitos y problemas de obturación y son difíciles de eliminar. Además pueden provocar una corrosión bajo tensión.

11. Ácido nafténico

Este producto, cuando presente en el crudo, puede ser bastante corrosivo a temperaturas de 400°C para acero 430 y a veces se requiere el 316 como material de construcción. Algunos crudos contienen cantidades substanciales de este ácido. Para condiciones menos severas, el uso de un acero con 5% Cr es satisfactorio, y el Monel se aplica para temperaturas inferiores a 260°C.

A veces se clasifica la corrosión en refinerías en dos categorías:

- corrosión a baja temperatura
- corrosión a alta temperatura

El límite se pone usualmente a 260°C, temperatura hasta la cual agua todavía puede existir en forma líquida, de modo que los mecanismos son de corrosión acuosa. Para mayor temperatura, se aplican los mecanismos de la corrosión (oxidación) a alta temperatura (ver capítulo 11).

Otra razón para esta separación es que el acero al carbono ordinario es económico para el manejo de la mayoría de los crudos y naftas hasta 260°C, mientras que se requieren otros metales y aleaciones para aplicación a mayor temperatura. De todos modos, esta clasificación es muy general y no se puede considerar como división estricta.

Tal clasificación no es totalmente satisfactoria, aunque puede ser directamente válida para las condiciones actuales de temperatura del proceso. Sin embargo, cuando se para temporalmente un equipo que trabaja en condiciones de alta temperatura, pueden aparecer problemas fuertes de corrosión debido a la condensación de vapor y de otros productos, o si se lava con vapor o con agua, o cuando se arranca de nuevo. Muchas veces se olvida considerar las condiciones que existen cuando el equipo no está en operación y esto no sólo en refinerías sino también en otros procesos industriales.

Aleaciones para operación de refinerías

La aleación más importante y más utilizada es el acero al carbono ordinario, ya que representa 98% del material de construcción. Como regla general, conviene modificar los parámetros del proceso para poder utilizar de preferencia acero cuando es posible: por ejemplo reduciendo la temperatura o por medio de una adición de inhibidores. El acero es el material de ingeniería más barato, después de la fundición. Sin embargo, en algunos casos el uso de acero aleado es más económico porque su vida útil es mayor. La selección del material requiere un estudio económico minucioso.

A menudo, el acero al carbono no es adecuado para tubería de intercambiadores de calor debido a su corrosión por el agua de refrigeración. Se usan mucho el latón, Metal Admirantazgo con arsénico, latón rojo y cuproníquel. Los aceros inoxidable austeníticos son caros y pueden agrietarse en agua conteniendo cloruros. Sin embargo, estos aceros se usan para la tubería de torres de destilación y de "cracking" de gases. En algunos casos, la misma torre se recubre con forros de 2 ó 3 diferentes materiales para resistir a los cambios en la corrosividad del ambiente según la altura en la torre.

La corrosión en crudos ácidos aumenta con la temperatura (rápidamente cerca de 425°C) y con el porcentaje en azufre. El cromo es el mejor elemento de aleación para aumentar la resistencia del acero en presencia de compuestos de azufre: el contenido en cromo del acero se aumenta de acuerdo al porcentaje de azufre y con la temperatura, empezando con 1% Cr. Experimentos y la práctica demostraron que el acero con 2.25% Cr, 1% Mo es generalmente adecuado para menos de 0.2% H₂S en el gas. Altos contenidos en sulfuros requieren 5%Cr o más. El acero al Cr-Mo mencionado antes y otro con 4 a 6% Cr y 0.5% Mo son los más usuales en las refinерías. En el capítulo 11 se discuten las características de corrosión de estos materiales.

8.10 CORROSION BIOLÓGICA

La corrosión biológica no es un tipo de corrosión: es la deterioración de un material metálico por procesos de corrosión que ocurren como consecuencia directa o indirecta de la actividad de organismos biológicos, incluyendo microorganismos como bacterias y macroorganismos como algas y moluscos. Existen organismos micro y macroscópicos en medios con pH de 0 a 11, a temperaturas de -1°C a 80°C y a presiones hasta de 100 MPa. Entonces, la actividad biológica puede tener una influencia sobre la corrosión en gran variedad de medios, incluyendo suelos, agua natural y agua marina, productos naturales del petróleo y emulsiones agua-aceite para enfriamiento de herramientas.

Los organismos biológicos viven por medio de reacciones químicas: se ingieren alimentos o reactantes y se eliminan los desperdicios. Estos procesos pueden afectar el comportamiento en corrosión de las maneras siguientes:

- influencia directa sobre reacciones anódicas y catódicas
- influencia sobre películas superficiales protectoras
- creación de condiciones corrosivas
- producción de depósitos

Estos efectos pueden ocurrir por separado o en combinación, según el ambiente y el tipo de organismo involucrado.

Microorganismos

Es usual clasificar los microorganismos según su habilidad para crecer en presencia o ausencia de oxígeno. Los aeróbicos requieren oxígeno para su proceso de metabolismo y sólo viven en medios nutritivos que contienen oxígeno disuelto. Los anaerobios crecen sobre todo en medios que contienen muy poco o nada de oxígeno.

Aunque la aceleración de la corrosión por organismos microbiológicos es muy común, sólo se llevó a cabo relativamente poca investigación detallado con respecto a la identificación de las especies y al mecanismo exacto involucrado. A continuación, se discuten principalmente algunos de los microorganismos más importantes y mejor estudiados y además algunos menos conocidos.

1. Bacterias anaeróbicas

Las bacterias anaeróbicas más importantes son probablemente las del tipo reductor de sulfatos (*D. desulfuricans*), que afectan el comportamiento en corrosión de estructuras de acero enterradas. Estas bacterias reducen los sulfatos a sulfuros según la siguiente reacción esquemática:



El hidrógeno H_2 que interviene en la reacción anterior puede provenir de reacciones catódicas de corrosión (reducción de los iones H^+) o de productos orgánicos como celulosa, azúcar, etc... presentes en el suelo.

Las bacterias reductoras de sulfatos son lo más común en condiciones anaeróbicas como arcilla húmeda, suelos pantanosos y pantanos. La presencia de iones de sulfuros tiene mucha influencia sobre las reacciones anódicas y catódicas que ocurren sobre la superficie del hierro: los sulfuros tienden a demorar las reacciones catódicas, sobre todo la producción de hidrógeno, y a acelerar la disolución anódica. En la mayoría de las condiciones, el efecto más importante es la aceleración de la disolución, o sea: mayor corrosión. Como se puede observar en la reacción química anterior [8.2], el producto de corrosión en presencia de bacterias reductoras de sulfato es sulfuro de hierro, que se precipita cuando se unen los iones de sulfuros y ferrosos.

2. Bacterias aeróbicas

Bacterias aeróbicas oxidantes de azufre, como por ejemplo el *Thiobacillus thiooxidans*, son capaces de oxidar el azufre elemental o compuestos conteniendo azufre para formar ácido sulfúrico según la reacción siguiente:



Estos organismos medran mejor en medios de bajo pH y pueden producir localmente ácido sulfúrico en concentraciones hasta de 5%, de modo que estas bacterias son capaces de crear condiciones extremadamente corrosivas. Necesitan azufre en forma elemental o combinada para su existencia y se encuentran entonces a menudo en minas de azufre, zonas de petróleo y en cualquier tipo de industria manejando productos orgánicos conteniendo azufre. Por ejemplo, la tubería para desagüe de aguas negras conteniendo productos orgánicos con azufre está expuesta a un ataque por este tipo de bacterias, la que puede causar corrosión rápida de tubería de cemento.

Las bacterias reductoras de sulfato y oxidantes de azufre pueden operar cíclicamente cuando las condiciones del suelo se modifican: las bacterias reductoras de sulfato crecen rápidamente durante la temporada de lluvias cuando el suelo está húmedo y no permite el acceso de aire, mientras que las bacterias oxidantes de azufre crecen rápidamente en temporada seca cuando el aire penetra en el suelo. En determinadas zonas, este efecto cíclico causa un daño de corrosión extensivo sobre tubería enterrada. Además, es evidente que la presencia de microorganismos puede acentuar las condiciones de aireación diferencial del suelo.

3. Otros microorganismos

Existen varios otros microorganismos que tienen una influencia directa o indirecta sobre el comportamiento de metales en condiciones de corrosión biológica, pero que no han sido estudiados en gran detalle. Por ejemplo, hay varios tipos de bacterias que utilizan hidrocarburos y pueden dañar los recubrimientos asfálticos de tubería. Las bacterias del hierro son un grupo de microorganismos que asimilan los iones ferrosos desde una solución y los precipitan como hidróxido ferroso o férrico en su estructura celular biológica. El crecimiento de bacterias de hierro resulta usualmente en tubérculos sobre la superficie del acero, los cuales tienden a provocar una corrosión en grietas (depósitos, ver capítulo 3).

Algunas bacterias son capaces de oxidar el amoníaco, produciendo ácido nítrico. Este ácido diluido ataca el hierro y la mayoría de los demás metales. Sin embargo, en la mayoría de los suelos, la cantidad de amoníaco no es suficiente para provocar una acumulación importante de ácido nítrico, pero estas bacterias sí pueden ser importantes en suelos sobre los cuales se utilizó una gran cantidad de fertilizante artificial a base de amoníaco y en los cuales se encuentran tuberías enterradas. Además, la mayoría de las bacterias produce gas carbónico (CO_2), el cual puede contribuir a la formación de ácido carbónico y así a un aumento de la corrosividad del suelo.

4. Prevención de la corrosión biológica

Antes de aplicar medidas anticorrosivas, es muy importante diagnosticar correctamente la presencia de corrosión microbiológica. El método más directo y más exacto de identificación es el cultivo de muestras del suelo y su examen en cuanto a evidencia de microorganismos. En el caso de las bacterias reductoras de sulfatos, la existencia de sulfuros como productos de corrosión sobre estructuras enterradas de acero es un fuerte indicador de actividad biológica. Sin embargo, la presencia de sulfuros como productos de corrosión no se debe siempre a las bacterias reductoras de sulfato.

Existen varias técnicas generales para la prevención de corrosión microbiológica: se usa frecuentemente un recubrimiento de la estructura enterrada con asfalto, enamel, cinta de plástico o concreto para evitar el contacto entre el acero y el medio corrosivo. Todas estas técnicas se utilizaron con éxito. El concreto es menos satisfactorio en presencia de bacterias oxidantes del azufre porque no resiste bien en medios de ácido sulfúrico.

También se aplicó protección catódica para prevenir la corrosión microbiológica, lo que es especialmente efectivo cuando se usa simultáneamente con un recubrimiento. En algunos casos es posible alterar el medio y reducir así los efectos de corrosión microbiológica. Por ejemplo, el azufre y los compuestos de azufre pueden ser eliminados a menudo por aereación de las aguas negras. Además, es posible añadir inhibidores o utilizar germicidas como el cloro y compuestos clorinados en sistemas de recirculación. En algunos casos es posible evitar los suelos húmedos y pantanosos cuando se diseña una red de tubería enterrada. También se utilizaron materiales de sustitución como asbesto y tubos de plástico en lugar de acero para prevenir los efectos detrimentales de la actividad microbiológica en determinadas localizaciones en suelos agresivos.

Grupo y tipo	Requerimiento de oxígeno	Componentes del suelo reducidos u oxidados	Productos principales	Habitat	pH óptimo	Límites de temperatura, °C
I. Reductora de sulfatos (<i>Desulfovibriodesulfuricans</i>)	Anaerobia	Sulfatos, tiosulfatos, sulfitos, sulfuros, hiposulfuros	Acido sulfúrico	Agua, lodos, drenajes, pozos petroleros, suelos, depósitos profundos, concreto	Optimo: 6.0-7.5 Límites: 5.0-9.0	Optimo: 25-30 Máximo: 55-65
II. Oxidantes de sulfuros (<i>Thiobacillus thiooxidans</i>)	Aerobia	Sulfuros, Sulfidas, tiosulfatos	Acido sulfúrico	Compostas de suelo, sulfuros y fosfato inorgánico, suelos con compuestos sulfurosos parcialmente oxidados	Optimo: 2.0-4.0 Límites 0.5-6.0	Optimo: 28-30 18-37 crecimiento lento
III Tiosulfato oxidantes (<i>Thiobacillus thioparus</i>)	Aerobia	Thiosulfatos, sulfuros	Tiosulfato a sulfato y sulfuro Sulfuro a sulfato	Ampliamente distribuido, agua marina y dulce, lodo, drenajes, suelo	Optimo: Cercano a lo neutral Límites: 7.0-9.0	Optimo: 30
IV. Bacterias del hierro (<i>Crenothrix</i> y <i>Leptothrix</i>)	Aerobia	Carbonato ferroso, bicarbonato ferroso, bicarbonato de manganeso	Hidróxido férrico	Agua estancada y corriente conteniendo sales de hierro y materia orgánica		Optimo: 24 Limites: 5-40

Fuente: F.E. Kulman, Corrosion, 9;11 (1953)

Tabla 8.9
Microorganismos más importantes y sus características

Macroorganismos

1. Hongos y moho

En realidad, hongos y moho son lo mismo, ya que ambos términos se refieren a un grupo de plantas caracterizadas por su carencia de clorofila. Estas plantas asimilan materia orgánica y producen cantidades considerables de ácidos orgánicos, incluyendo los ácidos oxálico, láctico, acético y cítrico. Hongos pueden crecer sobre una gran variedad de sustratos y son un problema particularmente desagradable, sobre todo en áreas tropicales. El tipo de ataque más usual es el enmohecimiento de piel y de telas. Además, los hongos pueden atacar el hule y superficies metálicas recubiertas o libres. En muchos casos, la presencia de los hongos no causa ningún daño mecánico severo, pero afecta la apariencia del producto de manera inaceptable. Además de producir ácidos orgánicos, los hongos pueden iniciar un ataque por grietas sobre superficies metálicas.

El crecimiento de moho sobre superficies metálicas, recubiertas o no, puede evitarse o reducirse por un servicio periódico de limpieza. La reducción de la humedad relativa durante el almacenamiento y el uso de agentes orgánicos tóxicos también es efectivo para reducir el enmohecer de superficies metálicas. El crecimiento de moho sobre el hule de cables subterráneos es particularmente desagradable, ya que la perforación local del recubrimiento de hule resulta en una fuga de corriente eléctrica. Un método efectivo para evitar este tipo de falla es la sustitución de hule natural por hule artificial.

2. Organismos del agua

Agua dulce y agua marina pueden sostener millares de tipos de vida animal y vegetal, incluyendo conchas, almejas, algas y otros. Estas formas animales y vegetales se fijan por sí mismo sobre superficies sólidas durante su ciclo de crecimiento. La acumulación de estos organismos puede causar corrosión en grietas (capítulo 3) y además la contaminación y destrucción de la estructura. Los cascos de los barcos acumulan rápidamente conchas y otros organismos que afectan marcadamente la línea hidrodinámica y aumentan la potencia requerida para mover el barco. Un barco severamente recubierto puede requerir 30% más de potencia para su operación. Similarmente, la acumulación de macroorganismos en intercambiadores de calor y otros equipos limita mucho la transmisión de calor y el flujo de líquido, lo que finalmente puede llevar a una obstrucción completa.

La acumulación de macroorganismos acuáticos es una función de las condiciones ambientales. El problema más grave ocurre en agua relativamente poco profunda, ya que en agua muy profunda, no hay superficies a las cuales se podrían adherir los organismos. Entonces, las condiciones portuarias son especialmente propicias para la formación de depósitos sobre los cascos de barco. En forma general, agua tibia favorece largas temporadas de crianza y una multiplicación rápida de microorganismos como conchas y almejas. En agua marina de regiones nórdicas, el crecimiento de macroorganismos es generalmente sólo importante en verano, mientras que en aguas tropicales, el problema se presenta continuamente. Un movimiento relativo entre el objeto

y el agua generalmente tiende a inhibir la fijación de organismos, de modo que barcos rápidos sólo acumularán pequeñas cantidades de organismos y la mayor parte de la fijación ocurrirá cuando el barco está parado.

El mismo efecto se observa en los intercambiadores de calor usando agua marina como refrigerante: el flujo rápido del fluido tiende a suprimir el depósito en los intercambiadores mientras que el flujo lento y los períodos de descanso favorecen la fijación de organismos. Además, la naturaleza de la superficie tiene gran influencia sobre la adhesión de macroorganismos: superficies duras y lisas ofrecen una posibilidad excelente de adhesión, mientras que superficies ásperas y escamosas tienden a inhibir la adhesión. Por ejemplo, la adhesión de organismos sobre acero inoxidable y hierro ocurre con la misma velocidad inicial en agua marina. Sin embargo, después de algún tiempo de exposición, la superficie del hierro se recubre de una capa de óxido de hierro de baja adherencia de modo que el depósito de organismos tiende a ser menos importante sobre el hierro que sobre el acero inoxidable, después de largos períodos de exposición.

El mejor método para prevenir eficientemente la adherencia de organismos es la aplicación de una pintura especial, conteniendo sustancias tóxicas, en general compuestos de cobre. Estas pinturas liberan muy lentamente iones de cobre en el medio acuoso, lo que envenena el crecimiento de muchos microorganismos. Se utiliza una técnica similar en sistemas cerrados cuando se añaden varios agentes tóxicos y alguicidas como cloro y compuesto de cloro al medio corrosivo. Estos métodos logran más o menos éxito según su aplicación. Sin embargo, en condiciones que pueden llevar al crecimiento de organismos acuosos, una limpieza periódica es casi siempre necesaria para asegurar un flujo libre del líquido y la ausencia de ataque en grietas (ver capítulo 3).

8.11 CUERPO HUMANO

Durante más de cientos de años, se han implantado materiales ajenos al cuerpo humano en la boca por medio de tratamientos dentales de rutina, incluyendo amalgamas de plata, oro, cementos, porcelana y, últimamente, aceros inoxidables y plásticos. Además, debido al progreso de la ciencia y de la medicina, la aplicación de implantaciones ha aumentado rápidamente. Actualmente, se usan tornillos, placas y varillas para curar fracturas complicadas; la cirugía cosmética utiliza polímeros líquidos y sólidos; equipos electrónicos internos controlan el pulso, la presión arterial y la función de la vejiga de pacientes enfermos; se logró una contracepción efectiva por la implantación de objetos en el útero y válvulas de corazón deficientes fueron cambiadas por válvulas tipo check. Experimentos con animales y ensayos clínicos limitados con seres humanos indican que es posible diseñar y construir corazones artificiales y otros órganos artificiales.

Como es de esperar, hay pocos problemas de corrosión asociados con la implantación de plástico y de cerámica. Teflón, Dacrón, nylon y polímeros a base de silicones presentan muy poca degradación después de permanencias prolongadas en el cuerpo humano y se utilizaron con éxito en muchas aplicaciones. Ocurren otros problemas, como por ejemplo la coagulación de sangre, pero estos caen fuera del ramo de la corrosión.

Se usan generalmente componentes metálicos para aplicaciones ortopédicas, ya que se necesitan elementos de alta resistencia mecánica para la reparación y reemplazo de huesos. Los esfuerzos mecánicos locales encontrados en los huesos humanos son sorprendentes. Por ejemplo, no es poco frecuente observar una deformación plástica de placas de hueso con una resistencia elástica de 280 MPa. Además, la mayoría de las implantaciones ortopédicas se encuentran sujetas a esfuerzos cíclicos (fatiga).

El "líquido" del cuerpo humano consiste en una solución aireada conteniendo aproximadamente 1% de cloruro de sodio, acompañado de cantidades menores de otras sales y compuestos orgánicos, todo a una temperatura de 37°C. Entonces, la agresividad del cuerpo humano es parecida a aquella de agua marina caliente y aireada. Como se discutió en la sección 8-4, el agua marina tiende a provocar una corrosión localizada, incluyendo corrosión en grietas, picaduras y corrosión galvánica.

Las figuras 8.7 y 8.8 muestran un ensamble de placa y clavo después de una exposición en un cuerpo humano de 4 años. Este dispositivo se utiliza para fijar fracturas en el cuello del fémur (cadera). En la práctica, el clavo y la placa están conectados con una tuerca de apriete. Como se observa en las figuras, ocurrió un caso de corrosión en fisuras en la unión entre estas dos piezas. Una placa de un dispositivo similar, removido después de una exposición de dos años, muestra claramente la presencia de picaduras. Se nota que la picadura creció fuera del plano fotográfico y reapareció en otro punto. Como se explicó en el capítulo 3, las picaduras crecen en el sentido de la gravedad. El cambio de orientación de la picadura en el presente caso se debe probablemente a cambios de orientación de las piezas, por ejemplo entre secuencias horizontales y verticales, como caminar, dormir). La expansión de la picadura debajo de la superficie metálica es característica para picaduras formadas en agua marina y otras soluciones conteniendo cloruros.

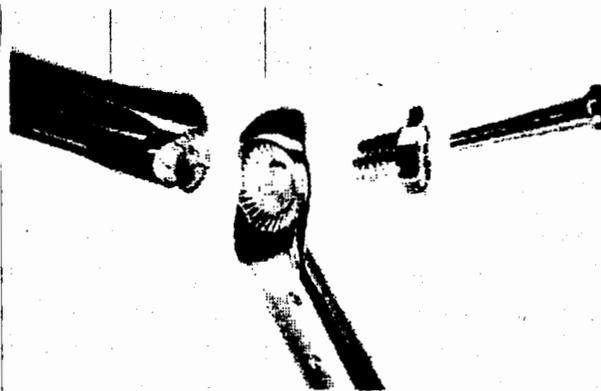


Fig. 8.7

Ensamble de placa y clavo después de 4 años de exposición. Acero inoxidable 316.



Fig. 8.8
Comparación del daño sufrido en el clavo de la figura anterior (2X)



Fig. 8.9
Sección transversal de un placa de fijación después de 2 años de exposición

En la mayoría de los casos de un ataque corrosivo de elementos ortopédicos, no ocurre ninguna falla mecánica (fractura del elemento). El problema más bien consiste en una irritación o infección de los tejidos debido a los productos de corrosión. En estos casos, hay que retirar el artefacto metálico del cuerpo humano. La compatibilidad, o sea la ausencia de reacción con los fluidos corporales, es el mayor problema de los implantados metálicos. Estimaciones cualitativas

sugieren que la corrosión de estos elementos tiene que ser 0.01 mpy o menos para evitar la posibilidad de reacción con los tejidos.

En un artículo de E.H. Bucknall: "Corrosión of a Stainless Steel Prosthetic Device", *Materials Protection*, 4: 56-62 (1965), se menciona un caso interesante de falla de una caja artificial para costillas de acero 304 que presentó un ataque fuerte por picaduras. Se supone que la fuerte deformación en frío del conjunto de varillas fue responsable para la corrosión excesiva y se prefiere ahora el uso de 316 en lugar de 302 y 304.

En general, el acero inoxidable 316 y la aleación llamada "Vitallium" (equivalente a Stellite 21: 30Cr-5Mo-65Co) son las únicas dos aleaciones utilizadas extensivamente para implantes quirúrgicos, aunque ninguna de las dos es totalmente satisfactoria. El tipo 316 presenta corrosión localizada, después de una exposición de 6 meses a 2 años (ver ejemplo anterior) y el Vitallium, aunque resiste bien al ataque, sólo puede ser producido por colada y le falta ductilidad. Además, el límite elástico de ambas aleaciones 280 a 560 MPa es demasiado bajo para varias aplicaciones.

El desarrollo de aleaciones para implantes quirúrgicos es muy complejo, porque sólo se permite una corrosión extremadamente ligera, lo que es muy difícil de medir y se requieren ensayos clínicos y sobre animales de larga duración para establecer la compatibilidad con los tejidos. Estos problemas explican la razón de la falta de desarrollo de aleaciones en este campo.

8.12 METALES LÍQUIDOS Y SALES FUNDIDAS

Estos materiales tienen una importancia tecnológica debido a sus características de alto poder de transferencia de calor. En tiempos pasados, se han usado plomo líquido y sales fundidas para el tratamiento térmico de aceros. Estos materiales han ganado importancia como medios para transferencia de calor para producción de electricidad, principalmente en plantas nucleares.

La eficiencia de una máquina térmica o planta termoeléctrica aumenta si se trabaja a mayor temperatura. Aunque el agua y el vapor de agua son los fluidos más comunes para transferencia de calor, su manejo se hace bastante difícil y peligroso a las temperaturas y presiones extremadamente altas que se encuentran actualmente en plantas modernas termoeléctricas y sobre todo termonucleares. Equipo para alta presión es caro y peligroso. Los metales líquidos y sales fundidas, debido a su bajo punto de ebullición y muy alta conductividad térmica son mucho más eficientes en estas condiciones. Algunas de las propiedades más importantes de sales fundidas y metales líquidos para transferencia de calor son:

1. *baja presión de vapor*: medios con alto punto de fusión permiten el uso de tubería delgada en el intercambiador de presión, lo que facilita la transferencia de energía térmica. Con mayor punto de ebullición, mayor temperatura máxima para el uso del intercambiador.
2. *bajo punto de fusión*: sales y metales con un punto de fusión superior a la temperatura ambiente requieren algún tipo de precalentamiento antes del arranque de la planta termoeléctrica. Con mayor temperatura de fusión corresponde mayor dificultad para la operación de la planta y mayor peligro de una congelación durante un período de operación a menor temperatura.
3. *bajo trabajo de bombeo*: el trabajo de bombeo es la energía requerida para bombear un volumen determinado de metal o sal fundido. El trabajo de bombeo es función directa de la densidad: el mercurio requiere mucho trabajo de bombeo, el sodio muy poco.
4. *baja sección transversal para neutrones*: en las aplicaciones nucleares, es muy importante utilizar metal líquido o sal fundida con un coeficiente de absorción de neutrones bajo, ya que estos materiales circularán por el núcleo del reactor y no podrán interferir con el proceso nuclear. Entonces, en una aplicación nuclear, tanto las propiedades térmicas como nucleares son importantes. A continuación se da una pequeña lista de unos metales líquidos y sales fundidas con una sección transversal para absorción de neutrones suficientemente baja para poder ser utilizados con éxito en reactores termonucleares: aluminio, bismuto, plomo, magnesio, sodio, estaño, cinc, aleaciones sodio-potasio e hidróxido de sodio (NaOH) fundido.

A continuación, se considerarán las características de corrosión de los metales líquidos y de las sales fundidas. Se notará que hay menos información disponible sobre las sales fundidas, probablemente porque sus propiedades térmicas son ligeramente inferiores a aquellas de los metales líquidos.

Metales líquidos

Los metales líquidos, igual como las soluciones acuosas, causan diferentes tipos de ataque corrosivo. Sin embargo, la interacción no es de tipo electroquímico, o sea, la corrosión por metal líquido es en primer lugar un fenómeno físico y no químico: es el resultado de una disolución directa o de interacciones con el estado sólido. A continuación, se da una pequeña lista de los diferentes tipos de corrosión por metal líquido que se observaron y clasificaron:

1. Disolución del metal de base
 - a) disolución general uniforme
 - b) disolución intergranular
 - c) disolución selectiva de una fase o componente
2. Difusión del líquido en el metal sólido
 - a) difusión uniforme
 - b) difusión intergranular
3. Formación de compuestos intermetálicos
 - a) reacción superficial
 - b) precipitación debajo de la superficie
4. Transferencia de masa
 - a) por gradiente de composición
 - b) por gradiente térmico

Aunque todas las formas de ataque por metal líquido son indeseables, algunas requieren una atención especial. La transferencia de masa por gradiente térmico (punto 4, arriba) es muy común en sistemas de intercambio de calor, debido a los gradientes de temperatura. Solubilidades de 1 ó 2 ppm en el metal líquido son suficientes para causar un depósito en áreas frías, lo que puede llevar a una restricción del flujo de líquido. La transferencia de masa es el problema más desagradable del ataque por metal líquido ya que puede ocurrir en prácticamente todos los sistemas metal/líquido.

La forma más peligrosa de ataques es la formación de compuestos intermetálicos sobre o debajo de la superficie del metal de base (punto 3). En los intercambiadores de calor con metal líquido la mayor parte de la resistencia a la transferencia térmica se debe a la pared del tubo. Por consecuencia, existen fuertes gradientes térmicos y esfuerzos mecánicos importantes en esas zonas. La existencia de compuestos intermetálicos frágiles sobre o en una componente estructural puede causar agrietamiento por el estado de esfuerzos y debe ser evitado.

La naturaleza física de la corrosión por metal líquido puede ser demostrado claramente comparando la solubilidad del material de base con su resistencia a la corrosión. La figura 8.10 representa tal comparación entre una variedad de metales puros y el mercurio como metal de ataque. Como se puede observar, existe una relación directa entre la velocidad de corrosión y la solubilidad de la componente estructural en el mercurio líquido. Aunque la figura 8-10 muestra que el hierro es bastante resistente al mercurio líquido, en la práctica usual con mercurio en movimiento, es necesario añadir pequeñas cantidades de titanio o de magnesio al mercurio para prevenir un ataque excesivo.

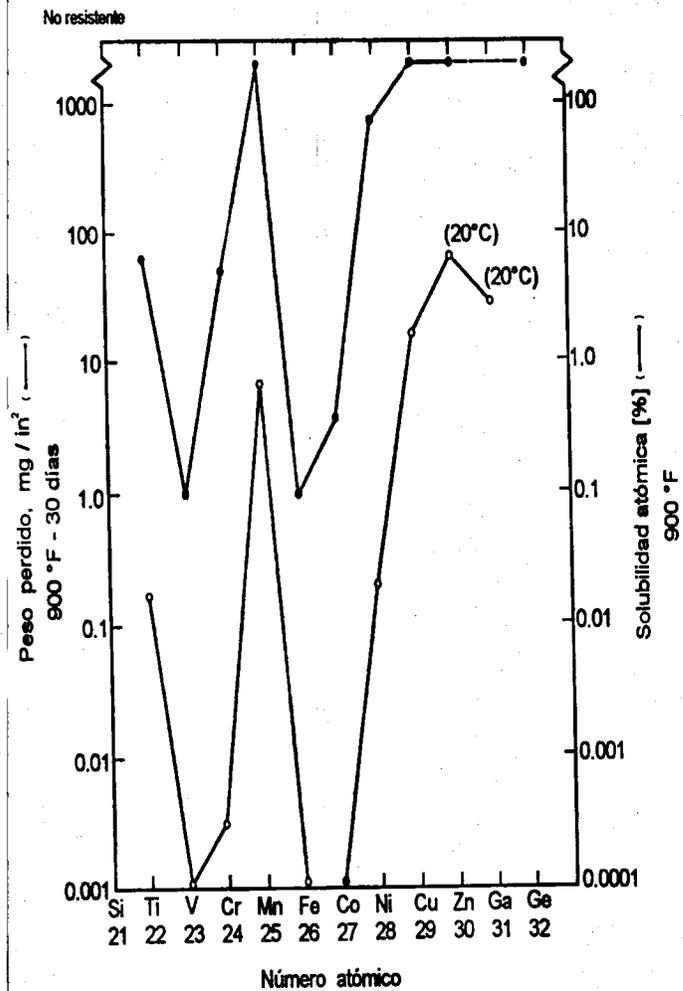


Fig. 8.10

Comparación de la resistencia a la corrosión con la solubilidad

La figura 8.11 da un resumen de la resistencia de varios metales y no metales en sistemas de metal líquido. A continuación, se describen unos sistemas de metal líquido y los materiales adecuados para el uso en su contacto.

Metal solido	Metales ferrosos a °C	Hg* -38.8	Na, K y Na-K -12.3 a 97.9	Ga 29.8	Bi-Pb- Sn 97	Bi-Pb 125	Sn 231.9	Bi 271.3	Pb 327	In 156.4	Li 186	Tl 303	Cd 321	Zn 419.5	Sb 630.5	Mg 651	Al 660
Hierro puro	600																
	300																
Acero al carbono	600																
(suave o templado)	300																
Fundición gris de hierro	600																
	300																
Hierro 12 a 20% Cr	600																
	300																
Aceros 2 a 9 Cr	600																
(+/- Ti, Mo, Si)	300																
Aceros bajos en	600																**
Cr (+/- V, Mo, Si)	300																
Acero inoxidable	600																
austenítico Cr-Ni	300																
Acero para herramienta	600																
de alta velocidad	300																
Acero alto en níquel	600																
	300																
Metales no ferrosos																	
Aluminio	600																
	300																
Bi, Ca, Cd, Pb, Sb, Sn	600																
	300																
Berilio	600																
	300																
Cromo	600																
	300																
Cobre (+/- Si, Be)	600		&														
	300																
Aluminio bronce	600																
	300																
Latón, estaño-bronce	600																
	300																
Manganeso	600																
	300																
Molibdeno	600																
	300																
Níquel	600																
	300																
Hastelloys A, B, C	600																
	300																

Metal sólido	Metales ferrosos a °C	Hg* -38.8	Na, K y Na-K -12.3 a 97.9	Ga 29.8	Bi-Pb- Sn 97	Bi-Pb 125	Sn 231.9	Bi 271.3	Pb 327	In 156.4	Li 186	Ti 303	Cd 321	Zn 419.5	Sb 630.5	Mg 651	Al 660
Aleaciones altas en Ni y Ni-Cr	600	■	■											■	■		
	300	■	■											■	■		
Monel y aleaciones Ni-Cu	600	■	■						■	■				■	■		
	300	■	■						■	■				■	■		
Columbio	600			■													
	300			■													
Platino, oro y plata	600	++	■	■					■	■				■	■		
	300		■	■					■	■				■	■		
Silicio	600		■														
	300		■														
Aleaciones Co-Cr (Stellite)	600	■	■														
	300		■														
Tantalio	600		■	■					■								■
	300		■	■					■								■
Titanio	600		■	■													■
	300	■	■	■													■
Tungsteno	600	■	■	■					■								■
	300	■	■	■					■								■
Zirconio	600	■	■	■													■
	300	■	■	■													■

Grado de resistencia

■	Bueno	Considerado para uso prolongado	Ataque, mpy
▨	Limitado	Para cortos períodos de uso solamente	<1.0
■	Pobre	Sin posibilidades estructurales	1.0 a 10
■	Desconocido	Sin datos para esas temperaturas	>10
■	Datos provienen del punto de fusión del metal líquido		

- * Datos de sistemas estáticos, aleaciones de hierro atacadas por Hg en movimiento a menos que contengan un inhibidor (Ti ó Mg)
- ** Acero vanadio, resistencia limitada a 660°C
- + Berilio-cobre, buenos a 300 y 600 °C
- ++ Platino, pobre a 300 y 600°C

Fig. 8.11
Resistencia de diversos metales y aleaciones a metales líquidos a 300 y 600 °C.

Sodio, potasio y aleaciones sodio-potasio

Como podemos observar en la figura 8.11, una gran cantidad de materiales pueden ser utilizados con éxito para contener este grupo de metales y aleaciones líquidos. El acero tipo 18/8 y otros inoxidable de mayor aleación presentan buena resistencia tanto al ataque por metal líquido como a la oxidación a alta temperatura. El níquel y aleaciones a base de níquel como Monel y los Hasteloy también demuestran una resistencia favorable. El sodio líquido no tiene influencia sobre la resistencia mecánica a la fractura en caliente (inglés: "stress rupture strength"), la resistencia a la tracción o la resistencia a la fatiga de los aceros 18/8 a 500°C. Además, el sodio líquido no produce agrietamiento por corrosión bajo tensión de los aceros inoxidable, níquel y Monel a esa temperatura. Estos metales y aleaciones líquidas se oxidan muy fácilmente cuando se exponen al aire y la presencia de óxidos los hace muy corrosivos a alta temperatura. Por eso, hay que tomar precauciones especiales para conservar un bajo contenido en oxígeno. A menudo se utilizan atmósferas de gas inerte con este propósito.

Litio

En general, el litio presenta un ataque corrosivo más agresivo que el sodio o las aleaciones sodio-potasio, como se puede observar en la figura 8.11.

Composición			Profundidad máxima de la porosidad*, mils
Ni	Mo	Fe Cr	
90	10	---	0.5
85	15	---	3.2
80	20	---	2.2
75	25	---	6.0
80	---	20	5.2
67	---	33	4.0
80	10	10	1.8
70	15	15	5.8
60	20	20	5.0
78	---	7 14 (inconel)	9.0

Tabla 8.10

Corrosión en hidróxido de sodio a una temperatura de 800 a 815 °C después de 100 horas de exposición

Magnesio

El acero y la fundición se utilizaron con éxito para contener magnesio a alta temperatura en máquinas de fundición a presión. Los aceros de alto cromo tienen una resistencia similar, mientras que los aceros inoxidable austeníticos son atacados por el magnesio a su punto de fusión.

Mercurio

El acero al carbono se utilizó con éxito para contener mercurio hasta temperaturas de 540°C. Como se mencionó previamente, la presencia de trazas de titanio y de magnesio en el mercurio inhibe la corrosión del hierro y de aleaciones a base de hierro. En los últimos años, el acero con 5% de cromo y los aceros tipo Si-Cr-Mo reemplazaron el acero al carbono por su mejor resistencia a la corrosión y mayor resistencia mecánica.

Temperatura, °C	Tipo de crisol	Tiempo, h	Superficie de la hoja cm ²	Cambio en la muestra	
				mg/hr/cm ²	mpy
Platino					
800	Au 20%Pd	18	0.9	+0.08	12
820	Au 20%Pd	6	2.5	<0.03	5
820*	Au 20%Pd	6	1.2	0.30	48
900	Au 20%Pd	22	2.0	0.04	6
900	Au 20%Pd	23	2.0	0.10	16
Oro					
740	Al ₂ O ₃ sinterizado	16	1.36	-0.033	6
840	Au puro	16	1.54	-0.045	8
890	Au puro	72	1.90	+0.022	4
890	Al ₂ O ₃	26	1.80	+0.002	0.4
900	Au puro	40	1.85	+0.016	3
910	Au puro	3.5	2.10	0.000	0.0
910	Au puro	29	2.05	0.017	3
920	Al ₂ O ₃ sinterizado	19	2.10	0.015	3
Plata					
623	Al ₂ O ₃ sinterizado	20	1.85	-0.19	62
670	Au 20% Pd	18	1.00	-1.10	330
720	Al ₂ O ₃ sinterizado	23	2.00	-0.09	29
720	Au 20% Pd	24	0.93	-1.36	450
720	Au puro	24	2.35	-1.26	410
720	Al ₂ O ₃ sinterizado	17	1.48	-0.23	74
735*	Au 20% Pd	16	2.18	-0.38	125
740*	Au 20% Pd	16	1.56	-0.46	150
740	Al ₂ O ₃ sinterizado	24	1.93	-0.10	32
790	Au 20% Pd	18	1.66	-1.83	600
820	Au puro	24	2.39	-1.81	590

Vapor húmedo de CO₂, los demás CO₂ seco

Fuente: G.J. Janz, A. Conde, y E. Neuenschwander, Corrosion, 19:292t (1963)

Tabla 8.11

Corrosión en una mezcla eutéctica de carbonatos de Na Li y K, después de 40 horas de exposición en una atmósfera de CO₂.

Aluminio

No se conoce ningún metal ni aleación totalmente resistente al ataque por aluminio líquido. El aluminio ataca severamente casi cualquier metal cuando se encuentra fundido, como se puede apreciar en la figura 8.11.

Galio

Aunque el galio tiene el rango de líquidos más amplio de todos los metales conocidos, es uno de los metales líquidos más corrosivos. Sólo los metales refractarios son capaces de resistir al ataque por el galio líquido.

Plomo, bismuto, estaño y sus aleaciones

Es común observar un agrietamiento por corrosión bajo tensión en los materiales expuestos a estos metales líquidos. Aceros al níquel-cromo y la mayoría de los demás metales sufren una falla por fractura cuando están bajo esfuerzos y en contacto con estos medios. Níquel, Monel y aleaciones cuproníquel poseen la mayor resistencia contra agrietamiento bajo tensión en estos metales líquidos. Hace mucho que se conoce la tendencia a agrietamiento por el plomo u otros metales líquidos, ya que la mayoría de los tanques de acero o de fundición para baños de plomo fallan por agrietamiento.

sales fundidas

Se ha estudiado con menos profundidad la corrosión en sales fundidas que en metales líquidos. Parece que las sales fundidas ocupan un lugar intermedio entre metales líquidos y soluciones acuosas, o sea, una solución física es posible de muchos metales en sal fundida, y además, la sal fundida puede actuar como electrolito conductor y sostener reacciones electroquímicas. Se observó un transporte de masa debido a gradientes térmicos en muchos sistemas en sales fundidas y también se observaron interacciones de tipo electroquímico con la formación de productos de corrosión.

Hidróxido de sodio (NaOH) es una de las sales fundidas más comunes para aplicaciones de transferencia de calor. La práctica demostró que el níquel y las aleaciones a base de níquel son los materiales más resistentes para este ambiente. El hidróxido de sodio y también los carbonatos y cloruros fundidos se utilizaron para las celdas de combustible a alta temperatura, y otra vez se comprobó que el níquel y las aleaciones a base de níquel son los materiales más adecuados. Las tablas 8.10 y 8.11 presentan algunos datos de corrosión para varias sales fundidas en contacto con níquel y otros materiales.

Ensayos

Se utilizaron ya muchos métodos para evaluar si algunos materiales son adecuados para el uso en sistemas de metal líquido y de sal fundida. Usualmente, se efectúa un ensayo estático para una

selección preliminar. En su forma más sencilla, el ensayo consiste en poner el metal líquido en un tubo sellado del material que se vaya a probar y calentarlo durante varios días a temperatura constante. Luego se evalúa el material por examen visual, estudio metalográfico, variación de peso y análisis del metal líquido. En general, el estudio metalográfico es el mejor método para evaluar el ataque por el metal líquido, ya que una variación del peso no tiene la misma importancia como en los ensayos de corrosión (por ejemplo, pueden formarse compuestos intermetálicos).

Además, existen varios tipos de ensayos dinámicos clásicos para la evaluación de la corrosión por metal líquido. El ensayo que aproxima mejor las condiciones de operación real es el ensayo cerrado de convección.

En esta prueba se utiliza un tubo continuo pero cerrado en forma de la letra D: se aplica calor al lado vertical del sistema y se retira calor al otro lado por medio de serpentines de enfriamiento. La convección térmica provoca un flujo de metal a través del circuito y se pueden alcanzar velocidades de máximo 2 a 3 m/min. Este ensayo es especialmente útil para determinar la naturaleza y la cantidad de la transferencia de masa.

Capítulo 9: Principios de la teoría moderna de la corrosión

9.1 INTRODUCCIÓN

En este capítulo, se presentarán los fundamentos de la teoría electroquímica moderna de la corrosión en medio acuoso. Aunque la descripción es necesariamente simplificada y abreviada, se indican claramente todas las generalizaciones y simplificaciones. Por razones de claridad y de brevedad, se omitieron en este texto todas las deducciones matemáticas.

La gran diferencia entre los principios descritos en el presente capítulo y las teorías clásicas de la corrosión reside en que no se utilizan los conceptos de ánodos y cátodos locales. Sin embargo, los conceptos modernos no entran en conflicto con las teorías clásicas de la corrosión, sino que representan un método diferente para entender el comportamiento electroquímico de las reacciones de corrosión.

Se han logrado avances importantes en el campo de la corrosión, basándose en los principios de la teoría moderna: la protección anódica, la aleación con elementos nobles, métodos para la medición acelerada de velocidades de corrosión por medio de técnicas electroquímicas, etc, se desarrollaron durante los últimos 30 años, basándose en los principios de la cinética moderna de los electrodos.

El presente análisis se divide en dos secciones: primero los principios termodinámicos y a continuación la cinética de los electrodos. Las aplicaciones de estos principios se darán en el capítulo 10.

TERMODINÁMICA

La termodinámica puede considerarse como la ciencia de las variaciones de la energía de un sistema, la cual se está aplicando al estudio de la corrosión desde ya hace muchos años. En lo que sigue, se revisan primero los principios termodinámicos básicos necesarios para el estudio de los fenómenos de corrosión y sus limitaciones.

9.2 ENERGÍA LIBRE

El principio fundamental de la termodinámica es que un sistema tiende a llegar a un estado de energía libre G mínima, de acuerdo a la siguiente expresión matemática:

$$G_{\text{estable}} = G_{\text{mínima}} \quad [9.1]$$

La variación de la energía libre ΔG , también llamada entalpía libre o energía libre de Gibbs (G), de un sistema es una medida directa de su capacidad de trabajo o de su energía eléctrica máxima disponible. Si la variación de la energía libre que acompaña la transición en un sistema de un estado a otro es negativa, significa esto que ocurre una reducción de la energía libre y entonces una reacción espontánea. Esto significa que, si no hay ninguna fuerza externa actuando sobre el sistema,

este sistema trata de transformarse hacia el estado de menor energía. Si, por otro lado, la variación de la energía libre es positiva, la transición representa un aumento en la energía libre del sistema, lo que requiere la adición de energía al sistema y no corresponde a una reacción espontánea.

Estos principios se ilustran en la figura 9.1 por medio de un sistema similar, pero de carácter mecánico. Si la esfera se desplaza de la posición 1 a la posición 2, ocurre una reducción de la energía libre (en este caso : energía potencial) del sistema. El movimiento de la esfera de 1 a 2 es el sentido espontáneo para este sistema particular, mientras que un desplazamiento de 2 hacia 1 no es espontáneo, sino que requiere una adición de energía al sistema para que pueda ocurrir.

La variación de la energía libre es una llamada "función de estado" y es independiente del camino seguido por la reacción. Esto se representa en la figura 9.2, la cual es similar a la figura 9.1, con la excepción de la existencia de dos caminos diferentes A y B para pasar de la posición 1 a la posición 2. Para ambos caminos, la variación de la energía libre entre los estados 1 y 2A ó 2B es exactamente igual. Sin embargo, es obvio que la transformación por el camino B requiere más tiempo y que es entonces más lento que por el camino A.

Reacciones químicas y procesos de corrosión reaccionan exactamente de esta modo : es imposible predecir la velocidad de una reacción de este tipo con mucha exactitud, basándose exclusivamente en la variación de la energía libre. Este parámetro sólo indica cuál será el **sentido de la reacción**, por medio del signo de ΔG , mientras que cualquier predicción de la velocidad de reacción, basada en la variación de la energía libre, resultaría erróneo, como se aprecia en la figura 9.2.

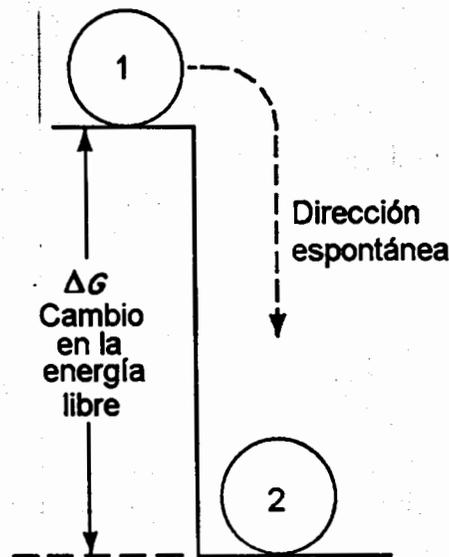


Fig. 9.1.
Analogía mecánica del cambio de energía libre

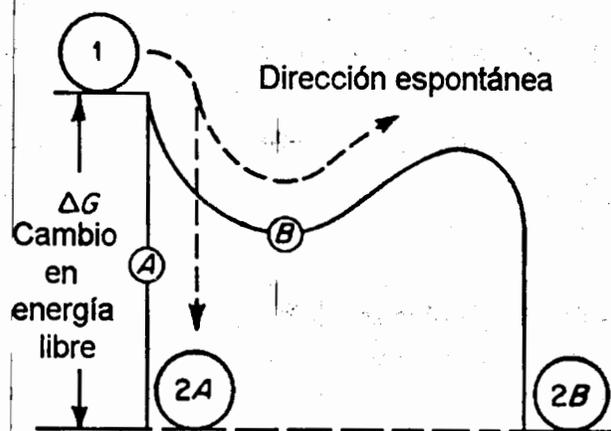


Fig. 9.2

Efecto de la trayectoria de reacción en la velocidad de reacción

Se calcula la variación de energía libre acompañando una reacción electroquímica por medio de la ecuación siguiente :

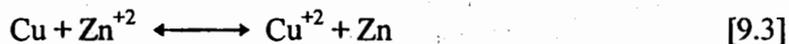
$$\Delta G = -nFE \quad [9.2]$$

en donde ΔG es la variación en energía libre, n el número de electrones involucrados en la reacción electroquímica, F la constante de Faraday (= la cantidad de electricidad equivalente a 1 mol de electrones, o sea $6.02 \times 10^{23} \times 1.6 \times 10^{-19} \text{ C} = 96,500 \text{ C/mol}$) y E el potencial eléctrico de la celda electrolítica. Más adelante, se discutirá la forma para determinar el potencial E de la celda.

9.3 POTENCIAL DE UNA CELDA Y SERIES

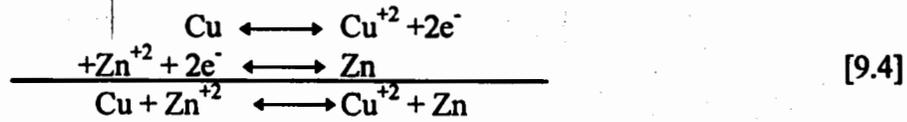
Es posible calcular la variación de energía libre acompañando una reacción electroquímica o un proceso corrosivo a través del conocimiento del potencial eléctrico de la celda electroquímica correspondiendo a esta reacción. En la literatura internacional, existe cierta confusión en cuanto a la convención de signo en la electroquímica, de modo que para el presente texto establecemos aquí que utilizaremos siempre el potencial de los electrodos en las siguientes discusiones.

Para ilustrar el principio de un potencial reversible de celda electroquímica, consideramos la reacción de intercambio entre cobre y zinc, en condiciones de equilibrio, según la reacción siguiente:



Las flechas utilizadas en la representación de la reacción química indican que se trata de una condición de equilibrio, con reacciones químicas parciales ocurriendo simultáneamente en ambos

sentidos. Si consideramos electrodos de Zn y de Cu en equilibrio con sus iones, es evidente que la ecuación [9.3] representa la suma de dos reacciones parciales, como sigue :



Para estudiar la variación de energía libre asociada con la reacción global citada, construimos una celda electroquímica conteniendo electrodos de cobre y de cinc en equilibrio con sus iones, pero separados por una membrana porosa para retrasar el mezclado de los productos, como se representa en la figura 9.3. Para simplificar el problema, se supone que la concentración y la actividad de los iones metálicos es unitaria : cada solución contiene aproximadamente 1 mol de ion metálico por litro de agua. Además, es necesario que ambos electrodos se encuentren en condición de equilibrio, lo que significa que para cada reacción parcial de [9.4], las velocidades de disolución y de depósito de metal deben quedar iguales, resultando esto en un sistema sin cambio neto, o sea en lo que se llama estado estable o equilibrio dinámico.

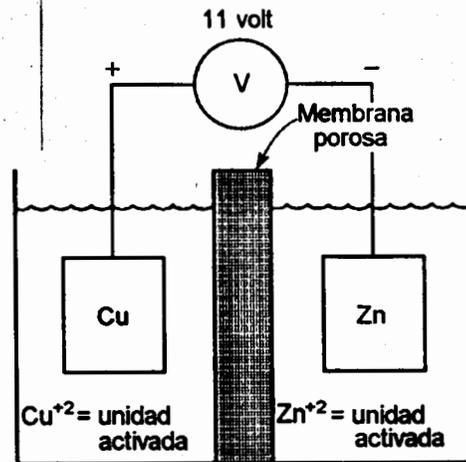
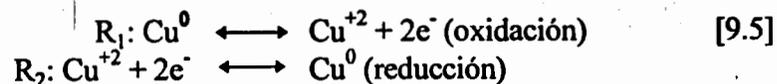


Fig. 9.3

Celda reversible de Cobre y Zinc en equilibrio con sus iones

Esta situación se representa esquemáticamente en la figura 9.4 : en ciertos puntos de la superficie, se disuelven átomos de cobre por oxidación hacia iones cúpricos, mientras que en otros puntos de la superficie los iones cúpricos son reducidos a cobre metálico y depositados sobre la superficie. Las reacciones parciales se dan a continuación :

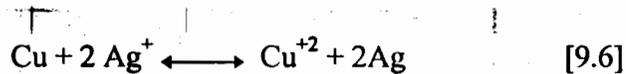


La condición de equilibrio exige que las velocidades de estas dos reacciones R_1 y R_2 se igualen. Las mismas condiciones se imponen al electrodo de cinc en su solución de iones. Cada uno de estos

electrodos se llama "media-celda" y cuando las concentraciones de todos los reactantes se mantiene en la actividad unitaria, se denominan "media-celda estándar".

Si conectamos ahora un voltímetro de alta resistencia (para no descargar la celda) entre el electrodo de cobre y de cinc, se observa una diferencia de voltaje de aproximadamente 1.1 Volt. Esto es el potencial de celda, el cual se utiliza para determinar la energía libre de la reacción electroquímica global. Para leer el voltaje en el voltímetro, se conecta la terminal positiva del voltímetro al electrodo de cobre y la terminal negativa al electrodo de cinc.

Cada tipo de reacción electroquímica puede estudiarse como describimos arriba. Consideramos como segundo ejemplo el intercambio entre cobre y plata, según la reacción:



Para estudiar esta reacción, electrodos reversibles (de equilibrio) de cobre y de plata se instalan como representado en la figura 9.5. La diferencia de potencial en este caso es de 0.45 Volt, con el cobre negativo con respecto a la plata.

Aunque siempre es perfectamente posible establecer una celda electroquímica reversible para cualquier reacción dada, el número de combinaciones posibles es casi infinito y la medición y tabulación completa de todos estos datos es prácticamente imposible. Para simplificar la representación y los cálculos de potenciales de celdas, se desarrolló el concepto de potencial de "media-celda". Se utiliza una reacción de media-celda arbitraria como referencia, definiendo su potencial en cero, mientras que el potencial de las demás media-celdas se calcula con respecto a esta referencia cero.

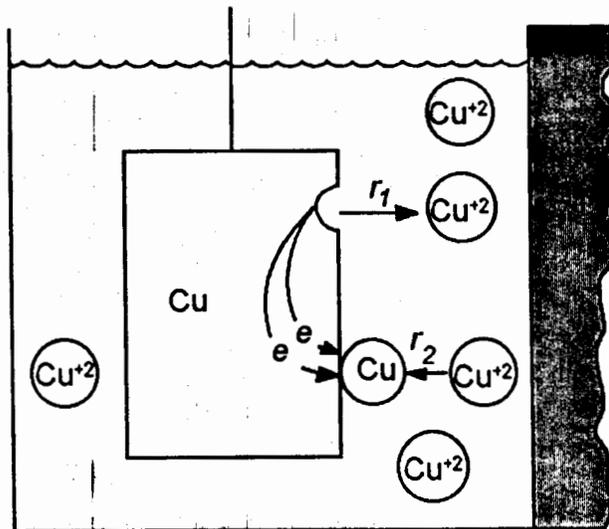


Fig. 9.4
Electrodo reversible de cobre

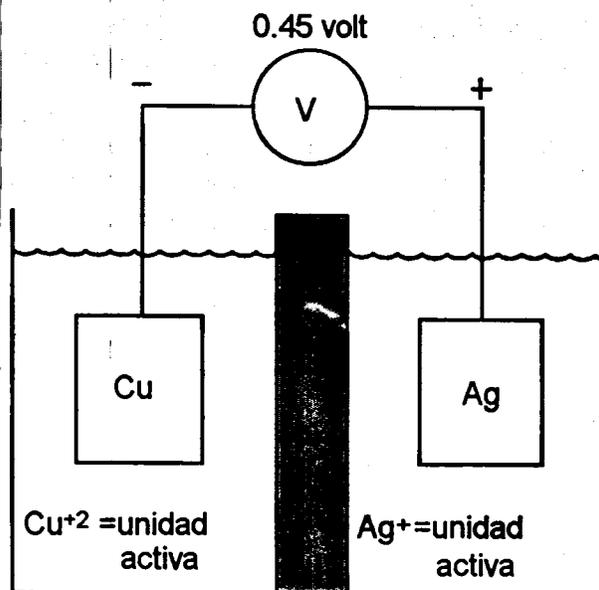
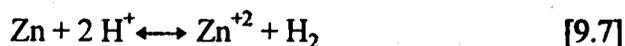
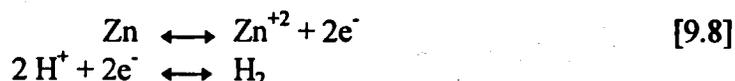


Fig. 9.5
Celda reversible de cobre y plata en equilibrio con sus iones

Aunque se pudiera elegir cualquier reacción de media-celda para este punto de referencia estándar, se aceptó universalmente la reacción hidrógeno-ion de hidrógeno ($2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \leftrightarrow \text{H}_2$) como referencia, ya que es una reacción electroquímica bastante fácil de realizar por medio de un electrodo reversible de hidrógeno. Consideramos por ejemplo la reacción entre el cinc y los iones de hidrógeno :



Es posible separar esta reacción en dos reacciones de media-celdas, como sigue :



Como no es posible fabricar un electrodo de gas hidrógeno, se utiliza como electrodo un material inerte, por ejemplo platino. Como se representa en la figura 9.6, se establece una celda reversible separada en dos partes entre cinc y sus iones e hidrógeno y sus iones, utilizando electrodos de cinc y de platino. El electrodo de platino sirve como superficie inerte para la reacción electroquímica del hidrógeno, como se representa en la figura 9.7: sobre varios puntos del electrodo de platino, se reducen iones de hidrógeno en gas hidrógeno, mientras que en otros puntos se oxida el gas hidrógeno en iones de hidrógeno, con transferencia de electrones entre estos puntos. Es importante observar que el electrodo de platino no participa en esta reacción, sino que sólo sirve de superficie sólida sobre la cual ocurre la reacción electroquímica.

Muchos metales pueden utilizarse como electrodos reversibles para hidrógeno, pero se prefiere usualmente platino por su carácter inerte y por la facilidad de transferencia de electrones en su superficie. Como en el caso de otras media-celdas, se mantiene la concentración en iones de hidrógeno unitaria y se satura la solución en gas hidrógeno a presión atmosférica, soplando el gas a través de la solución.

La celda representada en la figura 9.6 tiene un potencial de 0.763 Volt y el cinc es negativo con respecto al electrodo de hidrógeno. Utilizando la convención antes citada, se define el electrodo de hidrógeno con un potencial cero, de modo que el potencial de la media-celda de cinc es -0.76 Volt. De modo similar, es posible calcular los potenciales de otras media-celdas. La tabla 9.1 da una lista para algunas reacciones electroquímicas y una referencia de literatura en donde encontrar más valores de potenciales. Muchas veces, se utilizan otros nombres para esta tabla, como la serie de las fuerzas electromotrices emf, los potenciales de media-celdas o los potenciales de oxidación-reducción. El ultimo concepto se abrevia usualmente en potenciales redox. Es importante observar que todos estos potenciales se refieren a electrodos en productos reactivos con actividad unitaria y temperatura de 25°C .

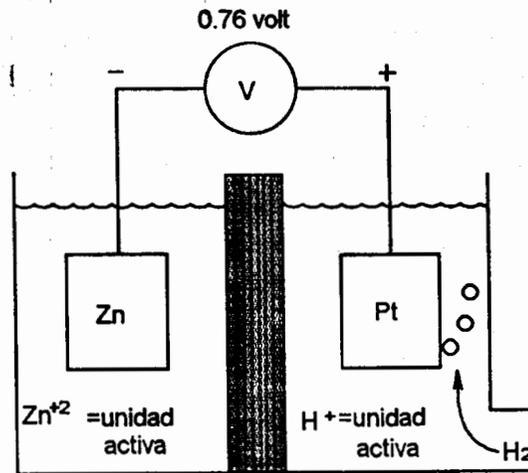


Fig. 9.6
Celda formada por electrodos de zinc e hidrógeno

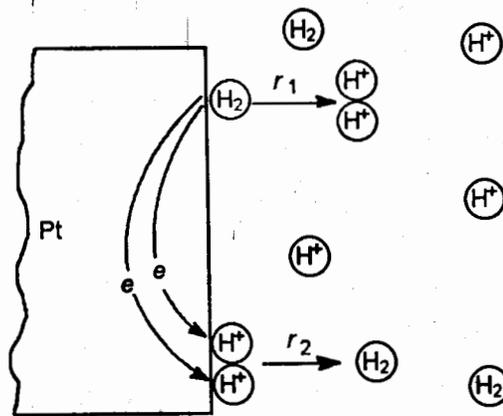


Fig. 9.7
Electrodo de hidrógeno (superficie inerte de platino)

A partir de los datos presentados en la tabla 9.1, es posible calcular el potencial de celda para numerosas reacciones electroquímicas. Observe por ejemplo que la diferencia absoluta en potencial entre el electrodo de cobre y de cinc es de aproximadamente 1.1 Volt y que el cobre es positivo con

respeto al cinc. También observamos que la diferencia de potencial entre el cobre y la plata es de 0.45 Volt, siendo el cobre negativo con respecto a la plata, como ya mencionamos antes. Nos damos cuenta que el uso de los potenciales redox facilita mucho el cálculo del potencial de celdas electroquímicas.

Para determinar el potencial de un sistema en el cual los productos reactivos no tienen la actividad unitaria o si la temperatura no es de 25°C, la conocida ecuación de Nernst se aplica :

$$E = E_0 + 2.3 \frac{RT}{nF} \cdot \log \frac{a_{\text{oxid}}}{a_{\text{red}}} \quad [9.1]$$

en donde E es el potencial de la media-celda, E_0 el potencial estándar de la media-celda (actividad unitaria y $T = 25^\circ\text{C}$), R la constante de gases (8.31 J/mol.K), T la temperatura absoluta [K], n el número de electrones transferidos en la reacción electroquímica, F la constante de Faraday, a_{oxid} y a_{red} las actividades (concentraciones corregidas) de las reactivos oxidados y reducidos. Como se indica en la ecuación [9.9], potenciales de media-celdas se vuelven más positivos cuando aumenta la cantidad de producto oxidado. Con cada aumento en concentración de producto oxidado con un factor 10, aumenta el potencial de la media-celda con 59 mV para una reacción con un solo electrón ($n=1$).

9.4 APLICACIONES DE LA TERMODINÁMICA EN CORROSIÓN

Como discutimos antes, existe una relación definida entre la variación de la energía libre ΔG y el potencial de celda E en una reacción electroquímica. En la mayoría de los casos, el valor real de la variación de la energía libre es de poca importancia directa para las aplicaciones de corrosión. El factor más importante es el sentido de la variación de la energía libre para una determinada reacción de corrosión, ya que esto indica si la reacción ocurre de manera espontanea o no. Entonces, aunque la ecuación [9.2] resulte fundamental para los cálculos termodinámicos, se utiliza pocas veces en el estudio de fenómenos de corrosión. Sin embargo, una regla simple se deduce de la ecuación [9.2] para predecir la reacción espontanea de cualquier tipo de reacción electroquímica. Se puede formular esta regla de la manera siguiente: **en cualquier tipo de reacción electroquímica, la media-celda más negativa o más activa tiende a ser oxidada, mientras que la media-celda más positiva o noble tiende a ser reducida.**

Considerando la tabla 9.1 y aplicando esta regla, la dirección espontanea en la reacción de intercambio en zinc-cobre de la ecuación [9.3] es hacia la oxidación del cinc y el deposito de cobre metálico. De modo similar, leemos en la tabla 9.1 que para el sistema cobre-plata según ecuación [9.6], el cobre tiende a ser oxidado y la plata reducida, indicando una dirección de reacción espontanea hacia la derecha, como representado en la reacción.

25°C, volts comparado con un electrodo normal de hidrógeno

$\text{Au} = \text{Au}^{+3} + 3\text{e}$	+1.498
$\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e} = 2\text{H}_2\text{O}$	+1.229
$\text{Pt} = \text{Pt}^{+2} + 2\text{e}$	+1.200
$\text{Pd} = \text{Pd}^{++} + 2\text{e}$	+0.987
$\text{Ag} = \text{Ag}^+ + \text{e}$	+0.799
$2\text{Hg} = \text{Hg}_2^{++} + 2\text{e}$	+0.788
$\text{Fe}^{+3} + \text{e} = \text{Fe}^{+2}$	0.771
$\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^-$	+0.401
$\text{Cu} = \text{Cu}^{+2} + 2\text{e}$	+0.337
$\text{Sn}^{+4} + 2\text{e} = \text{Sn}^{+2}$	+0.150
$2\text{H}^+ + 2\text{e} = \text{H}_2$	0.000
$\text{Pb} = \text{Pb}^{+2} + 2\text{e}$	-0.126
$\text{Sn} = \text{Sn}^{+2} + 2\text{e}$	-0.136
$\text{Ni} = \text{Ni}^{+2} + 2\text{e}$	-0.250
$\text{Co} = \text{Co}^{+2} + 2\text{e}$	-0.277
$\text{Cd} = \text{Cd}^{+2} + 2\text{e}$	-0.403
$\text{Fe} = \text{Fe}^{+2} + 2\text{e}$	-0.440
$\text{Cr} = \text{Cr}^{+3} + 3\text{e}$	-0.744
$\text{Zn} = \text{Zn}^{+2} + 2\text{e}$	-0.763
$\text{Al} = \text{Al}^{+3} + 3\text{e}$	-1.662
$\text{Mg} = \text{Mg}^{+2} + 2\text{e}$	-2.363
$\text{Na} = \text{Na}^+ + \text{e}$	-2.714
$\text{K} = \text{K}^+ + \text{e}$	-2.925

Valores de potencial de electrodo están dados y son invariantes (e.g., $\text{Zn} = \text{Zn}^{+2} + 2\text{e}$, y $\text{Zn}^{+2} + 2\text{e} = \text{Zn}$, son idénticos y representan zinc en equilibrio con sus iones con un potencial de -0.763 volts contra un electrodo normal de hidrógeno) Fuente: A.J. de Bethune y A.S. Loud, "Standar Aqueous Electrode Potentials and Temperature Coefficients at 25°C", Clifford A. Hampel, Skokie, Ill., 1964.

Tabla 9.1
Potenciales estándar de oxido-reducción (redox)

Los potenciales redox son muy útiles para predecir el comportamiento corrosivo. Sigue de la regla antes mencionada que todos los metales con potencial reversible más activo (negativo) que hidrógeno tenderán a ser corroídos en soluciones ácidas, o sea en presencia de iones de hidrógeno. El cobre y la plata, con sus potenciales más nobles, no presentan corrosión en este tipo de soluciones ácidas. Sin embargo, aunque no se presenta corrosión de cobre o de plata en soluciones ácidas, si hay oxígeno disuelto presente en el sistema, la reacción electroquímica de reducción de oxígeno puede presentarse y causar corrosión. La tabla 9.1 indica que, en presencia de oxígeno disuelto en el medio corrosivo, el cobre y la plata tienden a presentar corrosión espontánea.

Por ejemplo :

$\text{Cu} + \text{H}_2\text{SO}_4$: ninguna reacción corrosiva, porque Cu/Cu^{2+} es más positivo que H_2/H^+

$2 \text{Cu} + 2 \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{O}_2 \longleftrightarrow 2 \text{CuSO}_4 + 2 \text{H}_2\text{O}$, porque $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ es más positivo que Cu/Cu^{2+} .

Cuando el potencial reversible de un metal se vuelve más noble, su tendencia a corroer en presencia de agentes oxidantes disminuye. Esto significa que los metales en la parte superior de las series redox, como por ejemplo platino y oro, son muy inertes, puesto que no tendrán ninguna tendencia a corrosión, excepto en presencia de agentes de oxidación de extrema potencia. Sin embargo, hay que recordar que las discusiones arriba se refieren todas a sistemas con concentraciones de actividad unitaria. Puesto que el potencial de las media-celdas varía con cambios en composición, hay que llevar a cabo cálculos con la ley de Nernst para poder predecir la dirección espontánea en casos de concentraciones diferentes de la unidad.

Es posible utilizar los conceptos de termodinámica, específicamente los potenciales de media-celda, para establecer el siguiente criterio de corrosión. **No ocurrirá ningún tipo de corrosión hasta que la dirección espontánea de reacción indique una oxidación del metal.** Como se mencionó arriba, es importante recordar que, aunque la dirección espontánea de una reacción pueda indicar una corrosión del metal, esto no significa necesariamente que se presentará corrosión. Si la reacción procede con una velocidad menospreciada, el metal se comporta de modo esencialmente inerte. Entonces, la aplicación fundamental de los conceptos termodinámicos es en el sentido de una negación, o sea, la termodinámica indica de modo claro que un cierto fenómeno de corrosión **no se presenta**. Sin embargo, si la dirección espontánea indica una posible corrosión, no es evidente que el fenómeno se presente realmente, debido a los efectos de velocidad de reacción.

La aplicación de los conceptos termodinámicos referente a fenómenos de corrosión se formaliza también por medio de diagramas de potencial y pH, muchas veces llamados según el Dr. M. Pourbaix, el cual fue el primero en sugerir su uso. La figura 9.7 representa el diagrama Pourbaix para hierro. Existen diagramas similares para otros sistemas metálicos en la literatura. Tales diagramas se elaboran en base a cálculos llevados a cabo por medio de la ecuación de Nernst [9.9] y datos de solubilidad para varios compuestos metálicos. Como se muestra, es posible delinear ciertas zonas en la figura, en las cuales el hierro metálico, el hidróxido de hierro, iones ferrosos, etc...se encuentran en equilibrio termodinámico. Esto significa que estas formas de hierro corresponden con estados de energía libre mínima.

El uso principal de estos diagramas es para lo siguiente :

1. predicción de la dirección espontánea de reacciones,
2. estimación de la composición de los productos de corrosión,
3. predicción de cambios del ambiente que pudieran prevenir o reducir el ataque corrosivo. Por ejemplo, la amplia zona del diagrama 9.7 marcada "Fe" indica que el hierro es inerte bajo estas condiciones de potencial y de pH.

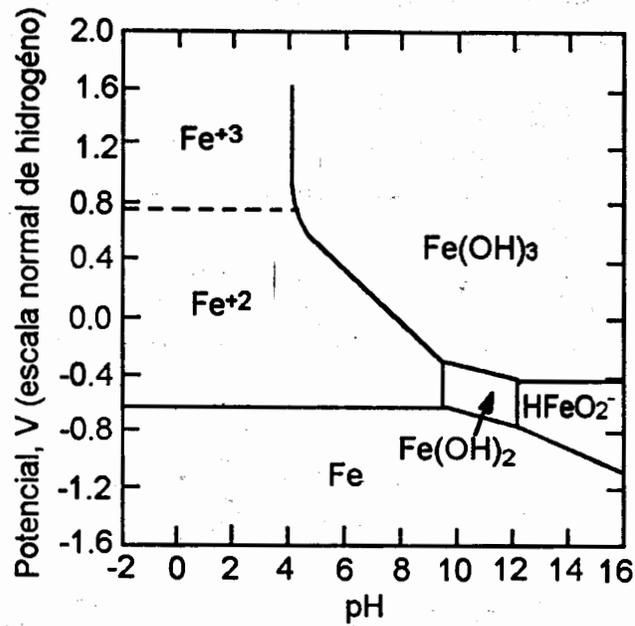


Fig. 9.7

Diagrama simplificado del potencial "plf" vs sistema Fe-H₂O

Los diagramas Pourbaix o potencial-pH son sujetos a las mismas limitaciones como cualquier tipo de cálculo termodinámico. Los diagramas representan condiciones de equilibrio y nunca pueden ser utilizados para tratar de predecir velocidades de corrosión o de otras reacciones. Desafortunadamente, muchos investigadores ignoraron estas limitaciones, las cuales fueron expuestas por Pourbaix en muchas ocasiones, y trataron de utilizar los diagramas para predecir la cinética de las reacciones. Evidentemente, esto puede llevar a resultados erróneos.

Cinética de los electrodos

Desde el punto de vista ingenieril, reside mayor interés en el estudio de la cinética o de la velocidad de la corrosión. Sistemas corrosivos no se encuentran en equilibrio, de modo que no es posible utilizar los cálculos termodinámicos sencillos que describimos antes. Esencialmente, lo que queremos obtener, es información referente a los fenómenos y mecanismos que ocurren cuando se pone en corto circuito una celda, como la que se describió en los párrafos anteriores (figura 9.8). En este caso, ocurre una reacción violenta y el electrodo de cinc se disuelve rápidamente en el medio acuoso presente, mientras que una producción intensa de gas hidrógeno ocurre sobre el electrodo de platino. Los electrones liberados por la reacción de disolución del cinc son transferidos por medio del alambre de conexión hacia el electrodo de platino, en donde son consumidos en la reacción de reducción del hidrógeno.

El proceso representado en la figura 9.8 es exactamente el mismo proceso que ocurre cuando se sumerge una muestra de cinc en una solución ácida saturada en hidrógeno y conteniendo iones de cinc, como se representa en la figura 9.9. En ambos casos, la reacción global es la disolución del cinc y la formación del gas hidrógeno. En la celda dividida de la figura 9.8, las reacciones ocurren sobre electrodos separados, mientras que en la figura 9.9 estas reacciones se presentan sobre la

misma superficie. En ambos casos, la variación de la energía libre es exactamente la misma, puesto que el platino metálico no participa en la reacción electroquímica.

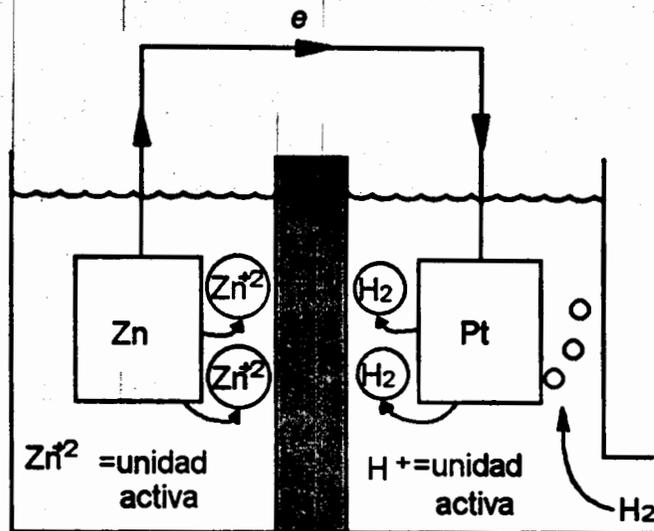


Fig. 9.8

Celda de zinc e hidrógeno en corto circuito

Antes de seguir con las discusiones referente a los principios de la cinética de los electrodos, es preciso definir algunos conceptos útiles. El ánodo es el electrodo sobre el cual ocurre un proceso de oxidación neta, mientras que el cátodo es el electrodo sobre el cual ocurre una reacción neta de reducción. Refiriéndonos a la figura 9.8, el electrodo de cinc es el ánodo, mientras que el electrodo de platino y de hidrógeno es el cátodo en esta celda particular, cuando cerramos el circuito. De modo similar, la reacción anódica es sinónimo de la reacción de oxidación, mientras que la reacción catódica es sinónimo de la reacción de reducción.

Cuando se pone en corto circuito una celda como la representada en la figura 9.8, ocurren procesos netos de oxidación y de reducción sobre la superficie de los electrodos y los potenciales de estos electrodos no se mantienen a su nivel de equilibrio. Esta desviación del potencial de equilibrio se llama **polarización**. Es posible definir la polarización como el desplazamiento del potencial del electrodo como consecuencia de una corriente eléctrica neta. La magnitud de la polarización se mide frecuentemente en términos de sobrevoltaje. El sobrevoltaje, usualmente abreviado por η , es una medida de la polarización con respecto al potencial de equilibrio de un electrodo. Es decir, el potencial de equilibrio de un electrodo se considera cero, y el sobrevoltaje se expresa en términos de volts o milivolts positivo o negativo con respecto a esta referencia cero.

Para ilustrar el concepto de sobrevoltaje, consideramos que el electrodo de cinc, el cual está conectado con el electrodo de platino de la figura 9.8, tiene un potencial después de acoplar de -0.66 Volt. Entonces, su sobrevoltaje es de +100 mV o de 0.10 V. La terminología que acabamos de describir se utilizará de modo consistente a través del resto de este capítulo y en el capítulo 10.

9.5 DENSIDAD DE CORRIENTE DE INTERCAMBIO

Consideramos el electrodo reversible de hidrógeno sobre platino, establecido en la figura 9.7. En condiciones de equilibrio (dinámico), las velocidades de oxidación y de reducción, R_1 y R_2 respectivamente, tienen que ser iguales. De esto sigue entonces que sobre un electrodo de hidrógeno en equilibrio, existe una velocidad finita de intercambio entre las moléculas de hidrógeno y los iones de hidrógeno en solución. Si graficamos el potencial del electrodo en función de la velocidad de reacción, como se representa en la figura 9.10, es posible establecer un punto correspondiendo con el electrodo platino-hidrógeno.

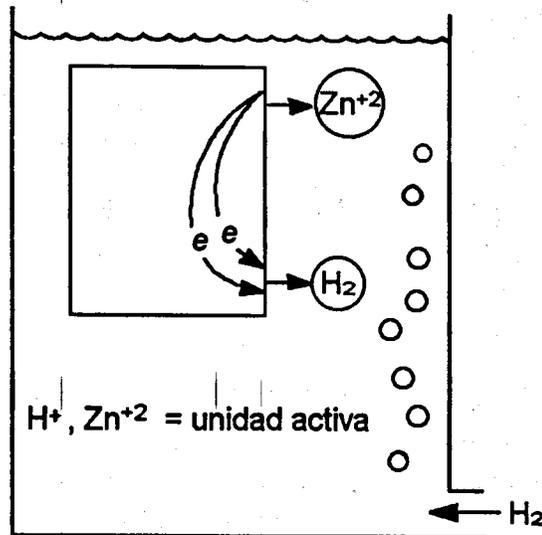


Fig. 9.9
Corrosión del zinc

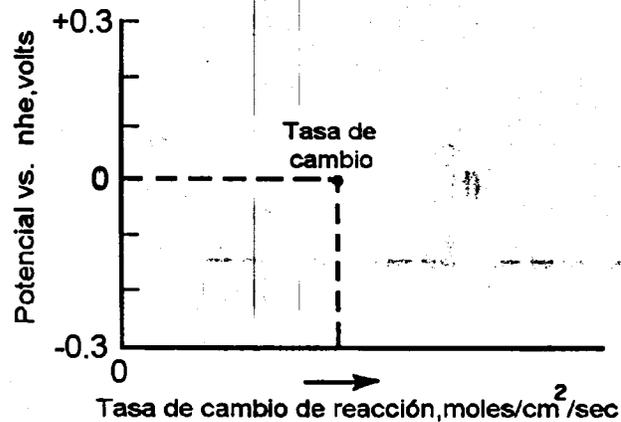


Fig. 9.10
Intercambio hidrógeno-ión hidrógeno en platino

Este punto representa la velocidad de reacción de intercambio del electrodo, expresada en términos de moles reaccionando por centímetro cuadrado y por segundo. Observe que no hay ninguna

reacción neta, ya que las velocidades de oxidación y de reducción son iguales: la velocidad de reacción de intercambio es igual a la velocidad de oxidación y a la de reducción.

Es más conveniente expresar la velocidad de reacción de intercambio en términos de densidad de corriente eléctrica. Ya que dos electrones se consumen durante la reacción de reducción de los dos iones de hidrógeno y que dos electrones se sueltan durante la oxidación de una molécula de hidrógeno, es posible expresar la velocidad de reacción por medio de una densidad de corriente eléctrica. Más exacto, la relación entre la velocidad de intercambio y la densidad de corriente puede ser calculada a partir de la ley de Faraday, según :

$$r_{\text{oxid}} = r_{\text{red}} = \frac{i_0}{nF} \quad [9.10]$$

en donde r_{oxid} y r_{red} son las velocidades de equilibrio en oxidación y en reducción, mientras que i_0 es la densidad de corriente de intercambio, n y F se definieron ya antes.

La densidad de corriente de intercambio i_0 es la velocidad de reacción en oxidación y en reducción sobre un electrodo en equilibrio, expresada en términos de densidad de corriente. El nombre "densidad de corriente de intercambio" es un poco mal elegido, ya que no hay ninguna corriente neta. Es simplemente una manera conveniente para representar las velocidades de oxidación y de reducción en equilibrio.

Se observa que la densidad de corriente de intercambio varía en función del metal del electrodo sobre el cual ocurre la reacción, como se representa en la figura 9.11. En esta figura, se utiliza una escala semi-logarítmica para la densidad de corriente con el fin de permitir largas variaciones en los puntos graficados. Observe que la densidad de corriente de intercambio para platino es de aproximadamente 1 mA/cm², mientras que el valor para mercurio es de aproximadamente 10⁻¹² A/cm².

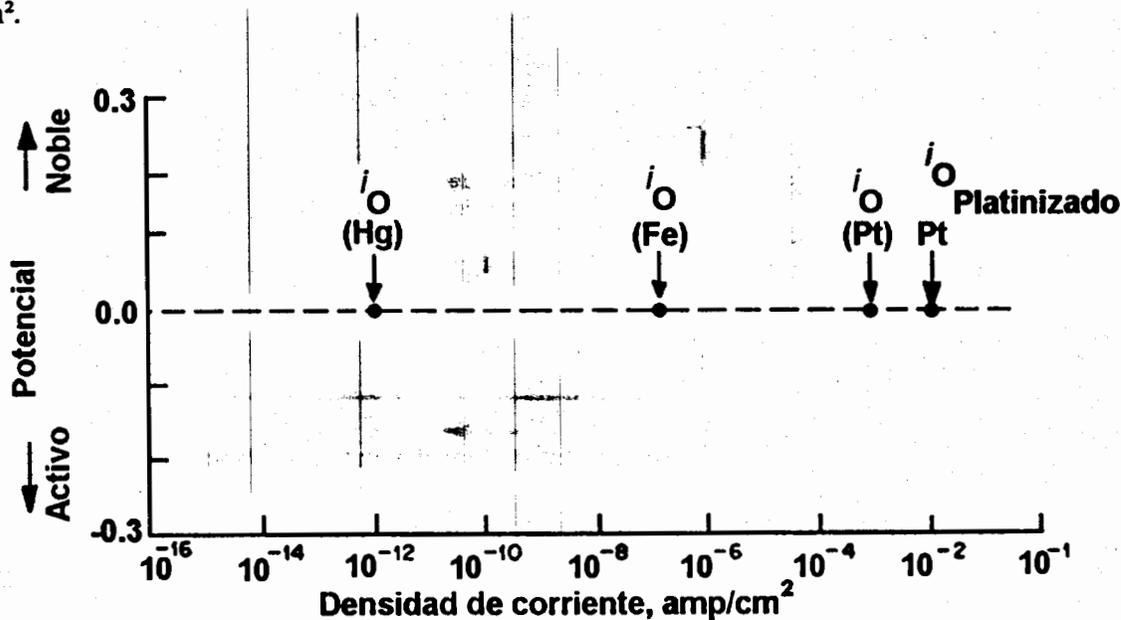


Fig. 9.11

Densidad de la corriente de intercambio hidrógeno-ión hidrógeno

La tabla 9.2 da una serie de densidades de corriente de intercambio, obtenidas por determinaciones experimentales. La magnitud de la densidad de corriente es función de diferentes variables. En primer lugar, es una función específica del tipo particular de reacción redox. Luego, como se muestra en la figura 9.11 y en la tabla 9.2, depende también de la composición del electrodo. Como para los potenciales reversibles, las densidades de corriente experimentan influencia de las cantidades de productos oxidados y reducidos presentes y de la temperatura del sistema. No hay ninguna manera teórica para determinar con exactitud la densidad de corriente de intercambio para un sistema dado : hay que determinar los valores por medio de experimentos.

Reacción	Electrodo	Solución	i_0 , amp/cm ²
$2H^+ + 2e = H_2$	Al	2N H ₂ SO ₄	10 ⁻¹⁰
$2H^+ + 2e = H_2$	Au	1 N HCl	10 ⁻⁶
$2H^+ + 2e = H_2$	Cu	0.1 N HCl	2x10 ⁻⁷
$2H^+ + 2e = H_2$	Fe	2 N H ₂ SO ₄	10 ⁻⁶
$2H^+ + 2e = H_2$	Hg	1 N HCl	2x10 ⁻¹²
$2H^+ + 2e = H_2$	Hg	5 N HCl	4x10 ⁻¹¹
$2H^+ + 2e = H_2$	Ni	1 N HCl	4x10 ⁻⁶
$2H^+ + 2e = H_2$	Pb	1 N HCl	2x10 ⁻¹³
$2H^+ + 2e = H_2$	Pt	1 N HCl	10 ⁻³
$2H^+ + 2e = H_2$	Pd	0.6 N HCl	2x10 ⁻⁴
$2H^+ + 2e = H_2$	Sn	1 N HCl	10 ⁻⁸
$O_2 + 4H^+ + 4e = 2H_2O$	Au	0.1 N NaOH	5x10 ⁻¹³
$O_2 + 4H^+ + 4e = 2H_2O$	Pt	0.1 N NaOH	4x10 ⁻¹³
$Fe^{+3} + e = Fe^{+2}$	Pt		2x10 ⁻³
$Ni = Ni^{+2} + 2e$	Ni	0.5 N NiSO ₄	10 ⁻⁶

Fuente: J.O'M. Bockris, Parameters of electrode kinetics, Electrochemical Constants, NBS Circular 524, U.S. Government Printing Office, Washington, D.C., 1953, pp. 243-262.

Tabla 9.2
Densidades de corriente de intercambio

Generalmente, se representa la densidad de corriente en términos de área de superficie proyectada o geométrica y, consecuentemente, depende de la rugosidad superficial del material. La mayor densidad de corriente sobre un depósito de platino en comparación con platino brillante (pulido) es el resultado de su mayor área de superficie. Para el sistema H⁺/H₂, las densidades de corriente de intercambio se reducen marcadamente por la presencia de trazas de impurezas, tales como iones conteniendo arsénico, azufre y antimonio.

9.6 POLARIZACIÓN DE ACTIVACIÓN

La polarización electroquímica se divide en dos tipos principales : la polarización de activación y la de concentración. La polarización de activación se refiere a las reacciones electroquímicas controladas por el paso más lento en la secuencia de reacciones. Como se discutió en el capítulo 2, el paso más lento durante la producción del gas hidrógeno es probablemente la transferencia de electrones o la formación de la molécula de hidrógeno a partir de dos átomos. La relación entre la velocidad de reacción y el sobrevoltaje para polarización de activación es como sigue :

$$\eta_a = \pm \beta \log \frac{i}{i_0} \quad [9.11]$$

en donde η_a es el sobrevoltaje, β una constante e i la velocidad de oxidación o de reducción en términos de densidad de corriente. Se llama la ecuación [9.11] la ecuación de Tafel y la constante β se denomina frecuentemente "inclinación β " o constante de Tafel. El valor de esta constante puede ser derivado a partir de la ecuación de Nernst, utilizando un coeficiente de simetría, como se describe en la literatura especializada.

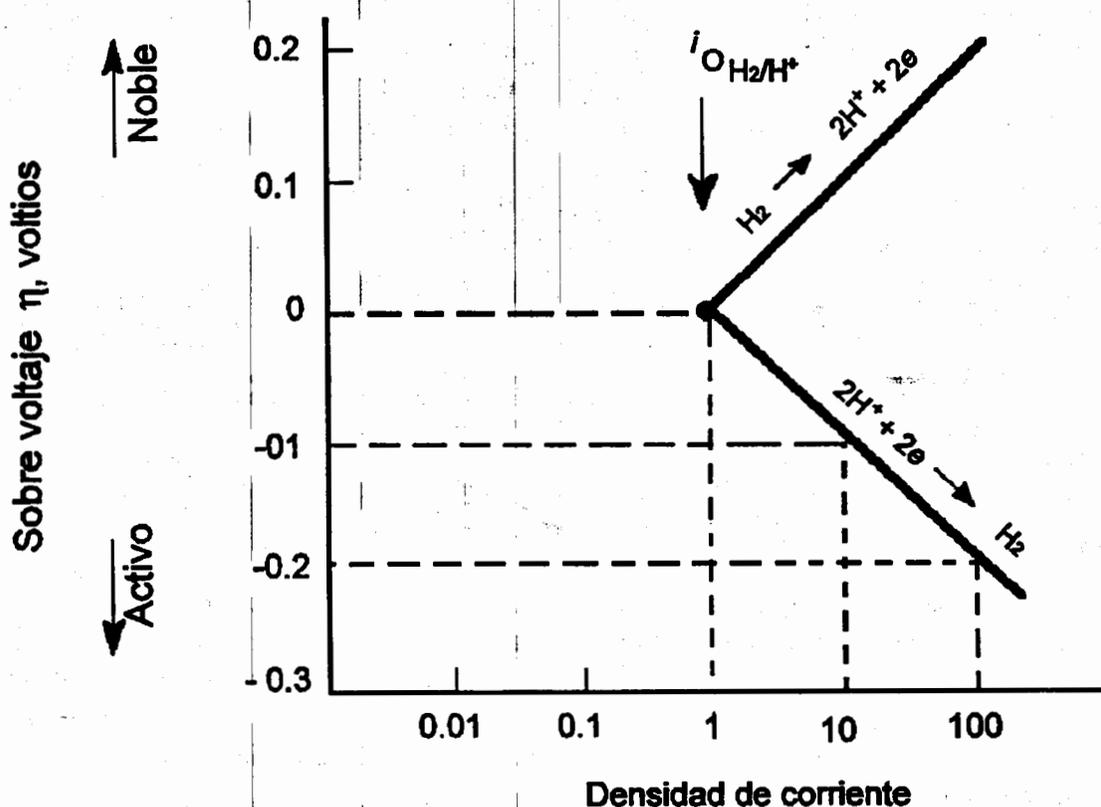


Fig. 9.12

Curva de polarización de activación en un electrodo de hidrógeno

La representación gráfica de la ecuación [9.11] se da en la figura 9.12. Si se utiliza una escala logarítmica para la densidad de corriente, la relación entre sobrevoltaje o potencial y densidad de corriente es lineal. El valor de β para reacciones electroquímicas varía entre 0.05 y 0.15 Volt. Generalmente, un valor típico de β es 0.1 Volt. El significado de este parámetro es aparente cuando se examina la gráfica de la figura 9.12. En esta figura, se representan las reacciones de oxidación y de reducción correspondiendo con un electrodo de hidrógeno con un valor de β de 0.1 Volt. Observe que la velocidad de reacción cambia con un orden de magnitud para cada 100 mV ó 0.1 V de cambio en el sobrevoltaje. Esto ilustra que la velocidad de reacción de una reacción electroquímica es muy sensible a pequeñas variaciones en el potencial del electrodo. Además, se observa que para todos los potenciales más nobles que el potencial reversible, ocurre un proceso neto de oxidación, mientras que para todos los potenciales más activos o más negativos que el potencial reversible, se produce un fenómeno neto de reducción. Sobre el potencial reversible, o sea con un sobrevoltaje cero, no hay ninguna reacción neta de oxidación o de reducción, ya que ambas densidades de corriente son iguales en este punto de intersección.

9.7 POLARIZACIÓN DE CONCENTRACIÓN

Para ilustrar el fenómeno de la polarización de concentración, consideramos la reacción de producción del gas hidrógeno. Como se representa esquemáticamente en la figura 9.13, con bajas velocidades de reducción, la distribución de los iones de hidrógeno en la solución cercana a la superficie del electrodo es relativamente uniforme. Sin embargo, con velocidades de reducción muy elevadas, la zona cercana a la superficie del electrodo presentará concentraciones en iones inferiores, debido a problemas de transporte de iones desde la solución hacia la superficie reaccionando. Si la velocidad de reducción sigue aumentando, se llegará a una velocidad límite, determinada por la velocidad de difusión de los iones de hidrógeno hacia la superficie del electrodo. Esta velocidad límite se llama densidad de corriente de difusión límite, símbolo i_L . Esta corriente representa el valor máximo de la velocidad de reducción alcanzable para un determinado sistema y puede ser expresado por la siguiente ecuación:

$$i_L = \frac{D n F C_B}{x} \quad [9.12]$$

en donde i_L es la densidad de corriente de difusión límite, D el coeficiente de difusión de los iones reactivos en la solución, C_B la concentración de estos iones en la masa de la solución y x el espesor de la capa de difusión.

La ecuación [9.12] muestra que la corriente de difusión límite es una función del coeficiente de difusión, de la concentración en iones reactivos en la solución y del espesor de la capa de difusión. Variaciones que afectan estos parámetros tendrán una influencia sobre la corriente de difusión límite. Se observa por lo general una relación lineal entre la concentración en iones reactivos en solución y la corriente límite de difusión, como indicado en la expresión [9.12].

El espesor de la capa de difusión depende de la forma particular del electrodo, de la geometría del sistema, de su agitación. La agitación tiende a reducir el espesor de la capa de difusión, debido a las corrientes de convección y consecuentemente aumenta la densidad de corriente de difusión límite.

Usualmente, la densidad de corriente límite por difusión sólo es significativa en procesos de reducción, pero menospreciable en la mayoría de los casos de reacciones de disolución de metal. De este modo, la densidad de corriente límite por difusión puede ser ignorada en la mayoría de las reacciones de disolución de metales. La razón fundamental para esto es, simplemente, que hay una fuente casi ilimitada de átomos de metal para el proceso de disolución.

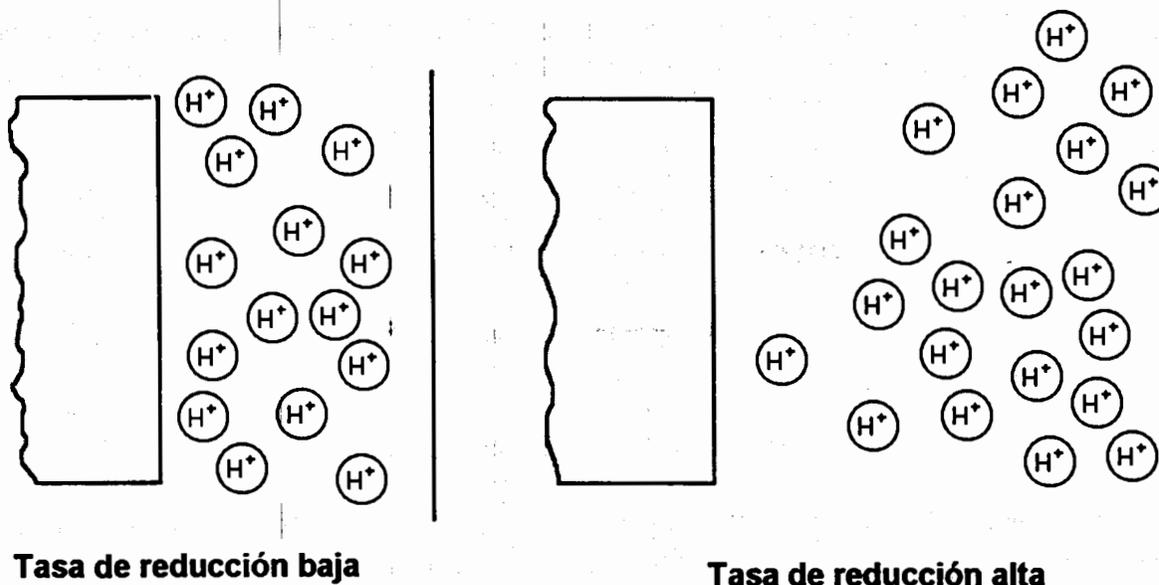


Fig. 9.13
Visión esquemática de los gradientes de concentración, durante la evolución de hidrógeno

Aunque la densidad de corriente límite por difusión de un determinado sistema se define exactamente por medio de la ecuación [9.12], la magnitud del espesor de la capa de difusión es extremadamente difícil de calcular, excepto para sistemas muy sencillos. Es preciso determinar el espesor de la capa de difusión por medio de mediciones empíricas experimentales. Aunque esto parece limitar las posibilidades de aplicación de este concepto, hay que observar que es posible obtener muchas predicciones cualitativas útiles y correlaciones por medio del conocimiento de las relaciones entre las densidades de corrientes límites por difusión y varios otros factores de un sistema particular. Estos factores se discutirán con mayor detalle más adelante y en el capítulo 10.

Si consideramos un electrodo en el cual no se presenta ninguna polarización por activación, la ecuación para la polarización por concentración es como sigue :

$$\eta_a = \frac{2.3 RT}{nF} \cdot \log \left(1 - \frac{i}{i_L} \right) \quad [9.13]$$

en donde los términos se definen como en la ecuación [9.9] y [9.12]. Una representación gráfica de la ecuación [9.13] se da en la figura 9.14. No se hace aparente la polarización de concentración hasta que la densidad de corriente de reducción neta se acerque al valor de densidad de corriente límite por difusión. La corriente neta de reducción se acerca asintóticamente al valor de densidad de corriente límite por difusión. La ecuación [9.13] indica que cuando la corriente de reducción neta es igual a la corriente límite de difusión, el sobrevoltaje es infinito.

La figura 9.15 ilustra los efectos de modificar la corriente límite de difusión sobre la forma de la curva de polarización durante un fenómeno de polarización por concentración. Cuando aumentan la velocidad de la solución, la concentración o la temperatura, aumenta de densidad de corriente límite por difusión, ya que todos estos factores tienen una influencia sobre esta, de acuerdo a la ecuación [9.12].

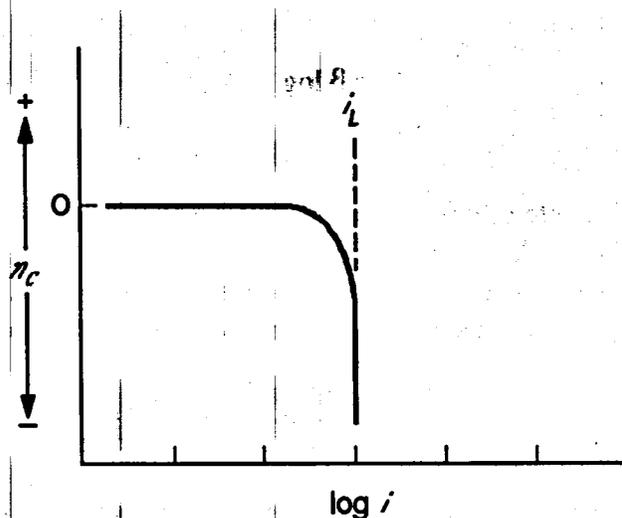


Fig. 9.14

Curva de polarización por concentración (proceso de reducción)

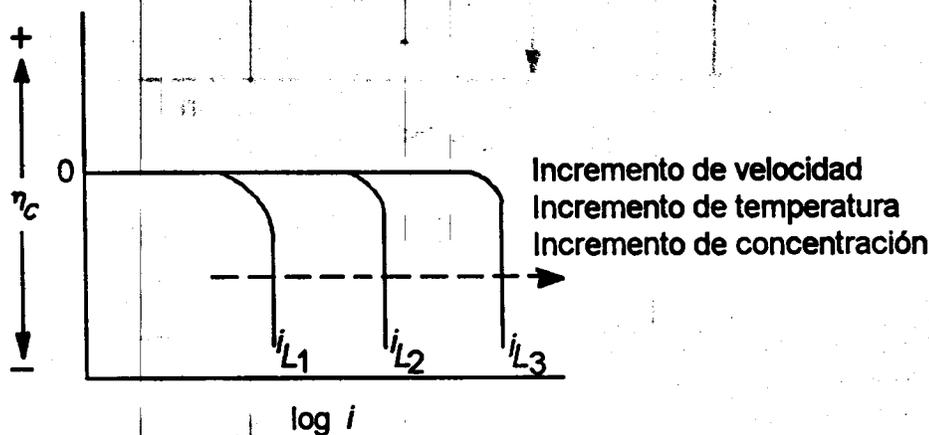


Fig. 9.15

Curva de polarización por concentración (proceso de reducción)

9.8 POLARIZACIÓN COMBINADA

Por lo general, tanto la polarización por concentración como por activación ocurren sobre un electrodo. Para baja velocidades de reacción, la polarización por activación controla usualmente el proceso, mientras que a mayores velocidades de reacción, es mucho más la polarización por concentración la cual controla el proceso. La polarización total del electrodo es la suma de las contribuciones de las polarizaciones de activación y de concentración :

$$\eta_T = \eta_a + \eta_c \quad [9.14]$$

en donde η_T es el sobrevoltaje total. Durante la disolución anódica, la polarización por concentración no se presenta como en el caso anterior y la ecuación para la cinética de la disolución anódica se da como sigue:

$$\eta_{diss} = \beta \log \frac{i}{i_0} \quad [9.15]$$

Véase ecuación [9.11]. Durante procesos de reducción como en la producción del gas hidrógeno o de la reducción de oxígeno, la polarización por concentración se hace importante cuando la velocidad de reducción se acerca al valor de la densidad de corriente límite por difusión. La reacción total de un proceso de reducción se obtiene por combinación de las ecuaciones [9.11] y [9.13], con los signos apropiados:

$$\eta_{diss} = \beta \log \frac{i}{i_0} + \frac{2.3 RT}{nF} \log \left(\frac{1-i}{i_L} \right) \quad [9.16]$$

La ecuación [9.14] se representa gráficamente en la figura 9.16.

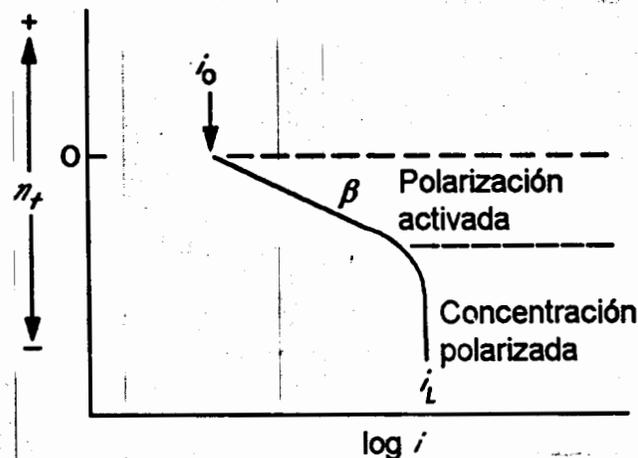


Fig. 9.16

Curva combinada de polarización por activación y por concentración

La importancia de las ecuaciones [9.15] y [9.16] no puede ser sobreestimada, porque se trata aquí de las ecuaciones básicas para todas las reacciones electroquímicas. La ecuación [9.16] es aplicable

a todas las reacciones de reducción, mientras que la ecuación [9.15] es aplicable para prácticamente todas las reacciones de disolución anódica. Excepciones a la ecuación [9.15] son los metales que presentan un comportamiento activo-pasivo, los cuales se estudiarán con mayor detalle más adelante. Utilizando únicamente estos tres parámetros básicos, o sea b , i_0 y i_L , la cinética de prácticamente cualquier reacción de corrosión puede describirse de manera exacta. Las ecuaciones [9.15] y [9.16] representan una excelente simplificación del fenómeno complejo observado durante reacciones de corrosión. El uso y las aplicaciones de estas dos ecuaciones se presentan más adelante y en el capítulo 10.

9.9 TEORÍA DEL POTENCIAL MIXTO

Aunque ya se conocían los conceptos utilizados en la teoría de los potenciales mixtos desde antes de 1900, la primera presentación formal de esta teoría se atribuye usualmente a Wagner y Traud en 1938. La teoría del potencial mixto consiste de dos hipótesis simples :

1. Cada reacción electroquímica puede ser dividida en dos o más reacciones parciales de oxidación y de reducción
2. No puede haber acumulación neta de carga eléctrica durante una reacción electroquímica.

La primera hipótesis es bastante obvia y puede demostrarse experimentalmente que las reacciones electroquímicas se componen de dos o más reacciones parciales de oxidación o reducción. La segunda hipótesis es simplemente otro enunciado de la ley de conservación de cargas eléctricas. En otras palabras, un metal sumergido en un electrolito no puede acumular espontáneamente carga eléctrica. De lo antes citado sigue que durante la corrosión de una muestra metálica aislada, la velocidad total de la oxidación tiene que ser igual a la velocidad total de reducción.

La teoría del potencial mixto, junto con las ecuaciones cinéticas descritas arriba, constituyen la base de la teoría moderna de la cinética en los electrodos.

9.10 POTENCIALES MIXTOS

La mejor demostración de la utilización de la teoría del potencial mixto se hace considerando electrodos mixtos. Un electrodo mixto es un electrodo o una muestra metálica que se encuentra en contacto con dos o más sistemas de oxidación-reducción. Para ilustrar esto, consideramos el caso de cinc sumergido en ácido clorhídrico. Bajo estas circunstancias, se corroe rápidamente el cinc en el ácido clorhídrico y las reacciones electroquímicas se representan en la figura 9.17.

Si consideramos un electrodo de cinc en equilibrio con sus iones, podemos representarlo por medio de los potenciales reversibles correspondiendo con la reacción de electrodo cinc/ion de cinc y la densidad de corriente de intercambio correspondiente. De modo análogo, si consideramos la reacción del electrodo de hidrógeno ocurriendo sobre una superficie de cinc en condiciones de equilibrio, este estado particular de equilibrio puede representarse por el potencial reversible del

electrodo de hidrógeno y las densidades de corriente correspondiendo a esta reacción sobre una superficie de cinc metálico.

Sin embargo, si sumergimos una pieza de cinc en un baño de ácido clorhídrico conteniendo iones de cinc, el electrodo no puede permanecer a uno de estos dos potenciales reversibles, sino que tiene que posicionarse en algún potencial diferente. Cinc, siendo un elemento metálico, es un excelente conductor eléctrico y podemos suponer que su superficie entera se encuentra al mismo potencial eléctrico constante. Este potencial se obtiene cuando se satisface la segunda hipótesis de la teoría del potencial mixto, o sea que la velocidad total de oxidación tiene que ser igual a la velocidad total de reducción.

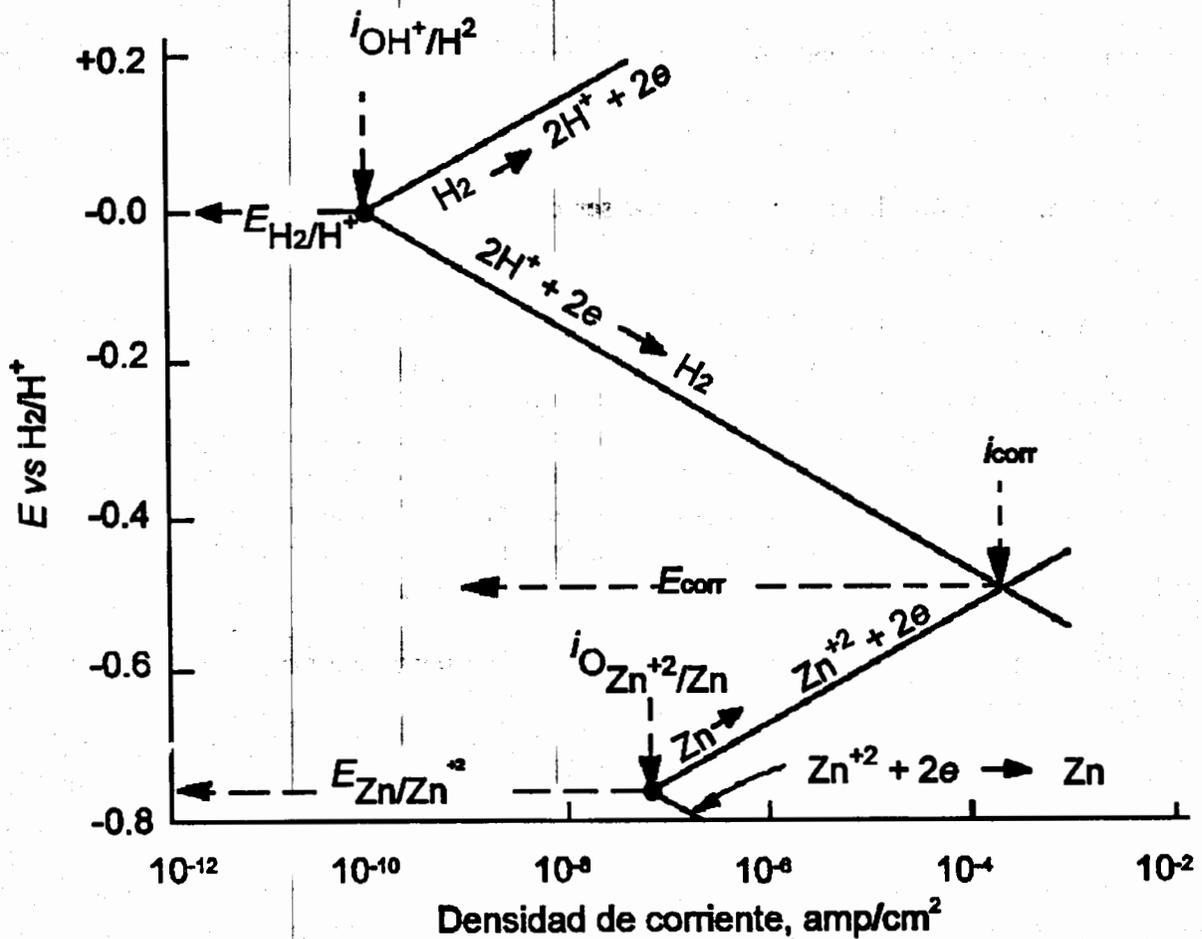


Fig. 9.17

Comportamiento cinámico de un electrodo de zinc en una solución ácida

Si examinamos la figura 9.17, vemos la representación gráfica de esta situación. El único punto de esta gráfica en el cual las velocidades totales de reducción y de oxidación son iguales, es el punto de intersección, representado por un potencial mixto de corrosión, llamado E_{corr} . En este punto, la velocidad de disolución del cinc es igual a la velocidad de producción del gas hidrógeno, todo expresado en términos de densidad de corriente. También observamos en la figura que la reacción

opuesta no es posible. Esta sería el depósito de cinc y la oxidación de hidrógeno, pero como el potencial mixto se encuentra entre 0 V y -0.76 V, no hay depósito de cinc (se requiere un potencial más negativo que -0.76 V) y tampoco hay oxidación de hidrógeno (se requiere un potencial positivo).

Para cada átomo de cinc disuelto, se utilizan dos electrones para formar una molécula de hidrógeno. Es sólo en este punto que se mantiene la conservación de carga. La densidad de corriente correspondiente a este punto se denomina usualmente **densidad de corriente de corrosión**, abreviado por i_{corr} , ya que esto representa la velocidad de disolución del cinc. Hay que observar que i_{corr} también corresponde con la velocidad de producción del gas hidrógeno a partir de los iones H^+ en la solución.

Si se conocen los valores de β y de las densidades de corriente de intercambio para este sistema, es posible predecir la velocidad de corrosión del cinc en el ácido clorhídrico a partir de datos electroquímicos. Con el fin de poder comparar, indicamos que una densidad de corriente de 1 mA/cm² corresponde aproximadamente a una velocidad de corrosión de 1 mpy para la mayoría de los metales (25.4 mm/año). La relación exacta entre la densidad de corriente de disolución y la velocidad convencional de corrosión se calcula por medio de la ley de Faraday. Sin embargo, con el propósito de comparaciones generales, la estimación de arriba es razonablemente exacta.

Para ilustrar la importancia de los factores de cinética sobre la determinación del comportamiento corrosivo de un metal, examinamos a continuación el comportamiento de hierro en una solución diluida de ácido clorhídrico. La figura 9.18 representa de modo cualitativo este sistema particular. Las dos reacciones participantes son la disolución del hierro:



y la producción del gas hidrógeno a partir de iones H^+ :



El equilibrio dinámico en este sistema se establece en la intersección de las curvas de polarización para la disolución del hierro y la producción de hidrógeno. Aunque la energía libre para la disolución de hierro es más baja que aquella para la disolución de cinc (el potencial de la celda hierro con hidrógeno en condiciones estándar es 0.440 V, mientras que el potencial para cinc es 0.76 V), la velocidad de corrosión del hierro es superior a aquella de cinc puro expuesto bajo las mismas circunstancias a concentraciones idénticas de ácido clorhídrico. Esto se debe a la densidad de corriente de intercambio muy baja para la reacción de producción de hidrógeno sobre una superficie de cinc. Observamos entonces que, aunque la variación de energía libre para la corrosión de cinc es negativa y mayor que aquella para el hierro, la velocidad de corrosión del cinc es inferior a la del hierro. Este ejemplo ilustra bien el error que puede ser introducido en estudios de corrosión, cuando se supone que la velocidad de corrosión fuera proporcional con la variación en energía libre.

El sistema ilustrado en la figura 9.17 representa uno de los sistemas de corrosión más sencillos, con un metal en contacto con un sistema redox único. En muchos casos de comportamiento corrosivo, las condiciones son mucho más complejas. Consideramos el comportamiento corrosivo de un metal

M en un ácido conteniendo sales férricas. Este sistema se representa esquemáticamente en la figura 9.19.

Se observa que la figura contiene potenciales reversibles para tres sistemas redox: metal/ion metálico, ion de hidrógeno/gas hidrógeno, ion férrico/ion ferroso. Es correcto suponer que hay tres sistemas redox, porque todas las sales férricas contienen trazas de iones ferrosos y trazas de gas hidrógeno y que iones metálicos también son presentes en este medio. Los principios básicos de la teoría del potencial mixto pueden aplicarse a este sistema más complejo.

En condiciones de equilibrio dinámico, la velocidad total de oxidación tiene que ser igual a la velocidad total de reducción. Con el fin de determinar condiciones de equilibrio dinámico, se determina la velocidad total de oxidación por medio de la adición de las corrientes individuales de oxidación correspondiendo con la disolución del metal, la oxidación del gas hidrógeno y la oxidación de los iones ferrosos para potenciales constantes.

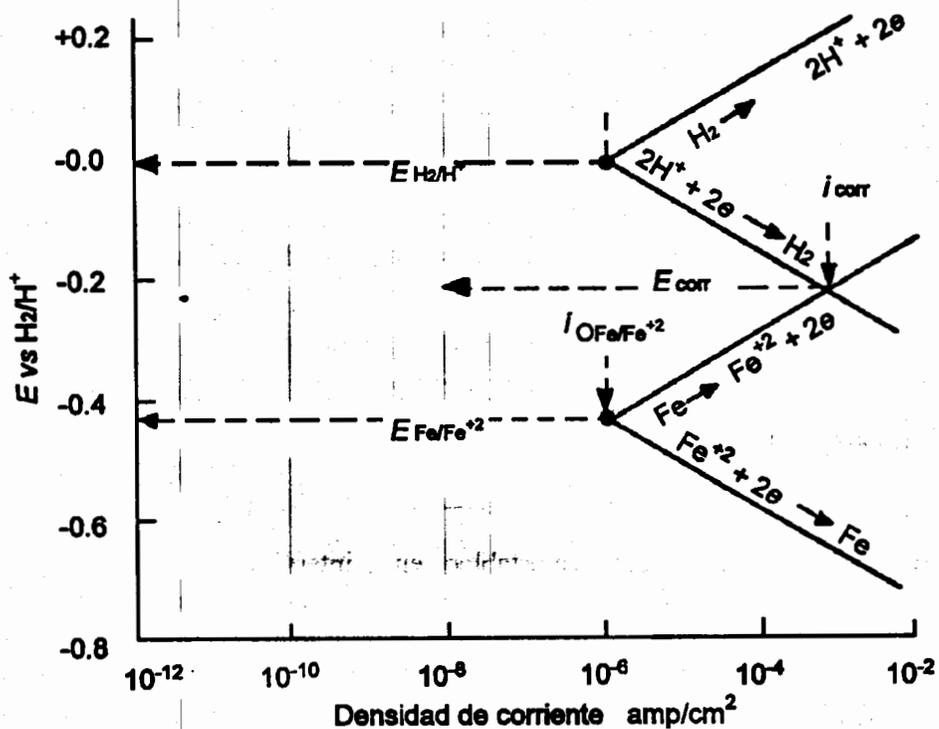


Fig. 9.18

Comportamiento cinámico de un electrodo de hierro en una solución ácida

En condiciones de equilibrio dinámico, la velocidad total de oxidación tiene que ser igual a la velocidad total de reducción. Con el fin de determinar condiciones de equilibrio dinámico, se determina la velocidad total de oxidación por medio de la adición de las corrientes individuales de oxidación correspondiendo con la disolución del metal, la oxidación del gas hidrógeno y la oxidación de los iones ferrosos para potenciales constantes.

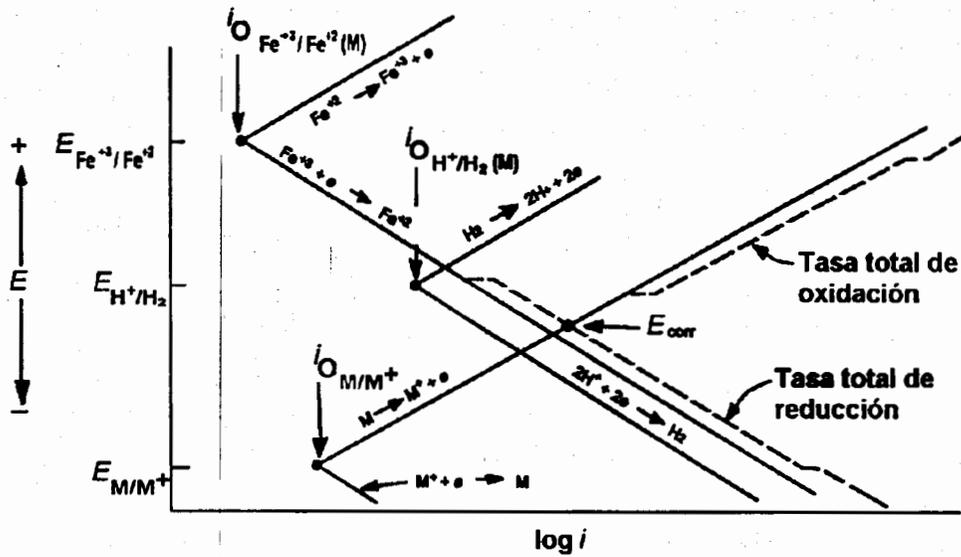


Fig. 9.19

Comportamiento de un metal M en presencia de un ácido conteniendo sales férricas

Como se muestra en la figura 9.19, la velocidad total de oxidación sigue la línea de la disolución del metal hasta llegar al potencial reversible del hidrógeno, punto en el cual se observa un aumento en la corriente debido a la adición de la corriente de oxidación del hidrógeno. De modo parecido se determina la velocidad total de reducción por medio de la adición de las corrientes de reducción correspondiendo a la reducción de los iones férricos, de la reducción del ión de hidrógeno y de la reducción de los iones metálicos, como se indica en la figura 9.19. El punto en el cual la velocidad total de oxidación equivale a la velocidad total de reducción, se encuentra el potencial mixto o potencial de corrosión del sistema.

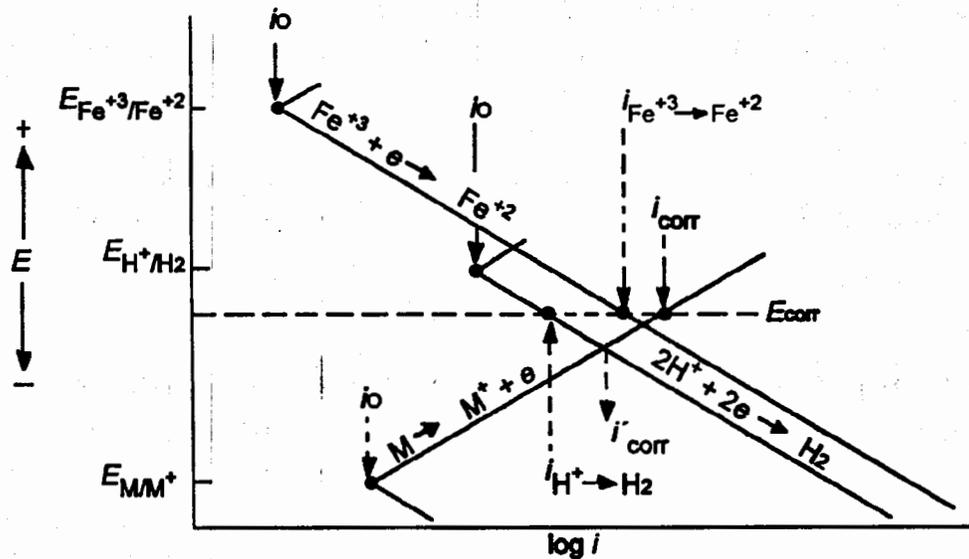


Fig. 9.20

Comportamiento del metal M en contacto con un ácido que contiene sales férricas

Las velocidades de los procesos individuales ocurriendo en este sistema se ilustran en la figura 9.20. Una línea horizontal se traza por E_{corr} , ya que el metal es equipotencial. La velocidad de disolución del metal, o sea la corriente de corrosión, se obtiene por medio del punto i_{corr} , mientras que la velocidad de la reducción de los iones férricos es igual a $i_{(\text{Fe}^{+3} \rightarrow \text{Fe}^{+2})}$ y la velocidad de formación de gas hidrógeno se da por el valor $i_{(\text{H}^{+} \rightarrow \text{H}_2)}$. Observe que esta construcción gráfica lleva a la siguiente ecuación :

$$i_{\text{corr}} = i_{(\text{Fe}^{+3} \rightarrow \text{Fe}^{+2})} + i_{(\text{H}^{+} \rightarrow \text{H}_2)} \quad [9.19]$$

Con la ecuación [9.19] se satisface el principio de conservación de carga, segundo principio de la teoría de los potenciales mixtos.

La figura 9.20 ilustra algunos principios interesantes referente a la corrosión de un metal en una solución ácida conteniendo productos oxidantes. En ausencia de los oxidantes, la velocidad de corrosión del metal M se determina por la intersección de las curvas de polarización de la reducción del hidrógeno y de la disolución del metal. La adición de un producto oxidante como iones férricos, desplaza el potencial de corrosión a E_{corr} y, por consecuencia, aumenta la velocidad de corrosión del valor i'_{corr} al valor i_{corr} , reduciendo al mismo tiempo la formación de gas hidrógeno de i'_{corr} a $i_{(\text{H}^{+} \rightarrow \text{H}_2)}$.

Observe que en un ácido libre de agentes oxidantes, la corriente de corrosión equivale a la velocidad de formación de gas hidrógeno: $i_{\text{corr}} = \text{velocidad de producción de H}_2$. En los experimentos, se observa usualmente que la velocidad de formación del gas hidrógeno se reduce notablemente por la adición de oxígeno o de agentes oxidantes a la solución ácida. Este fenómeno se refirió frecuentemente como "depolarización" y se supone que es el resultado de las interacciones entre los agentes oxidantes y el gas hidrógeno en la superficie. La figura 9.20 indica que esto no es el caso : la reducción en la velocidad de formación de hidrógeno es el resultado directo del desplazamiento del potencial de corrosión y es completamente independiente del carácter químico del agente oxidante.

El efecto de un agente oxidante depende tanto de su potencial redox como de su cinética de reducción particular. En el ejemplo anterior, la adición de iones férricos provoca un cambio pronunciado debido al potencial redox relativamente noble de la media-celda iones férricos/ferrosos y de su densidad de corriente de intercambio relativamente alta sobre la superficie del metal M.

La figura 9.21 ilustra la importancia de los factores de cinética en la determinación del efecto de la presencia de agentes oxidantes. En esta figura, la densidad de corriente de intercambio para la media-celda férricos/ferrosos sobre el metal M se supone muy baja. Las corrientes de reducción solo tienen influencia sobre la velocidad total de reducción si son comparables en magnitud a los demás procesos de reducción (dentro de unos ordenes de magnitud). Como se muestra en la figura 9.21, la adición de iones férricos no produce ningún cambio en el potencial de corrosión ni en la velocidad de corrosión del sistema. Este ejemplo sirve para ilustrar que no sólo el potencial redox

de un determinado agente oxidante es de importancia, sino también su densidad de corriente de intercambio sobre una determinada superficie metálica, involucrada en el sistema corrosivo.

Este mismo tipo de análisis puede llevarse a cabo sobre sistemas más complejos, por ejemplo un metal sumergido en una solución ácida conteniendo diferentes agentes oxidantes, como iones férricos, iones cúpricos y oxígeno. Además, como veremos más adelante, también puede aplicarse a la corrosión de dos metales diferentes sumergidos y en contacto en el mismo electrolito. En todos los casos, el análisis es exactamente lo mismo. Las velocidades totales de oxidación y de reducción se determinan y se localiza en la gráfica el potencial de corrosión resultante del sistema. A partir de esto, se determina la velocidad de disolución y la velocidad de los procesos individuales.

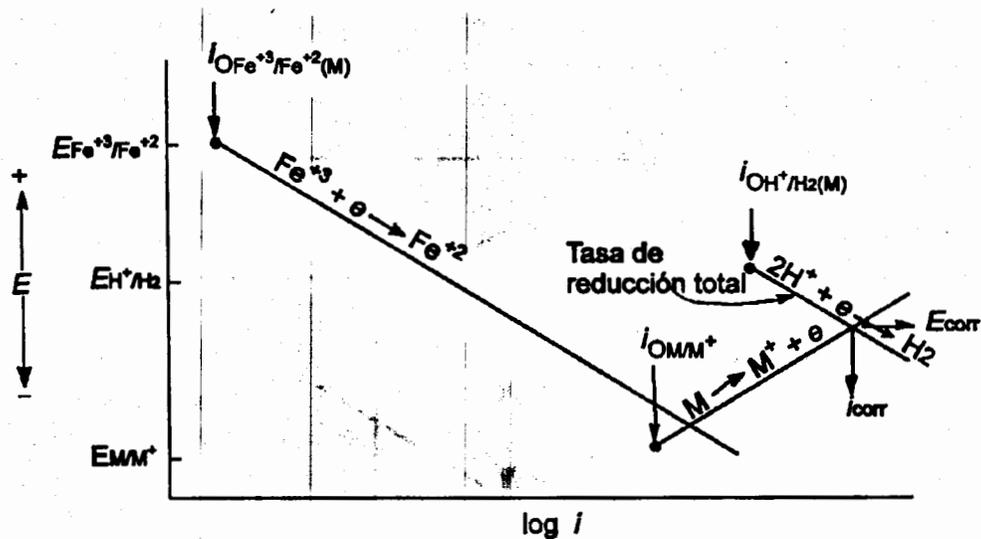


Fig. 9.21

Comportamiento del metal M en solución ácida conteniendo sales férricas. Se muestra el efecto del intercambio de oxidantes en la densidad de corriente.

En todos los ejemplos se trató de sistemas con polarización de activación. Los mismos principios pueden aplicarse en sistemas en los cuales uno o más de los procesos de reducción se encuentran en condiciones de control por difusión.

La figura 9.22 representa un ejemplo de este tipo, la corrosión de un metal M en una solución ácida diluida, en la cual el proceso de reducción está en condiciones de control por difusión. En este ejemplo, el metal M sigue la reacción anódica típica de disolución según el control de activación, como dado en la ecuación [9.15]. El proceso de reducción sigue la ecuación [9.16]. Al principio, la velocidad de reducción de los iones de hidrógeno está bajo control de activación. Con mayores corrientes de reducción, se controla el proceso por polarización de concentración. La velocidad de corrosión de este sistema es igual a i_{corr} ó i_L y, como antes, se determina por la intersección entre la velocidad total de reducción y la velocidad total de oxidación.

Los análisis gráficos presentados en este párrafo pueden ser nuevos para algunos lectores. Familiarizarse con estas técnicas es muy útil y puede lograrse haciendo ejercicios sobre sistemas análogos hipotéticos sobre papel semilogarítmico.

9.11 PASIVACIÓN

La pasivación es un fenómeno especial observado durante la corrosión de determinados metales y aleaciones. Simplificado, puede describirse este fenómeno como una pérdida de reactividad química bajo ciertas condiciones ambientales. Esto es una afirmación muy simplificada -veremos más adelante que es posible definir este fenómeno de modo más exacto por medio de parámetros electroquímicos.

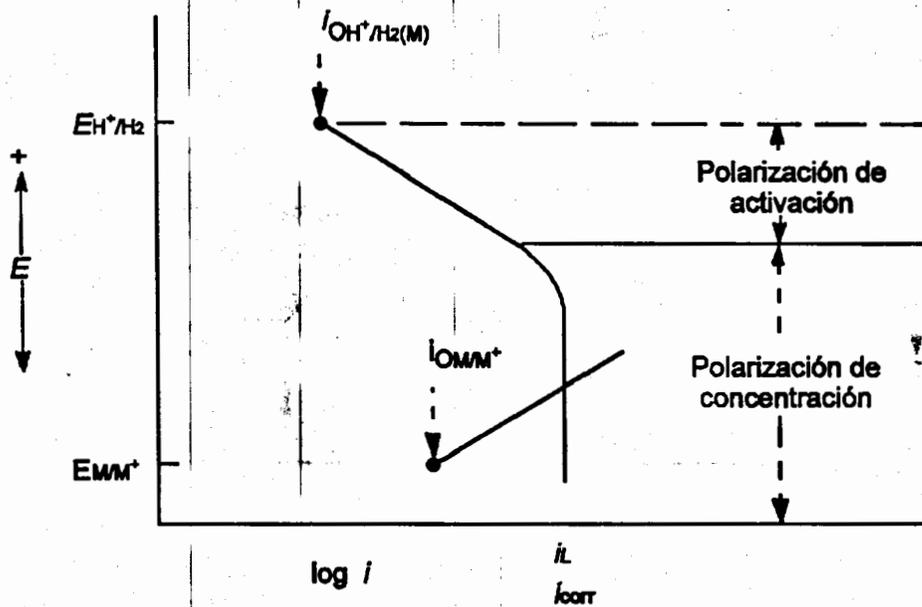


Fig. 22
Corrosión del metal "M" bajo condiciones de control por reducción-difusión

Para ilustrar la naturaleza de la pasividad, consideramos algunos de los primeros experimentos llevados a cabo por Faraday en los años 1840 referente a la corrosión de hierro en ácido nítrico. Es muy fácil llevar a cabo esta serie de experimentos en el laboratorio y son una buena ilustración tanto del comportamiento espectacular como de los aspectos inusuales del estado pasivo.

Si se sumerge una pequeña pieza de hierro o de acero en ácido nítrico de aproximadamente 70% de concentración, a temperatura ambiente, no se observa ninguna reacción. Determinaciones de la pérdida de peso indican que la corrosión del hierro en este sistema es extremadamente baja, aproximándose a cero. Este experimento se ilustra en la figura 9.23a. Si ahora añadimos agua al sistema, diluyendo el ácido nítrico hasta aproximadamente 1:1, no ocurre ningún cambio. La muestra de hierro permanece inerte, como se representa en la figura 9.23b. Sin embargo, si se rasguña el hierro con una varilla de vidrio o si se agita el recipiente con violencia, de modo que la muestra choca con las paredes del recipiente, se producen grandes cantidades de gases de óxido de

nitrógeno (figura 9.23c). Un fenómeno similar ocurre si se introduce el hierro directamente en la solución de ácido nítrico diluido.

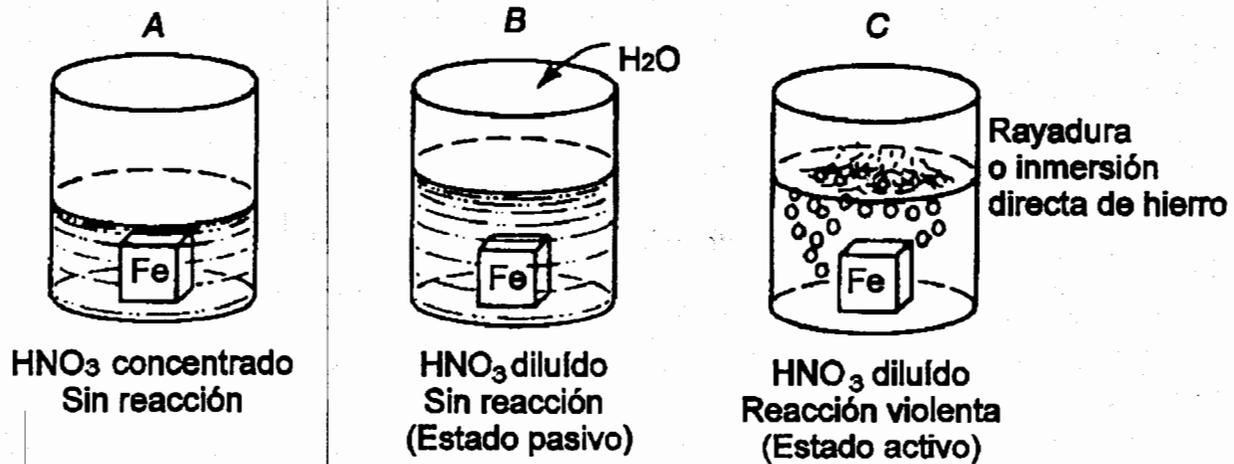


Fig. 23

Experimento de Faraday-pasivación del Fe en ácido nítrico

Las figuras 9.23b y 9.23c ilustran el fenómeno de la pasivación. Ambos sistemas son idénticos. En uno de ambos, el hierro es prácticamente inerte, mientras que presenta corrosión extremadamente rápida en el otro medio. La diferencia en velocidades es del orden de 100.000 a 1. En la figura 9.23b, se considera que el hierro se encuentra en un estado pasivo, mientras que en la figura 9.23c el hierro se encuentra en estado activo.

Los experimentos simples descritos arriba demuestran varios puntos importantes con referencia a la pasividad. Primero, la velocidad de corrosión de un metal en estado pasivo es muy baja. Frecuentemente, la reducción en velocidad de corrosión acompañando la transición del estado activo al estado pasivo es del orden de 10^4 hasta 10^6 . Segundo, el estado de pasivación es a menudo relativamente inestable y sujeto a daño, como se demostró por la rajadura en el experimento arriba. Entonces, desde un punto de vista ingenieril, la pasividad ofrece una posibilidad única para reducir la corrosión, pero hay que utilizarla con precaución, porque siempre existe la posibilidad de una transición del estado pasivo al estado activo, con un aumento considerable y brusco en la velocidad de corrosión. Las características inusuales de la pasividad, en conjunto con la posibilidad de utilizar este fenómeno en aplicaciones ingenieriles, explica porque este tema se estudió extensivamente desde su primera observación hace unos 150 años.

Los experimentos descritos arriba, y numerosos otros, indican que la pasividad es el resultado de la formación de una película superficial. Se estima que el espesor de esta película es de sólo aproximadamente 30 Å o menos, que contiene una cantidad considerable de agua de hidratación y que es extremadamente delicada, como se mencionó arriba, y sujeto a modificaciones cuando se remueve de la superficie metálica o cuando el metal se retira del medio corrosivo. Debido a esto, la naturaleza de la película pasiva, y por consecuencia la estructura básica de la pasividad, todavía significan un problema sin resolver. Estudios electroquímicos llevados a cabo durante los últimos

30 años llevarán a una serie de desarrollos significativos en el campo de la corrosión y de mayores conocimientos relativos a la naturaleza de las películas pasivas. Sin embargo, estos desarrollos son totalmente independientes de los mecanismos básicos de la pasivación.

El hierro, el cromo, el níquel, el titanio y aleaciones conteniendo cantidades suficiente de estos elementos presentan el fenómeno de la transición activa-pasiva. Además de estos materiales, existen varios metales y aleaciones que también demuestran la pasividad, pero para nuestro propósito, los materiales mencionados primero son los más importantes, porque se utilizan mucho en la construcción de máquinas, de equipo químico, etc.

La figura 9.24 ilustra el comportamiento típico de un metal activo-pasivo. Al principio, el metal demuestra un comportamiento similar al de los metales no pasivables, es decir, cuando el potencial del electrodo se hace más positivo, el metal sigue un comportamiento típico de acuerdo a la ley de Tafel y la velocidad de disolución aumenta exponencialmente. Esto es la zona de comportamiento activo.

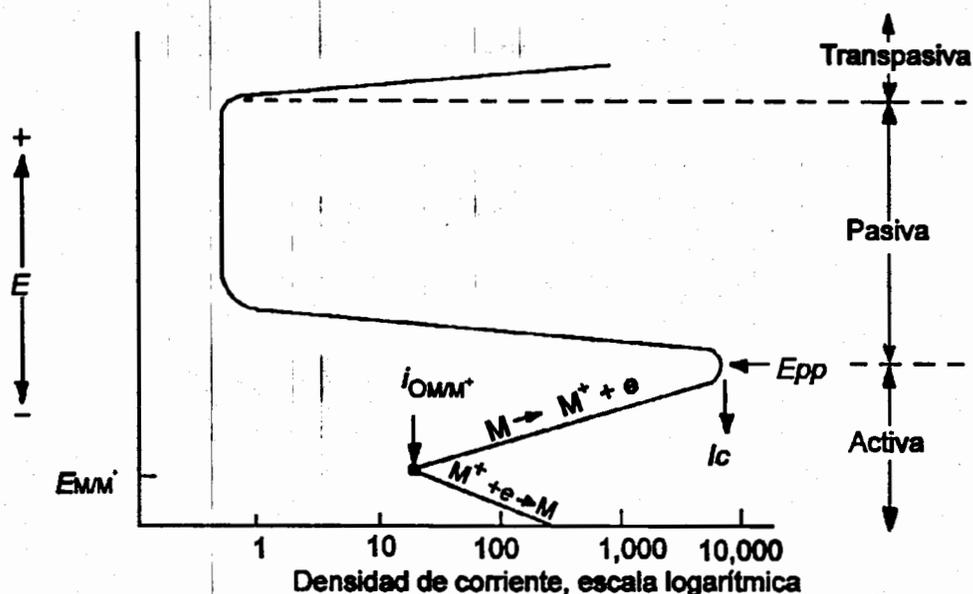


Fig. 9.24
Comportamiento típico de un metal activo pasivo -disolución anódica-

Con potenciales más nobles, la velocidad de disolución disminuye hasta un valor muy pequeño y permanece esencialmente independiente del potencial en un rango considerable de potenciales. Esta zona es la de pasivación. Finalmente, con potenciales muy nobles, la velocidad de disolución vuelve a aumentar con la subida del potencial y se habla de la zona de transpasivación. Como se discute a continuación, una de las características importantes de un metal activo-pasivo, es la posición del máximo en la curva de la densidad de corriente anódica, caracterizado por el potencial pasivo primario, llamado E_{pp} y por la densidad de corriente anódica crítica para pasivación, llamada i_c . El potencial del electrodo puede compararse en principio con el poder oxidante de un medio, de modo que la similitud entre la figura 9.24 y las figuras representadas en el capítulo 2 es evidente.

La figura 9.24 presenta información de gran utilidad. En primer lugar, la figura proporciona un método para definir la pasividad. Un metal o una aleación pasivo es un material que presenta una curva de disolución típica en forma de S como en la figura 9.24. Sin embargo, el titanio es una excepción, ya que no presenta el fenómeno de la transpasivación. Además, la figura ilustra la reducción en velocidad de disolución que acompaña la transición de activo a pasivo. Esta reducción de la velocidad de disolución, inmediatamente superior al potencial primario de pasivación E_{pp} se debe a la formación en este punto de una película protectora. La zona transpasiva, en la cual la velocidad de disolución vuelve a aumentar con aumento de potencial, se debe aparentemente a la destrucción de la película pasiva con potenciales muy elevados.

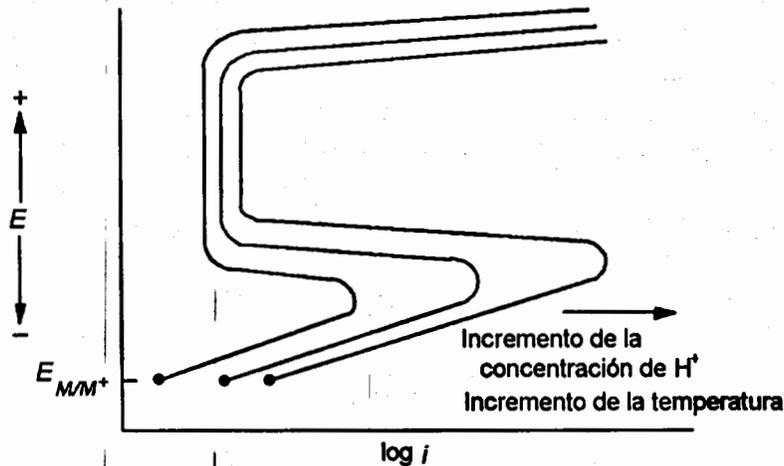


Fig. 9.25

Efecto de la temperatura y de la acidez durante la disolución anódica de un metal activo-pasivo

La figura 9.25 ilustra el efecto del aumento en temperatura y en concentración de ácido sobre el comportamiento de un metal activo-pasivo. Tanto la temperatura como la concentración en iones de hidrógeno tienden a aumentar la densidad de corriente anódica crítica y usualmente tienen relativamente poca influencia sobre el potencial primario pasivo y la velocidad de disolución pasiva. Se nota un efecto similar cuando se incrementa la adición de cloruros en el caso de aceros inoxidable y otras aleaciones base hierro. Información adicional referente al efecto de variables del ambiente sobre las características de los metales activos-pasivos se encuentran en la literatura especializada.

Cuando se consideran electrodos mixtos involucrando un metal activo-pasivo, la forma especial en S de la curva de polarización anódica de estos metales lleva muchas veces a resultados sorprendentes. La figura 9.26 ilustra tres casos posibles, los cuales pueden presentarse cuando se expone un metal pasivable a un medio corrosivo como por ejemplo una solución ácida. Procesos de reducción bajo polarización de activación se representan en la figura 9.26. Sin embargo, hay que observar que los casos representados aquí son generales y son válidos para cualquier tipo de curvas de polarización de reducción. La figura 9.26 muestra un proceso único de reducción como por ejemplo la producción de gas hidrógeno, con tres densidades de corriente de intercambio posibles y diferentes.

En el caso 1, sólo hay un punto de intersección estable, siendo esto el punto A, en la zona activa, y se observa en estas condiciones una alta velocidad de corrosión. El caso 1 es característico para el titanio en una solución diluida, libre de aire, de ácido sulfúrico o clorhídrico. En estas condiciones, el titanio presenta corrosión rápida y no se puede pasivar.

El caso 2 es particularmente interesante, porque hay tres puntos de intersección posibles en los cuales la velocidad total de oxidación es igual a la velocidad total de reducción. Se trata de los puntos B, C y D. Aunque los tres puntos cumplen con los requerimientos de la teoría de los potenciales mixtos (iguales velocidades de oxidación y de reducción), el punto C es inestable desde el punto de vista eléctrico y, por consecuencia, el sistema no puede existir en este punto. Entonces, los dos puntos B y D son estables, B encontrándose en la zona activa, correspondiendo con una alta velocidad de corrosión, mientras que D se encuentra en la zona pasiva con una baja velocidad de corrosión. Este sistema puede existir tanto en el estado activo como en el estado pasivo. Cromo en ácido sulfúrico libre de aire y hierro en ácido nítrico diluido son típicos para este tipo de comportamiento. Es decir, tanto el estado activo como el estado pasivo son estables en las mismas condiciones ambientales. La transición sorprendente de hierro en ácido nítrico diluido cuando se raya la superficie (figura 9.23) corresponde a una transición de pasivo a activo, o sea del punto D hacia el punto B.

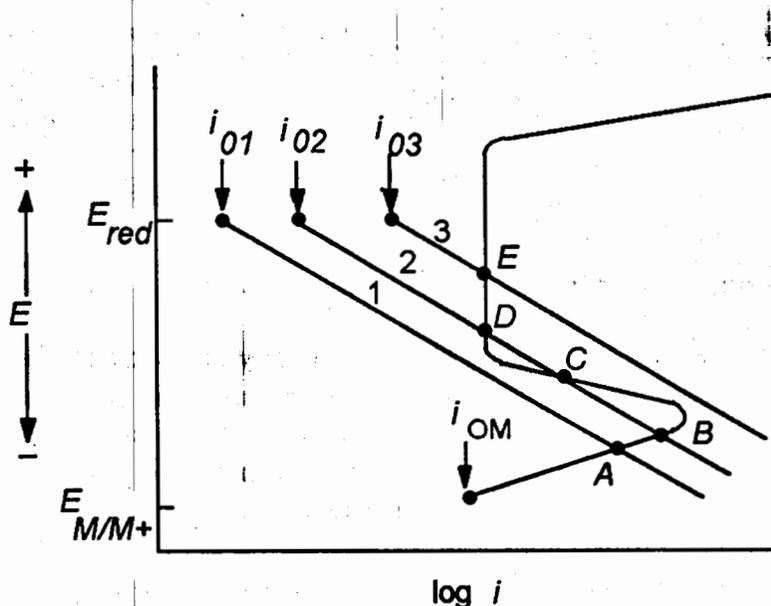


Fig. 9.26

Comportamiento de un metal activo-pasivo bajo diferentes condiciones

En el caso 3, sólo hay un punto estable: el punto E en la zona pasiva. Para tal sistema, el metal o la aleación se pasivan espontáneamente y permanecen pasivos. No es posible volver este sistema activo y presenta siempre una velocidad de corrosión muy baja. El sistema representado por el caso 3 es típico para acero inoxidable y titanio en soluciones ácidas conteniendo medios oxidantes como sales férricas u oxígeno disuelto y también hierro en ácido nítrico concentrado (figura 9.23a).

Desde un punto de vista ingenieril, el caso 3 es el más deseable. Este sistema se pasiva espontáneamente y corroe muy lentamente. Aunque en el caso 2 el estado pasivo es posible, esta determinada situación no es deseable. De hecho, es el caso menos deseable de los tres, ya que una

transición inesperada del estado pasivo al activo por consecuencia de un daño superficial o de efectos similares puede llevar a un ataque rápido del material.

Casos de tales tipos de fallas son muy comunes, sobre todo cuando acero inoxidable se expone a soluciones ácidas aeradas o soluciones ácidas conteniendo trazas de agentes oxidantes. Durante ensayos preliminares de corrosión, cuando las muestras se manejan con precaución, se observa frecuentemente que todas las muestras se encuentran y permanecen en estado pasivo. Sin embargo, cuando una planta química o un componente se fabrica con este material y se instala, un daño de la superficie puede resultar en una transición de pasivo a activo.

El caso 1 no es particularmente deseable, ya que la velocidad de corrosión es generalmente muy elevada. Sin embargo, puesto que la velocidad de corrosión es constante, predicciones basadas en ensayos de laboratorio y por ensayos en plantas piloto son más exactas que en sistemas similares al caso 2.

Considerando la figura 9.26, es bastante evidente porqué la posición del máximo de corriente o de la "nariz" de la curva de polarización anódica es importante. Pasivación espontánea solo ocurre si el proceso de reducción catódica pasa la punta de la nariz de la curva de disolución anódica, como se muestra en el caso 3. Para ser más exacto, al potencial primario de pasivación, la velocidad de reducción catódica tiene que ser igual o superior a la velocidad de disolución anódica para que ocurra una pasivación espontánea. De esto sigue que un metal o una aleación se pasivará más fácilmente si la densidad crítica de corriente anódica es pequeña y si tiene un potencial primario pasivo activo. A partir de esto es fácil darse cuenta que el conocimiento del comportamiento en disolución anódica de un metal o de una aleación puede utilizarse para determinar de modo cuantitativo la facilidad de pasivación del material y consecuentemente su resistencia final a la corrosión. Este método de evaluación de la resistencia a la corrosión de un metal o aleación se discutirá con mayor detalle en el capítulo 10.

Capítulo 10: Aplicaciones de la teoría moderna de la corrosión

10.1 INTRODUCCIÓN

La teoría del potencial mixto ha probado ser útil en los estudios de corrosión, por las siguientes razones :

1. Permite la predicción de comportamientos complejos de corrosión,
2. Se utilizó para desarrollar nuevos métodos de prevención de la corrosión, y
3. Se utilizó también como base para nuevas técnicas medición de la velocidad de corrosión.

En este capítulo, se discutirán algunos ejemplos de estos tres tipos de aplicación.

El propósito del capítulo está enfocado en la ilustración del valor del análisis electroquímico de los fenómenos de corrosión. Por esta razón, sólo algunas de las aplicaciones más importantes serán discutidas brevemente. Para un estudio más avanzado de las aplicaciones de la teoría del potencial mixto, hay que referirse a la literatura especializada en este campo. Como se mencionó anteriormente, la transición activa-pasiva proporciona un método único y muy importante para la reducción o prevención de corrosión y muchas de las aplicaciones discutidas en este capítulo se basan en esta transición bastante inusual.

Predicción del comportamiento corrosivo

Al ingeniero en corrosión, se le ponen con frecuencia preguntas tales como : ¿ cuál es el efecto de aumentar la temperatura en la vida de un equipo en un medio corrosivo ?, ¿ si se aumentara la velocidad de flujo del medio corrosivo, provocaría esto un aumento o una disminución de la velocidad de corrosión ?, ¿ si se usaran metales diferentes, cuál sería la velocidad de corrosión ? A continuación, el efecto de algunas variables ambientales se considera desde un punto de vista electroquímico. Los ejemplos discutidos aquí no cubren todas las variables posibles, pero servirán para mostrar cómo la teoría de potencial mixto se aplica a problemas de corrosión.

10.2 EFECTO DE OXIDANTES

Los efectos de agentes oxidantes se discutieron brevemente en el capítulo 2 y las características electroquímicas de los oxidantes se trataron brevemente en la última parte del capítulo 9. Cuando un agente oxidante se agrega a un sistema corrosivo conteniendo un metal no pasivable, la velocidad de corrosión aumenta y el potencial de corrosión se mueve en la dirección noble. La magnitud de estos efectos depende del potencial redox de los oxidantes y de sus parámetros cinéticos (densidad de corriente de intercambio, pendiente b). La peculiar disolución anódica de los metales con transición activo-pasivo en presencia de oxidantes se ilustra en la figura 10.1, la cual

muestra un metal típico activo-pasivo M sumergido en un electrolito conteniendo un agente redox R . Este sistema redox puede ser cualquier agente oxidante, tal como iones férricos, cúpricos o cromatos. Consideremos ahora el comportamiento del sistema cuando se aumenta la cantidad de oxidante, lo que es equivalente a aumentar la fracción relativa de productos oxidados con respecto a productos reducidos.

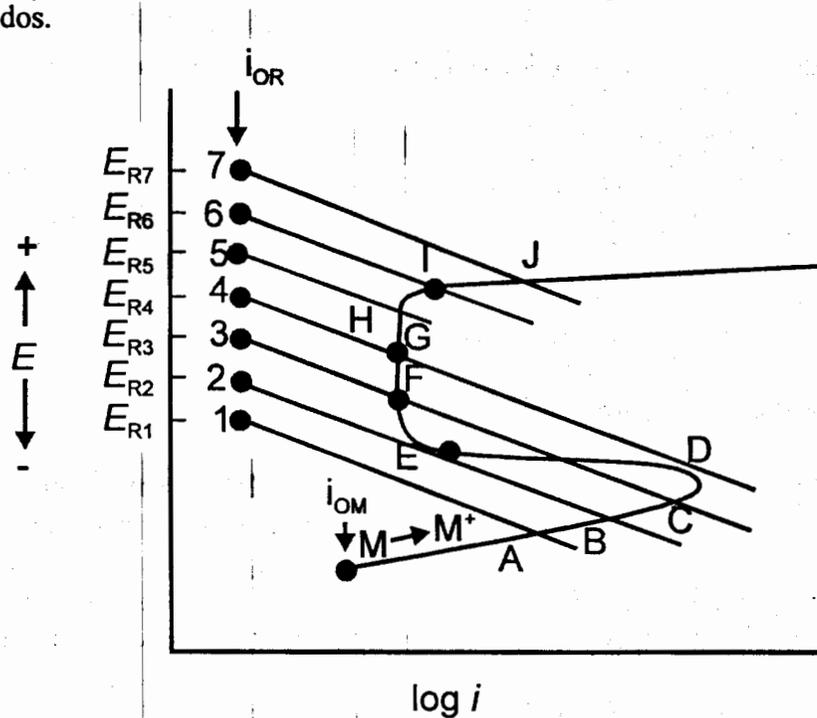


Fig. 10.1

Efecto de la concentración de oxidantes en el comportamiento de un metal activo-pasivo

Para simplificar, suponemos que la densidad de corriente de intercambio para este sistema redox permanece constante y que el único efecto producido por el incremento en la cantidad de oxidantes es de desplazar el potencial reversible en una dirección positiva, de acuerdo con la ecuación de Nernst [9.9]. El incremento en agente oxidante de 1 a 7 se representa en la posición de las curvas de 1 a 7.

Inicialmente, el metal M se corroe en el estado activo con una velocidad correspondiendo al punto A. Cuando la concentración de oxidantes aumenta de 1 a 3, la velocidad de corrosión aumenta constantemente desde A hasta C. En este rango particular de concentración de oxidantes, el metal M se comporta como un metal no-pasivable : la velocidad de corrosión aumenta con la concentración de oxidantes.

Con una concentración correspondiente a la curva 4, ocurre una transición rápida en el potencial de corrosión desde el punto D en el estado activo hasta el estado pasivo G. Esto es la consecuencia directa de la teoría de potencial mixto. El estado estacionario se determina por la intersección de las velocidades totales de oxidación y de reducción. Cuando la concentración en oxidantes aumenta de 4 a 5, el metal permanece en estado pasivo y su velocidad de corrosión permanece baja y constante. Si la concentración de oxidantes sigue aumentando, la región transpasiva es intersectada y la

velocidad de corrosión aumenta rápidamente con el incremento de concentración en oxidantes, como se muestra por medio de las curvas 6 y 7 en la figura 10.1.

Consideremos ahora los efectos de reducir la concentración de oxidantes en un sistema activo-pasivo. Supongamos que el sistema está compuesto de un metal M en un electrolito conteniendo oxidante R a concentración 7. En este punto el metal presenta corrosión en la región transpasiva, representado por el punto J. Si la concentración de oxidantes se reduce, p.ej. por dilución o por cambio de medio corrosivo, la corrosión baja del punto J al punto I. Reducciones adicionales en la concentración de oxidantes dan como resultado que el sistema se mueva en la región pasiva por los puntos H, G, F. Cuando la concentración de oxidantes se reduce a una concentración correspondiendo a la curva 2, ocurre una transición del punto E al punto B y pasamos de comportamiento pasivo a comportamiento activo (desaparece la película protectora). Cuando la concentración disminuye de 2 a 1, la velocidad de corrosión se reduce de B al punto A.

El efecto de aumentar y de disminuir la concentración de oxidantes se ilustra en la figura 10.1, mientras que en la figura 10.2 se grafica el logaritmo de la velocidad de corrosión contra la concentración de oxidantes. Como se discutió anteriormente, la secuencia de puntos que se sigue durante el incremento de oxidantes, es A,B,C,D,G,H,I,J. Si la concentración en oxidantes disminuye, la secuencia es J,I,H,G,F,E,B,A. El fenómeno de histéresis es evidente y resulta de la forma y de la interacción de los diferentes procesos electroquímicos ilustrados en la figura 10-1.

Lo que esta histéresis indica es simplemente que la cantidad de oxidantes necesaria para provocar la pasivación es mayor que la cantidad para mantener la pasividad. Aparece en la figura 10.2 que una concentración de oxidantes de 4 se requiere para producir pasividad, mientras que una concentración de oxidantes tan baja como 2 es suficiente para mantener la pasividad.

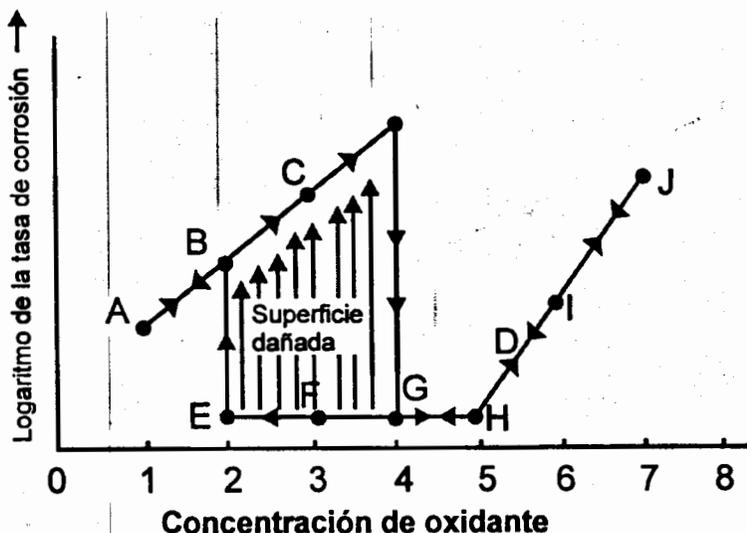


Fig. 10.2

Efecto de la concentración de oxidantes en la velocidad de corrosión de un metal activo-pasivo

Las figuras 10.1 y 10.2 pueden utilizarse para explicar el comportamiento activo-pasivo algo inusual, el cual se observa durante la inmersión de hierro en ácido nítrico concentrado (ver párrafo

9.11). Cuando el hierro es sumergido en ácido nítrico concentrado, el sistema se caracteriza por un potencial redox muy noble y un punto de intersección que corresponde aproximadamente a la curva 5 y el punto H en la figura 10.1. Bajo estas condiciones, el sistema se pasiva espontáneamente y permanece pasivo aunque la superficie sea rayada. Si la concentración del ácido disminuye, de modo que ambos estados pasivo y activo sean estables (concentración del oxidante entre 2 y 4) entonces una ralladura y/o daño a la superficie causa una transición del estado pasivo al activo.

Este análisis nos da una regla muy práctica y útil : **para mantener la pasividad, la concentración de oxidantes deberá ser igual o mayor que la cantidad mínima necesaria para producir pasivación espontánea.** En el ejemplo mostrado aquí, esto correspondería a una concentración igual a 4 o mayor. Aunque concentraciones menores de oxidante pueden mantener el estado pasivo, el daño a la superficie puede provocar una transición desde el estado pasivo al activo como se muestra en la figura 10.2. La regla expuesta anteriormente es general ya que se aplica a todos los metales y aleaciones con transición activo-pasivo y es independiente de la forma de las curvas de disolución anódica y de reducción específicas involucradas.

10.3 EFECTO DE LA VELOCIDAD DEL FLUJO CORROSIVO

En el capítulo 9, se demostró que la densidad de corriente límite por difusión aumenta cuando se incrementa la velocidad de flujo del electrolito. Consideremos un sistema conteniendo un metal M sumergido en un sistema corrosivo en el cual los procesos de reducción están bajo control de difusión, como se ilustra en la figura 10.3. Las curvas desde 1 a 6 corresponden a las densidades de corriente límite de difusión para velocidades relativas de flujo de solución de 1 a 6.

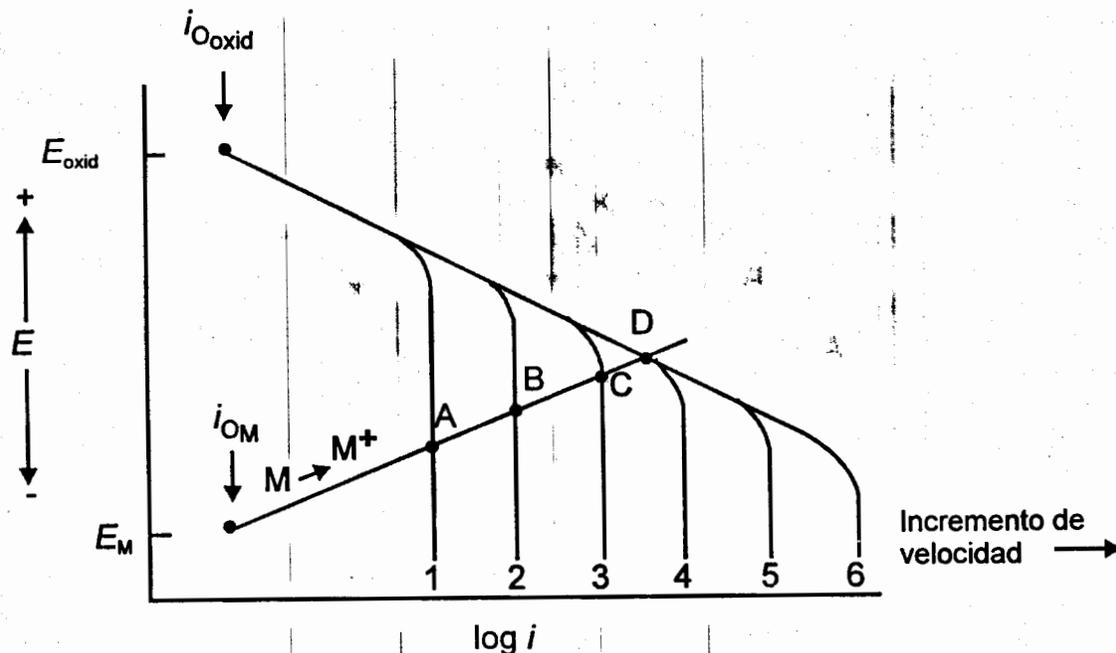


Fig. 10.3

Efecto de la velocidad en el comportamiento electroquímico de un metal con un comportamiento catódico controlado por difusión.

Los efectos debidos a la velocidad pueden determinarse mediante la graficación de la velocidad de corrosión contra la velocidad relativa del electrolito, como se muestra en la figura 10.4. Cuando la velocidad aumenta de 1 a 3, las velocidad de corrosión aumenta continuamente desde el punto A hasta C. Sin embargo, cuando sigue aumentando la velocidad, la reacción de reducción se controla por activación, de modo que la velocidad de corrosión se hace independiente de la velocidad de flujo a muy altas velocidades.

Cuando la velocidad se incrementa de 4 a 6, la velocidad de corrosión permanece fija en el punto D. Se observa a menudo que la velocidad de corrosión es inicialmente dependiente de la velocidad, mientras que a mayores velocidades, se hace independiente de esta variable, como se muestra en las figuras 10.3 y 10.4.

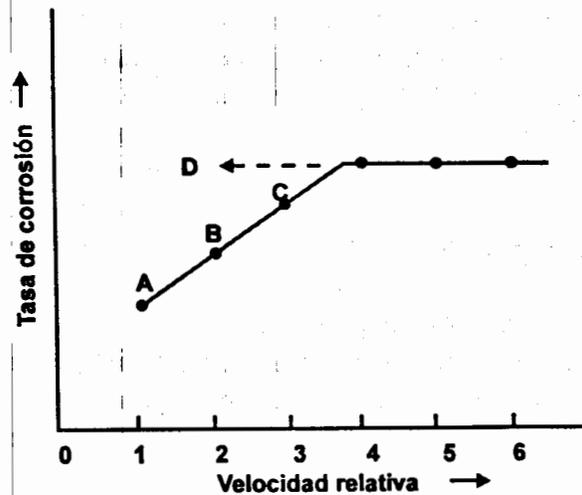


Fig. 10.4

Efecto de la velocidad de flujo en el ataque corrosivo que sufre un metal no pasivo en un proceso controlado por difusión.

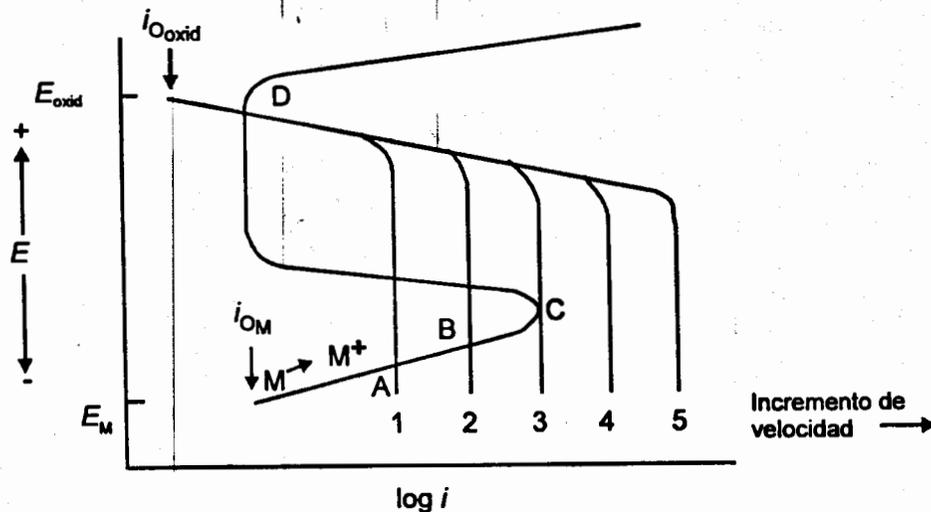


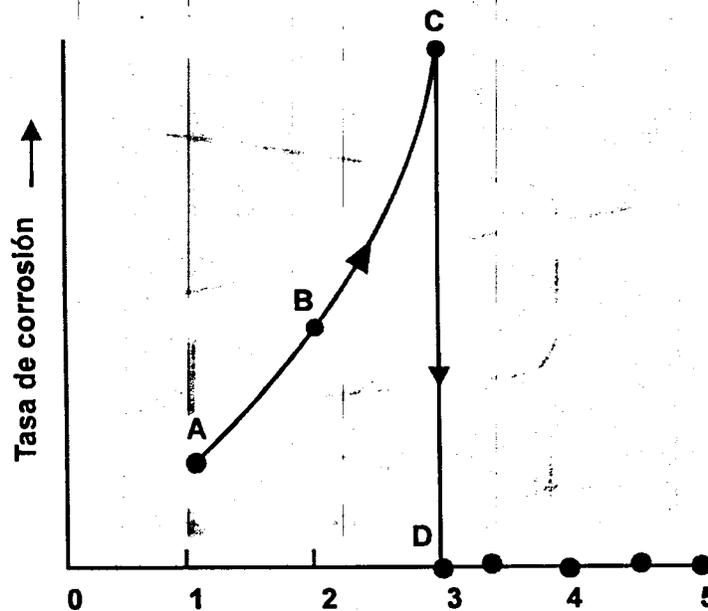
Fig. 10.5

Efecto de la velocidad en el comportamiento electroquímico de un metal activo-pasivo en un proceso controlado por difusión.

De esto siguen dos reglas generales con respecto al efecto de la velocidad del electrolito :

1. La velocidad del flujo de solución afecta la velocidad de corrosión de un sistema bajo control por difusión. La velocidad no tiene efecto en sistemas bajo control de activación.
2. La velocidad de corrosión de un metal en un sistema bajo control de difusión se vuelve independiente de la velocidad de la solución a velocidades muy altas. (Fig. 10.3). En este caso es conveniente considerar la posibilidad de que se produzcan en tal caso fenómenos de erosión o de otros daños mecánicos.

Los efectos de velocidad en un metal activo-pasivo se ilustran en las figuras 10.5 y 10.6. En este ejemplo, un metal activo-pasivo M es corroído en un electrolito bajo control completo por difusión y las curvas 1 hasta 5 corresponden al aumento en la densidad límite de corriente de difusión con el aumento en velocidad. Cuando la velocidad de flujo aumenta, la velocidad de corrosión aumenta según los puntos A, B, C. Si la velocidad sobrepasa la curva 3, hay una rápida transición del punto C en la región activa al punto D en la región pasiva. Estos resultados se muestran en términos de flujo contra la velocidad de corrosión en la figura 10.6, con resultados idénticos a aquellos mostrados en el capítulo 2. La diferencia entre la dependencia de la velocidad para un metal ordinario y para uno que muestra comportamiento activo-pasivo se debe al fenómeno de la disolución algo inusual de los metales activos-pasivos. Este comportamiento es típico para todos los metales activos-pasivos, presentando control por difusión. Además, es obvio que la facilidad con que un determinado metal activo es pasivado por el incremento en la velocidad, está determinado por la densidad de corriente anódica crítica (punto C en la figura 10.5). Cuanto menor sea la densidad de corriente anódica crítica, mayor será la facilidad en un metal para ser pasivado por incremento en la velocidad de flujo. Este aspecto de los metales activo-pasivos se discutirá más adelante en la sección 10-5.



Efecto de la velocidad de flujo en el comportamiento de un metal activo-pasivo controlado por difusión.

10.4 ACOPLAMIENTO GALVÁNICO

Debido a consideraciones mecánicas y económicas, las estructuras en ingeniería contienen frecuentemente varios metales y aleaciones diferentes. Como se demostró en el capítulo 3, el contacto eléctrico entre metales distintos, frecuentemente da como resultado un severo problema de corrosión. El acoplamiento o unión galvánica entre metales distintos puede ser tratado mediante la teoría del potencial mixto. Consideremos primero, por simplicidad, una unión entre un metal inerte y uno activo.

Si una pieza de platino se une con una pieza de zinc, corroyéndose en una solución ácida al aire libre, hay una evolución vigorosa de hidrógeno en la superficie del platino y la velocidad de evolución de hidrógeno en la muestra de zinc disminuye. Además, la velocidad de corrosión del zinc es mayor cuando se une al platino. Las características electroquímicas de este sistema se ilustran en la figura 10.7.

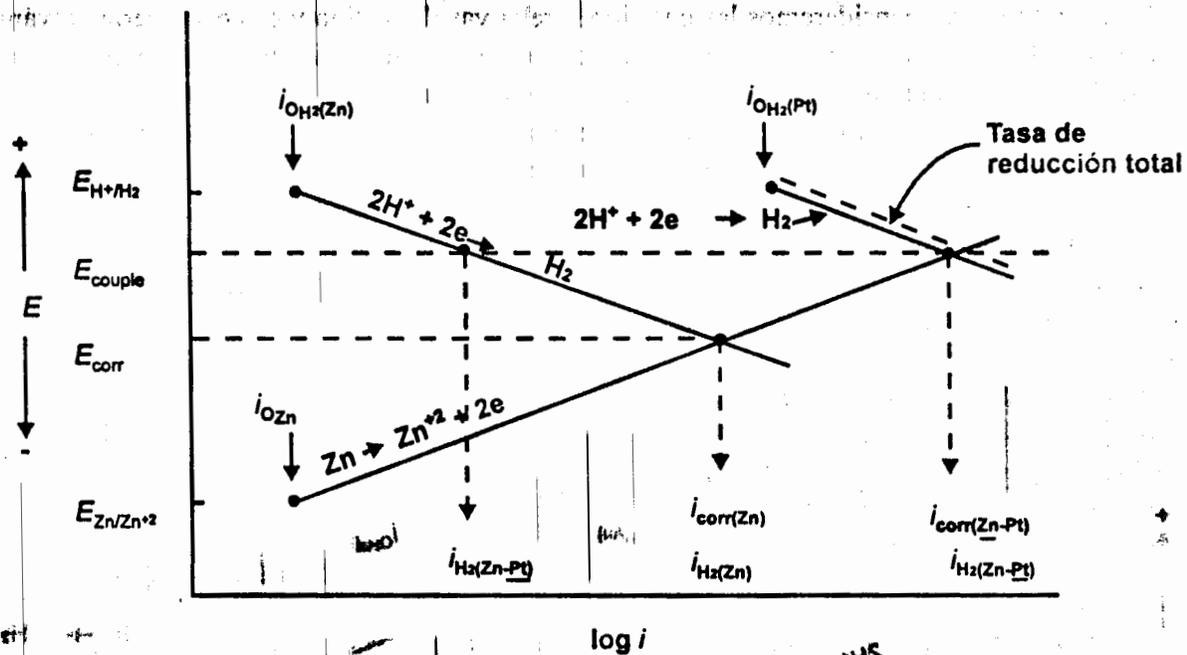


Fig. 10.7

Efecto del acoplamiento galvánico de Zn con Pt.

La velocidad de corrosión del zinc en una solución ácida al aire libre, está determinada por la intersección entre las curvas correspondientes a la evolución de hidrógeno y a la reacción de disolución del zinc, correspondiendo a una velocidad de corrosión equivalente a $i_{corr(Zn)}$. Cuando se unen placas de igual área de platino y de zinc, la velocidad total de la evolución de hidrógeno es igual a la suma de las velocidades de estas reacciones sobre ambas superficies de zinc y platino. Debido a que la densidad de corriente de intercambio del ion hidrógeno/hidrógeno es muy alta en el platino y muy baja en el zinc, la velocidad total de la evolución de hidrógeno es prácticamente igual a la velocidad de la evolución de hidrógeno sobre la superficie de platino, como muestra la figura 10.7. La figura 10.7 muestra que la unión zinc-platino mueve el potencial mixto desde E_{corr} hasta

E_{couple} , la velocidad de corrosión aumenta desde $i_{\text{corr(Zn)}}$ a $i_{\text{corr(Zn-Pt)}}$. La velocidad de la reducción del ión de hidrógeno en el platino es $i_{\text{H}_2(\text{Zn-Pt})}$. Estas conclusiones son consistentes con las observaciones experimentales previamente descritas. Los cálculos gráficos usados en figura 10.7 son idénticos a aquellos descritos en el capítulo 9.

En el capítulo 3, se presentaron la serie galvánica y de FEM (fuerzas electromotrices) y se discutió con brevedad la similitud entre ambas. Esta similitud puede dar la impresión que son aproximadamente equivalentes y que la serie FEM puede ser usada para determinar la severidad de la corrosión galvánica. A partir de las discusiones previas, es fácil ver que esto es erróneo, ya que la serie FEM se refiere a condiciones reversibles termodinámicas y no puede ser usado para predecir la velocidad de corrosión. Como se ha mencionado anteriormente, el incremento en la velocidad de corrosión del zinc cuando se le une al platino, es el resultado de elevadas densidades de corriente de intercambio para evolución de hidrógeno sobre la superficie del platino. Esto no es debido al potencial reversible noble del electrodo platino/ion de platino, como frecuentemente se establece en la literatura.

Para ilustrar este punto, consideremos las posiciones relativas de platino y oro en la serie galvánica y en la de FEM. El potencial reversible del electrodo de oro es más positivo que el de platino en la serie FEM, mientras que en muchas tabulaciones de series galvánicas el oro está por debajo del platino. En la figura 10.8, se compara el efecto de unir zinc al oro y al platino. Como se sabe, la densidad de la corriente de intercambio para la reacción del hidrógeno sobre la superficie del zinc es muy baja, y como consecuencia la velocidad de evolución de hidrógeno en la unión galvánica puede suponerse igual a la velocidad de evolución del hidrógeno sobre cualquiera del oro o platino. La tabla de densidad de corriente de intercambio, dada en el capítulo 9, indica que esta corriente para la reacción hidrógeno/ion hidrógeno es menor sobre oro que sobre platino.

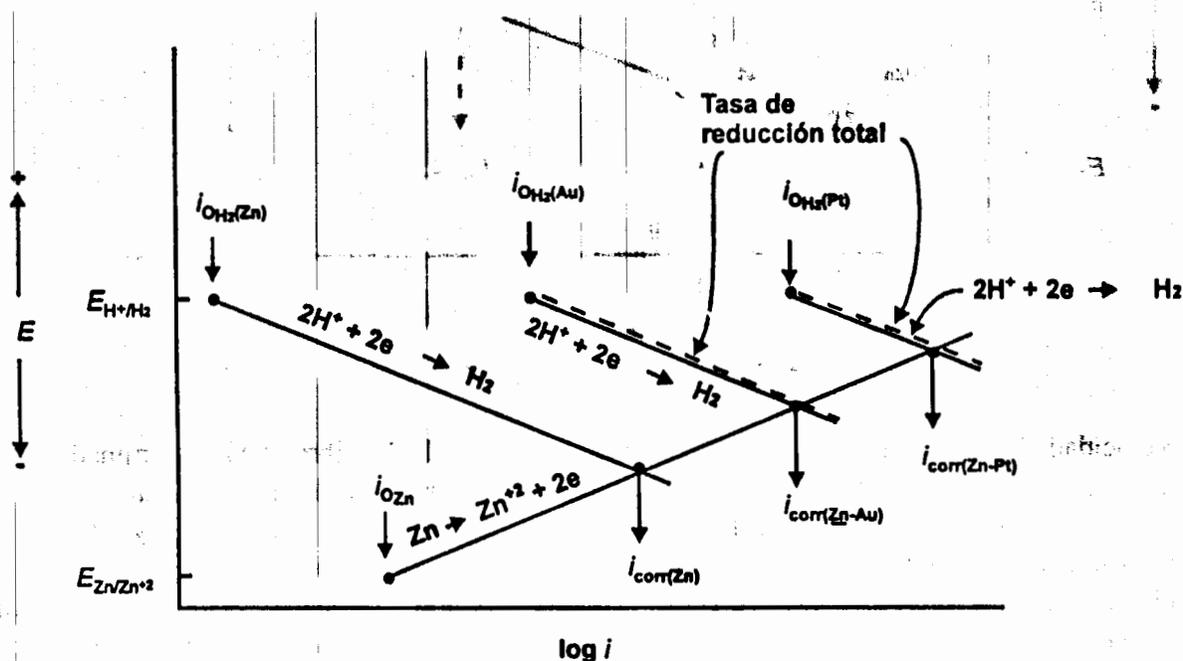


Fig. 10.8

Comparación del comportamiento del acoplamiento Zn-Pt y Zn-Au.

Entonces, si se unen iguales áreas de oro y zinc, el aumento en velocidad de corrosión es menor que el observado con áreas iguales de zinc y de platino. El zinc sin unir se corroe con una velocidad igual a $i_{\text{corr}(\text{Zn})}$, si se une al oro la velocidad aumenta a $i_{\text{corr}(\text{Zn-Au})}$ y unida a platino será $i_{\text{corr}(\text{Zn-Pt})}$. La razón porque el oro produce menos efecto galvánico no está relacionada a su potencial reversible, sino más bien a su menor densidad de corriente de intercambio para el desprendimiento de hidrógeno que el platino.

Una unión entre un metal activo con un metal noble representa el ejemplo más simple de corrosión galvánica. Una unión entre dos metales activos también puede ser examinada mediante la teoría de potenciales mixtos, como se muestra en la figura 10.9. Esta figura muestra la velocidad de corrosión de dos metales antes y después de la unión. El metal M tiene un potencial de corrosión relativamente noble y baja velocidad de corrosión $i_{\text{corr}(\text{M})}$, mientras que el metal N se corroe a una velocidad alta en un potencial activo de corrosión. Si se unen áreas iguales de estos metales, el potencial mixto resultante de este sistema se presenta en el punto donde la velocidad de oxidación es igual a la velocidad de reducción total. Las velocidades de los procesos individuales parciales se determinan por este potencial mixto. Como se ilustra en la figura 10.9, áreas iguales unidas de estos dos metales reducen la velocidad de corrosión del metal M a $i_{\text{corr}(\text{M-N})}$ e incrementan la velocidad de corrosión del metal N a $i_{\text{corr}(\text{M-N})}$.

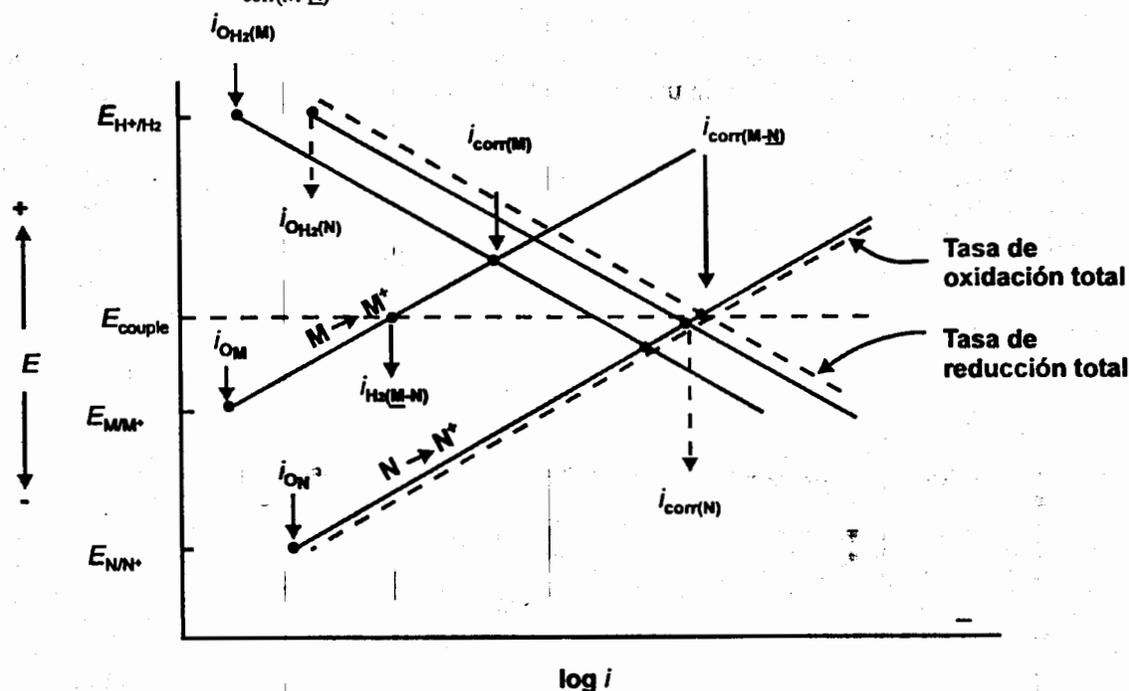


Fig. 10.9
Acoplamiento galvánico de dos metales activos

Las áreas relativas de los dos electrodos en una unión galvánica también influyen en el comportamiento galvánico. La figura 10.10 ilustra el efecto del área de cátodo en el comportamiento de la unión galvánica compuesta de zinc y platino. Se usa corriente en vez de densidad de corriente en esta figura. Si una pieza de zinc de 1 cm^2 de área es expuesta a la solución ácida, se corroerá con una velocidad igual a i_A . Nótese que si 1 cm^2 de zinc es considerado, la

corriente y la densidad de corriente son iguales. Si el espécimen de zinc es unido a un electrodo de platino de 1 cm², la velocidad de corrosión del zinc es igual a i_B . Otra vez, ya que se usan electrodos de 1 cm², la corriente es igual a la densidad de corriente.

Sin embargo, si consideramos a un electrodo de platino de 10 cm² y graficamos su comportamiento en términos de corriente, se tiene una corriente de intercambio i_0^* , la cual es 10 veces mayor que en el electrodo de 1 cm². Por lo tanto, aumentando el área de un electrodo aumenta su corriente de intercambio, la cual es directamente proporcional al área del espécimen. Estos resultados son consistentes con las observaciones reportadas en el capítulo 3. Si el tamaño del cátodo aumenta, la velocidad de corrosión en el ánodo se aumenta en proporción. Si se aumenta el área del ánodo, disminuye la velocidad de corrosión general.

De la discusión anterior, y de las figuras 10.7 a 10.10, es posible considerar algunas conclusiones generales referente a la corrosión galvánica :

1. Si dos metales corroibles son galvánicamente unidos, la velocidad de corrosión del metal con el potencial de corrosión más activo es acelerado y la del otro metal es retardado. El metal con el potencial activo de corrosión se convierte en ánodo y el que tenga el potencial noble de corrosión en cátodo. Estas conclusiones se aplican a todas las uniones galvánicas y son independientes de las velocidades de corrosión absolutas de los dos metales involucrados. De aquí que para determinar el efecto de unión galvánica, el ánodo tiene que ser definido en base al potencial de corrosión en vez de en base a la velocidad de corrosión.
2. El comportamiento en corrosión de una unión galvánica está determinado por el potencial de electrodo reversible de los procesos involucrados, sus densidades de corriente de intercambio, pendientes de Tafel y áreas reactivas de los dos metales. La corrosión galvánica no puede ser predicha con precisión en base a los potenciales fem.

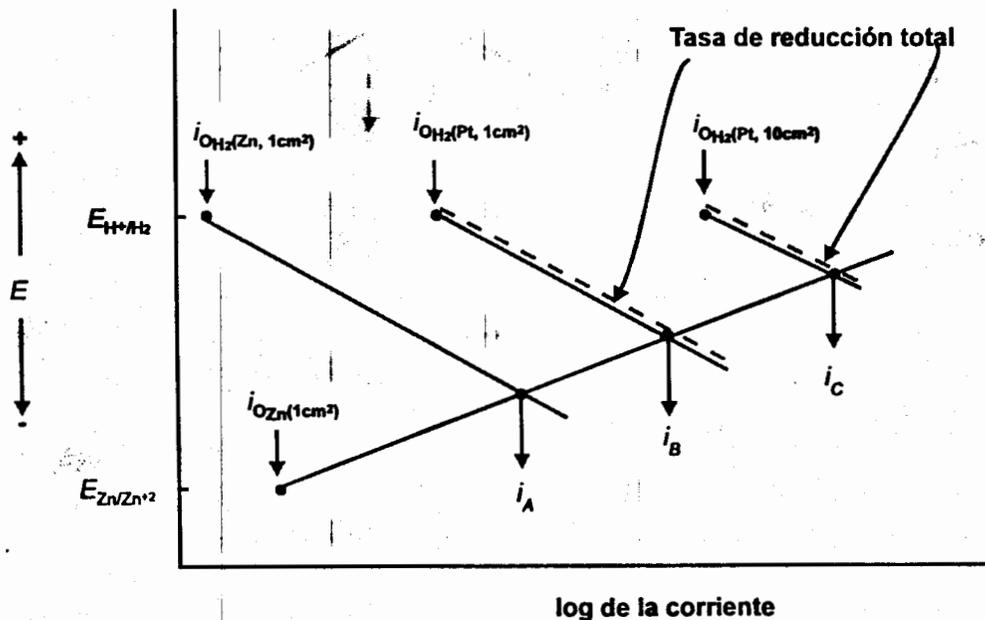


Fig. 10.10

Efecto de la relación de área durante la corrosión galvánica del acoplamiento Zn-Al.

Las uniones galvánicas que contengan metales activos-pasivos producen bajo ciertas condiciones efectos no usuales. Considere el sistema mostrado en la figura 10.11, el cual ilustra el comportamiento del titanio en solución ácida antes y después de unirlo con un electrodo de platino. Un electrodo de titanio aislado se corroerá en el estado activo, con una velocidad de corrosión de $i_{\text{corr(Ti)}}$. Si se une a un electrodo de platino de igual área, el titanio se pasiva espontáneamente y su velocidad de corrosión baja a $i_{\text{corr(Ti-Pt)}}$. Este sistema en particular representa una excepción a la regla general de que la corrosión del metal con el potencial de corrosión más activo es acelerado cuando se une galvánicamente.

Este comportamiento no usual sólo ocurre si la región pasiva del metal empieza a un potencial más activo que el potencial reversible del sistema redox. En el caso mostrado en la figura 10.11, el titanio puede existir en el estado pasivo a potenciales más activos que el potencial reversible del hidrógeno. Uniendo con platino se produce pasivación espontánea de titanio en ausencia de oxígeno o de oxidantes. Sólo dos metales, el titanio y el cromo, demuestran el efecto mostrado en la figura 10.11. Si el rango pasivo de un metal comienza a potenciales más nobles que el potencial reversible del hidrógeno, uniéndose a platino en la ausencia de oxidantes aumenta la velocidad de corrosión, como se muestra en la figura 10.12. Si se une a un electrodo de platino muy grande, la corrosión aumenta hasta P en el potencial reversible hidrógeno/ion de hidrógeno. Este sistema ilustra esquemáticamente el comportamiento de uniones hierro-platino en soluciones ácidas. El efecto galvánico no usual notado con titanio y cromo ha sido usado para reducir la corrosión, como se discute en la sección 10.7.

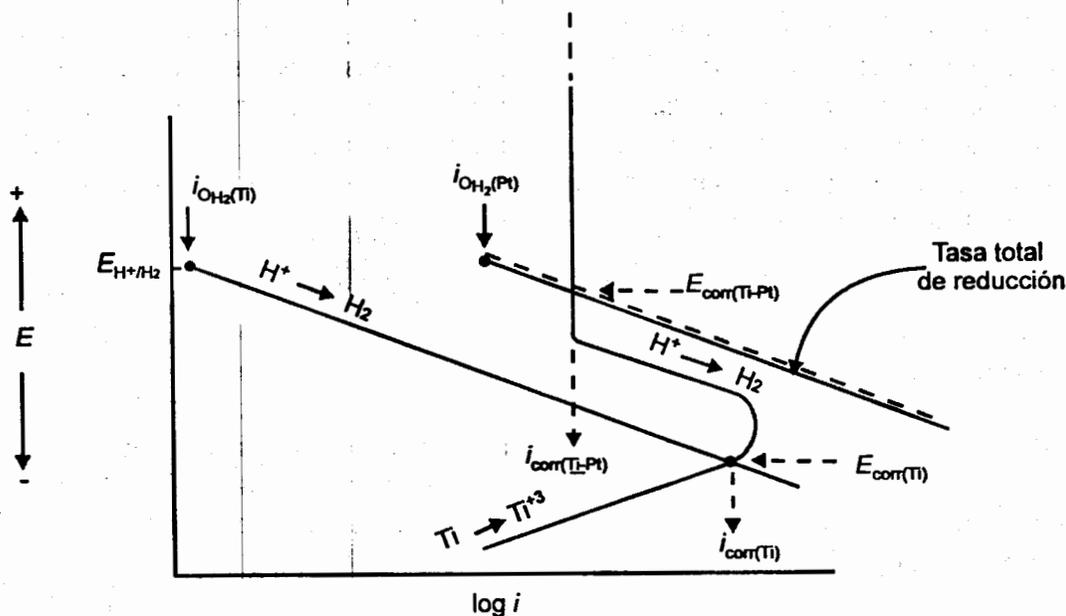


Fig. 10.11

Apasivación espontánea de titanio al acoplarlo con platino

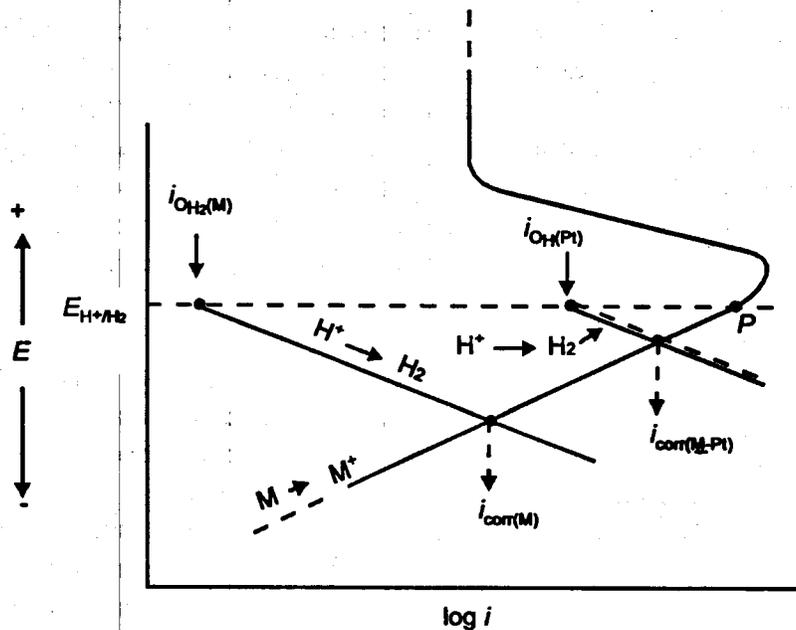


Fig. 10.12

Acoplamiento galvánico entre un metal activo-pasivo y platino en una solución ácida libre de aire

10.5 EVALUACIÓN DE ALEACIONES

Usando la teoría del potencial mixto, es posible estimar el comportamiento de una aleación respecto a su corrosión, a partir de datos electroquímicos. Muchos metales y aleaciones comerciales dependen de que puedan ser pasivados para ser resistentes a la corrosión, y hay dos maneras generales para lograr la pasividad. Primero, el sistema puede hacerse oxidante a fin de causar la pasivación espontáneamente, o en casos especiales, se puede utilizar el acoplamiento galvánico para lograr la pasividad, como en el caso del titanio.

Uno de los oxidantes más comúnmente encontrados en la práctica es el oxígeno. El oxígeno es muy escasamente soluble en agua y soluciones acuosas, y, como resultado de esto, su reducción generalmente es controlada por difusión. En soluciones saturadas de aire y no agitadas, la corriente de difusión límite para la reducción del oxígeno es aproximadamente de 100 mA/cm^2 . Si un metal activo-pasivo se expone a un medio corrosivo aerado, se pasiva espontáneamente si su densidad de corriente anódica crítica es igual a o menor que aproximadamente 100 mA/cm^2 . Así, si el comportamiento de disolución anódica de un metal o aleación se conoce, es posible predecir si se pasivará o no en una solución aerada.

Para ilustrar algunos de esos conceptos, consideraremos el comportamiento en polarización anódica de varias aleaciones comerciales mostradas en las figuras de 10.13 a la 10.16. Esas figuras representan datos experimentales medidos en ácido sulfúrico diluido y aunque son curvas de polarización de corriente aplicada, ellas se aproximan mucho a las curvas reales de disolución anódica de esos materiales.

La curva de disolución anódica del hierro (figura 10.13), debido a su densidad anódica crítica muy grande y a su potencial pasivo primario relativamente noble, es difícil de pasivar en soluciones ácidas. Es obvio que una densidad de corriente de difusión límite para el oxígeno de 100 mA no es suficiente para causar su pasivación. La adición de cromo al hierro aumenta la facilidad de pasivación ya que reduce la densidad de corriente anódica crítica, como se muestra en la figura 10.14. Aunque la densidad de corriente anódica crítica de esta aleación es demasiado alta para ser pasivada por oxígeno disuelto, es más fácilmente pasivada por agentes oxidantes que lo es el hierro puro. La adición de cromo y níquel al hierro aumenta marcadamente la facilidad de pasivación, como se indica en la figura 10.15. La aleación es un acero inoxidable austenítico 18Cr-8Ni típico, usado con mucha frecuencia en la industria química, y su densidad de corriente anódica crítica de aproximadamente 100 mA indica que será pasivado en soluciones ácidas aeradas. La adición de pequeñas cantidades de molibdeno al acero inoxidable austenítico (figura 10.16) produce una mayor disminución en la densidad de corriente anódica crítica, y este material es pasivado por soluciones que no están completamente saturadas de aire.

Mediciones de datos experimentales tales como los de las figuras 10.13 a 10.16 requieren aproximadamente de 2 a 3 hr. por aleación y, como se discutió anteriormente, pueden ser utilizadas para comparar cuantitativamente las características de corrosión en metales y aleaciones y para determinar el efecto de la adición de elementos de aleación. Esas técnicas electroquímicas son más rápidas y más sensitivas que las pruebas de corrosión convencionales. Para mayores detalles acerca de estas técnicas y su uso en la evaluación y desarrollo de aleaciones resistentes a la corrosión, se recomienda la consulta de la bibliografía especializada.

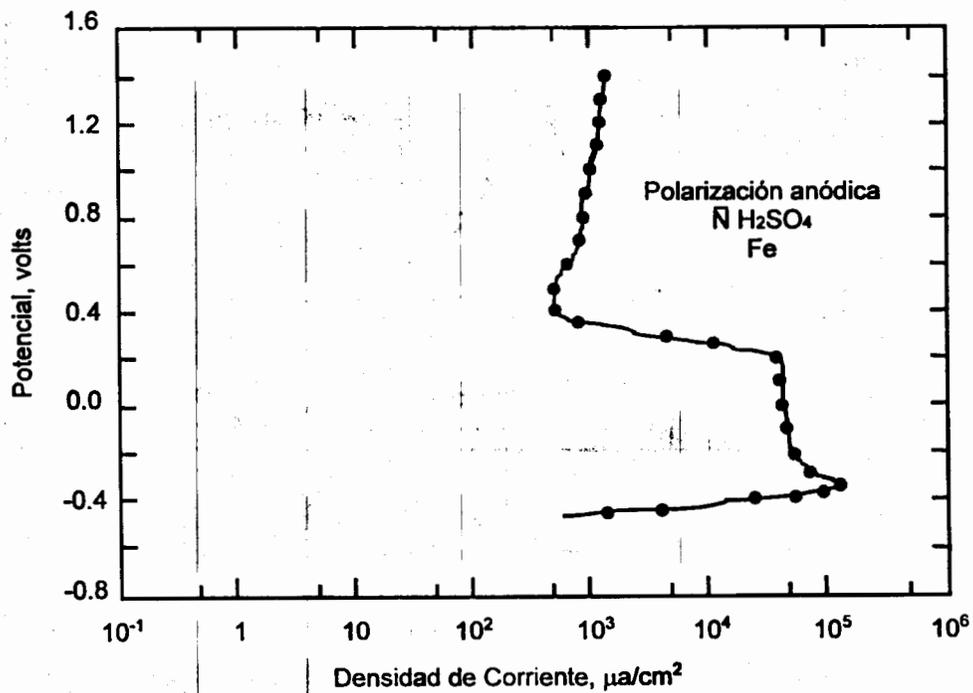


Fig. 10.13
 Curva de polarización anódica potencioestática de hierro en ácido sulfúrico.

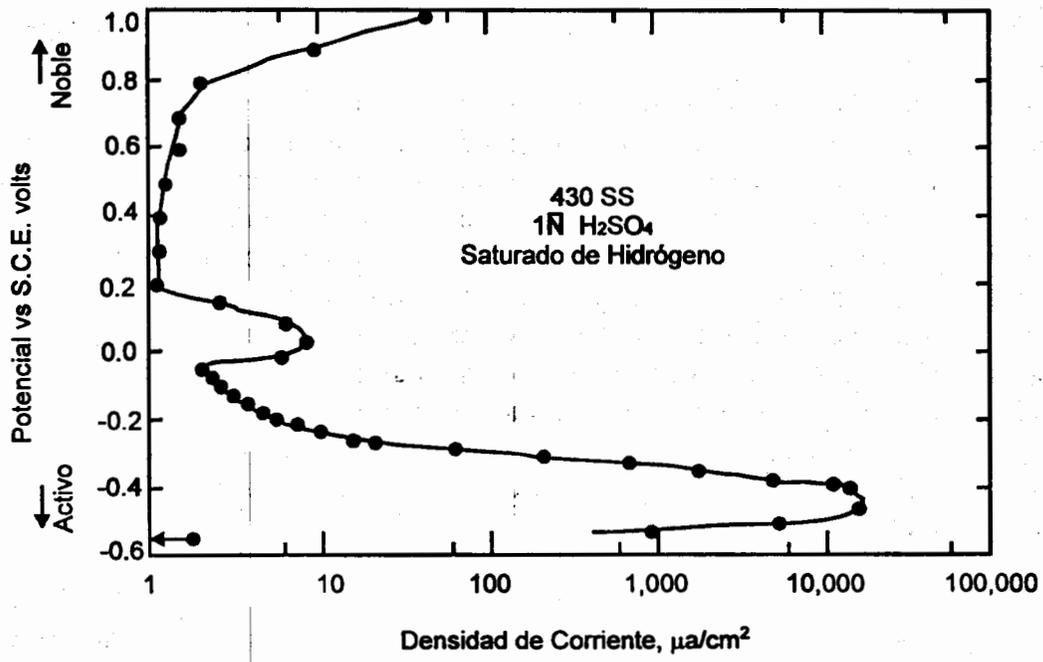


Fig. 10.14

Curva de polarización anódica potenciostática de inoxidable 430 en ácido sulfúrico.

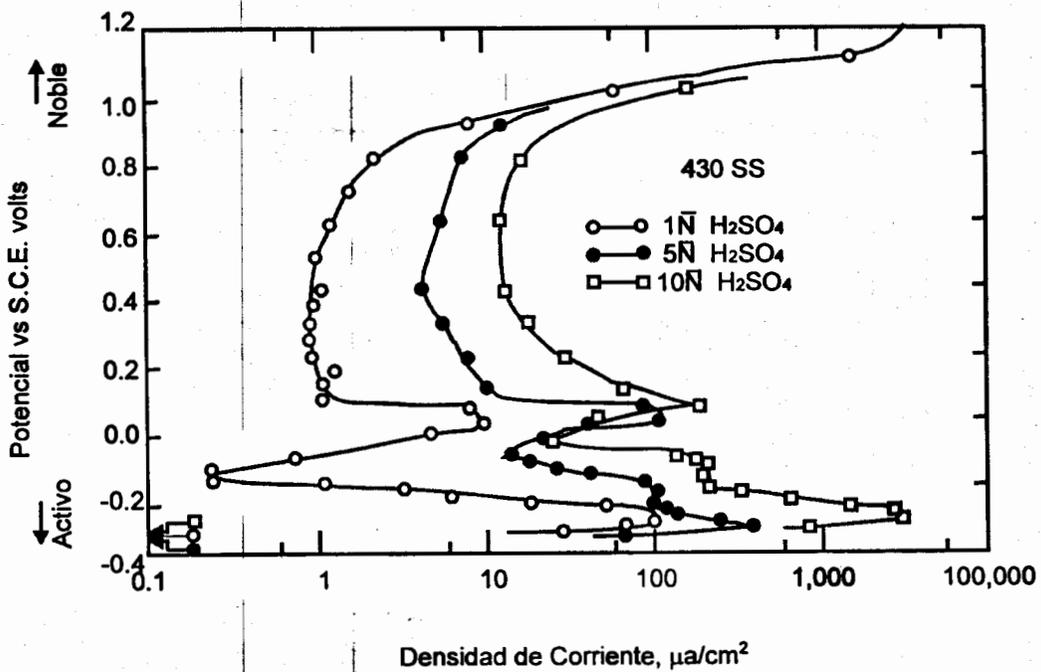


Fig. 10.15

Curva de polarización anódica potenciostática de inoxidable 304 L en ácido sulfúrico.

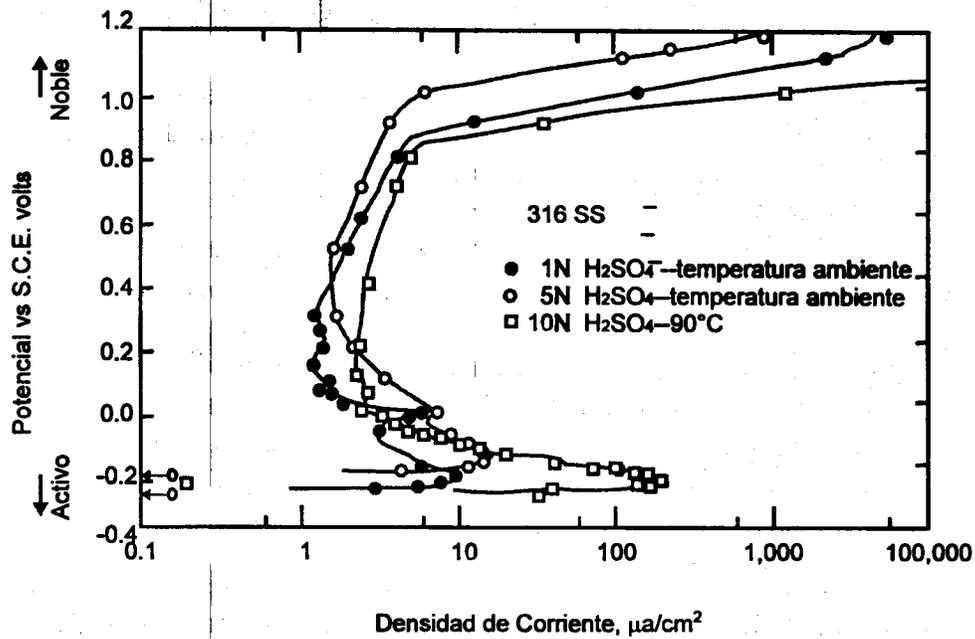


Fig. 10.16

Curva de polarización anódica potenciostática de inoxidable 316 en ácido sulfúrico.

PREVENCIÓN DE LA CORROSIÓN

10.6 PROTECCIÓN ANÓDICA

La protección anódica, o la prevención de la corrosión por la aplicación de una corriente anódica, es una innovación bastante reciente, y su desarrollo se ha basado enteramente en los principios de la cinética de los electrodos. Para ilustrar los principios de la protección anódica, consideremos el sistema ilustrado en la figura 10.17. Un metal M activo-pasivo está sujeto a una velocidad de corrosión en el estado activo igual a $i_{\text{corr(activa)}}$. En este sistema particular, sólo el estado activo es estable y el metal no puede transformarse espontáneamente a la condición pasiva, sin la aplicación de una corriente externa.

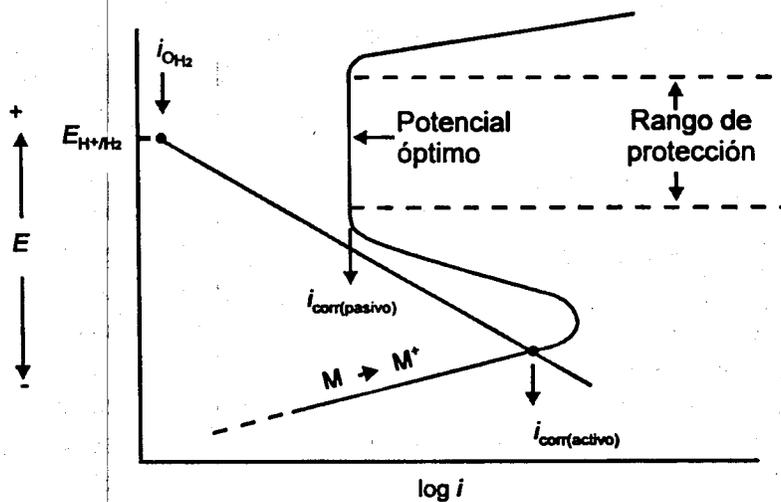


Fig. 10.17

Rango de protección y potencial óptimo en un metal con comportamiento activo-pasivo

Si este metal estuviera en el estado pasivo, su velocidad de corrosión debería de reducirse a $i_{\text{corr(pasiva)}}$. El intervalo del potencial en el cual se puede lograr la protección anódica es llamado el intervalo de protección, el cual corresponde a la región pasiva. El potencial óptimo para protección anódica está situado en el punto medio de la región pasiva, debido a que esto permite ligeras variaciones en el potencial de control sin afectar perjudicialmente la velocidad de corrosión. Como se discutió en el capítulo 6, el potencial de un electrodo o de una estructura puede ser mantenido constante por medio de un aparato de potencial constante llamado potencióstato.

Consideremos la secuencia de los sucesos involucrados al proteger anódicamente un sistema como el mostrado en la figura 10-18. Ya que la teoría del potencial mixto requiere la conservación de carga, la densidad de corriente anódica aplicada es igual a la diferencia entre las densidades totales de oxidación y reducción del sistema, de aquí que :

$$i_{\text{ap (anódica)}} = i_{\text{oxid}} - i_{\text{red}} \quad [10.1]$$

en donde $i_{\text{ap(anódica)}}$ es la densidad de corriente anódica aplicada. La figura 10.18 muestra las densidades de corriente aplicada cuando el potencial del sistema varía desde el potencial de corrosión al potencial de corrosión óptimo E_4 . En el potencial de corrosión, la densidad de corriente anódica aplicada es cero debido a que $i_{\text{oxid}} = i_{\text{red}}$ y la velocidad de corrosión es de 100 mA/cm². Si el potencial se aumenta a E_1 con un potencióstato, una densidad de corriente aplicada de 1000 - 10 ó 990 mA/cm² es requerida.

En E_2 , correspondiendo al máximo de la curva activa-pasiva, se requiere la aplicación de una corriente anódica de aproximadamente 10,000 mA/cm² para mantener este potencial, mientras que en E_3 , la corriente aplicada disminuye a aproximadamente 0.9 mA/cm². En el potencial óptimo E_4 , la corriente anódica aplicada es aproximadamente de 1 mA/cm², que es igual a la velocidad de corrosión en este punto.

El sistema ilustrado en la figura 10.18 puede ser protegido catódicamente por medio de la aplicación de corrientes. La densidad de corriente catódica aplicada es igual a la diferencia entre la velocidad de reducción total y la velocidad de oxidación total :

$$i_{\text{ap (catódica)}} = i_{\text{red}} - i_{\text{oxid}} \quad [10.2]$$

en donde $i_{\text{ap(catódica)}}$ es la densidad de corriente catódica aplicada. La ecuación [10.2] es semejante a la ecuación [10.1] y resulta del principio de conservación de la carga de la teoría del potencial mixto. Aplicando la ecuación [10.2] al sistema mostrado en la figura 10.18, es claro que si el potencial es desplazado a E_c , se requerirá la aplicación de una densidad de corriente catódica de 10,000 - 1 o aproximadamente de 10,000 mA/cm². La velocidad de corrosión de M en E_c es 1 mA/cm², como se muestra. Así, 10,000 mA/cm² de corriente catódica, o 1 mA/cm² de corriente anódica producen la misma reducción en la velocidad de corrosión. Este ejemplo demuestra que la protección anódica es mucho más eficiente que la protección catódica en soluciones ácidas.

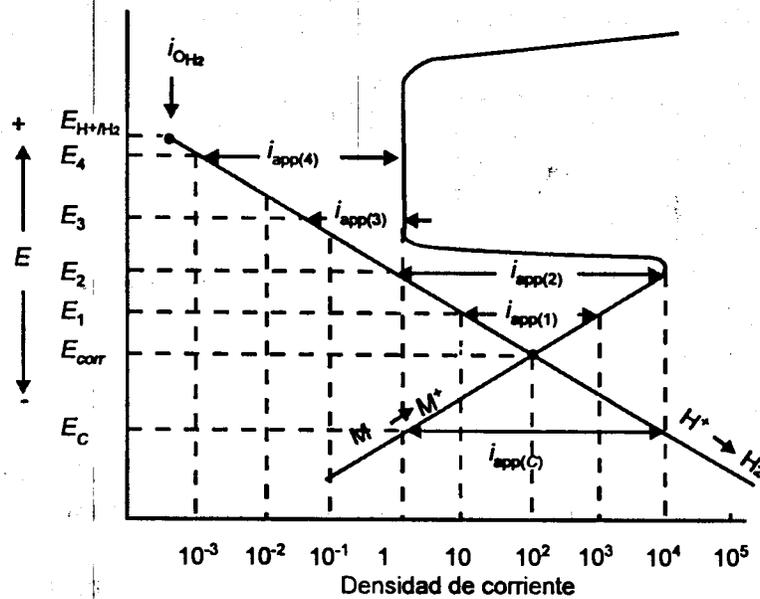


Fig. 10.18

Efecto sobre un metal activo-pasivo de las corrientes anódicas y catódicas aplicadas.

10.7 ALEACIÓN CON METALES NOBLES

Como se discutió en la sección 10.4, el acoplamiento galvánico del titanio y del cromo produce una pasivación espontánea en ausencia completa de oxígeno y oxidantes. Tanto el titanio como el cromo pueden ser protegidos de la corrosión en ácido concentrado caliente libre de oxidantes acoplándolos a una área apropiada de platino o de otros metales nobles con una densidad de corriente de intercambio alta para la reacción de evolución de hidrógeno. Aunque el acoplamiento galvánico de tales metales puede usarse para prevenir la corrosión, tal técnica es difícil de manejar y además poco confiable, debido a que la conexión entre los metales puede romperse bajo las condiciones de exposición industrial.

Esas desventajas pueden ser evitadas aleando un metal de bajo sobrevoltaje respecto al hidrógeno, tal como el platino, con titanio o cromo. Si una pequeña cantidad de platino se añade al titanio, la aleación resultante tenderá a producir un acoplamiento galvánico "automático" al ser expuesta a un medio corrosivo. Como se ilustra en la figura 10.19, la aleación original es una solución homogénea de platino en titanio. Durante la exposición a un medio corrosivo, el titanio es preferentemente disuelto de esta aleación, debido a que el platino es virtualmente inerte en todas las soluciones electrolíticas. Como un resultado de esto, la superficie de la aleación se enriquece de platino produciéndose un acoplamiento galvánico de titanio y platino como se muestra.

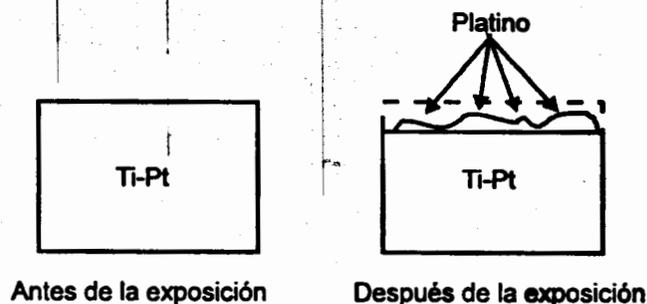


Fig. 10.19

Enriquecimiento superficial de platino durante la corrosión de una aleación titanio-platino

Tal aleación, cuando es expuesta a un medio corrosivo, continuará sufriendo corrosión en el estado activo hasta que se acumule suficiente platino sobre su superficie para causar una pasivación espontánea. Si el platino accidentalmente es removido por abrasión, el proceso se repetirá, y ocurrirá un enriquecimiento adicional de platino. Las tablas 10.1 y 10.2 presentan los resultados de pruebas de corrosión realizados con titanio y cromo conteniendo varios elementos de aleación.

Para ser satisfactorio, un elemento de aleación de metal noble deberá tener una densidad de corriente de intercambio muy alta para la reacción de evolución de hidrógeno y deberá ser esencialmente inerte en el medio al cual está expuesto. Note que los metales nobles con sobrevoltaje más bajo que el hidrógeno, tal como platino, paladio y rodio, mejoran marcadamente la resistencia a la corrosión tanto del cromo como del titanio. Otros elementos tales como oro y plata, aunque son inertes, tienen densidades de corriente de intercambio más bajas para la reacción de evolución de hidrógeno y son menos efectivos para reducir la corrosión. Los resultados logrados con cromo son más marcados que aquellos con titanio en medios ácidos. Como se mostró, la reducción en la velocidad de corrosión puede exceder 5 órdenes de magnitud. Efectos parecidos son también logrados añadiendo metales nobles a aleaciones conteniendo gran cantidad de cromo y titanio.

Composición Nominal	Tasa de corrosión, mpy			
	H ₂ SO ₄ en ebullición		HCl en ebullición	
	1%	10%	3%	10%
Ti	460	3,950	242	4,500
Ti+0.5%Pt	2	48	3	120
Ti+0.4%Pt	2	45	2	67
Ti+0.5%Rh	3	48	2	55
Ti+0.6%Ir	2	45	3	88
Ti+0.5%Au	2		3	146
Ti+0.3%Ag			9	4,850
Ti+0.5%Cu	660		550	

Fuente: M. Stern, and H. Wissenberg J. Electrochem. Soc. 106:759 (1959)

Tabla 10.1

Efecto de la adición de aleantes en la resistencia a la corrosión del titanio

Tasa de corrosión, mpy

Composición Nominal	H ₂ SO ₄ en ebullición		HCl en ebullición	
	10%	20%	5%	10%
Cr	100,000	D*	250,000	D
Cr+0.5%Pt	3	16	1	25
Cr+0.5%Pd	2	14	56	D
Cr+0.5%Rh		3	11	45
Cr+0.5%Ir	1	2	1	20
Cr+0.5%Au	600	1,900	D	
Cr+0.5%Ag	2,600		D	
Cr+2%Cu	780	2,700	D	D

*D = Disuelto durante la prueba

Fuente: N.D. Greene, C. R. Bishop and M. Stern, J. Electrochem. Soc., 108:836 (1961)

Tabla 10.2

Efecto de la adición de aleantes en la resistencia a la corrosión del cromo.

Únicamente el cromo y el titanio y sus aleaciones pueden ser protegidas por esta técnica en soluciones ácidas libres de aire. La resistencia a la corrosión de otros metales activos-pasivos en medios oxidantes también puede ser mejorada por la adición de metales nobles. Esto es, aceros inoxidable conteniendo pequeñas cantidades de platino se pasivan más fácilmente en presencia de oxígeno, sales férricas y otros agentes oxidantes. Sin embargo, en soluciones libres de aire, la adición de metales nobles a otros metales activos-pasivos aumenta su velocidad de corrosión.

Es importante notar que el concepto de protección por aleación con metal noble es completamente contrario a la teoría clásica de la corrosión. El concepto de aleación es un resultado directo de la aplicación de la teoría moderna del potencial mixto a las reacciones de corrosión.

Medición de la velocidad de corrosión

La teoría del potencial mixto forma la base para dos métodos electroquímicos usados para determinar la velocidad de corrosión. Estas son las técnicas de extrapolación de Tafel y de polarización lineal. Ambos métodos son brevemente descritos abajo, mientras que información adicional se encuentra en la literatura especializada.

10.8 EXTRAPOLACIÓN DE TAFEL

El método de extrapolación de Tafel para determinar la velocidad de corrosión se utilizó por Wagner y Traud para verificar la teoría del potencial mixto. Esta técnica utiliza datos obtenidos por medio de mediciones de la polarización catódica o anódica. Los datos de polarización catódica se prefieren, debido a que son más fáciles de medir experimentalmente.

Un diagrama esquemático para llevar a cabo medidas de polarización catódica se muestra en la figura 10.20. La muestra metálica es denominada el electrodo de trabajo y la corriente catódica es aplicada a él por medio de un electrodo auxiliar, compuesto de algún material inerte tal como platino. La corriente se mide por medio de un amperímetro A y el potencial del electrodo de trabajo se mide con respecto a un electrodo de referencia por un circuito potenciómetro-electrómetro. En la práctica, se aumenta la corriente reduciendo el valor de la resistencia variable R; el potencial y la corriente se miden simultáneamente para diferentes pares de valores.

Es importante notar que la figura 10.20 es esquemática y esas medidas de polarización no pueden ser conducidas en la forma simple que se muestra aquí. Se requieren numerosas precauciones, y el arreglo experimental real es mucho más complejo que el indicado.

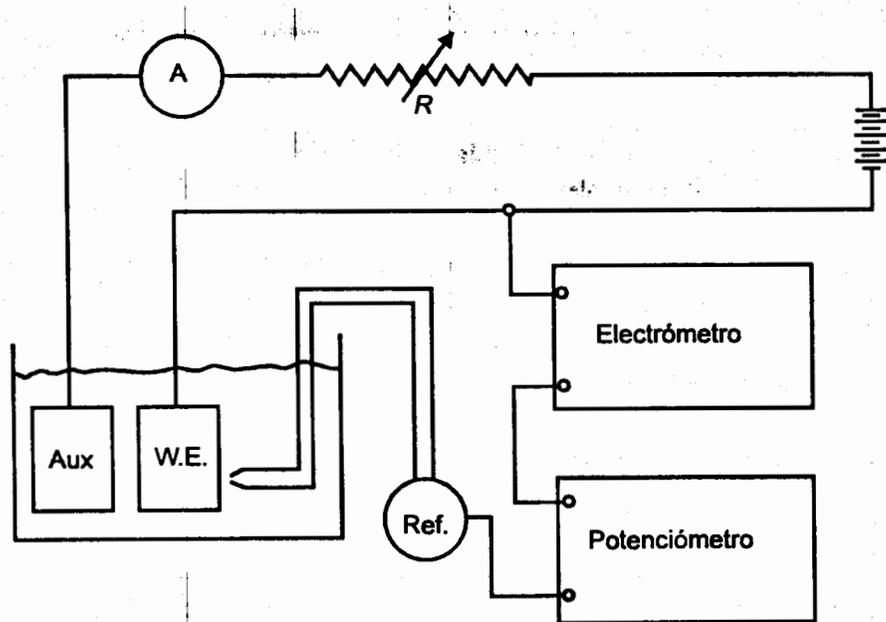


Fig. 10.20
Circuito eléctrico para mediciones de polarización catódica

Consideremos los resultados obtenidos durante la polarización catódica de un metal M sumergido en una solución ácida libre de aire. Antes de aplicar la corriente catódica, el voltímetro indica el potencial de corrosión de la probeta con respecto al electrodo de referencia. Si el potencial del electrodo se grafica contra el logaritmo de la corriente aplicada, se obtiene una curva semejante a la mostrada en la figura 10.21. La curva de polarización de corriente aplicada es indicada por puntos y una línea sólida. La curva no es lineal a bajas corrientes, pero a corrientes más altas, se vuelve lineal en una gráfica semilogarítmica.

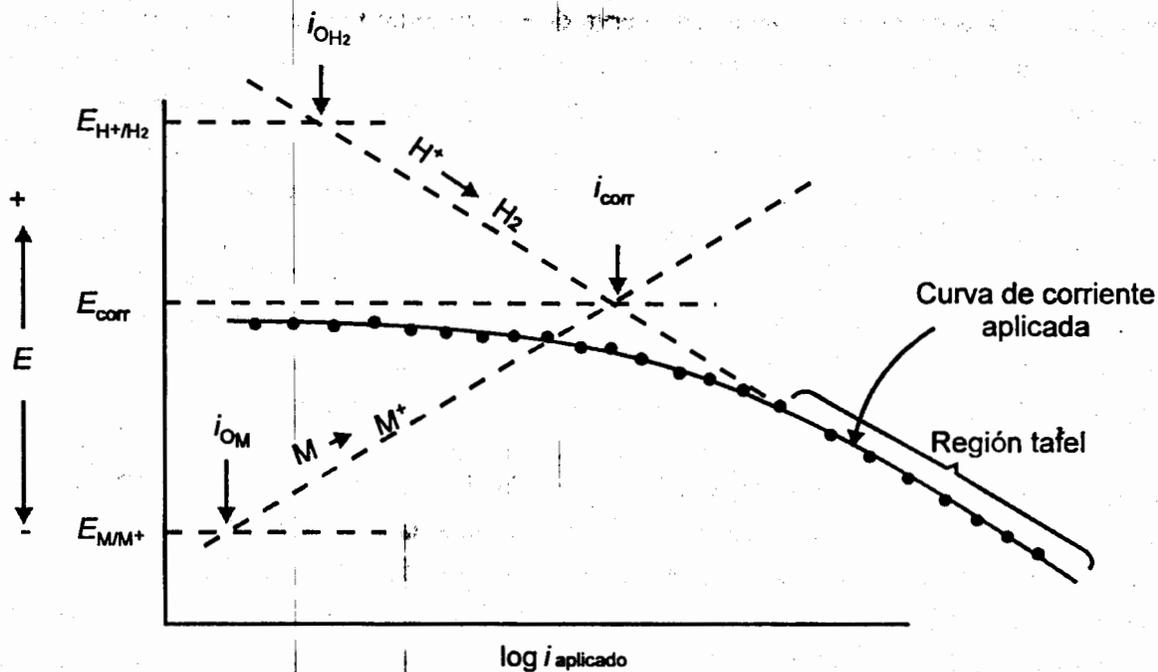


Fig. 10.21

Curva de corriente de polarización catódica de un metal que presenta la extrapolación de Tafel

La corriente catódica aplicada es igual a la diferencia entre la corriente correspondiente al proceso de reducción y la correspondiente al proceso de oxidación o de disolución. Refiriéndonos tanto a la ecuación [10.2] como a la figura 10.21, es aparente que a densidades de corriente aplicada relativamente altas, la corriente aplicada empieza a aproximarse a la corriente catódica real total, debido a que la corriente anódica total correspondiente puede ser menospreciada.

En la práctica actual, una curva de polarización aplicada se vuelve lineal sobre una gráfica semilogarítmica a partir de un potencial de aproximadamente 50 mV más activo que el potencial de corrosión. Esta región lineal es referida como la región de Tafel. En la figura 10.21, las curvas de polarización anódica y catódica totales correspondiendo a la evolución de hidrógeno y a la disolución del metal son sobrepuestas como líneas punteadas. Puede verse que cuando la densidad de corriente aplicada es relativamente alta, esta densidad de corriente aplicada y aquella correspondiendo a la evolución de hidrógeno, se vuelven prácticamente idénticas. Para determinar la velocidad de corrosión a partir de tales medidas de polarización, se extrapola la región de Tafel hacia el potencial de corrosión. En el potencial de corrosión, la velocidad de evolución de hidrógeno es igual a la velocidad de disolución del metal y este punto corresponde a la velocidad de corrosión del sistema expresado en términos de densidad de corriente.

Bajo condiciones ideales, la exactitud del método de extrapolación de Tafel es igual o más grande que la de los métodos convencionales de pérdida de peso. Con esta técnica, es posible medir velocidades de corrosión extremadamente bajas, y puede ser usada para observar continuamente la

velocidad de corrosión de un sistema (una curva de polarización puede medirse en 10 minutos o menos). Aunque puede realizarse esta prueba rápidamente y con alta exactitud, hay numerosas restricciones que deben ser tomadas en cuenta antes de que este método pueda usarse con buen resultado. Para asegurar una razonable exactitud, la región de Tafel deberá extenderse sobre un intervalo de corriente de al menos un orden de magnitud. En muchos sistemas, esto no puede lograrse debido a interferencia con la polarización por concentración y a otros efectos especiales. Además, el método sólo puede ser aplicado a sistemas conteniendo un solo proceso de reducción, debido a que la región de Tafel generalmente es deformada si ocurre más de un proceso de reducción. Resumiendo, podemos concluir que el método de Tafel es muy útil y puede ser usado en ciertas circunstancias para medir rápidamente velocidades de corrosión.

Note que, continuando la extrapolación de la región Tafel mostrada en la figura 10.21, es posible determinar la densidad de corriente de intercambio para la evolución de hidrógeno, por la intersección de esta extrapolación con el potencial reversible de hidrógeno del sistema. Esta es la manera en la cual las densidades de corriente de intercambio para la evolución de hidrógeno y otros sistemas oxidación-reducción son determinadas.

10.9 POLARIZACIÓN LINEAL

Las desventajas del método de extrapolación de Tafel pueden ser superadas en gran medida utilizando un análisis de polarización lineal. Dentro de un rango de potencial de 10 mv más noble o más activo que el potencial de corrosión, se observa que la densidad de corriente aplicada es una función lineal del potencial del electrodo. Esto se ilustra en la figura 10.22. En esta figura, se usa el potencial de corrosión como un punto de referencia de sobrevoltaje y una gráfica de sobrevoltaje contra corriente anódica y catódica aplicada se muestra sobre una escala lineal. Esta gráfica representa los primeros 20 mv de polarización de la curva mostrada en la figura 10.21. La pendiente de esta curva de polarización lineal está relacionada con los parámetros cinéticos del sistema como sigue :

$$\frac{\Delta E}{\Delta i_{ap}} = \frac{\beta_a \beta_c}{2.3 (i_{corr}) (\beta_a + \beta_c)} \quad [10.3]$$

en donde β_a y β_c son las pendientes de Tafel, respectivamente de las reacciones anódicas y catódicas. El término $\Delta E/\Delta i_{ap}$ está dado en ohms (volts/amperes o milivolts/miliamperes). Si se conocen los valores β para las reacciones, la velocidad de corrosión puede ser calculada, sustituyéndolos en la ecuación [10.3].

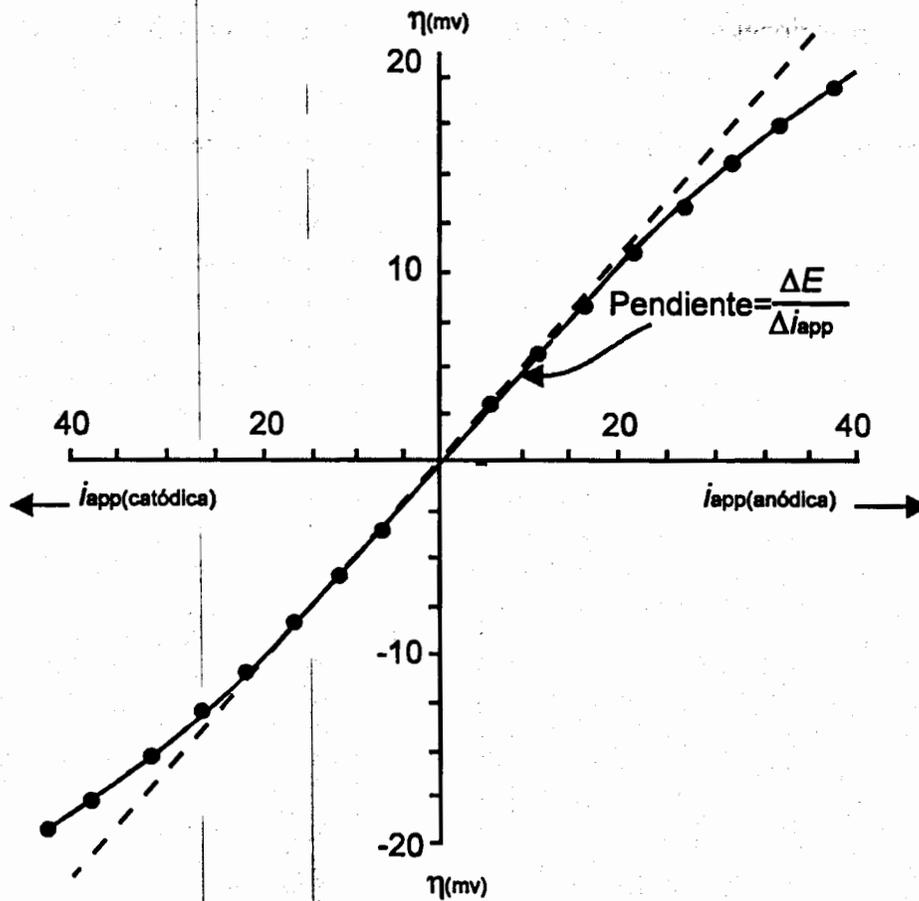


Fig. 10.22

Curva de corriente aplicada para polarización lineal

La pendiente de una curva de polarización lineal $\Delta E/\Delta i_{ap}$ está principalmente controlada por i_{corr} y es relativamente insensible a cambios en los valores β , como se muestra en la ecuación [10.3]. De aquí que es posible formular una aproximación razonablemente exacta de la ecuación [10.3]. Suponiendo que los valores de β para las reacciones anódicas y catódicas tienen un valor promedio para todas las reacciones de 0.12 V, la ecuación [10.3] se reduce a :

$$\frac{\Delta E}{\Delta i_{ap}} = \frac{0.026}{i_{corr}} \quad [10.4]$$

La ecuación [10.4] puede usarse para calcular la velocidad de corrosión de un sistema sin conocimiento de sus parámetros cinéticos de electrodo. Puede aplicarse a sistemas con reacciones de reducción controladas por activación o difusión ($\beta_c = \infty$) y da velocidades de corrosión que difieren por no más de un factor 3 de las velocidades reales. Aunque la exactitud de esta aproximación puede no ser suficiente siempre, la ecuación [10.4] proporciona una base única para medir rápidamente velocidades relativas de corrosión o cambios en la velocidad de corrosión.

Las ventajas de las mediciones de la velocidad de corrosión por medio de métodos electroquímicos, particularmente por las técnicas de polarización lineal, son :

- 1. Permiten mediciones rápidas de la velocidad de corrosión y pueden ser usadas para controlar la velocidad de corrosión en varios procesos industriales.**
- 2. Estas técnicas pueden ser usadas para medir exactamente velocidades de corrosión muy bajas (menores de 0.1 mpy), las cuales son difíciles y tediosas de realizar con las técnicas convencionales de pérdida de peso o química analítica. La medición de velocidades de corrosión bajas es especialmente importante en la industria nuclear, farmacéutica y de procesamiento de la comida, donde impurezas en trazas y la contaminación son problemáticas.**
- 3. Las medidas electroquímicas de la velocidad de corrosión pueden ser usadas para medir la velocidad de corrosión de estructuras que no pueden ser inspeccionadas con métodos usuales o sujetas a pruebas de pérdida de peso. Tubos y tanques subterráneos y grandes componentes de plantas químicas son ejemplos de este tipo.**

Capítulo 11: Reacciones metal-gas a temperatura elevada

11.1 INTRODUCCIÓN

El término "oxidación" se refiere generalmente a una reacción que produce electrones, de modo que el mismo nombre puede utilizarse para la reacción química entre un material metálico y aire u oxígeno en la ausencia de agua o de una solución acuosa. Otro nombre utilizado con cierta frecuencia para describir el mismo fenómeno es el de corrosión seca.

Dado que prácticamente cualquier metal o aleación reacciona con el oxígeno contenido en aire a temperatura ambiente, la resistencia a la oxidación de un material es una característica importante en la mayoría de las aplicaciones ingenieriles de materiales metálicos. Cuando aumenta la temperatura, el fenómeno de la oxidación de los metales se vuelve más importante, por ejemplo en aplicaciones tales como diseño de turbinas de gas (especialmente los álabes de estas turbinas), motores de cohetes, hornos y procesos petroquímicos de mayor temperatura.

Existen varios libros de texto con nivel generalmente accesible sobre el tema de la oxidación de los metales. En el presente capítulo, nos limitaremos a una breve introducción de los principios y mecanismos básicos de la oxidación y a una información general a nivel ingenieril referente a la resistencia de metales importantes y aleaciones comerciales en cuanto a su resistencia a la exposición a varias atmósferas de alta temperatura. Para mayores detalles, habrá que consultar la literatura especializada.

MECANISMOS Y CINÉTICA

11.2 RELACIÓN DE PILLING-BEDWORTH

En uno de los estudios más antiguos sobre oxidación, Pilling y Bedworth propusieron que la resistencia a la corrosión de material depende de la relación volumétrica entre metal y óxido correspondiendo a la oxidación de este metal. Desde un punto de vista matemático, la relación de Pilling-Bedworth se expresa como sigue:

$$R = \frac{W \cdot d}{D \cdot w} \quad [11.1]$$

en donde W representa la masa molecular del óxido, w la masa atómica del metal, D y d las densidades específicas del óxido y del metal, respectivamente. La relación R representa el volumen de óxido producido a partir de un volumen unitario de metal. De acuerdo a Pilling y Bedworth, una relación volumétrica inferior a la unidad produce una cantidad de óxido insuficiente para cubrir la superficie del metal de modo que este óxido no tiene capacidad protectora. De modo similar, se argumentó que una relación R mucho superior a la unidad tiende a introducir importantes esfuerzos mecánicos de compresión en el óxido, también causando una baja resistencia a la corrosión, porque

las capas de óxido se fisuran y se desconchan. Según aquellos investigadores, la relación ideal tendría que quedar cerca de la unidad.

En la tabla 11.1, se dan algunos valores de la relación R para metales. Es fácil darse cuenta que esta relación no predice exactamente la resistencia a la corrosión, aunque hay una cierta conformidad cualitativa en algunos casos. Por lo general, metales con una relación $R < 1$ forman capas de óxido sin protección, lo que también es cierto para relaciones $R > 2$ a 3.

Oxidos protectores	Oxidos no protectores
Be - 1.59	Li - 0.57
Cu - 1.68	Na - 0.57
Al - 1.28	K - 0.45
Si - 2.27	Ag - 1.59
Mn - 1.79	Ti - 1.95
Fe - 1.77	Mo - 3.40
Co - 1.99	Cb - 2.61
Ni - 1.52	Sb - 2.35
Pd - 1.60	W - 3.40
Pb - 1.40	Ta - 2.33
Ce - 1.16	U - 3.05
	V - 3.18

Fuente: B. Chalmers, *Physical Metallurgy* p. 445 Jhon Wiley & Sons, Inc. New York, 1959

Tabla 11.1
Cociente volumétrico metal-óxido

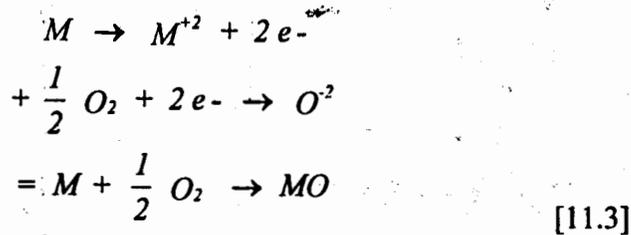
La falta de conformidad en la aplicación de la regla sencilla de Pilling y Bedworth no es totalmente sorprendente, ya que sabemos ahora que existen otras propiedades, igualmente importantes para determinar la resistencia a la oxidación. Para dar protección, es preciso que el óxido tenga un coeficiente de expansión térmica prácticamente igual a aquel del metal de substrato, una buena adherencia, un alto punto de fusión, una baja presión de vapor, una buena plasticidad a altas temperaturas (para resistir a las fracturas), una baja conductividad eléctrica o pequeños coeficientes de difusión para los iones de metal y de oxígeno y una relación de volumen R en la cercanía de la unidad, con el fin de evitar esfuerzos excesivos de compresión o una falta de recubrimiento total de la superficie. Entonces, la resistencia a la oxidación de un metal o de una aleación depende de una serie de factores complejos, entre los cuales la relación R de Pilling y Bedworth es sólo uno.

11.3 ASPECTOS ELECTROQUÍMICOS Y MORFOLÓGICOS DE LA OXIDACIÓN

La oxidación de un metal por medio de oxígeno en forma gaseosa, como también la corrosión en un medio acuoso, es un proceso electroquímico. No se trata simplemente de la combinación química del metal con oxígeno, según una ecuación del tipo:



sino que la reacción consiste de dos procesos parciales, como sigue:



en donde la primera reacción parcial ocurre en la interfase metal-óxido y la segunda en la interfase óxido-gas. Las nuevas posiciones reticulares del óxido MO se forman bien sea en la interfase metal-óxido o en la interfase óxido-gas.

Con el fin de examinar el carácter electroquímico de la oxidación gaseosa, puede ser interesante comparar este proceso con la corrosión galvánica, como se presenta en la figura 11.1. En este ejemplo, el metal M, el cual presenta una baja densidad de corriente de intercambio para la reducción de oxígeno (vea capítulo 9), se sumergió en una solución acuosa saturada en oxígeno (por ejemplo una solución de sulfato de sodio). El metal M tiene conexión eléctrica con un electrodo inerte, sobre el cual se produce fácilmente la reacción de reducción del oxígeno (alta densidad de corriente de intercambio).

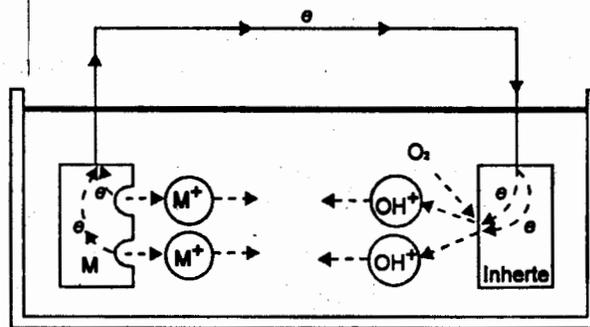


Fig. 11.1
Sistema de corrosión galvánica acuosa

Bajo estas condiciones, el metal M se disuelve para formar iones metálicos y el oxígeno está reducido en iones de hidróxido, mientras que los electrones pasan por la conexión electrónica. Este efecto galvánico se produce sólo si hay un conductor eléctrico entre los dos electrodos, porque las soluciones acuosas no pueden conducir electrones. En el electrolito, la corriente eléctrica se debe a la migración de iones positivos y negativos.

Como se muestra en la figura 11.2, la oxidación gaseosa puede ser considerada como análoga a una corrosión galvánica acuosa. Se forman iones metálicos en la interfase metal-óxido y el oxígeno se reduce en iones de oxígeno en la interfase óxido-gas. Puesto que todos los óxidos metálicos conducen en cierta medida tanto los electrones como los iones, esta reacción electroquímica ocurre sin la necesidad de un conductor externo entre los ánodos y cátodos locales. Viendo la figura 11.2, se observa que la capa de óxido tiene varias funciones simultáneas:

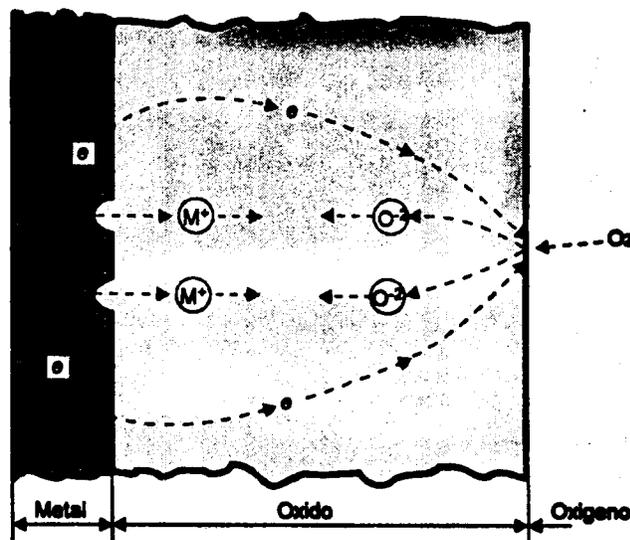


Fig. 11.2

Proceso electroquímico generado durante el proceso de corrosión seca

1. conductor de iones (el electrolito de la situación acuosa),
2. conductor eléctrico (la conexión entre ánodo y cátodo),
3. electrodo sobre el cual ocurre la reducción del oxígeno y
4. barrera de difusión que los iones y electrones tienen que atravesar durante su migración.

Como se discutió en el capítulo 3, es posible demorar la corrosión galvánica acuosa o bien por medio de un aumento en la resistencia eléctrica del electrolito, o bien evitando el contacto metálico entre los materiales diferentes. Entre estos dos métodos, el segundo es normalmente más adecuado para la corrosión acuosa, porque muchas veces la composición de la solución es invariable, por ejemplo debido a requerimientos del proceso industrial. La posibilidad alternativa permanece válida para la oxidación gaseosa. Es imposible eliminar el contacto eléctrico entre el metal y la interfase óxido-gas, ya que es una propiedad inherente del sistema metal/óxido metálico, como representado en la figura 11.2. La conductividad electrónica de óxidos es generalmente uno o más ordenes de magnitud superior a su conductividad iónica, de modo que el movimiento de tanto los cationes (positivos) como de los aniones de oxígeno controlan la velocidad de la reacción.

Casi sin ninguna excepción, los cationes y los aniones de oxígeno no difunden con la misma facilidad en un determinado óxido, de modo que un simple control por difusión resultaría en el crecimiento de una capa, o bien en la interfase metal-óxido, o bien en la interfase óxido-gas. Si los procesos de difusión están controlados por la difusión en la red cristalina, la velocidad de oxidación puede ser disminuida en la práctica de modo más eficiente reduciendo el flujo de iones difundiendo a través de la capa de óxido. Esto corresponde a una reducción de la conductibilidad del electrolito

en el caso de la corrosión galvánica. Aunque es posible, en algunos casos, reducir la difusividad de iones por medio del "dopado" de un determinado óxido (como se describirá más adelante), es más usual modificar la composición del metal de base por medio de la adición de elementos de aleación, de modo que se forma una capa de óxido diferente y con mayor protectividad inherente, siendo esta un compuesto binario o ternario formado por la oxidación de los elementos de la aleación.

Varios diagramas de fase metal-oxígeno indican diferentes óxidos estables. Por ejemplo, el hierro puede formar los siguientes productos: FeO (wustita), Fe₃O₄ (magnetita) y Fe₂O₃ (hematita); cobre puede formar Cu₂O y CuO; etc. Durante la formación de una capa de óxidos sobre un metal puro, generalmente se forman todas las fases de óxido potencialmente estables en la secuencia correspondiente. El compuesto más rico en oxígeno se encuentra en la interfase óxido-gas, mientras que el óxido más rico en metal se encuentra en la interfase metal-óxido.

Para el caso del hierro oxidado a una temperatura superior a los 560°C, la secuencia de las fases es como sigue: Fe/FeO/Fe₃O₄/Fe₂O₃/O₂, como se ilustra en la figura 11.3. El espesor relativo de cada fase se determina por la velocidad de difusión iónica a través de esta fase. A veces, complicaciones de orden morfológico o de nucleación resultan en una oxidación de algunos metales de tal manera que las fases estables faltan en la capa, mientras que se forman algunas fases metaestables.

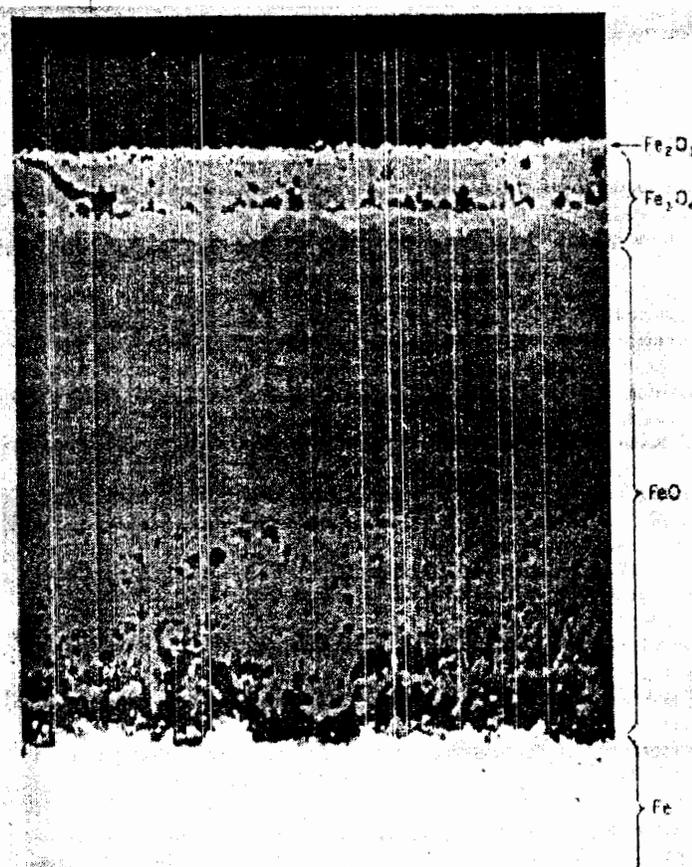


Fig. 11.3

Capas de óxido en el hierro expuesto a aire a temperatura elevada

Capas de óxido formadas sobre metales como Fe, Ni, Cu, Cr, Co crecen principalmente en la interfase metal-óxido por medio de un mecanismo de difusión de cationes hacia fuera. Sin embargo, debido a la condensación de lugares vacantes en la interfase metal-óxido, una proporción significativa de cavidades aparece a menudo en la parte interna de la capa de óxido, como se muestra en la figura 11.3. Se propuso el mecanismo siguiente, en el cual parte del óxido en el centro de la capa se "disocia", mandando cationes hacia fuera y moléculas de oxígeno hacia dentro, a través de estas cavidades. Por medio de tal mecanismo de disociación, se supone que capas de óxido de este tipo crecen por ambos lados, por medio de la reacción de cationes y oxígeno en la interfase óxido-gas y por medio de la reacción química de moléculas de oxígeno con el metal en la interfase metal-óxido.

Al contrario de los metales de base más tradicionales, metales tal como Ta, Nb, Hf y quizás Ti y Zr, forman óxidos en los cuales la difusión de iones de oxígeno puede predominar sobre la difusión de cationes, de modo que un simple control por difusión resultaría en la formación de una capa en la interfase metal-óxido.

Sin embargo, después de un período inicial, la oxidación de estos metales de base ya no se controla más por difusión iónica en la capa. El óxido formado en la interfase metal-óxido, acompañado de un importante aumento en volumen, es poroso a escala microscópica y presenta fisuras a escala macroscópica (ver la figura 11.4). Por eso, se dice que estas capas de óxido no dan ninguna protección y que las moléculas de oxígeno pueden difundir en la fase gaseosa que se encuentra en las cavidades hacia una posición muy cercana a la interfase metal-óxido, en donde las reacciones de reducción de oxígeno y oxidación de metal pueden ocurrir. Entonces, para estos metales, el modelo idealizado de la oxidación electroquímica con reducción de oxígeno en la interfase óxido-gas, tiene que remplazarse por un mecanismo diferente, ofreciendo una resistencia muy inferior.

Estos ejemplos particulares sirven para observar que, a menudo, fenómenos morfológicos causan una desviación en el mecanismo de oxidación referente al modelo electroquímico simple e ideal descrito antes. En adición, la significativa disolución de átomos de oxígeno en algunos metales, la alta volatilidad de algunos óxidos y metales, el bajo punto de fusión de algunos óxidos y los límites de grano en las capas de óxido y en el metal complican muchas veces el mecanismo de oxidación de los metales puros. A pesar de estas complicaciones, se puede aprender mucho por medio del examen de las estructuras de óxidos de metales y de los mecanismos de difusión en estos sólidos.

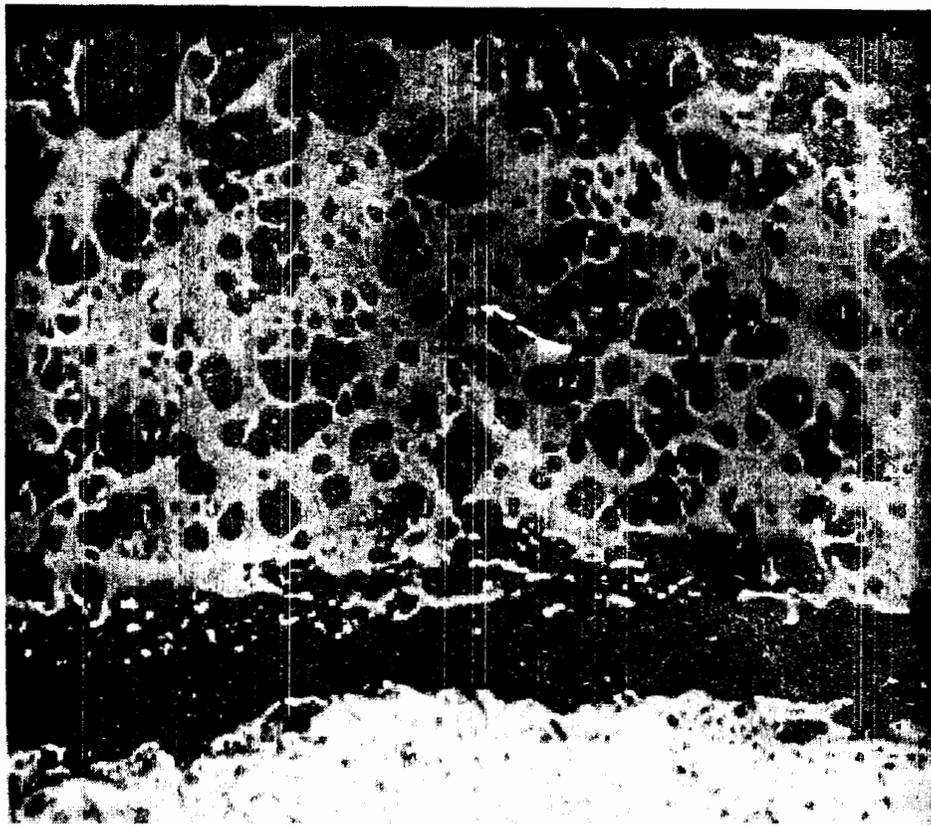


Fig. 11.4

Capa no protectora formada sobre niobio después de una exposición en aire durante 64 horas a 1100°C (100x)

11.4 DEFECTOS DE LA ESTRUCTURA DE LOS ÓXIDOS

En general, todos los óxidos son compuestos no estequiométricos, es decir que su composición actual desvía de sus formulas moleculares. Ciertos óxidos tienen un exceso en iones metálicos, otros tienen una deficiencia en estos iones, o, por equivalencia, una deficiencia o un exceso en iones de oxígeno. La ilustración a de la figura 11.5 representa esquemáticamente un óxido con exceso de metal, en el caso particular de óxido de cinc: ZnO. En esta representación, dos iones de zinc adicionales ocupan lugares reticulares intersticiales, mientras que hay cuatro electrones en exceso para asegurar una neutralidad electrónica. En este tipo de estructura, se transporta la corriente eléctrica por medio de los electrones en exceso y por medio de iones intersticiales de cinc. Se dice que el óxido de cinc es un semiconductor del tipo n, ya que contiene un exceso de electrones, los cuales actúan como portadores de la carga eléctrica negativa. Otros óxidos semiconductores de tipo n son: CdO, TiO₂, Ta₂O₅, Al₂O₃, SiO₂, Cb₂O₅ y PbO₂. Sin embargo, dentro de este grupo, por lo menos Ta₂O₅ y Cb₂O₅ tienen deficiencia de metal, con lugares vacantes de oxígeno como principal defecto iónico.

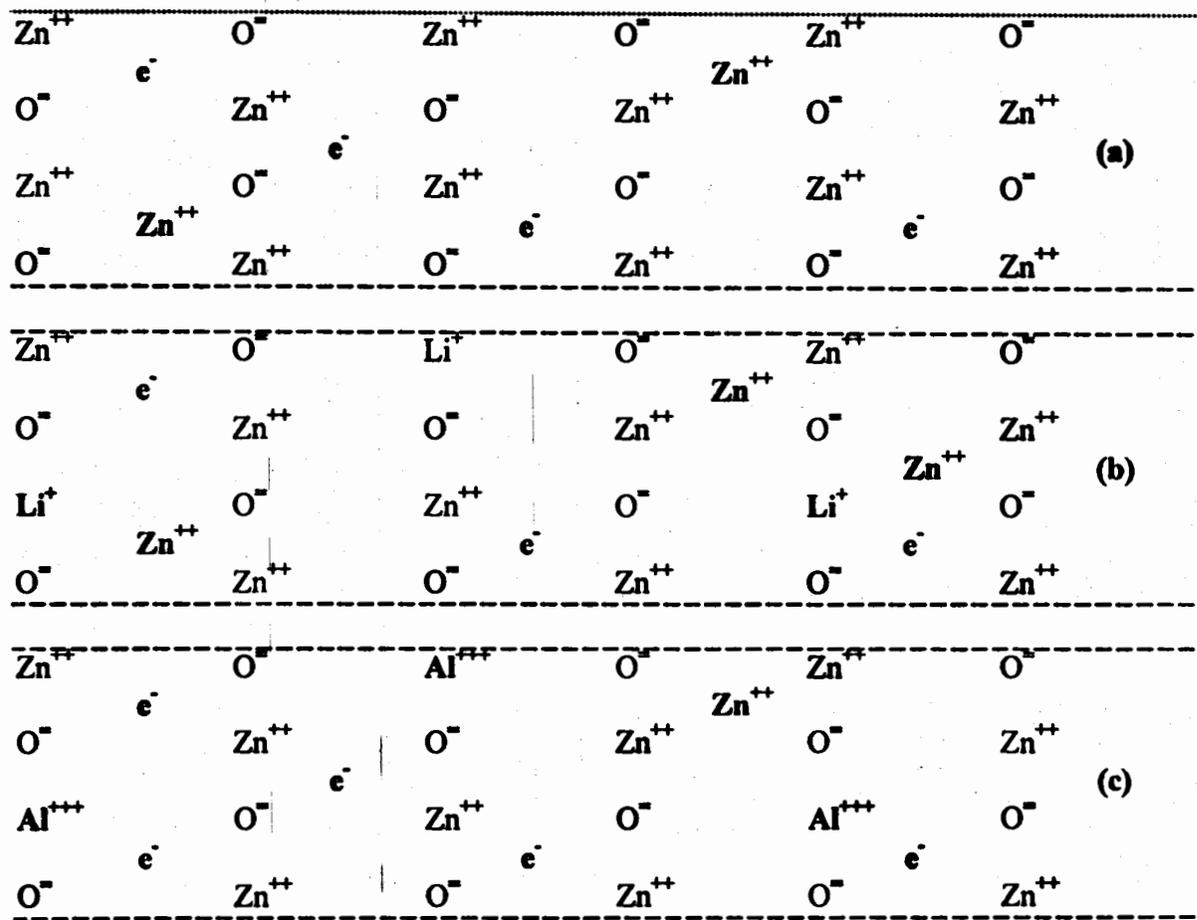


Fig. 11.5

Estructura idealizada de óxido de zinc, semiconductor tipo n.

a) óxido de zinc puro (ZnO); b) Efecto de adiciones de ión litio; c) Efecto de adiciones de ión aluminio.

El óxido de níquel NiO, representado en la ilustración a de la figura 11.6 es un óxido con deficiencia de metal. En esta estructura, se representan los lugares vacantes de ion metálico por medio de pequeños cuadrados. Además, para cada sitio vacante de ion de níquel, hay dos iones de níquel trivalente en posiciones reticulares normales. Estos iones trivalentes pueden considerarse como iones divalentes, asociados a un "hueco electrónico", o sea a la ausencia de un electrón. La conducción electrónica ocurre por medio de la difusión de los huecos electrónicos de carga positiva y, por consecuencia, se llama tal tipo de óxido un semiconductor de tipo p. El transporte iónico ocurre por la difusión de sitios vacantes de níquel. Otros óxidos de este tipo son FeO, Cu₂O, Cr₂O₃ y CoO.

Resumiendo, la oxidación de ciertos metales se controla por medio de la difusión de defectos iónicos a través de la capa de óxido. Un determinado tipo de iones sólo puede ser móvil si existen lugares intersticiales o sitios vacantes en la estructura cristalina del óxido. De modo parecido, la interfase en la cual se forma la nueva capa de óxido se determina por los tipos de iones con movilidad suficiente (cationes de metal o aniones de oxígeno). En principio, una oxidación controlada por la difusión iónica puede ser demorada por medio de una reducción en la concentración de defectos iónicos en la capa de óxido.

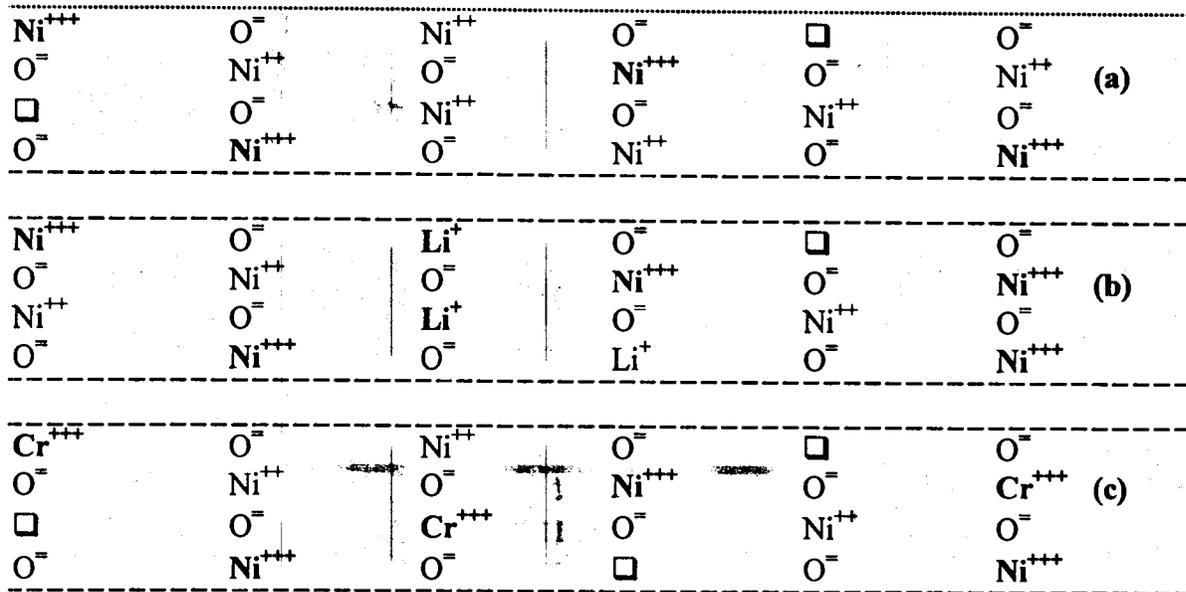


Fig. 11.6

Estructura idealizada de óxido de níquel, semiconductor tipo p.

a) óxido de níquel puro; b) Efecto de la adición de ión litio; c) Efecto de adición de ión cromo.

11.5 CINÉTICA DE LA OXIDACIÓN

El parámetro más importante de la oxidación de los metales, desde el punto de vista ingenieril, es la velocidad de la reacción. Ya que el producto de la reacción de oxidación (el óxido), permanece generalmente sobre la superficie del metal, es usual medir la velocidad de oxidación y expresarla en términos de aumento en peso por unidad de área. Las diferentes leyes empíricas que se observan a veces durante la oxidación de varios metales en ciertas condiciones se ilustran en la figura 11.7, en donde se gráfica el aumento en peso por unidad de superficie en función del tiempo. La ley empírica más sencilla es la ley lineal, expresada por:

$$W = k_L \cdot t \quad [11.4]$$

en donde W es el aumento en peso por unidad de superficie, t el tiempo y k_L la constante de velocidad lineal. La oxidación lineal es característica para metales con una capa de óxidos porosa o fisurada, de modo que los óxidos no representan ninguna barrera de difusión entre los dos productos reactantes metal y oxígeno. El sodio y el potasio oxidan de modo lineal y tienen una relación óxido/metal (Pilling-Bedworth) inferior a la unidad. Tantalio y columbio (niobio) oxidan de modo lineal con una relación óxido/metal de aproximadamente 2.5. La constante de velocidad lineal representa la velocidad con la cual una cierta disociación molecular u otro tipo de reacción parcial en la interfase determina la velocidad total de la reacción. Obviamente, en estos casos, el transporte de los productos reactivos ocurre con mayor velocidad que el paso limitante en estas reacciones químicas.

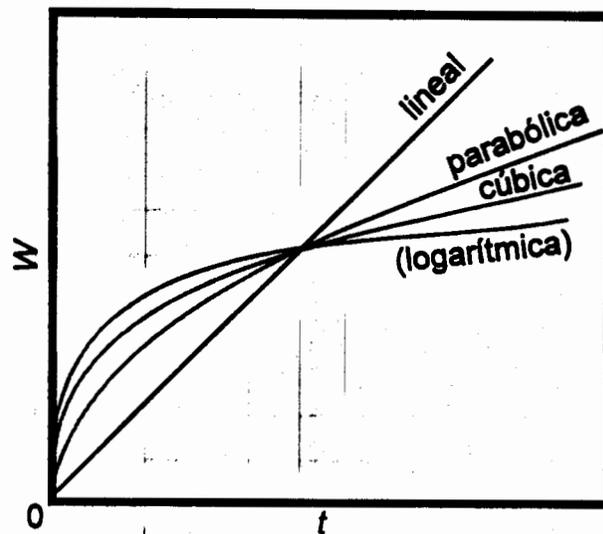


Fig. 11.7
Leyes de velocidad de oxidación

En 1933, Wagner demostró que la oxidación de metales puros, determinada de modo ideal por un control de difusión, tiene que seguir una ley parabólica, como sigue:

$$W^2 = k_p \cdot t + C \quad [11.5]$$

en donde W es el aumento en peso por unidad de superficie, t el tiempo, k_p la constante de velocidad parabólica y C una constante. Una velocidad de oxidación parabólica da una gráfica de línea recta cuando se grafican los datos de W^2 en función del tiempo. La forma de la ecuación de oxidación parabólica [11.5] es típica para reacciones no-estacionarias, controladas por difusión. La ecuación [11.5] puede derivarse simplemente, suponiendo que la velocidad de oxidación se controla por medio de la difusión a través de una capa de óxido, la cual aumenta continuamente en espesor. El flujo difusivo iónico es inversamente proporcional al espesor de la barrera de difusión y la variación en espesor de los óxidos o el aumento de peso es lógicamente proporcional al flujo difusivo de iones.

Wagner desarrolló expresiones a partir de las cuales es posible calcular la magnitud absoluta de la constante de velocidad parabólica k_p para el caso de la oxidación de un metal puro en condiciones de control por difusión, formándose una capa de óxido de una sola fase, a partir del conocimiento o bien de las conductividades iónicas parciales, o bien de los coeficientes iónicos de autodifusión en la capa de óxido.

Para la oxidación de Fe, Co y Cu, donde se satisfacen las condiciones requeridas, las constantes de la ecuación parabólica y los valores observados están en buena correspondencia. (Velocidades controladas por un transporte electrónico lento sólo se observan en reacciones del tipo metal-halógeno.) En general, leyes de velocidad con una naturaleza aproximadamente parabólica son bastante comunes y se asocian usualmente con óxidos gruesos y coherentes. Sin embargo, cuando los datos experimentales para óxidos gruesos y coherentes no siguen exactamente una ley parabólica, esto indica probablemente sólo que complicaciones morfológicas (tales como cavidades

en la capa) impiden la existencia de las condiciones parabólicas ideales, mientras que la difusión iónica en la capa de óxido puede todavía principalmente controlar o limitar la oxidación.

Existen otras leyes de oxidación, como la ley empírica logarítmica:

$$W = k_e \cdot \log (C \cdot t + A) \quad [11.6]$$

en donde k_e , C y A son constantes, y la ley de velocidad de oxidación inversa logarítmica:

$$\frac{I}{W} = C - k_i \cdot \log t \quad [11.7]$$

en donde k_i y C son constantes. Estas dos leyes no difieren mucho entre si, porque los datos experimentales usualmente se acercan bien a ambas ecuaciones. Un comportamiento logarítmico en oxidación se observa en general con capas delgadas de óxido, p.ej. de un espesor de menos de 1000 Å, a baja temperatura. Aluminio, cobre, hierro y algunos metales más oxidan de esta manera a temperatura ambiente o ligeramente elevada. No se entiende completamente el mecanismo exacto, pero se admite generalmente que la oxidación logarítmica (o inversa logarítmica) es el resultado de efectos de campos eléctricos dentro de las capas muy delgadas de óxido, los cuales ayudan el transporte iónico a través de la capa.

Bajo condiciones específicas, ciertos metales oxidan de acuerdo a la siguiente ley cúbica:

$$W^3 = k_c \cdot t + C \quad [11.8]$$

en donde k_c y C son constantes, o, de acuerdo con algunos otros tipos de ley, con exponentes diferentes de 3, p.ej. 2.5, 3.4, etc... En general, este tipo de comportamiento sólo se presenta durante períodos breves de exposición. Para la oxidación de zirconio, una ley aparentemente cúbica se explicó por medio de un mecanismo combinado de formación de capa de óxido limitada por difusión y de disolución limitada de oxígeno en el metal. También en otros casos, leyes irracionales de este tipo pueden explicarse probablemente por medio de la superposición de una complicación morfológica y de difusión iónica a través de la capa. En general, en tales casos, es probable que las velocidades de reacción no indiquen ningún mecanismo de oxidación nuevo o significativo.

El análisis de la figura 11.7 y de las ecuaciones [11.4] hasta [11.8] indica que una velocidad de oxidación lineal es la menos deseable, ya que el aumento en incremento de peso por unidad de superficie es una función lineal del tiempo y nunca disminuye. Leyes del tipo parabólico y logarítmico son más deseables para aleaciones utilizadas a mayor temperatura en atmósferas oxidantes. Materiales que presentan una oxidación logarítmica, o de acuerdo a una relación inversa logarítmica, llegan aparentemente a un espesor de capa límite. El aluminio se oxida al aire a temperatura ambiente, de acuerdo a una ley de velocidad logarítmica, y, por consecuencia, el crecimiento de la película se detiene esencialmente después de unos días de exposición. Esto es una de las razones por la resistencia superior del aluminio a la oxidación atmosférica.

11.6 EFECTO DE ALEACIÓN

La concentración de defectos iónicos (cationes intersticiales y electrones en exceso, o bien vacaturas de iones metálicos y huecos electrónicos) puede ser modificada por la presencia de iones ajenos en la red cristalina (efecto de dopado). Considerando el principio de la neutralidad electrónico de los compuestos, las siguientes reglas se propusieron por Hauffe y Wagner para describir los efectos correspondientes:

1. Óxidos tipo n (exceso de metal, ejemplo típico: ZnO)¹

- a. la introducción de iones metálicos de valencia inferior en la estructura cristalina incrementa la concentración en iones metálicos intersticiales y reduce el número de electrones en exceso. Un mecanismo de velocidad de corrosión controlado por difusión sería acelerado.
- b. la introducción de iones metálicos de valencia superior reduce la concentración en iones metálicos intersticiales y aumenta el número de electrones en exceso. Un mecanismo de velocidad de corrosión controlado por difusión sería demorado.

2. Óxidos tipo p (deficiencia de metal, ejemplo típico: NiO)

- a. la incorporación de cationes de menor valencia reduce la concentración de vacaturas catiónicas y aumenta el número de huecos electrónicos. Un mecanismo de velocidad de corrosión controlado por difusión sería demorado.
- b. la adición de cationes de mayor valencia aumenta la concentración en vacaturas y reduce la concentración sitios vacantes. Los procesos de oxidación controlados por difusión serían acelerados.

Las reglas dadas arriba se representan esquemáticamente para óxidos de tipo n en la figura 11.5. La ilustración (a) es de óxido de cinc puro, como se describió antes. La ilustración (b) muestra el efecto de la adición de iones de litio. Aquí, el número de iones de cinc intersticiales aumenta de dos a tres. Por medio de equilibrios de defectos, es posible demostrar que la concentración de electrones en exceso tiene que disminuir, aunque esto no es aparente en la retícula muy reducida en dimensiones de la ilustración (b). Por consecuencia, la adición de iones de litio lleva a la formación de iones intersticiales de cinc adicionales y a la reducción de la concentración de electrones en exceso. Se mantiene la neutralidad electrónica: el número total de cargas positivas y negativas es igual. La ilustración (c) muestra que el efecto es opuesto cuando se hace una adición de Al^{+3} en la red de ZnO. En este caso, la concentración de Zn^{+2} es reducida, y se esperaría una reducción en la velocidad de oxidación controlada por difusión.

¹ Aunque vacantes de iones de oxígeno y electrones en exceso son los defectos predominantes en algunos tipos de óxidos de exceso de metal, tipo n, esta estructura de defecto normalmente no da un mecanismo de oxidación controlado por difusión y se excluye entonces de la presente discusión.

Los datos experimentales presentados en la tabla 11.2 muestran la evidencia de la validez del efecto de dopado en cuanto a oxidación de metales. Se introdujeron iones ajenos en la red del ZnO por medio de elementos de aleación en la matriz metálica. La adición de aluminio al cinc reduce su velocidad de oxidación, mientras que la aleación de litio aumenta su velocidad de oxidación.

390°C, 1 atm O₂

Material	Oxidación parabólica constante K, g ² /cm ² h
Zn	8×10^{-10}
Zn + 1.0% atómico Al	1×10^{-11}
Zn + 0.4% atómico Li	2×10^{-7}

Fuente: C. Gensch y K Hauffe, Z. Physik Chem., 196:427 (1950)

Tabla 11.2
Oxidación de zinc y sus aleaciones

El efecto de iones ajenos sobre la estructura de defectos del óxido de níquel, un semiconductor del tipo p, se representa en la figura 11.6. La influencia del litio es opuesta a la observada en ZnO, como se predijo de acuerdo a las reglas antes mencionadas. Otra vez, se mantiene la neutralidad electrónica. Las reglas anteriores y la figura 11.6 sugieren conclusiones muy inusuales referente al comportamiento en velocidad de oxidación del níquel. El litio, siendo un metal sin prácticamente ninguna resistencia a la oxidación (ley del tipo lineal), tendría que aumentar la resistencia a la oxidación del níquel cuando se añade en pequeñas cantidades. Por otro lado, pequeñas adiciones de cromo, el cual siempre es presente en aleaciones resistentes a la oxidación (recuerde el capítulo 5), tendría un efecto desfavorable de acuerdo a lo antes expuesto.

Las conclusiones arriba se comprueban por medio de los resultados experimentales, como presentados en la tabla 11.3. La velocidad de oxidación se reduce en presencia de vapor de óxido de litio. En experimentos más recientes, la velocidad de oxidación de aleaciones de Ni-Li llevó a una evidencia comparable. La velocidad de oxidación de aleación diluidas de níquel-cromo aumenta continuamente hasta una concentración de 5% de Cr. Pasando este nivel de cromo, tiende a formarse preferencialmente una capa de NiCr₂O₄ en la superficie de la aleación, de modo que los mecanismos antes mencionados pierden su validez. Es interesante notar que las pequeñas adiciones de níquel al cromo (semiconductor del tipo p) demoran la oxidación, ya que los iones de níquel tienen una valencia inferior.

Aleaciones Niquel y Cromo-Niquel a 1000°C en oxígeno puro*	
% Cr en peso	Oxidación parabólica constante K, g ² /cm ⁴ seg
0	3.8 x 10 ⁻¹⁰
0.3	15.0 x 10 ⁻¹⁰
1.0	28.0 x 10 ⁻¹⁰
3.0	36.0 x 10 ⁻¹⁰
10.0	5.0 x 10 ⁻¹⁰

Efecto del óxido de vapor de litio en la oxidación de niquel a 1000°C en oxígeno**	
Atmósfera	Oxidación parabólica constante K, g ² /cm ⁴ seg
O ₂	2.5 x 10 ⁻¹⁰
O ₂ + Li ₂ O	5.8 x 10 ⁻¹¹

* Datos de C. Wagner y K.E., Zimens, Acta. Chem. Scand., 1:547 (1947)

** Datos de H. Pfeiffer y K. Hauffe, Z. Metallkunde, 43:364 (1952)

Tabla 11.3

Oxidación de niquel y sus aleaciones

11.7 OXIDACIÓN CATASTRÓFICA

La oxidación catastrófica se refiere a sistemas metal-óxido que reaccionan con una velocidad que sigue siempre aumentando. Metales con una cinética de oxidación lineal (de acuerdo a la ecuación [11.4]) tienden a presentar oxidación catastrófica a elevadas temperaturas, debido a una reacción rápida y exotérmica en su superficie. Si la velocidad de transferencia de calor hacia el metal y hacia el ambiente es inferior a la velocidad de producción de calor debido a la reacción química, aumenta la temperatura de la superficie del material. Esto lleva a una reacción en cadena característica, con aumento de temperatura y de velocidad. En el caso extremo, por ejemplo para niobio, puede presentarse una auto-ignición del material.

Metales como el molibdeno, el tungsteno, el osmio y el vanadio, los cuales tienen óxidos volátiles, pueden oxidar de modo catastrófico, pero sin llevar a una ignición de la superficie metálica. Además, aleaciones conteniendo adiciones de molibdeno y de vanadio, aun en pequeñas cantidades, llevan frecuentemente a oxidación catastrófica. En estos casos, la formación de mezclas eutécticas de bajo punto de fusión produce una fase líquida debajo de la capa de óxidos, la cual se vuelve menos adherente y menos protectora.

Una oxidación catastrófica también puede presentarse si se encuentran compuestos de óxido de vanadio o de óxido de plomo en la fase gaseosa. Esto es particularmente importante durante la combustión de combustibles derivados del petróleo (p.ej. "fuel oil") conteniendo elevadas concentraciones de vanadio. La figura 11.8 muestra la resistencia relativa de una serie de aleaciones

Cr-Ni-Fe expuestas a los productos de combustión de un combustible rico en vanadio. Como se indica, aleaciones con altos contenidos en Cr y en Ni demoran el efecto de la oxidación catastrófica.

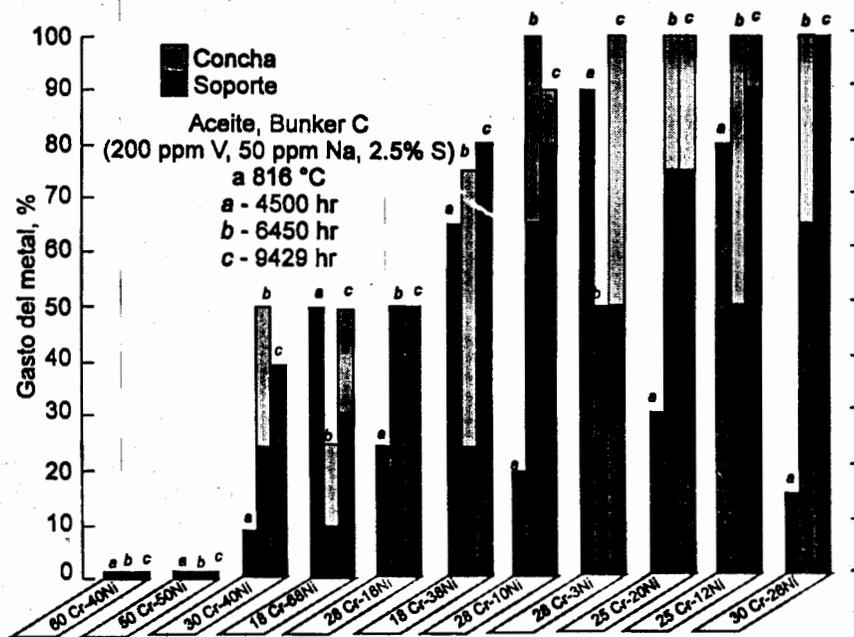


Fig. 11.8

Oxidación de soportes de horno expuestos a los productos de combustión de un combustible con alto contenido de vanadio

Es importante hacer notar que aleaciones de alto contenido de níquel no son satisfactorias en medios oxidantes conteniendo gases sulfurosos (por ejemplo combustibles ricos en azufre). Para mayores detalles referente a la resistencia de materiales en gases conteniendo azufre, nos referimos al párrafo 11.12 del curso.

11.8 OXIDACIÓN INTERNA

En determinados sistemas de aleación, uno o varios de los componentes diluidos en la matriz metálica pueden formar óxidos más estables que el óxido del metal de base. En tales casos, estos componentes pueden oxidar de modo preferencial, debajo de la superficie externa del metal o debajo de la interfase metal-óxido. Este fenómeno se denomina "oxidación interna", porque la precipitación de óxidos ocurre dentro de la matriz metálica, en lugar de sobre la superficie externa del material.

Aleaciones cuya base son metales con alta solubilidad y difusividad para oxígeno son sujetos a oxidación interna. Aleaciones diluidas de base cobre o plata, conteniendo Al, Zn, Cd, Be, etc..., presentan este tipo de corrosión. También ocurre frecuentemente oxidación interna en las aleaciones de hierro, níquel y cobalto, utilizadas comúnmente en aplicaciones de alta temperatura. Aquí, este fenómeno es particularmente nocivo, porque las adiciones en elementos de aleación menos nobles como Cr y Al se hicieron para lograr la formación de un capa externa protectora.

Cuando se forman precipitados internos de Cr_2O_3 o de Al_2O_3 , se impide la oxidación preferencial de estos elementos para formar la capa superficial.

Es posible prevenir la oxidación interna por medio de un incremento en el contenido de elemento de aleación menos noble, de modo que se forme una capa superficial en ausencia de oxidación interna. Aunque se sabe que la precipitación de óxidos internos lleva a un endurecimiento de los metales, el efecto más importante en aplicaciones a temperatura elevada es un aumento en fragilidad a la entalladura (inglés: "notch brittleness").

MATERIALES PARA ALTAS TEMPERATURAS

11.9 PROPIEDADES MECÁNICAS

Para aplicaciones en condiciones de alta temperatura en medio oxidante, hay que considerar simultáneamente la resistencia mecánica del material y su resistencia a la oxidación. El caso de aplicaciones de aleaciones a base de hierro, níquel y cobalto, el criterio más importante es la resistencia mecánica, ya que la resistencia a la corrosión de estas aleaciones es usualmente satisfactoria para temperaturas superiores a aquellas correspondiendo a una resistencia mecánica deficiente. Por otro lado, para aplicaciones de temperatura extremadamente alta, cuando sólo los metales refractarios tienen una resistencia mecánica suficiente, la resistencia a la oxidación es el problema más importante e incluso más difícil.

Hay toda una serie de propiedades mecánicas importantes en aplicaciones estructurales de metales y aleaciones, incluyendo la resistencia a la tracción, el límite elástico y la ductilidad. En condiciones de servicio a alta temperatura, también hay que considerar algunos parámetros mecánicos adicionales. La termofluencia, o sea la elongación plástica continua de un metal bajo aplicación de un esfuerzo, se vuelve cada vez más importante cuando sube la temperatura.

A temperatura ambiente, la mayoría de los metales y aleaciones (con la excepción del plomo y de algunos metales más suaves) experimentan una deformación plástica rápida, pero limitada, cuando se les somete a un esfuerzo mecánico de tracción suficiente. Sin embargo, para mayores temperaturas, la deformación plástica perdura para períodos de tiempo bastante extendidos.

La termofluencia es particularmente importante en aplicaciones de turbinas para aviones y de gas en general, en las cuales se requieren tolerancias muy bajas y también en aplicaciones tales como barras de soporte para hornos, los cuales se exponen durante tiempos extremadamente largos a altas temperaturas. Se expresa la velocidad de termofluencia o la resistencia a la termofluencia generalmente en términos de porcentaje de deformación plástica para un determinado período de tiempo y con una carga mecánica constante.

La introducción de turbinas de gas y de motores de cohetes como medio de propulsión hizo necesario la revisión y la reconsideración de la de resistencia mecánica. Estos dispositivos, los cuales operan durante períodos de tiempo relativamente cortos, ponen problemas bastante

diferentes de los de las turbinas de vapor, las cuales deben de operar durante períodos hasta de 20 años.

El esfuerzo de ruptura en caliente, necesario para causar la fractura de un material en un período de tiempo predeterminado a temperatura constante, es mucho más importante para las aplicaciones de alta temperatura, pero de corta duración. Resumiendo, las propiedades mecánicas y físicas necesarias o deseables para obtener un metal o una aleación con buen comportamiento a temperatura elevada, son los siguientes:

1. Buenas propiedades mecánicas a temperatura ambiente, tales como resistencia a la tracción, ductilidad y tenacidad, para permitir operaciones de laminado y conformado en frío y otras técnicas de fabricación.
2. Propiedades mecánicas a alta temperatura adecuadas, incluyendo una baja velocidad de termofluencia, alta resistencia a la tracción en caliente y ductilidad son requeridas para evitar fractura. A menudo, se logra resistencia a mayor temperatura por medio de endurecimiento por solución sólida, endurecimiento por precipitación y por dispersión. Además, los materiales para elevadas temperaturas deben también resistir esfuerzos cíclicos y ciclos repetidos de calentamiento y enfriamiento (ciclos térmicos).

Se desarrollaron recientemente técnicas para la introducción de varios porcientos de partículas estables de dimensiones submicro de ThO_2 en Ni puro y Co y en aleaciones de estos metales, presentando mejor resistencia a la oxidación. La interacción entre partículas y dislocaciones en estos materiales resulta en una resistencia mecánica mucho mayor a las temperaturas de servicio requeridas para motores de aviones (turbinas).

3. Se requiere una estabilidad estructural a elevada temperatura para evitar grafitización, crecimiento de grano, transformaciones de fase, disolución de los precipitados, sobre-envejecimiento de los precipitados, nuevas precipitaciones y otros tipos de modificaciones en el estado metalúrgico del material.

La composición de algunos de los materiales más comunes para uso a temperatura elevada, las llamadas "superaleaciones", y con resistencia a la oxidación, utilizadas especialmente en aplicaciones de turbinas de gas, se dan en la tabla 11.4. Aleaciones en base a níquel se endurecen generalmente por medio de la precipitación de la fase llamada g' con composición $[\text{Ni}_3(\text{Al},\text{Ti})]$. Se añaden cantidades de 15 a 20% de cromo a las aleaciones para proporcionarles resistencia a la oxidación por medio de la formación de una capa protectora de Cr_2O_3 y de NiCr_2O_4 en la capa de óxidos, con la exclusión de la formación de NiO . Puesto que concentraciones en Cr superiores interfieren con el mecanismo de endurecimiento por medio de la fase γ' , la composición de la mayoría de las superaleaciones representa un compromiso para asegurar una alta resistencia a la oxidación, al mismo tiempo como una resistencia mecánica a elevada temperatura.

	C	Cr	Ni	Co	Mo	W	Cb	Ti	Al	Fe	B	Otros
Aleaciones británicas base níquel												
80	0.10	20.0	Bal	2.0	—	—	—	2.3	1.3	5.0	—	—
80A	0.10	20.0	Bal	2.0	—	—	—	2.3	1.3	5.0	—	—
90	0.13	20.0	Bal	18.0	—	—	—	2.5	1.5	5.0	—	—
100	0.30	11.0	Bal	20.0	5.0	—	—	1.5	5.0	2.0	—	—
105	0.20	15.0	Bal	20.0	5.0	—	—	1.2	4.5	1.0	—	—
115	0.20	15.0	Bal	15.0	3.5	—	—	4.0	5.0	—	—	—
Materiales para cámaras de combustión												
Tipo 310	0.25	25.0	20.5	—	—	—	—	—	—	Bal	—	—
Nimonic 75	0.10	20.0	Bal	—	—	—	—	0.4	—	5.0	—	—
Inconel 600	0.04	15.8	Bal	—	—	—	—	—	—	7.2	—	—
Hs 25	0.10	20.0	10.0	Bal	—	15.0	—	—	—	—	—	—
Hasteloy X	0.10	23.0	Bal	1.5	9.0	0.6	—	—	—	18.5	—	—
N 155	0.15	21.0	20.0	20.0	3.0	2.5	7.0	—	—	Bal	—	—
Materiales para discos de turbinas												
Timken 16 25 6	0.08	16.0	25.0	—	6.0	—	—	—	—	Bal	—	0.15 N ₂
A 286	0.05	15.0	26.0	—	1.2	—	—	2.15	0.2	Bal	0.003	0.3 V
Discaloy	0.04	13.5	26.0	—	2.7	—	—	1.7	0.1	Bal	—	—
Greek Ascology	0.12	13.0	2.0	—	—	3.0	—	—	—	Bal	—	—
V 57	0.08	15.0	27.0	—	1.2	—	—	3.0	0.2	Bal	0.01	0.5 V
CG 27	0.05	13.0	38.0	—	5.5	—	0.6	2.5	1.5	Bal	0.01	—
Inconel 901	0.05	13.5	42.7	—	6.2	—	—	2.5	0.2	34.0	—	—
Inconel 718	0.04	19.0	52.5	—	3.0	—	9.2	0.8	0.5	18.0	—	—
René 41	0.09	19.0	Bal	11.0	10.0	—	—	3.1	1.5	—	0.01	—
Aleaciones de Cobalto												
Hs 21	0.25	27.0	3.0	Bal	5.0	—	—	—	—	—	—	—
S 816	0.38	20.0	20.0	Bal	4.0	4.0	4.0	—	—	—	—	—
HS 31	0.50	25.0	10.0	Bal	—	7.5	—	—	—	—	—	—
WI 52	0.45	21.0	1.0	Bal	—	11.0	2.0	—	—	—	—	—
MAR-M302	0.85	21.5	—	Bal	—	10.0	—	—	—	—	0.005	0.2 Zr 9.0 Ta
MAR-M323	1.00	21.5	—	Bal	—	9.0	—	0.7	—	—	—	2.0 Zr 4.5 Ta
Aleaciones de níquel												
Inconel X 750	0.04	15.0	73.0	—	—	—	0.85	2.5	0.8	—	—	—
-M 252	0.15	20.0	Bal	10.0	10.0	—	—	3.0	1.1	—	—	—
Waspaloy	0.07	19.5	Bal	13.5	4.3	—	—	3.0	1.4	—	0.006	0.09 Zr
Inconel 700	0.12	15.0	46.0	28.5	3.7	—	—	2.2	3.0	—	—	—
Udimet 500	0.08	19.0	Bal	19.5	4.0	—	—	2.9	2.9	—	0.01	—
GMR 2350	0.15	15.5	Bal	—	5.0	—	—	2.5	3.5	—	0.05	—
Udimet 700	0.15	15.0	Bal	18.5	5.2	—	—	3.5	4.2	—	0.05	—
Inconel 7130	0.12	12.5	Bal	—	4.2	—	2.0	0.8	6.1	—	0.012	0.1 Zr
MAR M200	0.15	9.0	Bal	10.0	—	12.5	1.0	2.0	5.0	—	0.015	0.5 Zr
IN 100	0.15	10.0	Bal	15.0	3.0	—	—	4.7	5.5	—	0.015	0.01 Zr, 1.0 V
TaZ 8	0.12	6.0	Bal	—	4.0	4.0	—	—	6.0	—	—	1.0 Zr, 2.5 V, 8.0 Ta
Aleaciones soviéticas para turbinas												
EI 4378	0.06	20.0	Bal	—	—	—	—	2.5	0.7	—	0.005	—
EI 617	0.08	15.0	Bal	—	3.0	7.0	—	2.0	2.0	—	0.008	0.3 V
EI 826	0.08	13.0	Bal	—	3.0	7.0	—	2.0	3.0	—	0.012	0.3 V
ZhS 3	0.10	15.0	Bal	—	4.0	5.0	—	2.0	2.0	—	0.02	—
ANV 300	0.10	15.5	Bal	—	—	8.5	—	1.7	5.0	—	0.05	—
EI 867	0.10	9.5	Bal	5.0	10.0	5.0	—	—	4.5	—	0.10	—
EI 029	0.12	10.5	Bal	14.0	5.0	5.5	—	1.7	4.0	—	0.10	—
ZhS 6	0.15	12.5	Bal	—	4.7	7.0	—	2.6	5.0	—	0.01	—
ZhS 6K	0.17	11.5	Bal	5.0	4.0	5.0	—	2.7	5.5	—	0.01	—

Fuente: H.C. Cross, Metal Progr., 87:69 (marzo, 1965)

Tabla 11.4
Composición de aleaciones para alta temperatura

El molibdeno y el tungsteno sirven como elementos endurecedores por solución sólida, mientras que columbio (niobio) y titanio son eficientes formadores de carburos. Aunque el carbono intersticial (y también el boro) es un elemento muy eficiente en cuanto a endurecimiento por solución sólida, un exceso en carbono es muy desfavorable para la resistencia a la oxidación. Generalmente, se incluye níquel en las aleaciones de base cobalto para estabilizar la fase cristalina cúbica a caras centradas.

La figura 11.9 ilustra las propiedades en tracción en caliente para estas clases de aleaciones para uso a alta temperatura. En estas gráficas, se da el esfuerzo necesario para causar fractura en 1000 horas en función de un rango de temperaturas. Se delinean áreas en la figura 11.9, correspondiendo a los diferentes tipos de aleación, demostrando la influencia de la composición química sobre las propiedades mecánicas. Como fue mencionado antes, la resistencia en caliente se utiliza usualmente como criterio de diseño, ya que la resistencia a la tracción, determinada a temperatura ambiente, pierde su sentido a elevadas temperaturas.

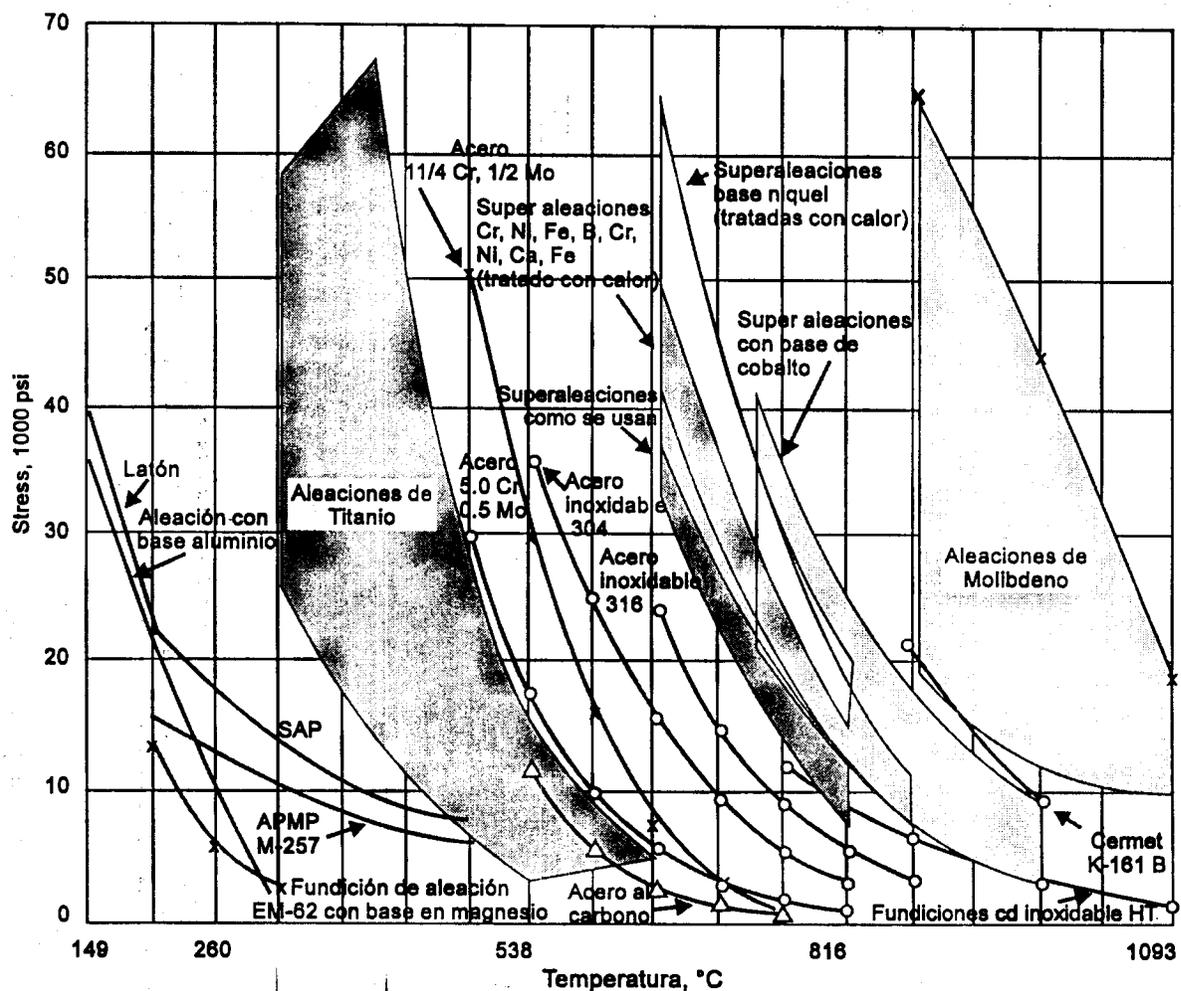


Fig. 11.9

Esfuerzo de ruptura después de 100 horas contra temperatura

El nomograma se utiliza de la siguiente manera:

1. Cuando se conocen la composición de la aleación y la temperatura de utilización:

Si se contemplara utilizar una aleación con 13% de cromo y 35% de níquel en una atmósfera de aire a 1900°F, se determinaría la velocidad de oxidación como sigue:

- se traza una línea recta (línea 1) conectando el % en Ni con el % en Cr, intersectando la línea A
- luego se traza una segunda línea (línea 2) por la temperatura seleccionada, 1900°F, para finalmente leer la velocidad de oxidación, en este caso particular, siendo aproximadamente 0.09 in/año, Esto corresponde a la velocidad promedio para un ensayo de 100 horas y correspondería a una estimación conservadora para una exposición de mayor duración.

2. Cuando se conoce la temperatura y un valor tolerable de la corrosión:

Invirtiéndose la secuencia descrita antes, es posible seleccionar una corrosión adecuada a partir de una composición adecuada dentro de una serie de aleaciones con la misma resistencia a la oxidación, trazando una serie de líneas radiales a partir del punto de intersección sobre la línea de referencia.

El nomograma presentado está basado en los datos de ensayos con duración de 100 horas, publicados en Proc. ASTM en 1946. Son datos de oxidación al aire presentados en una forma concisa y conveniente, en lugar de utilizar muchas tablas y curvas para presentar los datos. Es evidente que por condensar los datos, se introduce una cierta pérdida de exactitud en la lectura de los datos. Para mayor exactitud, se recomienda la consulta de la publicación original (Metal Progress Data Sheet, December 1964, p. 114B).

La tabla 11.5 da una lista de las temperaturas de formación de capas de óxidos para varias aleaciones (por debajo de esta temperatura, la formación de óxido es menos apreciable). En la figura 11.11, se representan algunos datos más recientes referente al comportamiento en oxidación de los metales refractarios. Comparando la tabla 11.5 con la figura 11.9, parecería que las aleaciones en base a hierro, níquel y cobalto, presentan una resistencia a la oxidación satisfactoria a temperaturas superiores a las correspondiendo a propiedades mecánicas inadecuadas.

Por otro lado, oxidación preferencial en los límites de grano, ataque exagerado debido a ciclos térmicos, a la aplicación de esfuerzos y a la presencia combinada de humedad y de gases conteniendo cloruros y sulfuros, resulta en una vida de servicio marcadamente más breve que lo que se predice por medio de experimentos de oxidación isotérmica al aire.

Una comparación de las figuras 11.9 y 11.11 indica que, para servicio a temperaturas muy elevadas, el molibdeno y otros metales de alto punto de fusión, como el tungsteno, columbio y tantalio, tienen que ser utilizados para lograr una resistencia mecánica suficiente y en estos casos, la resistencia a la oxidación es el factor que controla el proceso. Puesto que los metales Mo y W forman óxidos muy volátiles MoO_3 y WO_3 , y que Nb y Ta forman óxidos no-protectores Nb_2O_5 (ver figura 11.4) y Ta_2O_5 , todos estos metales necesitan un recubrimiento protector antes de su utilización en una atmósfera oxidante.

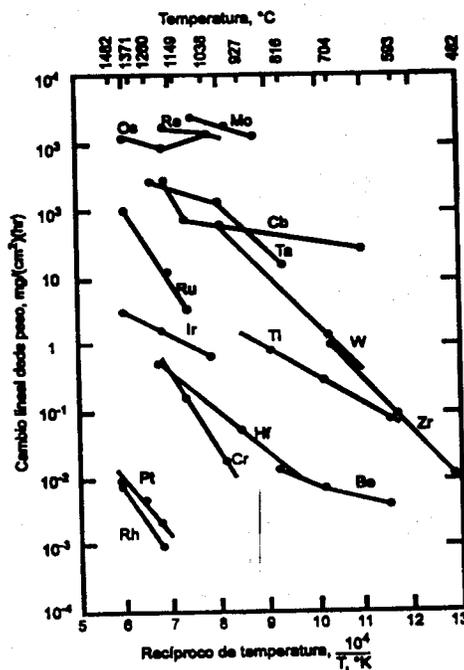


Figura 11.1
Oxidación de metales refractarios

Aleación	Composición	Temperatura, °C
Acero 1010	Fe-0.10% C	482
Acero 502	5 Cr-0.5 Mo	621
Acero aleado	7 Cr-0.3 Mo	649
Acero aleado	9 Cr-1.0 Mo	677
Inoxidable 410	12 Cr	760
Inoxidable 430	17 Cr	843
Inoxidable 442	21 Cr	954
Inoxidable 446	27 Cr	1038
Inoxidables 302, 304, 321, 347	18 Cr-8Ni	899
Inoxidable 309	24 Cr-12 Ni	1093
Inoxidable 310	20 Cr-20Ni	1149
Inoxidable 316	18 Cr-8Ni-2 Mo	899
N-155	Superalación base Fe	1038
S-816	Superalación base Co	982
M-252	Superalación base Ni	982
Hasteloy X	Superalación base Ni	1204
HS-21	Superalación base Co	1149
	Cr	899
	Ni	788
	Cu	454
	70 Cu-30 Zn	704
Latón		760
Hastelloy B		1149
Hastelloy C		1121
HW	12 Cr-60 Ni-bal Fe	1149
HT	15 Cr-66 Ni-bal Fe	1149
HX	17 Cr-66 Ni-bal Fe	1149

Tabla 11.5

Temperaturas de formación de capas de óxido en diversas aleaciones en aire

Para temperaturas superiores a 1650°C, el número de materiales metálicos con propiedades mecánicas adecuadas y resistencia a la oxidación es muy limitado. Por consecuencia, materiales no-metálicos, tales como compuestos de óxidos, boruros, carburos y nitruros tienen que utilizarse. La tabla 11.6 presenta propiedades de algunos sólidos con punto de fusión superior a los 2200°C. Se nota que sólo pocos metales todavía se encuentran en estado sólido a esta temperatura, y, considerando la velocidad de oxidación de estos metales, como se muestra en la figura 11.11, queda claro que estos metales son inútiles en una atmósfera oxidante sin recubrimiento protector.

Elemento o compuesto	Punto de Fusión °C
Tungsteno	W 3410
Renio	Re 3179
Tantalio	Ta 2999
Osmio	Os 2699
Molibdeno	Mo 2621
Rutenio	Ru 2499
Iridio	Ir 2510
Niobio	Nb 2416
Grafito (Carbono)	C 3760 (sublimación)
Boruros	
Hexaboruro de bario	BaB6 2266
Hexaboruro de calcio	Ca B6 2232
Hexaboruro de estroncio	Sr B6 2232
Diboruro de titanio	Ti B2 2938
Diboruro de circonio	Zr B2 3038
Carburos	
Carburo de boro	B4C 2427
Carburo de silicio	SiC 2049-2799
Carburo de titanio	TiC 3193
Carburo de circonio	ZrC 3549
Nitruros	
Nitruro de boro	BN 2732-2999 (sublimación)
Nitruro de aluminio	AlN 2232
Nitruro de titanio	TiN 2949
Nitruro de circonio	ZrN 2982
Nitruro de hafnio	HfN 3310
Oxidos	
Oxido de magnesio	MgO 2827
Oxido de calcio	CaO 2588
Oxido de estroncio	SrO 2421-2538
Oxido de circonio	Zr O2 2766
Oxido de cromo	Cr2O3 2332

Tabla 11.6
Materiales con punto de fusión mayor a 2200°C

Compuestos metálicos tales como boruros, carburos y nitruros tienen una moderada resistencia a la oxidación, pero, debido a sus importantes fuerzas de unión intramolecular, tienen un punto de fusión muy elevado. Boruros, carburos y nitruros se utilizan en primera instancia para temperaturas extremadamente altas. Las mayores limitaciones de los materiales no-metálicos son su falta de ductilidad, su baja resistencia al choque térmico, su dificultad (o imposibilidad) de ser unidas y su incompatibilidad con otros materiales.

OTRAS REACCIONES METAL-GAS

11.11 Descarburación y ataque por hidrógeno

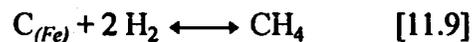
En el capítulo 3, se discutió un tipo de daño mecánico debido a la absorción de hidrógeno a temperatura ambiente. A temperaturas elevadas, el hidrógeno puede tener una influencia sobre las propiedades mecánicas de materiales metálicos según varios mecanismos.

Puesto que la mayoría de los flujos gaseosos de alta temperatura son mezclas de gases, es necesario considerar la influencia del hidrógeno en presencia de otros gases. El efecto primario del hidrógeno a temperatura elevada es la descarburación, o sea la eliminación de carbono del acero. Si la aleación presenta endurecimiento por carbono en solución intersticial o por precipitados de carburos, la descarburación resulta en una reducción de la resistencia a la tracción y en un aumento en ductilidad y velocidad de termofluencia. Así, después de una exposición prolongada a hidrógeno en condiciones de alta temperatura, los aceros tienden a perder su resistencia mecánica.

El proceso inverso, o sea la carburación, también puede ocurrir en las mezclas de hidrógeno e hidrocarburos, las cuales se encuentran frecuentemente en operaciones de refinado de petróleo. En general, la carburación causa menos detrimento que la descarburación, aunque la adición de carbono a una aleación tiende a reducir su ductilidad y a eliminar ciertos elementos de aleación a través de la formación de carburos, mientras que tenían estos una función de endurecimiento por solución sólida. Además, como se observó en el capítulo 3, la penetración de hidrógeno en un metal puede causar fractura debido a la formación de hidrógeno molecular en cavidades del material.

Hidrógeno y gases hidrocarburos

Si se expone acero en hidrógeno a alta temperatura, la siguiente reacción puede ocurrir:



Carburos o carbono disuelto, indicado en la ecuación [11.9] por medio del símbolo $C_{(Fe)}$, pueden reaccionar con el hidrógeno para formar metano. La velocidad y el sentido de la reacción dependen de las cantidades de hidrógeno y de metano presentes en la fase gaseosa y del contenido en carbono de la aleación.

El equilibrio entre el acero al carbono y las mezclas de gases hidrógeno/metano puede obtenerse a partir de datos termodinámicos, como representado en la figura 11.12. Esta figura puede utilizarse

para estimar la posibilidad de descarburación de aceros al carbono en mezclas de metano e hidrógeno. Se notó previamente que la termodinámica sólo proporciona poca información en cuanto a la velocidad de una reacción a temperatura ambiente. Sin embargo, para altas temperaturas, usualmente se logra el equilibrio rápidamente y los datos termodinámicos puede utilizarse para predecir con bastante exactitud el sentido de una reacción.

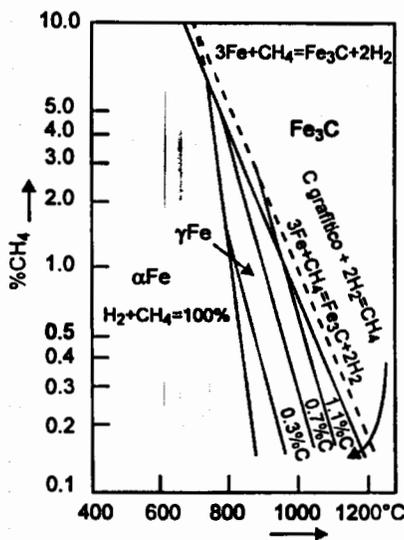


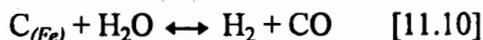
Fig. 11.12

Diagrama de equilibrio de un sistema Fe-CH₄-H₂
(La figura es aplicada sólo para mezclas de metano-hidrógeno)

Debido a la alta velocidad de difusión de hidrógeno en acero, una fisuración puede ocurrir como consecuencia de la formación de CH₄ en cavidades internas del metal (ecuación [11.9]). Adiciones de cromo y de molibdeno al acero mejoran su resistencia a la fisuración y a la descarburación en atmósferas conteniendo hidrógeno. En la figura 11.13, se presentan los resultados de ensayos de exposición en condiciones de operación industriales.

Hidrógeno y vapor de agua

En muchos casos, flujos de gas hidrógeno pueden contener vapor de agua, lo que lleva a otras reacciones químicas. Por ejemplo, hidrógeno húmedo es capaz de descarburar aceros por medio de la siguiente reacción:



Los carburos y el carbono reaccionan con vapor de agua para formar hidrógeno y monóxido de carbono. La velocidad y la dirección de esta reacción dependen de la actividad del carbono en la aleación y de la cantidad relativa de vapor de agua, de monóxido de carbono y de hidrógeno en el gas. Además, si se expone hierro a vapor de agua de alta temperatura, puede ocurrir la siguiente reacción:



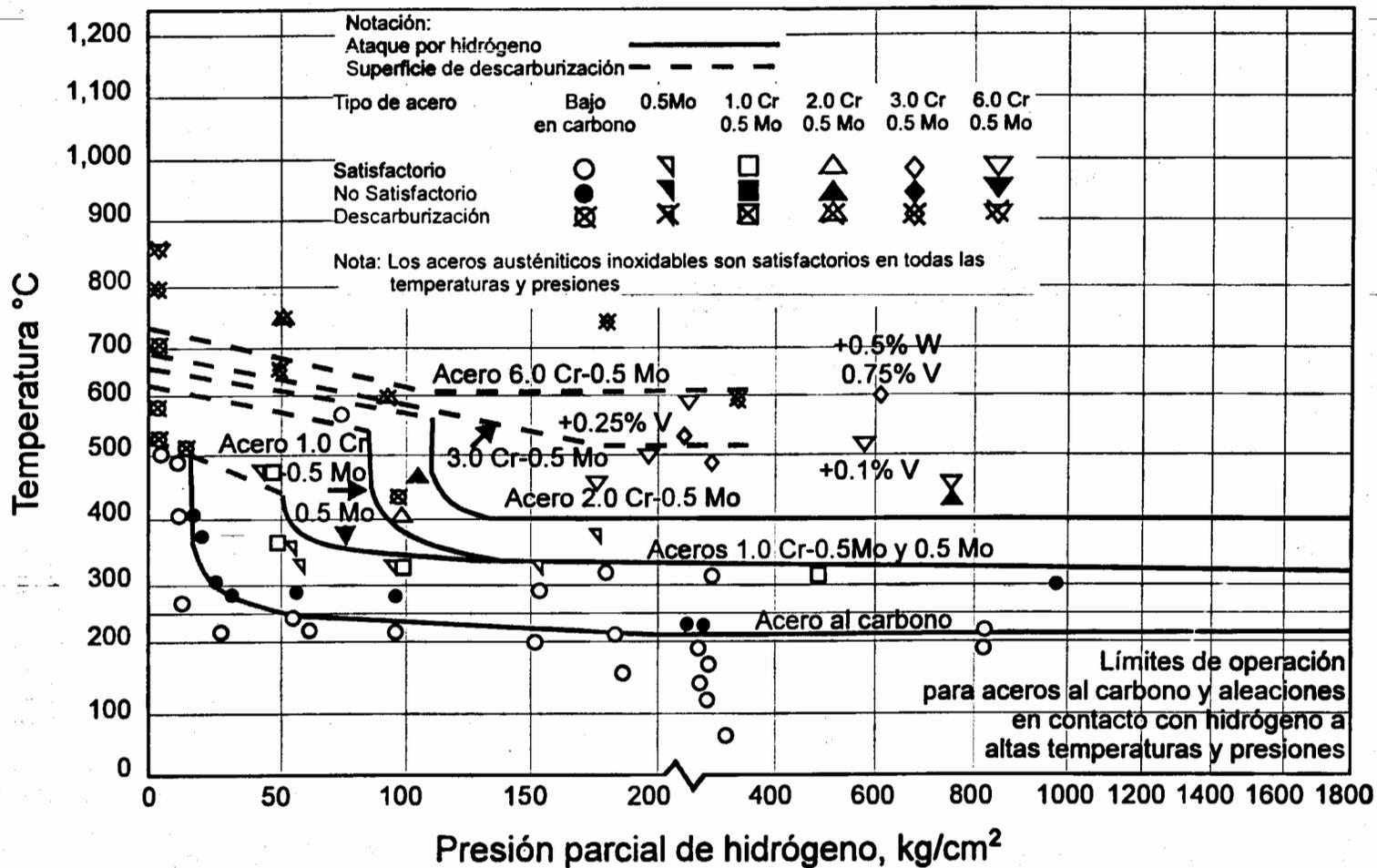


Fig. 11.13

Condiciones de operación límite para aceros al carbono y aleados en contacto con gas hidrógeno a elevadas temperaturas y presiones

Entonces, en medios conteniendo hidrógeno y vapor de agua, tanto la descarburación como la carburación son posibles. Aunque la reacción [11.10] no puede describirse de modo conveniente por medio de gráficas, debido a la gran cantidad de variables independientes en este sistema cuaternario, los equilibrios del sistema Fe-O-H se representan en la figura 11.14. Esta gráfica puede utilizarse con exactitud razonable para predecir el sentido de una reacción, porque las temperaturas involucradas son relativamente elevadas. La figura 11.14 muestra que para una temperatura de 540°C, el hierro se oxida en una atmósfera de hidrógeno conteniendo 20% o más de vapor de agua. En la práctica, flujos de gases conteniendo compuestos y cantidades variables de carbono, hidrógeno y oxígeno no mantienen su composición constante, de modo que una aleación puede resultar expuesta a condiciones intermitentes de oxidación y de reducción, lo que lleva muchas veces a un deterioro rápido del metal.

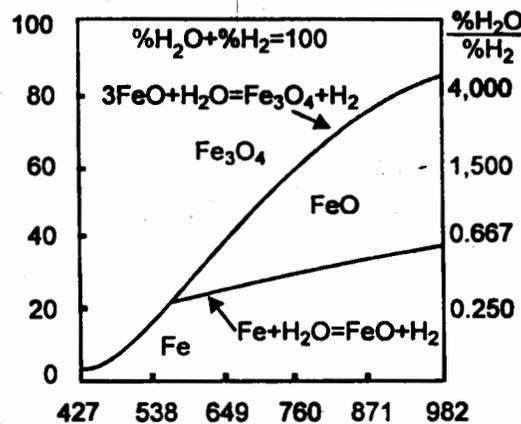


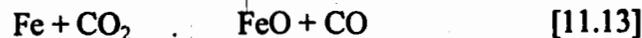
Figura 11.14
Diagrama de equilibrio del sistema Fe-H₂-H₂O

Mezclas de monóxido y dióxido de carbono

Dióxido de carbono y otros gases carbonosos se encuentran frecuentemente en los procesos de afino petroquímico y en la combustión de productos del petróleo ("fuels"). Una atmósfera de CO-CO₂ es capaz de descarburar o de carburar aceros (y otras aleaciones) por medio de la siguiente reacción, ocurriendo en los dos sentidos:



Además, una atmósfera de CO-CO₂ es capaz de reducir directamente óxido de hierro, o bien de oxidarlo, de acuerdo al siguiente equilibrio:



Las ecuaciones [11.12] y [11.13] se presentan en la gráfica de la figura 11.15, en donde se aprecian las zonas de estabilidad de los diferentes productos. Esta ilustración, como también las anteriores, pueden utilizarse para predecir las posibles reacciones de hierro en presencia de mezclas de los gases monóxido de carbono/dióxido de carbono.

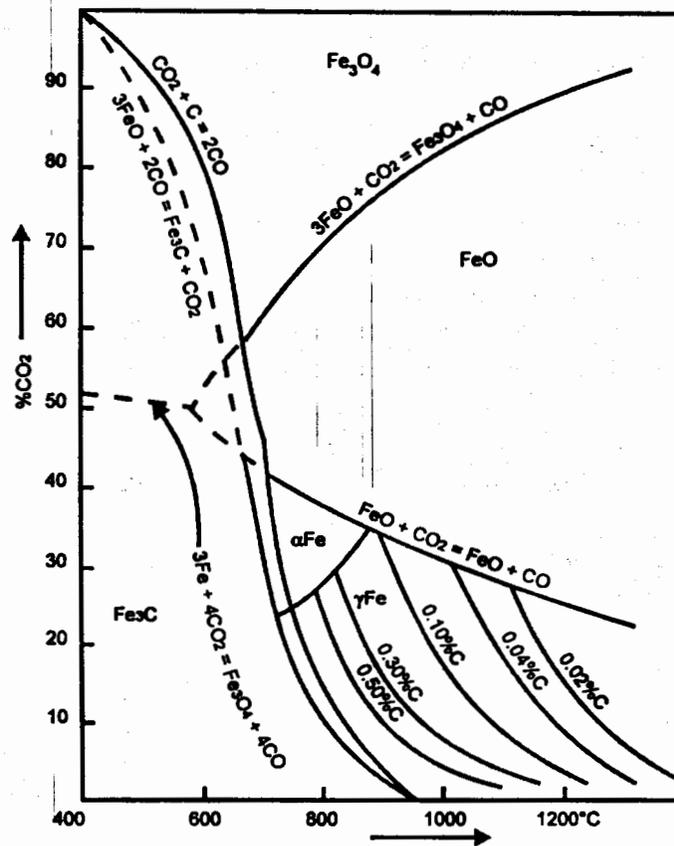


Fig. 11.15
Diagrama de equilibrio de Fe-CO-CO₂

11.12 GASES CONTENIENDO SULFURO DE HIDRÓGENO Y AZUFRE

Sulfuro de hidrógeno H₂S es un componente frecuente de gases a alta temperatura. El sulfuro de hidrógeno puede actuar como agente oxidante y llevar a la formación de capas de sulfuros sobre sustancias metálicas a temperaturas elevadas. En general, níquel y aleaciones de níquel presentan una velocidad de ataque sorprendentemente alta en presencia de sulfuro de hidrógeno y de gases conteniendo azufre. La reacción rápida de superaleaciones en base de níquel con los productos de combustión de combustibles conteniendo azufre en motores de chorro ha llevado a un incremento en interés en superaleaciones en base a cobalto y con recubrimientos protectores para aplicación en turbinas de gas. Frecuentemente, el ataque es catastrófico, con penetración intergranular rápida por un producto de sulfuros líquidos y la subsecuente desintegración del material.

Se utilizan con frecuencia aleaciones a base de hierro para contener medios con sulfuro de hidrógeno, debido a su bajo costo y buena resistencia química. La figura 11.16 presenta algunos datos experimentales obtenidos para aceros inoxidable al cromo y al cromo-níquel. Es interesante notar que pequeñas adiciones de níquel en el material de base hierro son favorables para la resistencia de aleaciones de hierro a los sulfuros. La tabla 11.7 presenta una tabulación cualitativa de la resistencia de varios materiales al sulfuro de hidrógeno, a vapores de azufre a alta temperatura y al gas dióxido de azufre. Note que en todos los casos, el níquel tiene la menor resistencia a los

flujos de gas conteniendo productos de azufre y que aleaciones de cromo son generalmente adecuadas. Vale la pena considerar en la exagerada velocidad de ataque a temperaturas inferiores.

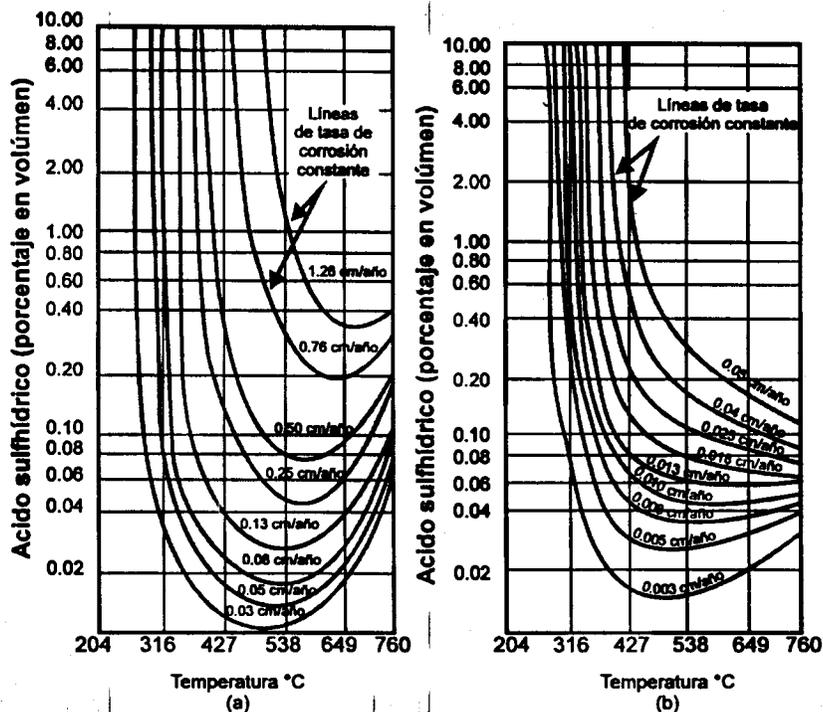


Fig. 11.16

Resistencia de aceros al Cr y al Ni-Cr en H₂S a temperatura elevada. a) Efecto de la temperatura y de la concentración de H₂S en la velocidad de corrosión de aceros con 0 a 5% de cromo. b) Idem a) para aceros austeníticos cromo-niquel a presión de hidrógeno 1.20 a 3.50 MPa

H ₂ S	S	SO ₂
Ni, Co	Ni, Cu	Ni
Mild Steel	Mild Steel	Fe
Fe	Fe	Cu-10 Mg
Fe-Mn	Fe-14 Cr	Fe-15 Cr
Inconel	Cu-Mn	Ta
Cu	80 Ni-13 Cr-6.5 Fe	Cu, latón
Fe-15 Cr	Mn	Aleaciones de Al
Fe-25 Cr	Cr	Mo, W
Cr	Fe-17 Cr	Fe-30 Cr
Fe-18 Cr-8 Ni	Fe-18 Cr-8 Ni	Fe-18 Cr-8 Ni
Fe-22 Cr-10 Al	Hastelloy	Inconel
Cu-10 Mg	Al, Mg	Cu-12 Al
Fe-12 Al, Ni-15 Al		Zr
Ta, Mo, W		
Al, Mg		

Fuente: O. Kubaschewski and B. E. Hopkins, "Oxidation of metals and Alloys", p. 277, Butterworth & Co. (Publishers), Ltd., London, 1962.

Tabla 11.7

Resistencia de varios materiales y aleaciones a gases sulfurosos