

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE INGENIERIA

C O R R O S I O N

(PRIMERA PARTE)



LIBRERIA
UNAM
UNAM

**UNIDAD DE INVESTIGACION Y ASISTENCIA TECNICA EN
MATERIALES**

FACULTAD DE INGENIERIA

ESTE LIBRO NO SALE
DE LA BIBLIOTECA

ING ANTONIO DOVALI JAIME



FACULTAD DE INGENIERIA

APUNTE
57- A

FACULTAD DE INGENIERIA UNAM.



611034

G.- 611034

Prólogo

Esta primera parte de los apuntes de Corrosión y Protección tiene por objetivo proporcionar una visión sencilla, a la vez de ampliar lo relativo a los conocimientos que en las áreas de Ingeniería Mecánica e Industrial son necesarios para el desempeño de la mayoría de las actividades de diseño, mantenimiento y protección a la corrosión de elementos, estructuras y máquinas.

Es conveniente enfatizar la necesidad de que el futuro Ingeniero Mecánico e Industrial cuenten con conocimientos básicos de la problemática de corrosión, ya que en muchos casos los equipos, elementos mecánicos, tuberías, etc. sufren fallas catastróficas (recordemos el percance de la explosión en Guadalajara de 1992), las cuales son debidas a conocimientos erróneos o ideas equivocadas respecto a los materiales y su protección. No siempre las fallas conceptuales dan como consecuencias problemas tan graves y connotados como el mencionado en líneas anteriores, pero es también común encontrarse con Ingenieros en el campo que por falta de preparación en el tema consideraron conveniente emplear aceros inoxidable en cualquier problemática de corrosión o también definen al precio como un sinónimo de la resistencia a la corrosión, todo lo cual lo único que da como resultado es mayores incrementos en el costo de los equipos o sistemas sin mejoras sensiblemente en su funcionamiento, en la mayoría de los casos.

Con la finalidad de alcanzar los objetivos planteados se eligió un clásico del tema que es el libro de "Corrosion Engineering", de los autores Fontana y Green.

Por último considero conveniente reconocer la labor de todos aquellos profesores, técnicos y ayudantes que de una manera u otra colaboraron en el desarrollo de estas notas como fueron:

Ing. Sara Cerrud Sánchez

Técnicos Héctor Lara Guadian, Fco. Juárez Garcia y Germán Alvarez Lozano.

Así como al Profesor Dr. Ivan Houbaert Irmen de la Universidad de Gante en Bélgica, cuyo trabajo fue fundamental en el desarrollo de estas notas.

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

M. en I. Armando Ortiz Prado

Septiembre de 1995

PRIMERA PARTE

CAPITULO 1		pág.
Introducción		
1.1	Costo de la corrosión	1.1
1.2	Ingeniería de corrosión	1.3
1.3	Definición de la corrosión	1.4
1.4	Medios corrosivos	1.5
1.5	Daños por corrosión	1.5
1.6	Clasificación de la corrosión	1.6
CAPITULO 2		pág.
Principios de corrosión		
2.1	Introducción	2.1
2.2	Expresiones para la velocidad de corrosión	2.1
2.3	Reacciones electroquímicas	2.2
2.4	Polarización	2.7
2.5	Pasividad	2.9
2.6	Efecto del oxígeno y de los oxidantes	2.11
2.7	Efecto del flujo del medio corrosivo	2.12
2.8	Efecto de la temperatura	2.13
2.9	Efecto de la concentración del medio corrosivo	2.14
2.10	Efecto de la celda galvánica	2.14
2.11	Propiedades metálicas	2.15
2.12	Corrosión tipo anillo-gusano	2.18

CAPITULO 3

pág.

Las ocho formas de corrosión

3.1	Fuerza electromotriz o bimetálica	3.2
3.2	Efecto del medio ambiente	3.6
3.3	Efecto de la distancia	3.7
3.4	Efecto del área	3.7
3.5	Prevención	3.8
3.6	Beneficios de la corrosión galvánica	3.9
3.7	Factores del medio corrosivo	3.10
3.8	Mecanismo	3.10
3.9	Prevención de la corrosión en grietas	3.12
3.10	Corrosión filiforme	3.13
3.11	Forma y crecimiento de la picadura	3.16
3.12	Aspecto autocatalítico de la corrosión en picaduras	3.17
3.13	Composición de la solución	3.19
3.14	Velocidad	3.20
3.15	Variables metalúrgicas	3.20
3.16	Evaluación de daño por picaduras	3.21
3.17	Prevención	3.22
3.18	Aceros austeníticos inoxidable	3.23
3.19	Efectos de la soldadura	3.25
3.20	Control de aceros inoxidable austeníticos	3.27
3.21	Ataque en corte de navaja	3.28
3.22	Corrosión intragranular de otras aleaciones	3.29
3.23	Decinquificación	3.30
3.24	Mecanismo de la decinquificación	3.31
3.25	Prevención de la decinquificación	3.32
3.26	Grafitización	3.32
3.27	Otros sistemas de aleación	3.32
3.28	Alta temperatura	3.33
3.29	Efecto de la película superficial	3.34

3.30	Efecto de la velocidad de flujo	3.36
3.31	Turbulencia	3.39
3.32	Impacto	3.39
3.33	Efectos galvánicos	3.40
3.34	Naturaleza del metal o de la aleación	3.40
3.35	Prevención de la corrosión-erosión	3.41
3.36	Daño por cavitación	3.43
3.37	Corrosión -desgaste	3.46
3.38	Morfología de la grieta	3.51
3.39	Efecto del esfuerzo mecánico	3.51
3.40	Tiempo para el agrietamiento	3.52
3.41	Factores del medio corrosivo	3.54
3.42	Factores metalúrgicos	3.57
3.43	Mecanismo	3.58
3.44	Métodos de prevención	3.59
3.45	Corrosión-fatiga	3.60
3.46	Características	3.63
3.47	Factores del medio ambiente	3.64
3.48	Ampollas de hidrógeno	3.64

CAPITULO 4

pág.

Pruebas de corrosión

4.1	Introducción	4.1
4.2	Clasificación	4.1
4.3	Objetivos	4.2
4.4	Materiales y probetas (muestras)	4.2
4.5	Preparación de la superficie	4.3
4.6	Medición y peso	4.3
4.7	Técnicas de exposición	4.4
4.8	Duración de la prueba	4.4
4.9	Ensayos con intervalos planeados	4.5
4.10	Aireación	4.6

4.11	Limpieza de la muestra después de la exposición	4.8
4.12	Temperatura	4.10
4.13	Expresiones estándar de la velocidad de corrosión	4.11
4.14	Corrosión galvánica	4.11
4.15	Altas temperaturas y presiones	4.12
4.16	Corrosión-erosión	4.13
4.17	Corrosión de grietas	4.14
4.18	Corrosión intergranular (intercristalina)	4.15
4.19	Ensayo Huey para acero inoxidable	4.15
4.20	Ensayo Streicher para acero inoxidable	4.16
4.21	Ensayo Warren	4.16
4.22	Picadura	4.16
4.23	Corrosión bajo tensión	4.17
4.24	Pruebas en gas a alta temperatura	4.18
4.25	Otras pruebas para materiales metálicos	4.18
4.26	Prueba de pinturas	4.20
4.27	Estaciones de prueba de la INCO	4.21
4.28	Presentación y resumen de los datos	4.21
4.29	Nomograma para velocidades de corrosión	4.23

CAPITULO 1: INTRODUCCION

1.1 COSTO DE LA CORROSION

Para tener una cierta idea referente a los costos generados por el fenómeno de la corrosión, se estimó que en el año de 1945 solo en Estados Unidos, el costo anual fue de $\$ 6 \times 10^9$ U.S. y en 1968 en unos $\$ 8 \times 10^9$ U.S. Este valor puede parecer exagerado, pero hay que considerar que la corrosión ocurre en casi todos los materiales expuestos a algún tipo de ambiente. Como se discutirá más adelante, pueden presentarse dos tipos de corrosión, la corrosión seca que es generalmente entre un metal y un gas o entre un metal y vapor, y la corrosión húmeda que se efectúa entre un metal y una solución acuosa, por ejemplo:

Corrosión húmeda:

- Exposición de materiales en medios acuosos, p.ej. la corrosión clásica de materiales metálicos en agua marina,
- Exposición de materiales a atmósferas húmedas, p.ej. la corrosión de estructuras metálicas en atmósferas marinas y/o industriales,
- Exposición de materiales a medios líquidos, p.ej. exposición a metales fundidos, escorias fundidas, etc.

Corrosión seca:

- Exposición de materiales a radiaciones, p.ej. envejecimiento de polímeros expuestos a luz (radiación ultravioleta)
- Exposición de materiales a atmósferas gaseosas secas, p.ej. fragilización de acero por hidrógeno

Estos son tan sólo unos cuantos ejemplos de interacciones entre materiales utilizados en algún tipo de estructura o construcción y expuestos a un ambiente, el cual causa una cierta interacción, muchas veces de tipo electroquímico, llevando a un deterioro del material.

Ejemplos de gastos debidos a la corrosión son los siguientes:

- Una planta puede gastar $\$ 2 \times 10^6$ U.S. anuales en pintura (sobre todo debido al costo de la mano de obra): se trata de una precaución necesaria para prevenir la corrosión, en caso de no aplicarse la pintura, el daño por corrosión sería aún mucho más alto;
- Una gran compañía química gasta más de $\$ 400,000$ U.S. por año por el mantenimiento anticorrosivo de sus plantas de ácido sulfúrico, aunque las condiciones de corrosión no se consideran particularmente severas;
- En un país como EE.UU., se cambian anualmente unos 3 millones de calentadores domésticos de agua;

- Considerando los gastos de corrosión en el parque de automóviles de EE.UU., se estima un costo anual de \$ 100×10^6 U.S. en los sistemas de combustible, \$ 52×10^6 U.S. para los radiadores y \$ 500×10^6 U.S. para los escapes, etc.

1.1

Los gastos ocasionados por la corrosión no corresponden solamente por pérdida de material y de elementos de construcciones, sino que existe también una serie de actividades industriales, las cuales están encaminadas a la prevención de la corrosión debido a que ciertos fenómenos de la corrosión pueden ocasionar gastos muy elevados. Veamos a continuación unos ejemplos:

Ramas industriales que se dedican por completo a producir productos para impedir la corrosión. La figura 1.1 representa por ejemplo la fracción relativa del costo de tratamientos superficiales en Inglaterra (1989). La gran mayoría de estos tratamientos se llevan a cabo para prevenir los fenómenos de corrosión. El costo total es de 4×10^9 £ (considerando materiales y mano de obra), repartido sobre diferentes tipos de tratamientos, como: pinturas, electroplateado (recubrimiento con Zn, Sn, Al), tratamientos térmicos superficiales (principalmente para evitar desgaste mecánico), galvanización en caliente, recubrimiento con polvos (cocidos), fosfatización y cromatización, recubrimientos térmicos (p.ej. con soplete de plasma), anodización (de aluminio), tratamientos mecánicos superficiales con granalla (grit blasting, shot peening, para aumentar la resistencia a la fatiga) y otras tecnologías, en parte nuevas.

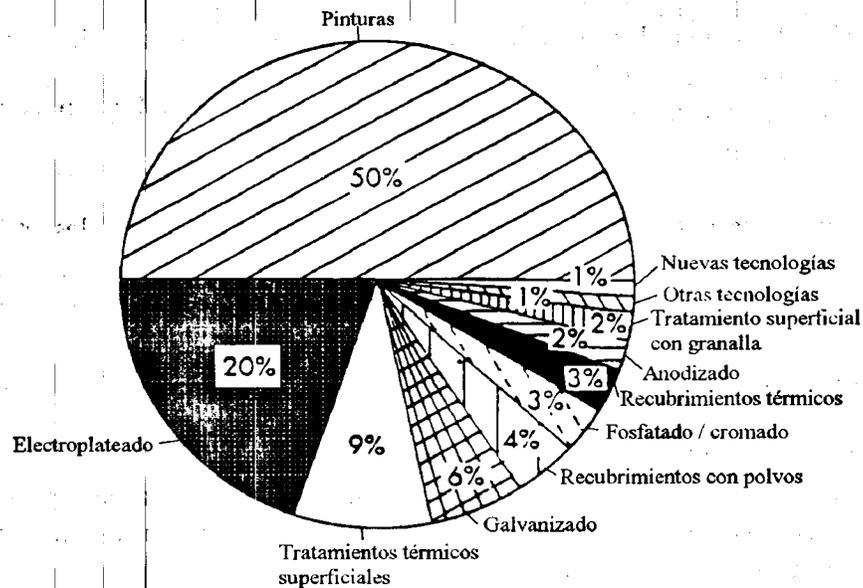


FIG 1.1

Relación de gastos para prevención de corrosión en Inglaterra (1989)

Otros gastos debido a la corrosión son las pérdidas en productividad en las plantas por fallas y paros ocasionados por corrosión, problemas de contaminación del medio ambiente y de los productos, p.ej. debido a fugas de materiales tóxicos. Finalmente, ciertos accidentes tienen como causa original un fenómeno de corrosión.

De hecho, el estudio de los fenómenos de corrosión es parte del control de fallas: la vida útil de estructuras puede reducirse drásticamente si no se cuida bien el programa de mantenimiento de los recubrimientos o si hay cambios imprevistos en composición de los productos en contacto con las estructuras. Muchos casos de fallas se deben a la aparición de fisuras, posiblemente microfisuras, debidas a fenómenos de corrosión localizada o de corrosión bajo tensión.

Inclusive, toda nuestra estructura económica se modificaría si no hubiera fenómenos de corrosión: por ejemplo, no se requerirían recubrimientos de pinturas sobre automóviles, barcos, tuberías subterráneas, aparatos doméstico, etc. La industria de los aceros inoxidable desaparecería casi por completo y el cobre se utilizaría únicamente para aplicaciones eléctricas. La mayoría de las plantas metálicas y de los productos de consumo se fabricarían de acero o de fundición. La corrosión nos concierne a todos: dentro y fuera de la casa, en el camino, en el mar, en las plantas industriales, en los vehículos aeronáuticos, etc.

Aunque la corrosión es termodinámicamente inevitable, es posible reducir mucho los costos: p.ej. un ánodo de sacrificio de Mg de bajo costo aumenta al doble la vida útil de un calentador doméstico de agua caliente, lavar el coche para quitar polvos corrosivos (sobre todo en países fríos) vale la pena, la selección adecuado de materiales y un diseño adecuado reducen mucho los gastos de corrosión. Un buen programa de pintura y mantenimiento es muy costeable, aquí es donde entendemos que el papel principal del ingeniero es de prevenir y/o de combatir la corrosión.

Además de causar gastos directos, la corrosión también está consumiendo valiosa materia prima y así reduciendo nuestros recursos naturales. El acero se produce a partir de mineral de hierro, pero la corrosión regresa al acero a su estado original de óxido de hierro (u otros productos conteniendo oxígeno), de modo que tendrá que repetirse el proceso para la obtención del acero, gastándose mucha energía y materia prima. Lo mismo pasa para toda una serie de otros materiales metálicos aún más valiosos que el hierro.

1.2 INGENIERIA DE CORROSION

La ingeniería de corrosión es la aplicación tecnológica de los conocimientos de la ciencia para prevenir o controlar los daños por corrosión de manera económica y segura. El ingeniero de corrosión tendrá que conocer los principios prácticos y teóricos de la corrosión, las propiedades químicas, metalúrgicas, físicas y mecánicas de los materiales, las pruebas de corrosión, la naturaleza de los medios corrosivos, la disponibilidad y fabricabilidad de los materiales y finalmente conceptos de diseño.

Aparte de los conceptos tecnológicos antes mencionados, el ingeniero en corrosión requiere buenos conocimientos económicos referente a los materiales utilizables y su disponibilidad y, como cualquier ingeniero, de mucho sentido común y realismo.

1.3 DEFINICION DE LA CORROSION

Hay diferentes maneras para definir el fenómeno de la corrosión. También existen diferentes clasificaciones de los procesos corrosivos, p.ej. de acuerdo a las normas DIN 50900 se tiene a continuación una definición general del fenómeno:

- a) Destrucción o deterioración de un material por reacción con su medio ambiente,
- b) Destrucción de materiales por otros medios que los directamente mecánicos y
- c) Metalurgia extractiva al revés.

En este curso, damos la preferencia a las definiciones a) y b), ya que se mencionará, aparte de los materiales metálicos, también las interacciones de materiales cerámicos, plásticos, hules y otros materiales no-metálicos con diferentes medios ambiente. Por ejemplos el deterioro de pinturas y de hule por la exposición a la luz solar y a productos químicos, el ataque de las paredes refractarias de hornos metalúrgicos y de metales por otros metales fundidos. Esto significa que no limitamos los fenómenos de corrosión a los materiales metálicos.

La figura 1.2 representa la corrosión en su definición c) de metalurgia al revés. La metalurgia extractiva considera la obtención de minerales a partir de los minerales por medio de procesos de afinado y aleación de los metales a utilizar. La mayoría de los minerales de hierro contienen óxidos de hierro y la corrosión de hierro o acero por medio de agua y oxígeno resulta en la formación de una forma hidratada de óxido de hierro. Este tipo de producto de corrosión se denomina usualmente "herrumbre" y su nombre está reservado para la corrosión del hierro y acero, aunque muchos otros metales forman óxidos como productos de corrosión.

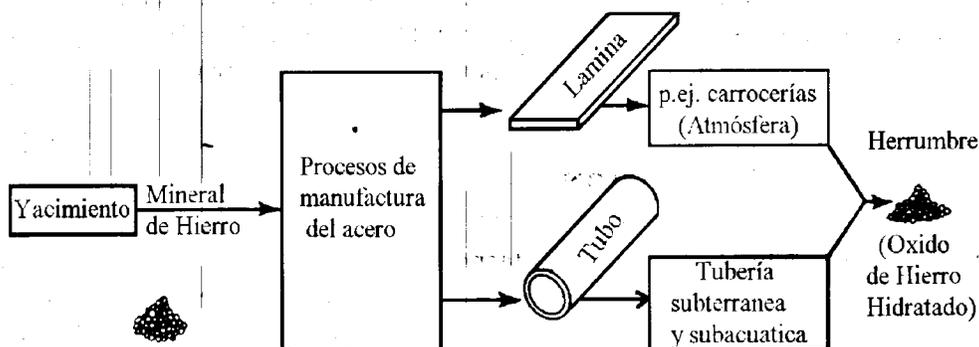


FIG 1.2
Corrosión (metalurgia al revés)

La reacción química de la reducción de los minerales conteniendo hierro es la siguiente: $\text{FeO} \rightarrow \text{Fe}$ no es espontánea; hay que invertir mucha energía para llevarla a cabo, ya que la entalpía libre (G) del Fe es más alta que la entalpía libre del FeO. Como consecuencia de eso, el Fe no puede ser estable, sino que tendrá siempre la tendencia a oxidarse a FeO.

Sin embargo, la termodinámica, siendo una ciencia esencialmente estática, no nos da ninguna información cinética, o sea sobre la velocidad de la reacción. En la figura 1.3 se observa que para pasar del estado I al estado II, se requiere una energía llamada "de activación" ΔG^* , la cual se obtiene a través de las fluctuaciones térmicas de la materia (ver capítulo 9).

1.4 MEDIOS CORROSIVOS

Prácticamente todos los ambientes son corrosivos: ej.: aire y humedad; agua pura, salina, destilada; atmósfera rural, urbana, industrial; vapor y otros gases; etc. En general, los medios anorgánicos son más corrosivos para los materiales metálicos que los orgánicos. Temperaturas y presiones superiores a la ambiente provocan mayor corrosión.

1.5 DAÑOS POR CORROSION

En algunos procesos se utilizan los mecanismos de la corrosión controlada con el objeto de cortar o maquinarse piezas, pulirlas, etc. El anodizado del aluminio es un proceso muy usual que consiste en una ligera corrosión controlada. Desde luego, en la gran mayoría de los casos, la corrosión no es deseable y causa los problemas siguientes:

Apariencia

Es usual pintar carros y equipos de acero, porque una superficie corroída tiene aspecto desagradable. En muchos casos sería económico utilizar lámina más gruesa en lugar de pintarla o de usar materiales especiales más caros. En arquitectura, se usan muchos materiales caros por razones de estética, pero no económicas.

Mantenimiento y costos de operación

Un estudio de los problemas específicos en corrosión de algún equipo pueden llevar a un ahorro importante p. ej.: una protección catódica de tubería enterrada disminuye los gastos de reparación.

Se aconseja la estrecha colaboración entre el personal de proceso, de diseño y el ingeniero de corrosión, antes de la construcción de la planta, para evitar diseños falsos de punto de vista de la corrosión. Muy a menudo, ligeros cambios en los parámetros del proceso pueden reducir mucho la agresividad del medio corrosivo, lo que permite entonces el uso de material más baratos.

Paros de la planta

A menudo hay que parar una planta entera o una parte de un proceso debido a una falla por corrosión en algún elemento del proceso. Una inspección periódica del equipo puede ayudar a reducir el riesgo de un paro no programado.

Contaminación del producto

En algunos casos, el valor comercial de un producto depende esencialmente de su pureza y de su calidad. La ausencia de contaminación del producto es un factor vital en la manufactura de plásticos transparentes, pigmentos, alimentos, medicina, semiconductores, etc. A veces, una contaminación provoca una descomposición catalítica. En estos casos, hay que usar un material muy resistente a la corrosión.

Pérdida de un producto de mucho valor

Nunca se debe permitir una fuga de un producto de alto costo, de modo que en esos casos se usarán materiales más caros, pero más seguros.

Efecto sobre seguridad y confiabilidad

La seguridad es un factor importante en la industria de productos tóxicos y peligrosos; ácidos de alta concentración, explosivos, materiales radiactivos, etc.

Otro problema es a veces la contaminación de agua potable por productos que se formaron por efecto de la corrosión.

1.6 CLASIFICACION DE LA CORROSION

A veces se clasifica en corrosión a alta temperatura y a baja temperatura; a veces en combinación directa (oxidación) y procesos electroquímicos. La clasificación más usual es:

- corrosión húmeda o "corrosión"
- corrosión seca u "oxidación"

La corrosión húmeda ocurre cuando el material está en contacto con agua (p. ej. agua condensada), mientras que la corrosión seca ocurre en contacto con gases incluyendo también vapor seco.

CAPITULO 2: PRINCIPIOS DE CORROSION

2.1 INTRODUCCION

La selección de un material depende de varios factores: hay que fijarse en el hecho de que una resistencia casi completa a la corrosión en cualquier medio corrosivo se puede lograr por el uso de vidrio o platino. Sin embargo, esta solución está lejos de ser económica y práctica. Un factor importante para la selección del material es a veces su tiempo de entrega.

Para entender el comportamiento en corrosión de los materiales se requiere un conocimiento básico en metalurgia física y química, electroquímica, termodinámica y fisicoquímica (fig 2.1).

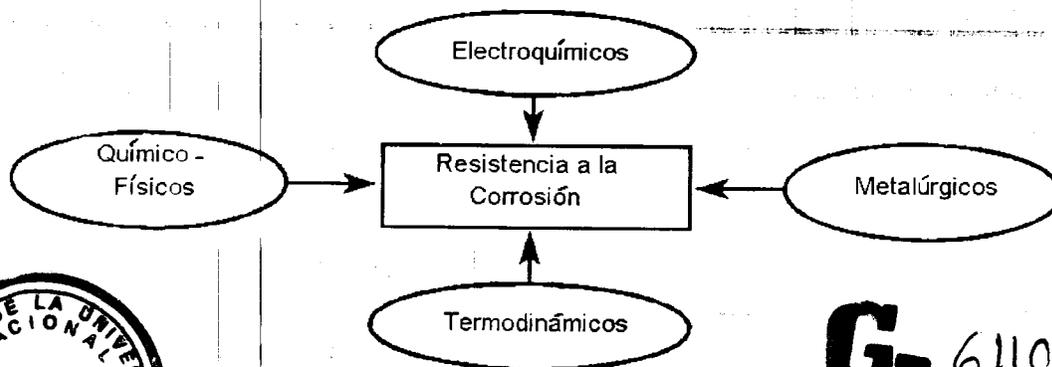


FIG. 2.1

Diferentes factores que determinan la resistencia a la corrosión



FACULTAD DE INGENIERIA

G-611034

2.2 EXPRESIONES PARA LA VELOCIDAD DE CORROSIÓN

El propósito de los estudios de corrosión de los materiales es el de poder compararlos unos con otros, para finalmente seleccionar la aleación adecuada para la aplicación específica.

La tabla siguiente compara algunos métodos clásicos para expresar la corrosión y unos comentarios referentes a estos:

Expresión	Comentario
Pérdida de peso, en g o mg porcentaje de cambio en peso	Muy pobre, ya que el tiempo y la forma de la probeta tienen mucha influencia sobre el resultado.
Miligramos por dm^2 y por día (mdd), gramos por dm^2 y por día, gramos por m^2 y por hora, gramos por pulgada ² y por hora, mols por cm^2 y por hora	Buena expresión, pero no indica directamente el grado de penetración.
pulgadas por año pulgadas por mes mm por año	Mejor, porque expresa una velocidad de penetración.
milipulgadas por año (mpy)	La mejor expresión, porque indica la velocidad de penetración en números enteros y pequeños (en la práctica de 0 a 200 mpy).

La fórmula siguiente da la conversión de datos a mpy:

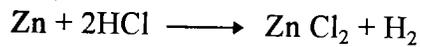
$$mpy = \frac{534 W}{DAT}$$

con: W= pérdida de peso en mg
D= densidad del material en g/cm^3
A= área de la probeta en plg^2
T= tiempo de exposición en horas

ASPECTOS ELECTROQUIMICOS

2.3 REACCIONES ELECTROQUIMICAS

Cuando se pone Zn en ácido clorhídrico (HCl) diluido ocurre una reacción química de disolución del Zn formando una solución de cloruro de zinc y desprendimiento de hidrógeno (burbujas de H_2). La reacción es:



Ya que el ácido clorhídrico y el cloruro de zinc se ionizan (disocian) en el agua, tenemos mejor:

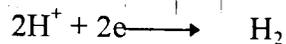


Vemos entonces que los iones Cl^- no intervienen en el proceso y que en realidad la valencia del zinc subió de 0 a + 2, mientras que la valencia del ión de hidrógeno H^+ bajó de + 1 a 0. Por lo tanto las reacciones parciales son:

a) Oxidación del zinc (aumento en valencia) según:



b) Reducción del hidrógeno (disminución de la valencia) según:



La oxidación produce electrones, los cuales se consumen luego en la reducción: durante la corrosión metálica, la velocidad de oxidación (corrosión) es siempre igual a la velocidad de reducción.

La figura 2-2 muestra la corrosión de Zn en HCl. Esta reacción es electroquímica: se puede dividir en dos reacciones parciales con producción y consumo de electrones.

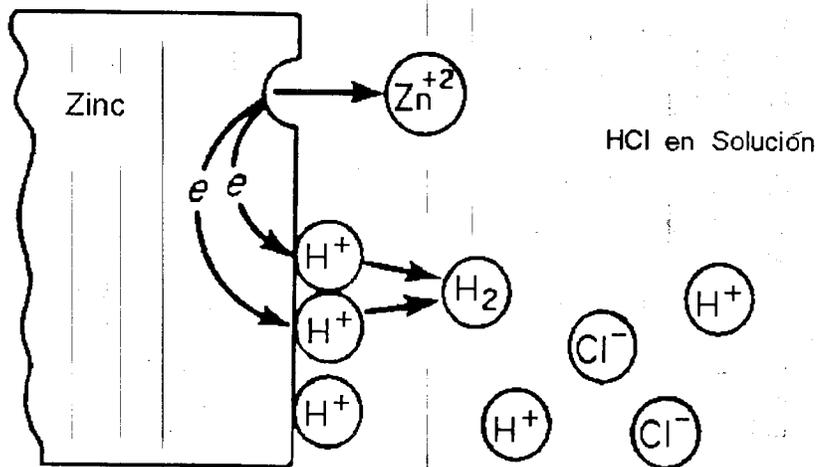
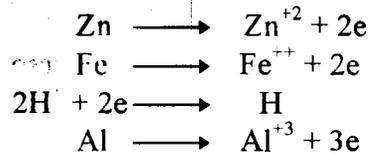


FIG. 2.2
Reacciones electroquímicas de la corrosión
de Zn en HCl

La corrosión de Fe o Al en HCl diluido según las reacciones:



puede parecer diferente a primera vista, pero considerando las reacciones parciales:



vemos que las 3 reacciones son electroquímicas y muy parecidas: todas llevan a una reducción del H_2 con desprendimiento y el metal se oxida a su forma iónica, disolviéndose.

La figura 2.2 bis sirve para explicar los conceptos de reacción anódica y catódica.

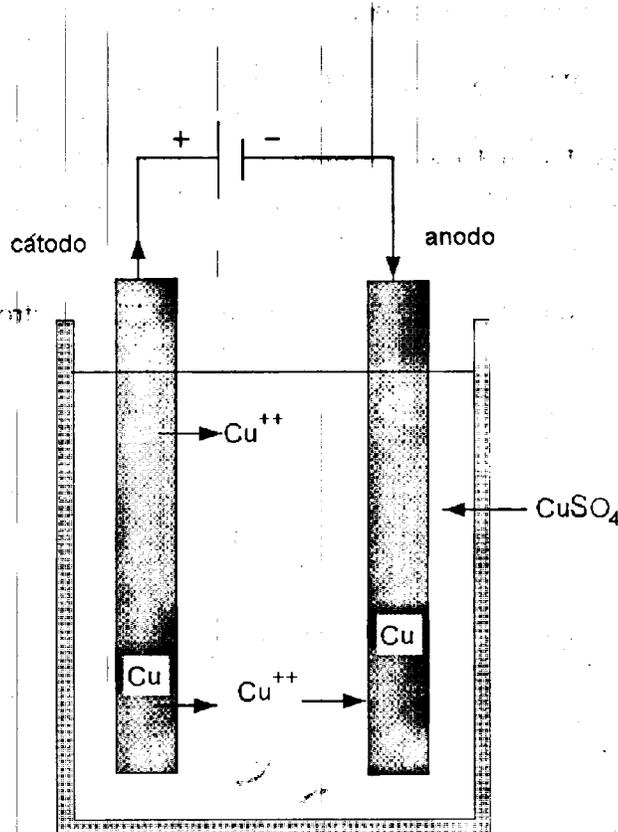
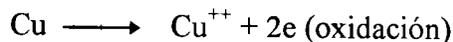


FIG. 2.2
Reacciones anódicas y catódicas

En un vaso disolvemos CuSO_4 en agua y colocamos dos barras (electrodos) de cobre, las cuales conectamos a una pila (= bomba de electrones).

En el polo positivo (ánodo) ocurre una reacción anódica:



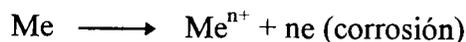
ya que la pila está sacando electrones de la barra de cobre que sirve como ánodo. En el cátodo sobran muchos electrones, los cuales se van a recombinar con los iones del cobre Cu^{++} en el líquido, depositándose sobre el cátodo (reacción catódica):



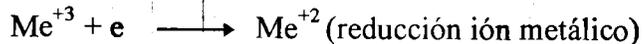
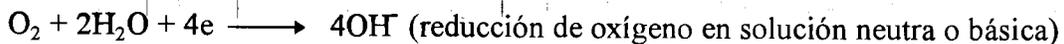
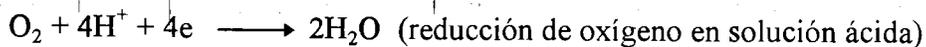
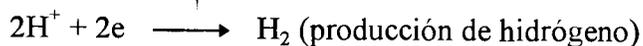
Conclusión: la corrosión es una reacción anódica (ocurre en el ánodo) que produce electrones, los cuales se consumen en el cátodo en una reacción catódica (de reducción de algún producto, p.ej. H^+ en un ácido). Los iones de cloruro Cl^- , de sulfato SO_4^{-2} , de nitrato NO_3^{-1} , etc no intervienen en esas reacciones electroquímicas.

En forma general tenemos:

- Reacción anódica:

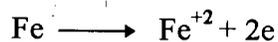


- Reacciones catódicas (más usuales)

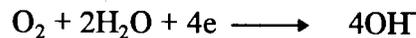


Ejemplo: corrosión de Fe en agua (atmósfera húmeda):

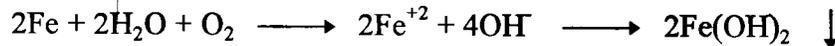
reacción anódica:



reacción catódica:



reacción total:



el hidróxido ferroso precipita y se oxida aún más en agua aireada según:



A veces, en un proceso de corrosión, ocurren varias reacciones anódicas o catódicas al mismo tiempo. En estos casos, tenemos que la velocidad de la suma de las reacciones anódicas será igual a la velocidad de la suma de las reacciones catódicas.

La fig. 2-3 muestra por ejemplo la corrosión de Zn en ácido clorhídrico HCl aireado (contiene O_2 disuelto). Además de la reacción catódica del caso anterior (fig. 2-3), ocurre ahora una reducción de oxígeno, de modo que también aumentará la reacción anódica y por lo tanto la corrosión.

Una impureza usual en ácido clorhídrico comercial es el ión férrico Fe^{+3} . La corrosión en este medio será mayor debido a la reacción catódica adicional.

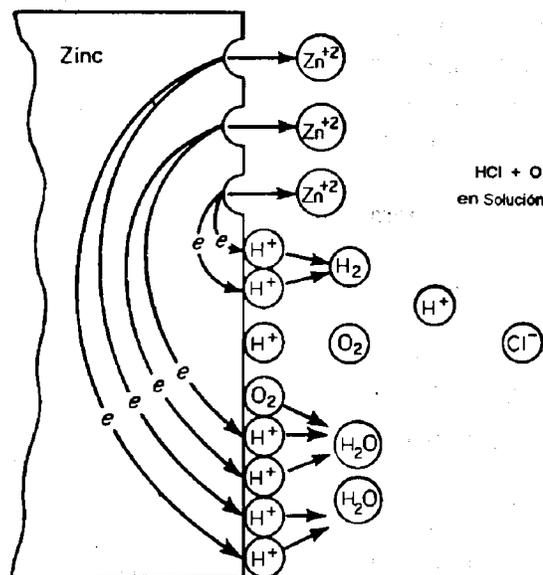
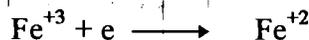


FIG. 2.3
Corrosión de Zn en solución aireada de HCl



Es muy importante darse cuenta que las reacciones anódicas y catódicas que ocurren durante un fenómeno de corrosión dependen una de otra, de modo que será posible reducir la corrosión reduciendo sólo una de las dos reacciones. Por ejemplo en el caso anterior del ácido impuro, habrá menos corrosión si eliminamos los iones férricos. Una reducción del porcentaje de oxígeno disuelto reduce en muchos casos la corrosión: no hay corrosión de acero en agua marina si no contiene oxígeno, porque no hay ninguna reacción catódica.

Si pintamos la superficie del metal, ya no habrá contacto físico entre el metal y el medio corrosivo: no ocurrirá ninguna reacción electroquímica. Un inhibidor de la corrosión interfiere con una de las reacciones parciales y reduce la corrosión.

Es obvio que para una alta velocidad de corrosión es preciso tener una buena conductividad eléctrica tanto dentro del metal como a través del electrólito (medio corrosivo). Entonces, lógicamente, agua muy pura será menos corrosiva que agua salina.

2.4 POLARIZACION

La polarización es un fenómeno básico para la comprensión de la corrosión y a continuación se describirá brevemente aquí, a reserva de que el lector interesado se refiera a los capítulos 9 y 10.

La velocidad de una reacción electroquímica está limitada por varios factores tanto físicos como químicos. El retraso que ocurre en la reacción se denomina "polarización", de la cual se distinguen las dos formas siguientes:

- a. polarización de activación
- b. polarización de concentración

La fig. 2-4 muestra esquemáticamente los diferentes pasos para la reducción de hidrógeno sobre el metal:

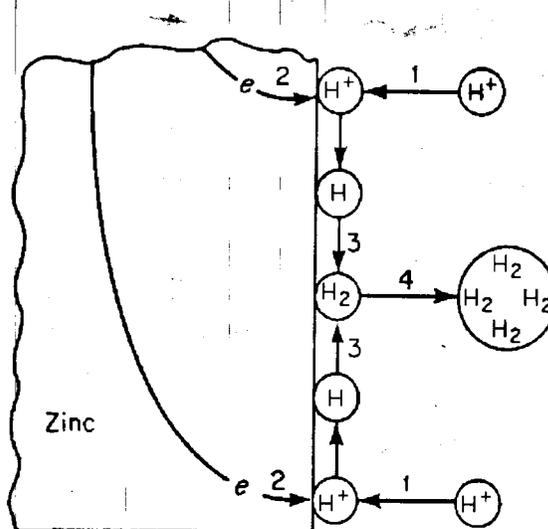


FIG. 2.4
Mecanismo de polarización de activación

1: absorción; 2: transferencia de electrones; 3: recombinación de los átomos; 4: formación de burbuja de gas. Cada paso requiere una energía de activación, de modo que finalmente resulta algún retraso en la reacción (polarización de activación).

La polarización de concentración se debe a un fenómeno de retraso debido a problemas de transporte de iones desde el interior de la solución hacia la superficie del metal (fig. 2-5).

Durante la corrosión en un medio de alta concentración (p. ej. ácido concentrado), el control es a través de una polarización por activación, ya que casi no hay problemas de transporte por la alta concentración de iones presentes.

En casos de corrosión en medios de baja concentración (p. ej. ácido diluido, solución salina aireada) el control es por polarización de concentración.

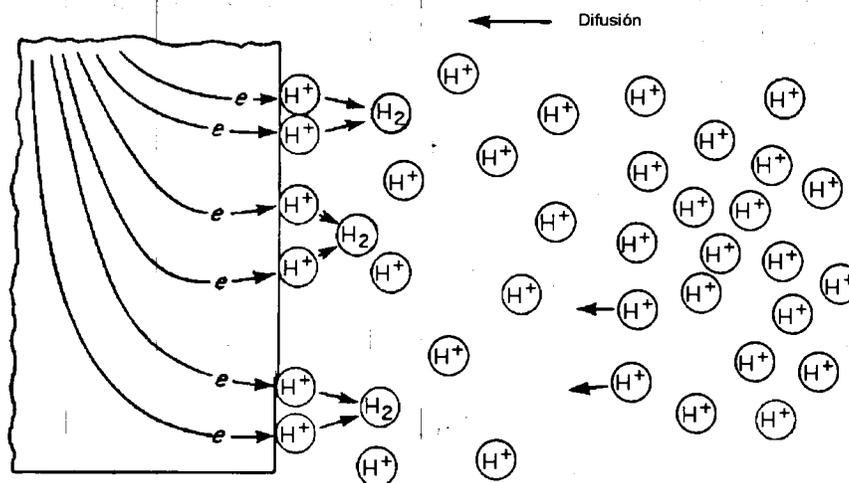


FIG. 2.5

Mecanismo de polarización de concentración

Es de suma importancia saber si la reacción catódica (la cual es muy sensible a polarización por concentración) está controlada por una polarización de activación o de concentración, ya que según el tipo de control, una variación del ambiente tendrá un efecto totalmente diferente. Por ejemplo, la velocidad de flujo del medio corrosivo reducirá el retraso reactivo debido a una polarización de concentración, pero no tendrá influencia sobre la polarización de activación.

Entonces, el aumento del flujo corrosivo sólo incrementará la corrosión si el proceso tiene un control por concentración (ver más adelante).

2.5 PASIVIDAD

En principio, la pasividad es la pérdida de reactividad química que ocurre con algunos metales en algunos medios específicos. Afortunadamente, varios metales clásicos como Fe, Ni, Si, Cr, Ti y sus aleaciones presentan este fenómeno y el Zn, Cd, U y el Th presentan efectos de pasivación bajo condiciones especiales.

Se puede describir la pasivación de un metal en diagramas "poder oxidante del medio corrosivo/velocidad de corrosión", p. ej. fig. 2-6 y 2-7.

En la fig. 2-6, vemos que cuando aumenta el poder oxidante de la solución, se realiza más rápido la corrosión. Esto es lo que ya se demostró en el punto 2-3 del capítulo presente, cuando se aumentó el porcentaje en O_2 de una solución de HCl en contacto con Zn (fig. 2-3).

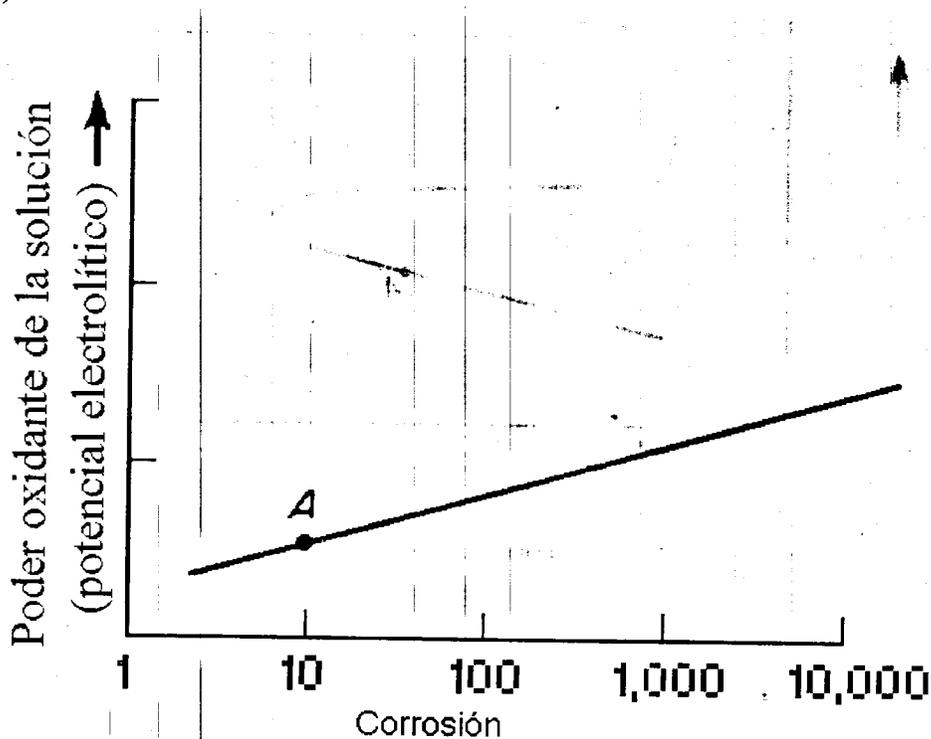


FIG. 2.6
Corrosión de un metal sin pasivación

En cursos avanzados de corrosión se demuestra que la relación entre poder oxidante y velocidad de corrosión es exponencial, de modo que si la graficamos en un diagrama semilogarítmico, sale una línea recta (fig. 2-6). En los capítulos 9 y 10 se describirá que el poder oxidante puede ser definido por el potencial electroquímico E.

Ahora, la fig. 2-7 representa el comportamiento típico de un metal pasivable, con sus tres zonas características activa, pasiva y transpasiva. Vemos que al principio (cerca del punto A), la corrosión aumenta exponencialmente con un aumento en el poder oxidante. Llegado a un nivel determinado de poder oxidante, la corrosión se reduce bruscamente: el metal se vuelve pasivo. Si el poder oxidante aumenta de manera excesiva, vuelve a ocurrir una corrosión: el metal es transpasivo.

Hay que observar que durante la transición de activo a pasivo, la reducción en velocidad de corrosión es de un factor de 10^3 hasta 10^6 . Se supone que la pasivación se debe a la formación de una película muy delgada sobre la superficie del metal, la cual impide las demás reacciones electroquímicas.

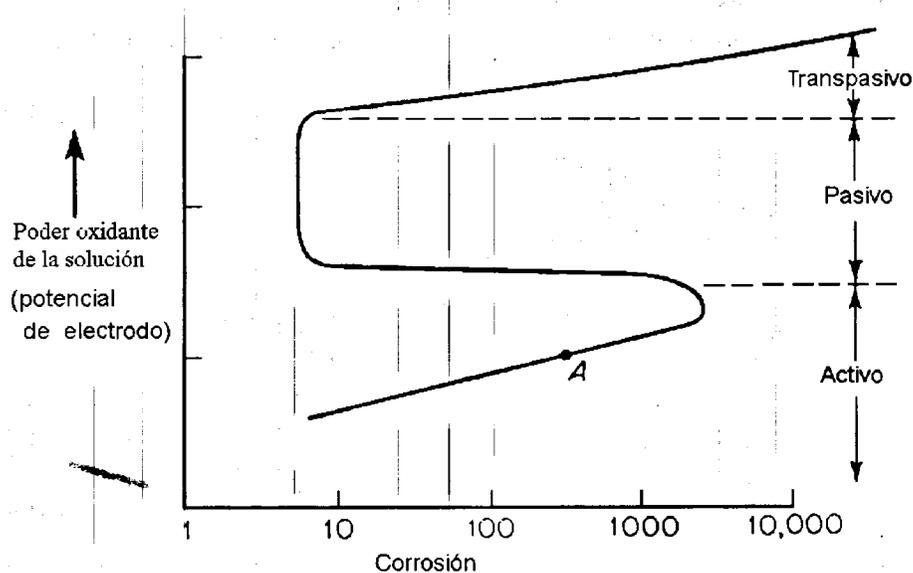


FIG. 2.7
Corrosión de un metal pasivable

EFFECTOS DEL MEDIO CORROSIVO

Una pregunta usual en la práctica es: ¿qué pasa con la velocidad de corrosión si modificamos algún parámetro del proceso?

2.6 EFECTO DEL OXIGENO Y DE LOS OXIDANTES

La fig. 2-8 muestra esquemáticamente el efecto del oxígeno o de los oxidantes sobre la velocidad de corrosión. La forma de la curva de la fig. 2-8 es muy parecida a la forma de la fig. 2-7.

El comportamiento en la zona 1 del diagrama es característica para los metales normales (que no presentan el fenómeno de la pasivación) y también para metales pasivables, pero sobre los cuales todavía no se formó la película protectora (fig. 2-7).

Ejemplos para la zona 1 en la figura 2-8 son: Monel (aleación Ni-Cu) en HCl diluido y aireado; Cu en H₂SO₄ diluido y aireado, los metales que no se pasivan, y además Fe en agua aireada. Aunque el Fe puede ser pasivado, la solubilidad del oxígeno en el agua es demasiado baja para proporcionar el poder oxidante necesario.

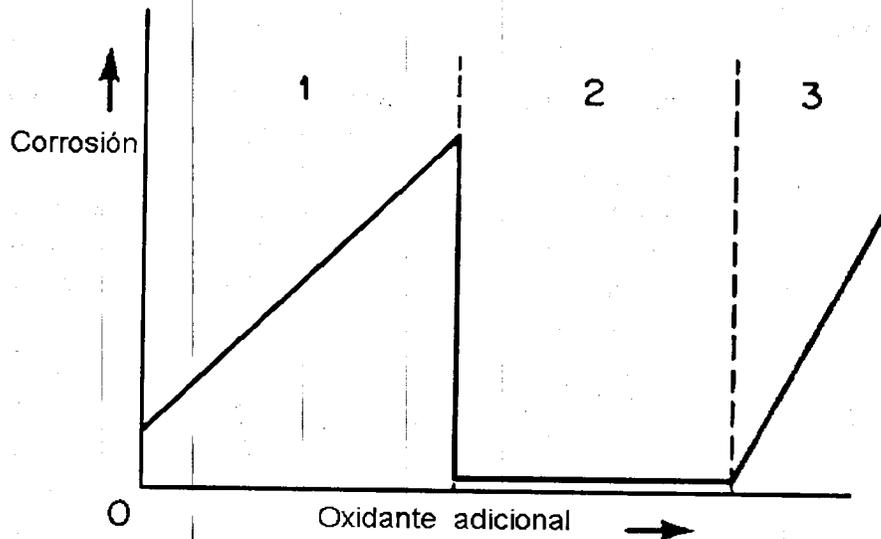


FIG. 2.8
Efecto del poder oxidante sobre la velocidad de corrosión

Materiales en la zona 1-2 son acero inoxidable 304 (18 Cr - 8 Ni) en H₂SO₄ con Fe³⁺ y Ti en HCl + Cu²⁺. Si el poder oxidante del medio corrosivo es suficiente, estos materiales pasarán a la zona 2 (pasiva) y se reducirá muchísimo su corrosión.

Existen combinaciones tales en que solo presenta comportamiento en la zona 2, el inoxidable 18 Cr - 8 Ni en HNO₃ y el Hastello y C (56 Ni - 15 Cr - 17 Mo) en FeCl₃ son totalmente pasivos. Una variación del poder oxidante no les afecta. Estas condiciones se encuentran normalmente cuando un metal pasivable está en contacto con medios oxidantes como ácido nítrico y cloruro férrico.

El comportamiento en la zona 2-3 ocurre cuando un metal pasivado se expone a un oxidante muy fuerte, pasando así a la zona transpasiva. Este fenómeno ocurre p. ej. cuando un acero inoxidable está en un medio corrosivo conteniendo fuertes oxidantes como cromatos Cr₂O₃.

En algunos casos (p. ej. 304 en mezclas de $H_2SO_4 + HNO_3$ a alta temperatura) se transcurren todas las zonas 1-2-3.

La conclusión que sacamos de la fig. 2-8 es que el efecto de un oxidante sobre la velocidad de corrosión será muy diferente según el medio y el metal considerados.

2.7 EFECTO DEL FLUJO DEL MEDIO CORROSIVO

También estos efectos son muy complejos y dependen de las características del metal y del medio corrosivo.

La figura 2-9 muestra observaciones típicas cuando la agitación o la velocidad de flujo del medio corrosivo aumentan. Si la corrosión está controlada por polarización de activación, no le afectará la velocidad, como se representa en la curva B, típica para Fe en HCl diluido y 304 en H_2SO_4 . Si la corrosión está bajo control de difusión catódica (o sea polarización catódica de concentración), la velocidad aumentará la corrosión, como esta representado en la zona 1 de la curva A. Esto ocurre generalmente cuando un oxidante está presente en baja concentración: Fe en $H_2O + O_2$; Cu en $H_2 + O_2$.

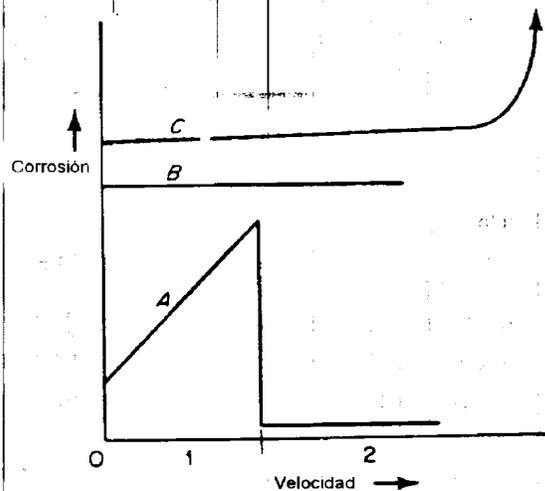


FIG. 2.9

Efecto de la velocidad de flujo del medio corrosivo

Si en el mismo caso el metal es fácilmente pasivable, entonces se observará la curva A entera (zona 1 + 2), lo que significa que a mayor agitación se logrará la formación de la película pasivadora. Materiales muy pasivables como 304 en $H_2SO_4 + Fe^{+3}$ y Ti en HCl + Cu^{+2} presentan este comportamiento: menos corrosión a alta velocidad del medio corrosivo.

Finalmente, algunos metales logran una protección por medio de una capa más o menos gruesa de productos de corrosión. Estas capas son muy diferentes de las películas de pasivación y se forman p. ej. sobre acero en H_2SO_4 concentrado y sobre plomo en H_2SO_4 diluido. Si ahora la velocidad de flujo aumenta mucho, es posible que se presente un daño mecánico o eliminación de la capa protectora, llevando a una corrosión representada en la curva C de la figura 2-10. Este fenómeno se denomina a veces "corrosión-erosión" (ver capítulo 3).

2.8 EFECTO DE LA TEMPERATURA

La temperatura aumenta la velocidad de casi todas las reacciones químicas. La figura 2-10 representa dos efectos comunes de la temperatura sobre la velocidad de corrosión. En la curva A se observa un incremento rápido (exponencial) de la corrosión con la temperatura. El comportamiento representado en B también es bastante usual al principio (bajas temperaturas) la corrosión casi no varía, hasta que a alguna temperatura aumenta rápidamente. En el caso del aumento de corrosión de 304 en HNO_3 (curva B), la explicación es sencilla: el poder oxidante del HNO_3 aumenta con la temperatura, y el acero 304 pasa de pasivo a transpasivo.

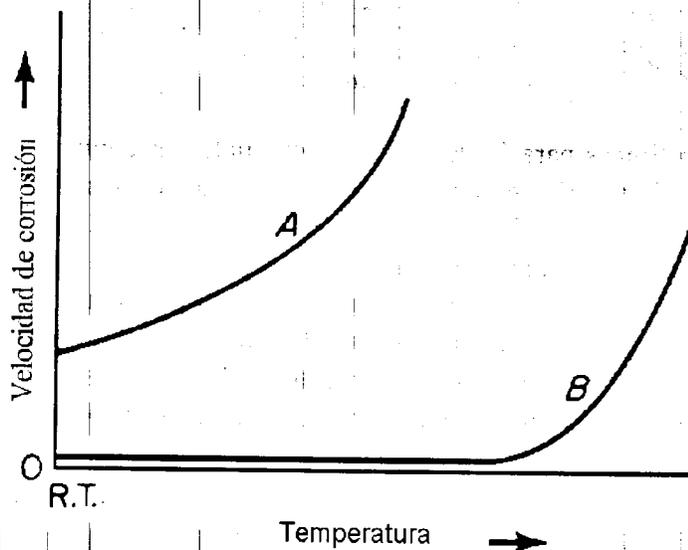


FIG. 2.10
Efecto de la temperatura sobre la velocidad
de corrosión

2.9 EFECTO DE LA CONCENTRACION DEL MEDIO CORROSIVO

Este efecto se representa esquemáticamente en la fig. 2-11. En la curva A se observan las zonas 1 y 2. Si el metal es pasivo, casi no le afecta la concentración (A1) por ejemplo Ni en NaOH, 18 Cr-8 Ni en HNO₃, Hastelloy B en HCl, Ta en HCl. En algunos casos, un aumento de la concentración puede destruir (p. ej. disolver) la capa protectora (curva A 1-2.) por ejemplo Monel en HCl y Pb en H₂SO₄. En el caso del plomo en H₂SO₄, la capa de PbSO₄ se disuelve en el ácido concentrado.

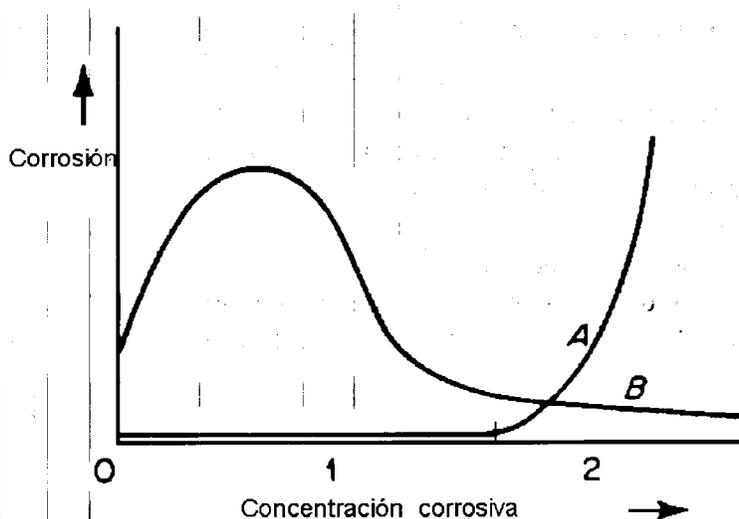


FIG. 2.11
Efecto de la concentración del medio corrosivo

Curvas del tipo B son típicas para ácidos solubles en cualquier concentración por ejemplo Al en ácido acético y HNO₃, Fe en H₂SO₄: al principio, cuando aumenta la concentración del ácido, la corrosión aumenta debido a la mayor concentración de iones de hidrógeno H⁺. Si la concentración aumenta aún más, la corrosión llega a un máximo y empieza a disminuir: esto se debe a la reducción de la disociación del óxido cuando su concentración aumenta mucho. Esto explica también por qué los ácidos comunes como el sulfúrico, acético, hidrófluórico y otros son prácticamente inertes en estado puro (100% de concentración) y a temperatura moderada, pero que aumentan su corrosividad cuando se diluyen.

2 - 10 EFECTO DE LA CELDA GALVÁNICA

Muchas veces es inevitable el contacto entre metales diferentes. En el capítulo 3 se explicará con mayor detalle el funcionamiento de una celda (pila) galvánica. La fig. 2-12

sirve para explicar brevemente el fenómeno: un pedazo de cinc en contacto con platino (metal noble, no tiene tendencia a la corrosión) está sumergido en HCl diluido.

El efecto de la presencia de platino es doble:

- aumenta la superficie sobre la cual se reducen los iones de hidrógeno a H_2 .
- como la formación de gas H_2 sobre Pt es más fácil que sobre Zn, aumenta la velocidad de reacción catódica.

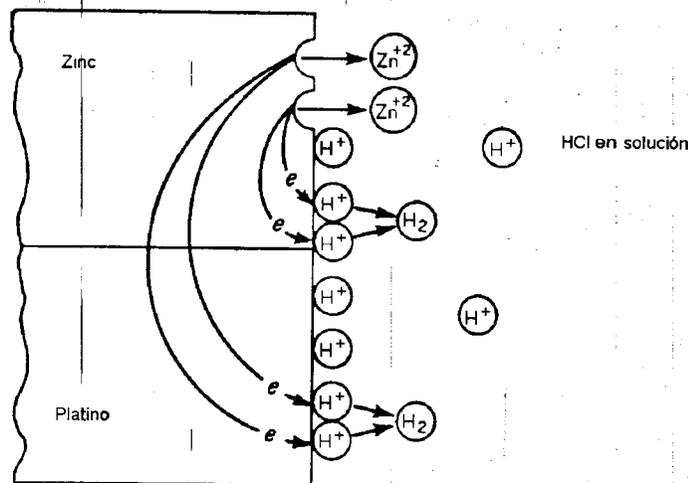


FIG. 2.12
Relaciones electroquímicas en un
acoplamiento galvánico de Zn y Pt.

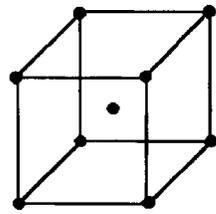
Consecuencia: mayor reacción anódica y entonces mayor corrosión. Es una regla general que por el acoplamiento de 2 elementos (o aleaciones) diferentes se forma una celda galvánica y la corrosión del elemento menos noble aumenta bastante (ver capítulo 3).

ASPECTOS METALURGICOS

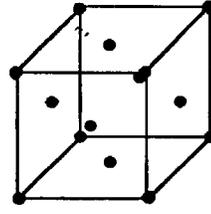
2-11 PROPIEDADES METÁLICAS

Los metales y aleaciones son sólidos cristalinos. Sus principales tipos de estructura cristalina se muestran en la fig. 2-13: el hierro y acero convencional son cúbicos a cuerpo centrado (CCuC); los aceros inoxidables austeníticos, el plomo, el cobre, el aluminio, son cúbicos a caras centradas (CCaC) y el zinc, el magnesio, son hexagonal compacto (hc).

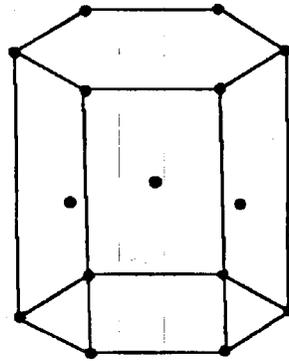
Las propiedades de los materiales metálicos dependen directamente de su tipo de enlace y de estructura (como también vale para cualquier tipo de material). Tal vez sea la propiedad más importante de los metales su deformabilidad plástica (ductilidad, plasticidad).



Cúbica centrada en el cuerpo



Cúbica centrada en las caras



Hexagonal compacta

FIG. 2.13

Estructuras típicas de materiales metálicos

Los metales tecnológicos (usuales) se componen de una gran cantidad de pequeños cristales (granos) de superficie irregular y de orientación al azar. A este material se le denomina "policristalino". Allí donde se tocan los cristales ya no hay estructura cristalina: la delgada zona en desorden entre los granos se llama "límite de grano" (fig. 2-14) y tiene mayor energía que el interior del grano. Por eso es que en un ataque químico para metalografía se disuelven de preferencia los límites de grano y así se hacen visibles.

Una aleación es una mezcla de dos o más metales, formando productos homogéneos (de una sola fase) o heterogéneos (de varias fases). Una aleación homogénea se llama también solución sólida, p. ej. los aceros tipo 18Cr-8Ni (304): el Fe, Ni, Cr y C se disolvieron totalmente uno en otro, formando una sola fase sólida. En las aleaciones heterogéneas

aparecen diferentes fases, ya que se sobrepasa el límite de solubilidad y ocurre una precipitación de una segunda fase. Un acero al carbono 1040 se compone por ejemplo de dos "constituyentes": ferrita o hierro (CCuC) y perlita, la cual se compone de dos fases: ferrita y cementita o carburo de hierro (Fe_3C).

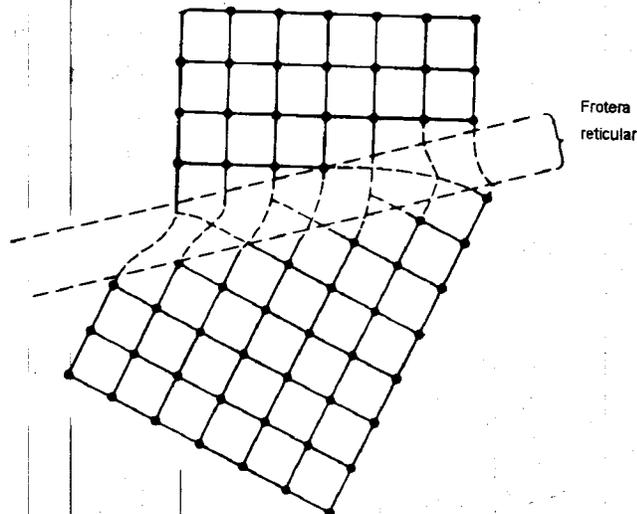


FIG. 2.14
Representación esquemática de un límite de grano

Normalmente, una solución sólida homogénea es más dúctil (más deformable) pero más débil (con menor resistencia mecánica, a la deformación y a la ruptura) que aleaciones heterogéneas. Además, las soluciones sólidas homogéneas resisten más a la corrosión, por la falta de celdas galvánicas.

Cuando una fase (solución sólida) saturada se enfría, se hace supersaturada y tiende a precipitarse una segunda fase en forma de precipitación. Este proceso es en realidad una transformación, la cual está controlada por un efecto de nucleación y de crecimiento de los núcleos formados. Muy a menudo la precipitación empieza en los límites de grano, porque la nucleación es más probable en esa zona.

En forma general, un metal de alta pureza resiste más a la corrosión que un material industrial (pero es más caro). Ejemplo: corrosión de Al en HCl

pureza:	99.998%	corrosión relativa:	1
	99.97 %		1000
	99.2 %		30000

2-12 CORROSION TIPO ANILLO-GUSANO

Un ejemplo de la importancia de los factores metalúrgicos es la corrosión tipo anillo-gusano. A menudo se somete el acero a gradientes de temperatura bastante importantes durante su conformado en caliente o montaje (soldaduras). Por ejemplo, hay que calentar el extremo de un tubo para forjarle un borde, lo que provoca cambios en la estructura metalográfica en el tubo, como p. eje. una esferoidización de los carburos (se transformaron de laminillas a esferillas). Durante el servicio posterior, esta zona es más sensible a la corrosión y produce la corrosión mencionada como tipo "anillo-gusano". Se puede evitar esta falla por un recocido del tubo entero, para producir una estructura uniforme.

CAPITULO 3: LAS OCHO FORMAS DE CORROSION

Es conveniente clasificar la corrosión según la forma en la cual aparece. En la mayoría de los casos, un examen a simple vista permite clasificar el tipo de corrosión entre uno de los siguientes:

- **corrosión uniforme**
- **corrosión galvánica**
- **corrosión en grietas**
- **corrosión en picaduras**
- **corrosión intercrystalina**
- **disolución selectiva**
- **corrosión - erosión**
- **corrosión bajo tensión**

Una observación y determinación minuciosa del tipo de corrosión proporciona a menudo información muy valiosa para resolver el problema.

CORROSION UNIFORME

La **corrosión uniforme** es muy común y se caracteriza por una reacción sobre la superficie entera del material, reduciendo así su espesor hasta que finalmente llegue a la ruptura.

Este tipo de corrosión representa el mayor porcentaje de destrucción de metal, pero no es muy interesante desde el punto de vista técnico, ya que casi nunca se utiliza un material totalmente falso para la aplicación específica.

Es posible prevenir o reducir la corrosión uniforme por el uso de:

- a) materiales adecuados, incluyendo recubrimientos
- b) inhibidores
- c) protección catódica

Estos métodos de prevención de corrosión se discutirán con mayor detalle en el capítulo 6. Las demás formas de corrosión que se examinarán a continuación son de naturaleza más insidiosa y más difíciles de predecir. Además, están muy localizadas y el ataque químico se reduce a una área limitada, lo que puede provocar y provoca a menudo una falla prematura inesperada de máquinas y herramientas así como el paro de la planta.

CORROSION GALVANICA O BIMETALICA

Normalmente, cuando se sumergen dos materiales diferentes en una solución corrosiva o conductora, se establece un potencial eléctrico entre los dos, una corriente de electrones fluye y causa una corrosión en el ánodo (ver cap. 2).

La fuerza activadora para la corriente eléctrica y por ende para la corrosión es la diferencia de potencial entre los metales. La fig. 3-1 muestra una pila clásica: el electrodo de grafito (c) actúa como material noble (resistente a la corrosión), entonces cátodo, mientras que el cinc se corroe, produciendo electrones (ánodo). En este caso, la corrosión del cinc se aprovecha directamente para producir corriente eléctrica.

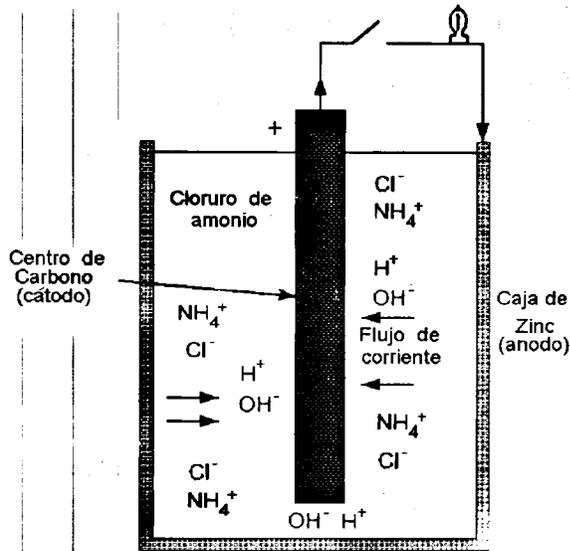


FIG. 3.1

Sección de una pila galvánica clásica

3-1 FUERZA ELECTROMOTRIZ Y SERIE GALVANICA

La base para la predicción de las condiciones de corrosión de los materiales es el potencial eléctrico reversible de un metal en una solución de sus iones.

La figura 3.1 bis muestra un electrodo normal de Cu en una solución de iones Cu^{2+} con actividad unitaria, o sea conteniendo 1 mol de producto por litro.

Si se mide el potencial a 25°C entre el metal y su solución se encuentra el valor $E^\circ = +0.337$ Volt. Se estableció como potencial de referencia ($E^\circ = 0.000$ Volt) el potencial del

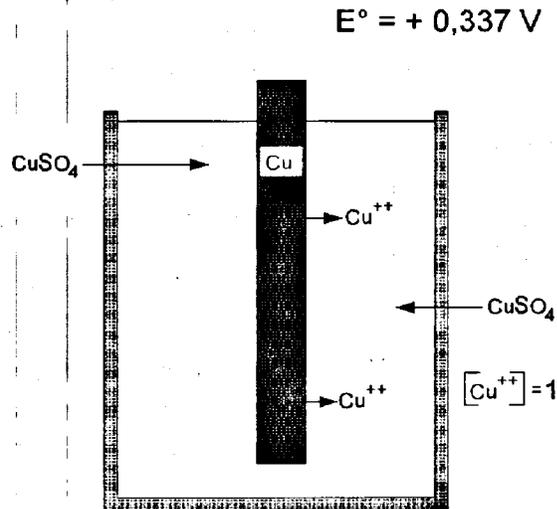
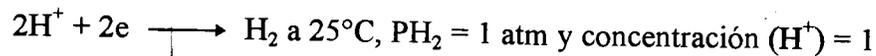


fig 3.1 bis

Potencial de equilibrio de Cu

electrodo de hidrógeno con la reacción electroquímica:



La tabla siguiente da los valores de los potenciales electroquímicos de metales en equilibrio con una concentración unitaria de sus iones a 25°C con respecto al electrodo de hidrógeno descrito anteriormente.

	Metal-ion metálico en equilibrio	Potencial del electrodo vs. electrodo normal de hidrogeno a 25°C , volts
↑ Noble o catódico	Au-Au ⁺³	+1.498
	Pt-Pt ⁺²	+1.2
	Pd-Pd ⁺²	+0.987
	Ag-Ag ⁺	+0.799
	Hg-Hg ₂ ⁺²	+0.788
	Cu-Cu ⁺²	+0.337
	H ₂ -H ⁺	0.000
↓ Activo o anódico	Pb-Pb ⁺²	-0.126
	Sn-Sn ⁺²	-0.136
	Ni-Ni ⁺²	-0.250
	Co-Co ⁺²	-0.277
	Cd-Cd ⁺²	-0.403
	Fe-Fe ⁺²	-0.440
	Cr-Cr ⁺³	-0.744
	Zn-Zn ⁺²	-0.763
	Al-Al ⁺³	-1.662
	Mg-Mg ⁺²	-2.363
	Na-Na ⁺	-2.714
	K-K ⁺	-2.925

TABLA 3-1
Potenciales electroquímicos estandar de metales puros

De la tabla se tiene que el potencial de equilibrio entre Cu y Zn es de 1.1 Volt. También se puede deducir cuál de los metales de una celda será el más activo y funcionará entonces como ánodo (corrosión).

La tabla anterior sólo indica el potencial de equilibrio de metales puros en una solución de sus iones. Esto es poco práctico y poco útil, ya que pocas veces se usan metales puros y casi nunca en soluciones de sus propios iones. Más útil es entonces la tabla 3-2 en la cual

se comparan los potenciales relativos de algunos materiales de ingeniería, medidos en agua marina pura por la International Nickel Company.

En la tabla 3-2 no se indican los valores exactos del potencial, ya que esto depende mucho de los parámetros del ensayo: composición exacta de la aleación y del medio corrosivo, temperatura, etc... Además, sería necesario efectuar las mediciones para un sin fin de aleaciones y de ambientes.

↑	Platino
	Oro
	Grafito
	Titanio
	Plata
	[Chlorimet 3 (62 Ni, 18 Cr, 18 Mo)
	[Hastelloy C (62 Ni, 17 Cr, 16 Mo)
	[18-8 Acero inoxidable (pasivo)
	[Acero inoxidable al cromo (Con ó sin Mo.)
	[(11-30%) Cr (pasivo)
	[Inconel (pasivo) (80 Ni, 13 Cr, 7 Fe)
	[Níquel (pasivo)
	Soldadura de plata
	[Monel (70 Ni, 30 Cu)
	[Cuproníquel
	[Bronces (Sn, Cu)
	[Cobre
	[Latones (Cu, Zn)
	[Chlorimet 2 (66 Ni, 32 Mo, 1 Fe)
	[Hastelloy B (60 Ni, 30 Mo, 6 Fe, 1 Mn)
	[Inconel (activo)
	[Níquel (activo)
	Estaño
	Soldadura al plomo estaño
	[18-8 Mo-Acero inoxidable (activo)
	[18-8 Acero inoxidable (activo)
	Ni-Resistente (hierro fundido al alto níquel)
	Acero inoxidable al cromo, 13% Cr (activo)
	[Hierro fundido
	[Acero o Hierro
	2024 Aluminio (4.5 Cu, 1.5 Mg, 0.6 Mn)
	Cadmio
	Aluminio comercial puro (1100)
	Zinc
	Magnesio y aleaciones de este
↓	

TABLA 3-2
Series galvánicas de algunos metales y aleaciones comerciales dentro de agua de mar

En general, las posiciones de los metales y de las aleaciones en la serie galvánica de la tabla 3-2 corresponden bastante con la serie de la tabla 3-1. Hay que observar que el acero inoxidable pasivado es mucho más noble que este mismo acero pero no pasivado. Lo mismo ocurre con Inconel, que es prácticamente un níquel inoxidable.

También es importante observar los paréntesis que juntan algunos metales o aleaciones. Estos materiales tienen una composición muy parecida y en la práctica no es muy probable que se forme una celda galvánica entre esos materiales.

En muchos casos, la información de la tabla 3-2 es suficiente para explicar y remediar problemas de corrosión. Por ejemplo: un yate con casco de Monel y remaches de acero se inutilizó rápidamente debido a una fuerte corrosión de los remaches de acero; una oxidación fuerte ocurrió en tubos de aluminio conectados a codos de bronce; calentadores domésticos para agua hechos en acero se corroen rápidamente cuando son conectados a tuberías de cobre; émbolos de bombas y ejes de válvulas en acero o en otro material más resistente presentan fuerte corrosión galvánica en contacto con cojinetes o empaques de grafito.

A veces ocurre una corrosión galvánica en lugares inesperados: un recubrimiento de tela impregnada con sales de cobre causó corrosión sobre tubos de acero. Se resolvió el problema usando un recubrimiento de nylon recubierto de vinilo, sin contener elementos metálicos.

Estos ejemplos demuestran que uno de los papeles del ingeniero de corrosión es seleccionar los materiales adecuados y de evitar celdas galvánicas. Sin embargo, a veces es más económico usar materiales diferentes: p. ej. sale más económico utilizar tubos delgados de cobre sobre una lámina gruesa de acero en un calentador de agua, ya que el acero protege al cobre y por su espesor tendrá una vida útil mayor.

El potencial electroquímico entre metales diferentes pueden cambiar en función del tiempo: la corrosión forma productos que se depositan sobre el ánodo, reduciendo así el flujo de electrones y la corrosión.

En fenómenos de corrosión galvánica predomina a menudo la polarización catódica. El comportamiento en corrosión es entonces muy sensible a cambios de parámetros y hay que conocer bien los factores de influencia. Por ejemplo, el titanio es muy noble en agua marina (resiste muy bien); sin embargo, el acoplamiento galvánico de otros materiales menos resistentes al titanio no aumenta mucho la corrosión galvánica, porque el titanio se polariza catódicamente en agua marina.

Resumiendo, la serie galvánica de la tabla 3-2 es más útil que la serie de fuerzas electromotrices (fem) de la tabla 3-1. Sin embargo, hay excepciones en el comportamiento, como se discutirá más adelante, de modo que es siempre muy importante llevar a cabo una prueba de corrosión antes de utilizar un material dudoso.

3-2 EFECTO DEL MEDIO AMBIENTE.

La naturaleza y la agresividad del medio corrosivo determinan el grado de corrosión galvánica. Normalmente el metal con menos resistencia al corrosivo dado será el ánodo de la celda. Cuando varía el medio corrosivo, es posible que se invierta la celda galvánica: el ánodo se hace cátodo y viceversa: ver tabla 3-3

Ambiente	<u>No Acoplado</u>		<u>Acoplado</u>	
	Zinc	Acero	Zinc	Acero
0.05 M MgSO ₄	0.00	-0.04	-0.05	+0.02
0.05 M Na ₂ SO ₄	-0.17	-0.15	-0.48	+0.01
0.05 M NaCl	-0.15	-0.15	-0.44	+0.01
0.005 M NaCl	-0.06	-0.10	-0.13	+0.02

TABLA 3.3

Cambios en el peso del zinc y acero acoplado y no acoplado (en gr.)

Cinc y acero se corroen cada uno cuando están separados, si los acoplamos, usualmente se corroe el cinc. protegiendo así al acero (acero galvanizado). En algunos casos excepcionales, como agua doméstica a 180°F, el acero se hace ánodo, probablemente debido a algún producto de corrosión sobre el cinc.

El tantalio es un metal con alta resistencia a la corrosión y es anódico con Pt y C, pero sólo se activa la celda a mayor temperatura. Por ejemplo en la celda Ta-Pt, la corriente empieza a fluir a 110°C y llega sólo a 100mA/pie² a 265°C. El tantalio es catódico con respecto al hierro con alto contenido de silicio (duriron), pero la corriente baja rápidamente hacia cero. A T > 145°C, la polarización de la celda se invierte.

Nota: no hay que utilizar el tantalio en contacto con metales anódicos, porque el Ta absorbe el hidrógeno catódico y se fragiliza.

La corrosión galvánica también ocurre en la atmósfera y depende sobre todo del grado de humedad y del tipo de atmósfera: hay más corrosión cerca de la costa por la presencia de sales en agua condensada. Pruebas de corrosión galvánica en la atmósfera en diferentes regiones geográficas demostraron que el Zn siempre es anódico con acero, Al varía, y Ni y Sn siempre son catódicos. Si la atmósfera es seca no hay efectos galvánicos por falta de electrólito (tampoco protección galvánica).

3-3 EFECTO DE LA DISTANCIA

La aceleración de la corrosión por fenómenos galvánicos es usualmente mayor cerca de la unión. Esto es lógico si se consideran los flujos de corriente y la resistencia eléctrica del medio. En agua pura, la corrosión puede ser muy localizada. Se reconoce fácilmente una corrosión galvánica al ataque localizado cerca de la unión de materiales diferentes.

3-4 EFECTO DE AREA

El efecto más desfavorable es tener un ánodo pequeño y un cátodo muy grande, ya que toda la corriente de corrosión se localizará en el ánodo cuya corrosión puede aumentar así de 100 hasta 1000 veces.

Un ejemplo típico consiste en **comparar** placas de acero fijadas con remaches de cobre y placas de cobre con remaches de acero. En el primer caso, se corromen las placas de acero, pero la junta mecánica con los remaches sigue existiendo. En el segundo caso, la corrosión se concentra sobre los remaches de acero y se pierde rápidamente la unión mecánica.

La figura 3-2 ilustra otro ejemplo clásico. Una industria utilizaba tanques de acero normal recubiertos interiormente con una capa protectora para manejar un líquido corrosivo. A menudo ocurrieron rayas por influencia mecánica en el fondo de los tanques. Para remediar esto, se utilizó un acero inoxidable para el fondo del tanque, pero sin recubrirlo, ya que es inoxidable. Después de un corto tiempo de la utilización de los tanques, se perforaron los lados debajo de la pintura. Explicación: una pintura casi nunca es totalmente compacta e impermeable. En el caso presente, se formaron pequeños ánodos debajo de la pintura, en muy buen contacto eléctrico con un cátodo muy largo, que era el acero inoxidable del fondo del tanque. Solución: pintar también el fondo del tanque.

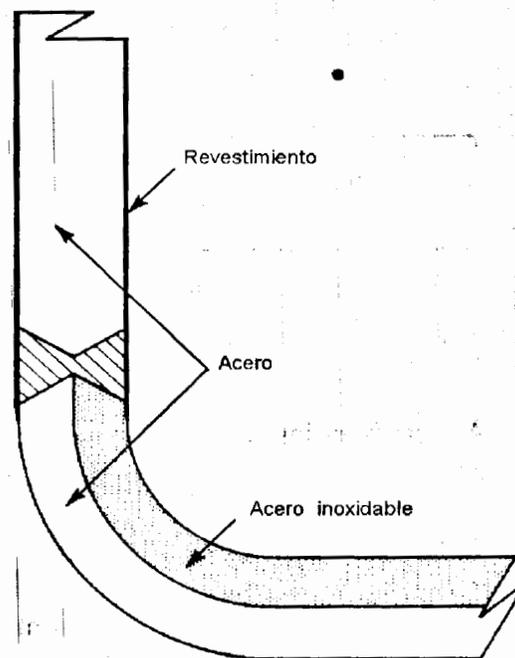


FIG 3-2
Ejemplo de corrosión galvánica

Conclusión general: si hay que pintar sólo uno de los dos diferentes metales que están en contacto, hay que pintar el metal más noble, o sea el más resistente a la corrosión.

3-5 PREVENCIÓN

Las prácticas siguientes sirven para combatir la corrosión galvánica. Algunas veces se usan varias simultáneamente.

- a. Selección de materiales lo más cercano posible en la serie galvánica.
- b. Evitar el efecto de área desfavorable.
- c. Aislamiento eléctrico entre los diferentes materiales: fig. 3-3.

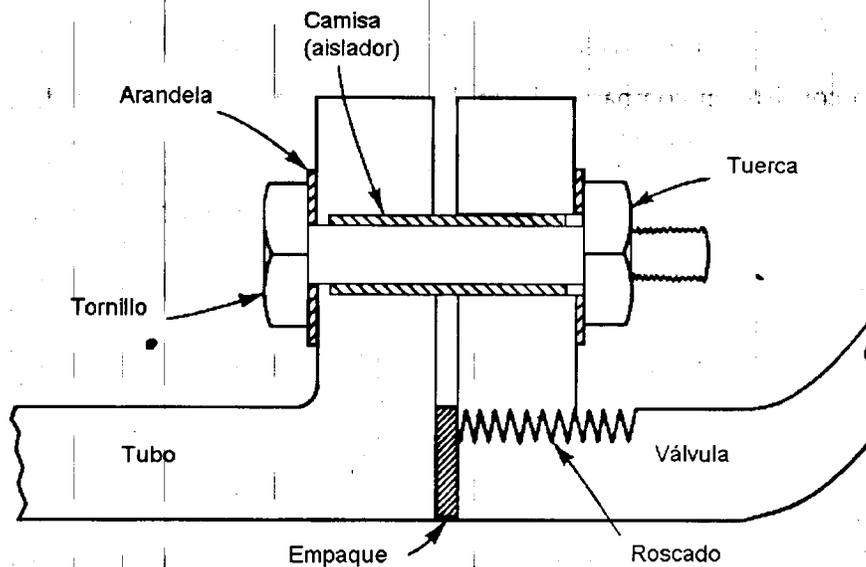


FIG 3.3

Método para evitar corrosión galvánica

- d. Aplicar bien los recubrimientos, sobre todo el recubrimiento sobre el ánodo.
- e. Añadir inhibidores para disminuir la agresividad del medio.
- f. Evitar la unión con rosca para los materiales que están muy separados en la serie galvánica; es mucho mejor soldar con un metal parecido o más noble que la estructura.
- g. Diseñar zonas anódicas fácilmente renovables o de mayor espesor.
- h. Instalar un tercer metal anódico con respecto a ambos materiales utilizados (protección catódica).

3-6 BENEFICIOS DE LA CORROSION GALVANICA

Aparte de la pila seca clásica descrita anteriormente, la corrosión galvánica tiene las siguientes aplicaciones benéficas:

a. Protección catódica

El principio de la protección catódica es el de hacer el metal a proteger el cátodo de una celda galvánica. El ejemplo clásico de la protección catódica es el recubrimiento de acero con cinc (galvanizado): no se recubre el acero con cinc porque el cinc es más resistente, sino porque lo es menos. El cinc se corroe y protege así al acero (ver tabla 3-3 y fig. 3-4). Se habla de un "ánodo de sacrificio". Por otro lado, el estaño que es más noble que el acero, solo lo protege si existe en forma de capa sellada. Una rayadura de la capa de estaño causa mayor corrosión (efecto de área). También es usual conectar una barra de magnesio a una tubería enterrada o al casco de un barco para lograr una protección catódica. En el capítulo 6 se discutirá la protección catódica por medio de un voltaje aplicado y por un electrodo inerte.

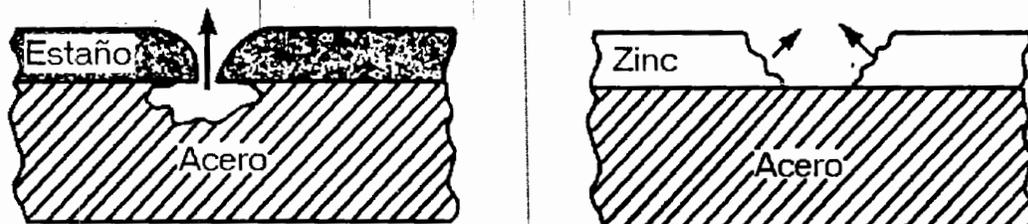


FIG 3.4

Corrosión galvánica en los sistemas Fe-Sn y Fe-Zn

b. Limpiar plata

Una corrosión muy común de la plata en la atmósfera, es la formación de sulfuro de plata (color negro). Muchos limpiadores comerciales para plata son más bien abrasivos, de modo que cada vez que se limpia se le quita algo de plata y se reduce la capa del plateado. Es posible limpiar la plata por medio de un proceso de corrosión galvánica: se coloca la plata en una cacerola de aluminio conteniendo agua y carbonato de sodio. La corriente galvánica producida por el contacto $Ag + Al$ en el electrólito reduce el sulfuro de plata en plata metálica, sin ocasionar ninguna pérdida de plata.

CORROSION EN GRIETAS

A menudo ocurre una corrosión localizada dentro de grietas o de superficies recubiertas con un producto húmedo. Este tipo de corrosión en grietas (inglés: crevice corrosión) está asociado con pequeños volúmenes de solución corrosiva estancada en huecos, juntas,

depósitos superficiales, grietas debajo de tornillos, remaches, entre láminas etc... A veces se habla de una "corrosión en empaque".

3-7 FACTORES DEL MEDIO CORROSIVO

Los elementos que pueden provocar corrosión en grietas son arena, polvo, productos de corrosión y otros sólidos. El depósito forma una superficie recubierta en contacto con un medio corrosivo estancado. A veces se deposita algún producto sobre una pieza caliente, por ej. un tubo calentador, y puede iniciarse así una corrosión en depósito.

Muchas veces, un empaque de madera, de plástico, de hule, vidrio, concreto, asbesto, cera o tela provocan una corrosión en empaque debido a la condición estancada que crean. Los aceros inoxidable (Cr-Ni) son especialmente sensibles a este tipo de corrosión: se puede cortar una lámina de acero 304 estirando una liga sobre su superficie y exponiéndolo a agua marina. Se produce una corrosión entre metal y hule.

Para que pueda funcionar como un medio corrosivo, una grieta tiene que ser suficientemente ancha para que entre líquido y suficientemente estrecha para que se mantenga una zona estancada. En la práctica, una abertura de unas milésimas de pulgada es la condición ideal. Empaques porosos también producen condiciones ideales para una solución estancada y entonces se tiene la corrosión en empaque.

3-8 MECANISMO

En muchos libros de texto sobre corrosión se explica que la corrosión en grietas se debe a una aireación diferencial, a veces llamada pila o celda de Evans. Este tipo de celda galvánica es una diferencia de concentración. Actualmente, ya no se acepta la teoría de aireación diferencial, aunque sí hay diferencias en concentración de iones metálicos y de oxígeno disuelto.

El mecanismo básico de la corrosión en grietas se explica por medio de la figura

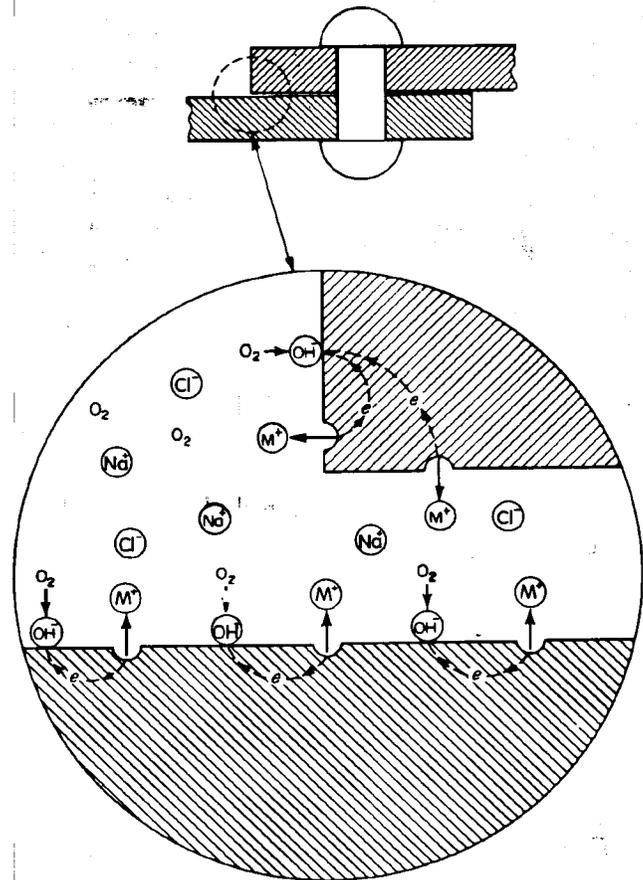
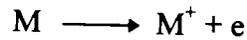


FIG 3.5

Mecanismo de la corrosión en fisuras (estado inicial)

3.5 que representa una sección de dos láminas juntas por medio de un remache en agua marina aireada (pH = 7). Las reacciones generales son:

a) oxidación de metal (ánodo local)



b) reducción de oxígeno (cátodo local)

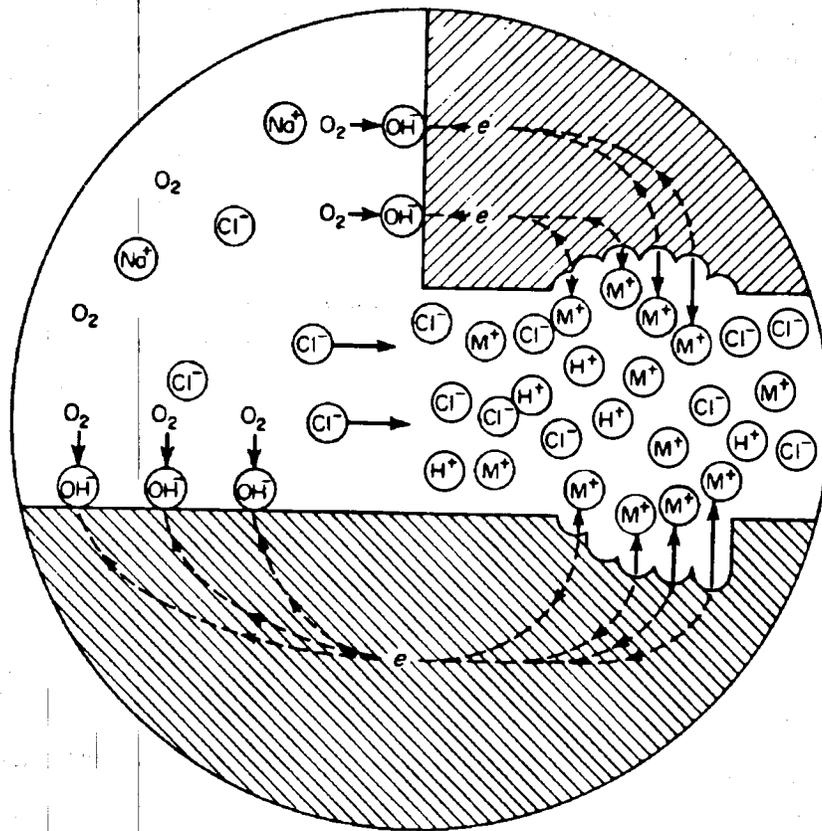
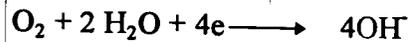


FIG 3.6

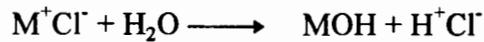
Mecanismo de la corrosión en fisura (estado final)

Al principio, esta reacción ocurre sobre toda la superficie del material, incluso en el interior de la grieta. Se conserva el equilibrio de carga debido a que cada electrón producido durante la formación de un Ion metálico es inmediatamente consumido por la reacción de reducción de oxígeno, también esto se puede mencionar para la producción de iones hidróxidos. Después de algún tiempo, el porcentaje de O_2 disuelto en la grieta disminuye, debido a la falta de convección, de modo que la reducción de O_2 y la producción de iones OH se reduce en esta zona. La consecuencia indirecta de la

disminución en concentración relativa de los iones OH^- es que se produce un exceso de iones positivos M^+ en la grieta, ya que la velocidad de la reacción anódica no se reduce.

El campo eléctrico que se estableció ahora atrae iones negativos hacia la zona de la grieta. Estos iones pueden ser Cl^- o OH^- , pero la movilidad de los Cl^- es mayor, de modo que aumenta la concentración de M^+Cl^- en la grieta.

Muchas sales de metales presentan hidrólisis en agua según:



La consecuencia de esta reacción es un aumento de la concentración de H^+ en la grieta, o sea de la acidez de la solución. Además, la presencia de grandes cantidades de Cl^- acelera la disolución del metal, aumentando así aún más la concentración de H^+ y el proceso de corrosión se hace autoacelerante (proceso autocatalítico). Experimentos demostraron que efectivamente el pH en la grieta baja a pH 2 ó 3 y la concentración en Cl^- sube de 3 a 10 veces. Durante este proceso, la corrosión se concentra casi totalmente en la grieta y la reacción catódica (reducción de O_2 disuelto) ocurre sobre el metal abierto.

La corrosión en grietas se presenta en varios medios corrosivos, pero sobre todo en aquellos que contienen cloruros. A menudo, la corrosión empieza después de un tiempo de incubación que puede ser de 6 meses hasta un año. Sin embargo, una vez que empezó la corrosión, avanza con gran velocidad.

Los metales y aleaciones cuya resistencia a la corrosión depende de la formación de una película protectora son especialmente sensibles a la corrosión en grietas, ya que se destruye la película por la alta concentración de Cl^- y H^+ .

3-9 PREVENCIÓN DE LA CORROSIÓN EN GRIETAS

- a. Usar juntas soldadas en lugar de atornilladas o remachadas; se necesitan soldaduras perfectas y penetración total para evitar porosidad y grietas interiores.
- b. Cerrar las grietas existentes en el material por medio de recubrimientos o soldadura.
- c. Diseñar tanques para drenaje completo, evitar codos agudos y áreas con líquidos estancados; un drenaje completo facilita la limpieza y previene el depósito el dentro del recipiente.
- d. Inspeccionar regularmente el equipo y retirar a menudo los depósitos.
- e. Eliminar los sólidos en suspensión del proceso, cuando esto es posible.
- f. Remover los empaques húmedos durante un paro prolongado del equipo.

- g. Proporcionar un ambiente homogéneo, p. ej. cuando se entierra un tubo en el suelo.
- h. Utilizar empaques sólidos que no absorban agua, p. ej. Teflón.
- i. Soldar tubos en lugar de enrollarlos.
- j. Corrosión filiforme.

3-10 CORROSION FILIFORME

La corrosión en forma de filamentos que ocurre sobre una superficie metálica recubierta es un caso especial de corrosión en grietas. Este tipo de corrosión se nombra a veces "corrosión debajo de película" y es bastante frecuente en la superficie de latas de alimentos o de bebidas expuestas a una atmósfera húmeda.

Se observó este tipo de corrosión sobre acero, magnesio y aluminio recubierto con estaño, plata, oro, fosfatos, esmalte o laca. Esta corrosión no destruye mucho material metálico, pero causa mucho daño a la apariencia del producto: no afecta p. ej. el contenido de las latas de alimentos, pero sí disminuye la venta de estas por aspectos más bien psicológicos.

El ataque aparece debajo de películas transparentes como una red de líneas (filamentos) de productos de corrosión, con una "cabeza" activa de color azul-verde, "cola" de productos de corrosión de color rojo-café, como se muestra en la figura 3-7. El espesor del filamento es usualmente de 1/10 pulgada o menos y la corrosión ocurre en la punta (cabeza activa). El color de las partes se explica por el grado de oxidación del ion del hierro: ion ferroso Fe^{+2} color verde-azul; ion férrico Fe^{+3} , color rojo-café.

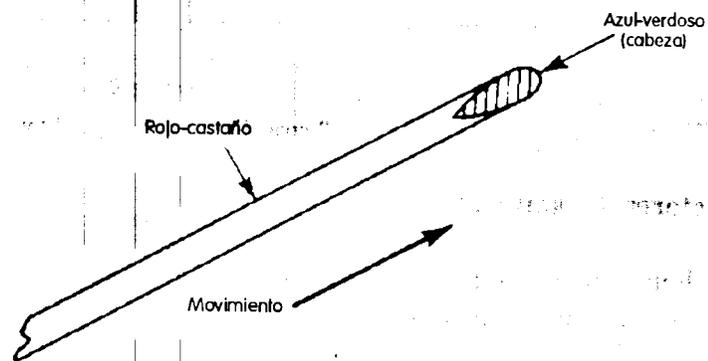


FIG.3.7

Aspecto esquemático de la corrosión filiforme

La figura 3-8 muestra los interesantes y extraños fenómenos de interacción que ocurren entre los filamentos durante el crecimiento. Las flechas indican la dirección de crecimiento de los filamentos: se observan deflexiones, disociaciones, asociaciones y la "trampa de muerte" ilustrado en (d). Desde que los filamentos crecen no pueden cruzar sus colas inactivas, estos frecuentemente quedan atrapados y mueren cuando el espacio decrece.

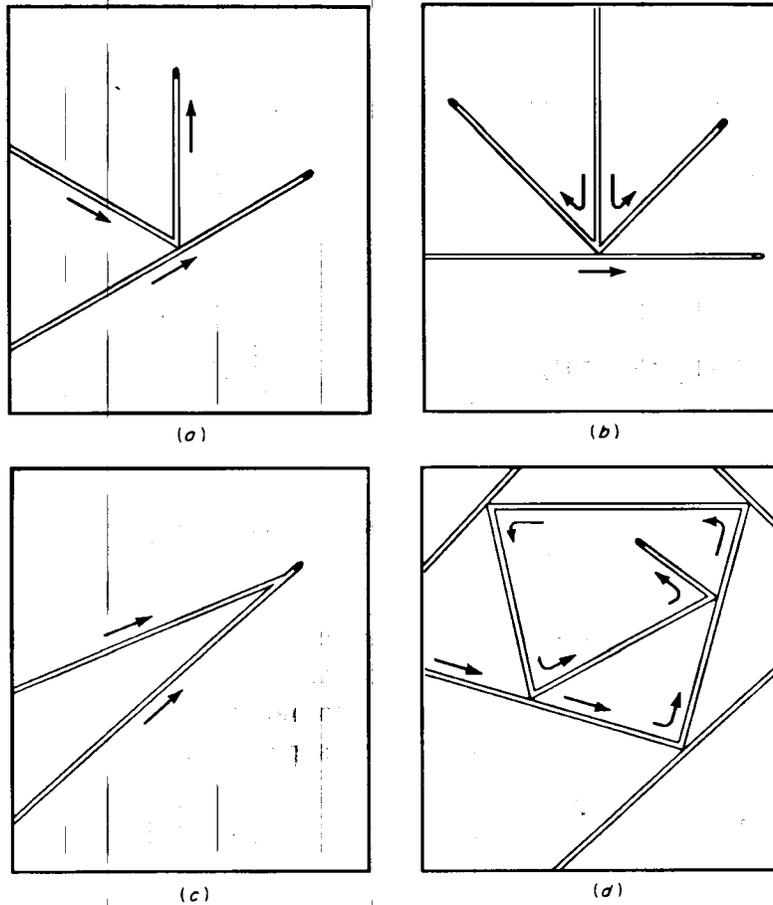


FIG. 3.8
Propagación de corrosión filiforme

Factores del ambiente

La humedad relativa de la atmósfera es el parámetro más importante para este tipo de corrosión, como se observa en la tabla siguiente.

Humedad relativa, %	Apariencia
0 - 65	No hay corrosión
65 - 80	Filamentos muy delgados
80 - 90	Filamentos anchos de corrosión
93	Filamentos muy anchos
95	Muchas ampollas, dispersión filiforme
100	Ampollas

TABLA 3.4
Efectos de la humedad en la corrosión filiforme del acero esmaltado

Estudios experimentales demostraron que el tipo de recubrimiento no tiene mucha importancia sobre el fenómeno, ya que se encontraron casos de corrosión filiforme debajo de muchísimos tipos de películas. Desde luego, una película de baja permeabilidad para agua suprimirá la corrosión en filamentos.

No se encontraron relaciones entre la dirección de crecimiento del filamento y factores metalúrgicos. La adición de productos inhibidores en el esmalte o en la capa de laca tiene poca influencia sobre la corrosión en filamentos.

Mecanismo

No se entiende totalmente el mecanismo de la corrosión filiforme, pero parece ser básicamente un caso especial de corrosión en grieta. En la figura 3-9 se muestra esquemáticamente cómo la punta del filamento recibe agua de la atmósfera a través de la película por un proceso de ósmosis debido a la alta concentración de iones ferrosos en solución. En la cola del filamento se precipita el hierro en forma de herrumbre ($\text{Fe}(\text{OH})_3$) y la concentración de iones disueltos disminuye, de modo que ahora sale el agua. Debido a una difusión lateral del oxígeno, su concentración de iones disueltos disminuye, de modo que ahora sale el agua. Debido a una difusión lateral del oxígeno, su concentración es bastante alta en la zona de contacto punta/cola. La corrosión ocurre básicamente en la punta del filamento, donde un hidrólisis de los productos de corrosión provoca un medio corrosivo, como se describió en el mecanismo de la corrosión en grietas. Se puede decir que la corrosión filiforme es una grieta con autopropagación. Sin embargo, el mecanismo no explica la forma de crecimiento en filamentos ni la interacción entre filamentos (ver fig.3-9).

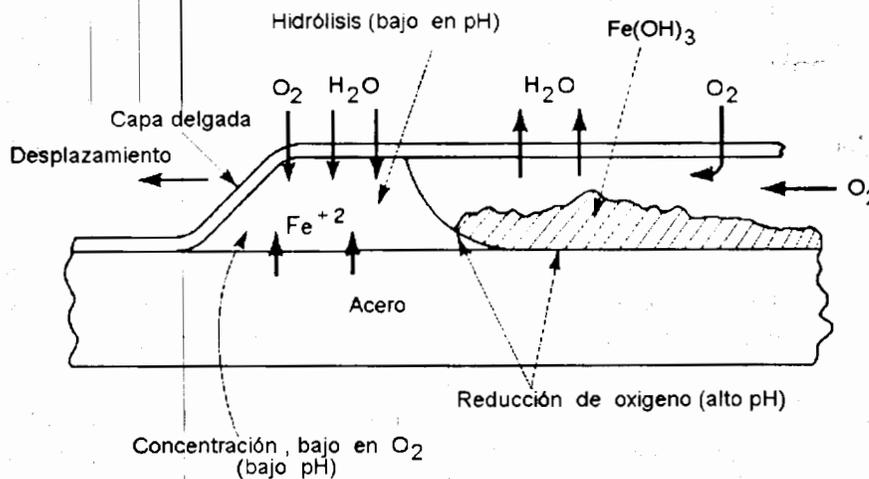


FIG. 3.9
Mecanismo de la corrosión filiforme

Prevención

Todavía no se conoce ningún método totalmente satisfactorio para prevenir la corrosión filiforme. Desde luego, es posible almacenar materiales recubiertos en un medio de baja humedad, pero eso no es práctico ni económico a largo plazo. A veces se usan recubrimientos frágiles para que se rompa la superficie de la punta del filamento, admitiendo así oxígeno y eliminando el gradiente que impulsa normalmente el crecimiento. Los últimos desarrollos se lograron en película de muy baja permeabilidad al agua.

CORROSION EN PICADURAS

La corrosión en picaduras es una forma de ataque extremadamente local, resultando en perforaciones del material. En la mayoría de los casos, estas perforaciones o picaduras son muy pequeñas. A veces, las picaduras se encuentran aisladas, a veces se juntan hasta formar casi una superficie rugosa. En forma general, se podría describir una picadura como una cavidad o un agujero con diámetro superficial parecido a su profundidad.

La corrosión por picaduras es una de las formas más destructivas e insidiosas de la corrosión, ya que una sola perforación representa una falla del equipo, aunque sólo hubo un desgaste muy ligero del material. Además, es muy difícil detectar una picadura porque es muy pequeña y a menudo está recubierta por productos de corrosión. También es difícil llevar a cabo ensayos cuantitativos, porque la profundidad y el número de picaduras pueden variar mucho a pesar de condiciones de ensayo parecidas. La falla por picadura es usualmente imprevista y muy rápida.

3-11 FORMA Y CRECIMIENTO DE LA PICADURA

En casos normales, una picadura requiere meses hasta años para formarse. Sin embargo, es posible acelerar el fenómeno en el laboratorio y provocar picaduras en unos días.

Usualmente, la picadura crece en la dirección de la gravedad (hacia abajo). Hasta que aparezcan las primeras picaduras se requiere un tiempo de incubación de meses o años, dependiendo eso del metal y del medio particular. Sin embargo, una vez que empezó la corrosión, la picadura penetra con gran velocidad. Además, la picadura tiende a moverse lateralmente y a corroer el interior del material durante su crecimiento. A menudo, el daño interior del material es mucho más fuerte que lo que un examen superficial deja suponer.

A veces, se considera la corrosión con picaduras como una corrosión intermedia entre la corrosión general y la ausencia de corrosión, como se muestra esquemáticamente en la figura 3-10: la probeta A no presenta ningún ataque, la muestra C tiene una corrosión general mientras que la probeta B muestra picaduras muy profundas. Esto se puede demostrar fácilmente con un mismo material en varios medios corrosivos, por ejemplo:

una probeta de acero 304 en una solución muy diluida y fría de cloruro férrico presentaría el comportamiento A, en una solución muy concentrada y caliente el comportamiento pero tendría una corrosión con picaduras en el rango intermedio. Una corrosión muy fuerte en picaduras puede llevar a una velocidad de corrosión en la picadura de 17,000 mpy, los productos de corrosión formando un tubo alrededor de la picadura (corrosión tubular, ver fig. 3-12, más adelante).

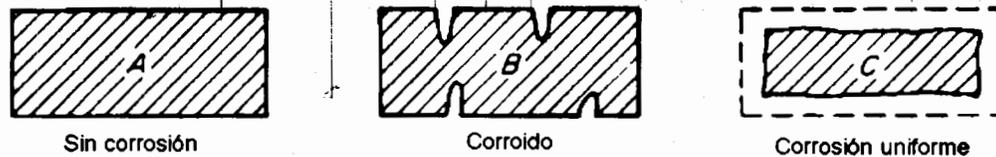


FIG. 3.10

Corrosión por picaduras como proceso intermedio de corrosión

3-12 ASPECTO AUTOCATALÍTICO DE LA CORROSIÓN EN PICADURAS

Una picadura crece por reacción anódica en un proceso autocatalítico: los procesos químicos en la picadura crean las condiciones necesarias para que siga creciendo, como se explica en la figura 3-11, la cual representa una picadura que se formó sobre un metal M en una solución aireada de cloruro de sodio (NaCl, sal de cocina). El mecanismo es casi idéntico a aquél de la corrosión en grietas: la falta de convección de O_2 hacia la picadura aumenta la concentración en M^+ , creando así un campo eléctrico, resultando esto en una migración de iones Cl^- hacia la picadura. La alta concentración de M^+Cl^- en la picadura lleva a una reacción de hidrólisis aumentando localmente el grado de acidez del medio corrosivo. La presencia de H^+ y de Cl^- estimula la disolución del metal y el proceso se autoacelera. Toda la corrosión se concentra en la picadura y está protegiendo catódicamente al resto de la superficie expuesta al medio corrosivo.

Aunque la figura 3-11 muestra cómo una picadura crece, no explica cómo se inicia el proceso. Evans propuso la teoría siguiente: si en algún punto de la superficie metálica la corrosión se hiciera momentáneamente más fuerte, esto provocaría un campo eléctrico y una migración de iones Cl^- hacia este punto. Como la presencia de Cl^- en concentración relativamente alta acelera la disolución del metal, el proceso de picadura seguiría. La disolución local acelerada, que inicia el proceso de corrosión, puede ocurrir en una rayadura de la superficie, en un defecto estructural, como una dislocación que sale a la superficie, o una variación en la composición de la solución sólida.

Este mecanismo de inicio de picadura es bastante metaestable: una convección puede eliminar fácilmente la alta concentración de Cl^- o de H^+ y evitar así la formación de la picadura. En la práctica, se observa a menudo que una picadura no siguió creciendo por razones de metaestabilidad.

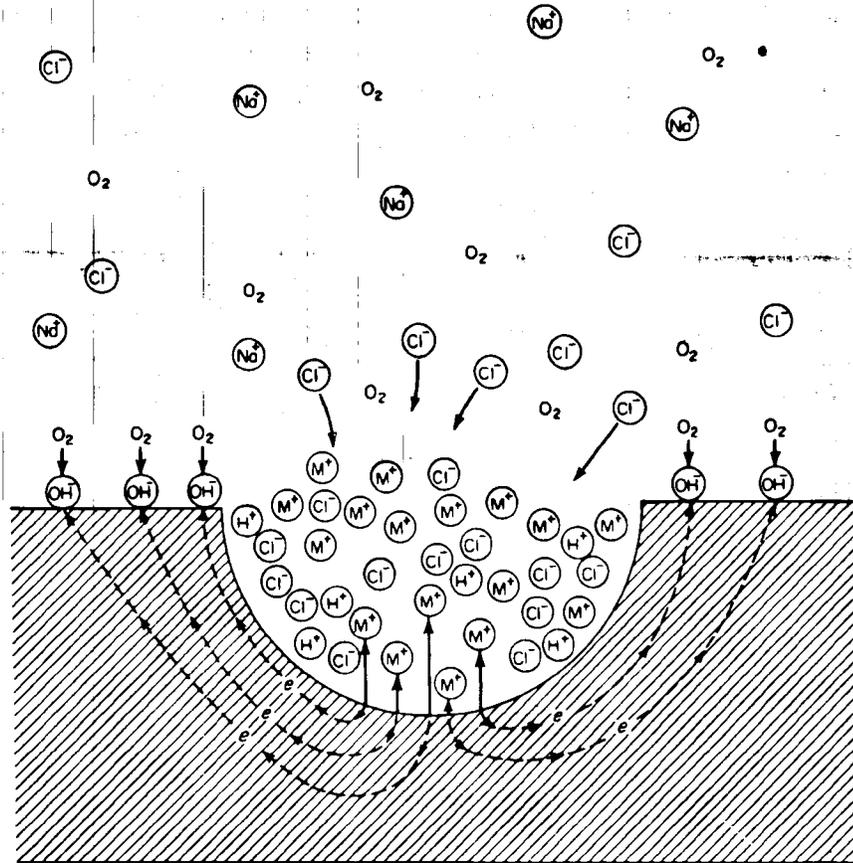


FIG. 3.11

Mecanismo básico de la corrosión por picaduras

El mecanismo anterior explica también porqué una picadura crece usualmente en el sentido de la gravedad: la solución más densa y de alta concentración tiene que quedarse en el inicio de picadura para que aquella pueda seguir creciendo.

La figura 3-12 muestra el mecanismo de la corrosión tubular, la cual es una forma extrema de la corrosión por picaduras. En la zona entre la picadura y el metal no atacado ocurre la formación de $\text{Fe}(\text{OH})_3$, Fe_3O_4 , Fe_2O_3 y otros productos con el O_2 disuelto, los cuales se precipitan y forman un verdadero "tubo" alrededor de la picadura.

Comparando los mecanismos de corrosión en picadura con aquellos de la corrosión en grietas, se puede concluir que el mecanismo es prácticamente idéntico: la corrosión en picadura es un caso especial de la corrosión en grieta. Los sistemas sensibles a la corrosión con picaduras también son sensibles a la corrosión en grietas: p. ej. acero inoxidable en agua marina o FeCl_3 . Sin embargo, algunos sistemas susceptibles a una corrosión en grietas no tienen tendencia a formar picaduras de modo que siempre hay que estudiar el comportamiento del sistema. Se puede decir que la corrosión por picaduras no ocurre en una grieta, sino que se crea su propia grieta, la picadura.

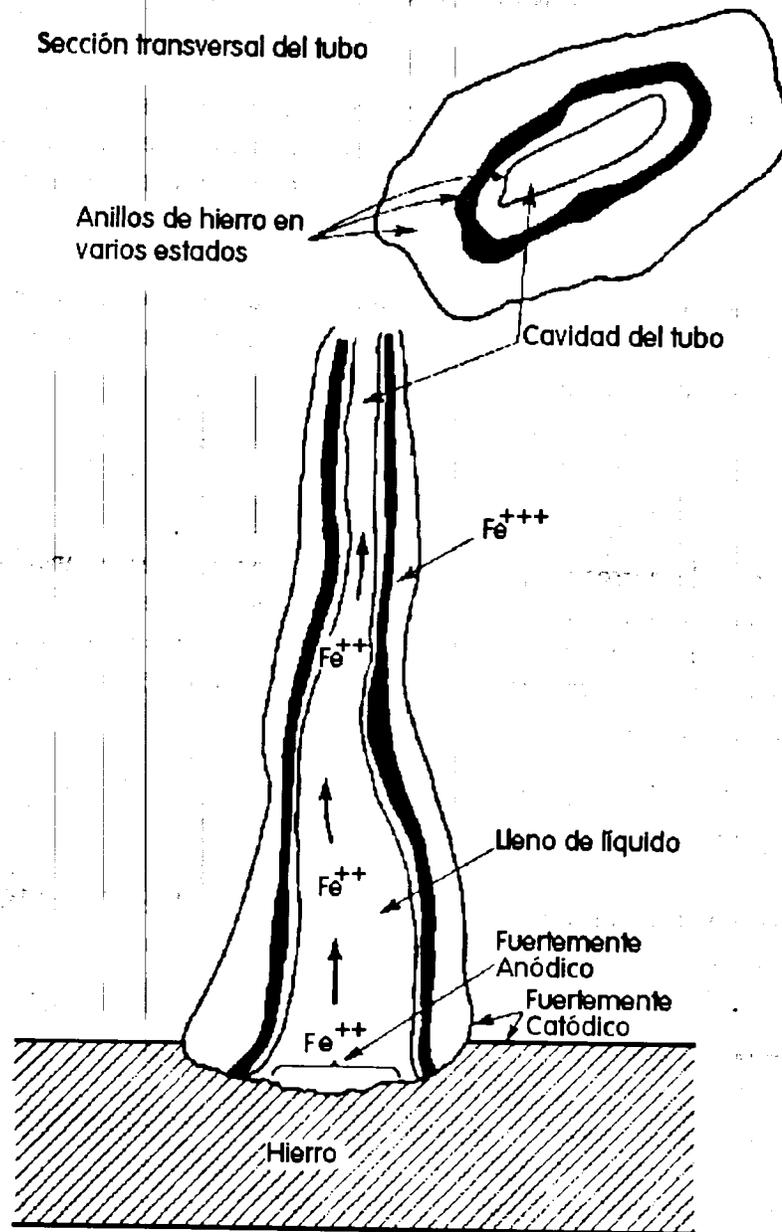


FIG. 3.12
Mecanismo de la corrosión tubular

3-13 COMPOSICION DE LA SOLUCION

En la práctica, la mayoría de las fallas por picaduras ocurrieron por la presencia de iones de Cl^- o iones conteniendo cloro. Estos iones se encuentran en concentración variable en la mayoría de las aguas y de las soluciones acuosas. Se supone que esto se debe a la tendencia a hidrólisis de muchos cloruros metálicos y a la agresividad del ácido HCl resultante. Las picaduras se deben principalmente a los iones de los halógenos, sobre todo

cloruros, bromuros e hipocloruros. Los fluoruros y los yoduros no tienden tanto a provocar picaduras.

Iones metálicos oxidantes juntos con los cloruros son muy agresivos para picadura, sobre todo los iones cúpricos, férricos y mercurícos. Hasta las mejores aleaciones inoxidables pueden presentar picaduras en CuCl_2 y FeCl_3 . Es muy común utilizar FeCl_3 para estudios de picaduras ya que no se requiere O_2 disuelto, porque los iones Fe^{+3} son oxidantes.

Muchas veces es posible prevenir o reducir las picaduras por la presencia de hidróxidos, cromatos o sales silicatas. Sin embargo, esas sustancias tienden a aumentar las picaduras si están presentes en baja concentración.

3-14 VELOCIDAD

Se asocia normalmente la corrosión por picaduras con condiciones estancadas como un líquido en un tanque o un líquido atrapado p. ej. en una sección inactiva de un sistema de tubería. Muchas veces, un aumento de la velocidad del flujo corrosivo, reduce el ataque en picaduras: p. ej.: una bomba de acero inoxidable para agua marina presentaría picaduras si esta no trabajara en forma continua.

3-15 VARIABLES METALÚRGICAS

Las aleaciones más sensibles a picaduras son los aceros inoxidables. La tabla siguiente da un resumen de los resultados de investigaciones que se efectuaron para aumentar la resistencia a las picaduras de los aceros inoxidables:

Elemento	Efecto sobre perforaciones resistencia a la picadura
Cromo	Incrementa
Níquel	Incrementa
Molibdeno	Incrementa
Silicio	Disminuye; incrementa cuando se presenta con Mo
Titanio y Columbion	Resistencia disminuída con FeCl_3 , en otros medios no afecta
Azufre y Selenio	Disminuye
Carbono	Disminuye, especialmente en condición sensibilizada
Nitrógeno	Incrementa

TABLA 3.5
Efecto de elementos de aleación sobre la resistencia a picaduras de aceros inoxidables

Los aceros inoxidables 304 y 316 se sensibilizan cuando son calentados en el rango de 950 a 1450°F, esto es que decrece su resistencia a la picadura. En los aceros inoxidables austeníticos se logra la mejor resistencia a la picadura por un templado desde 1800°F (llamado "solution-quenched" = templado de disolución).

Una intensa deformación en frío del acero 304 reduce su resistencia a la picadura en FeCl₃. A menudo se observan picaduras sobre las esquinas de productos deformados en frío de los aceros 304. Hay menos tendencia a la picadura sobre una superficie pulida.

El acero ordinario es más resistente a las picaduras que el acero inoxidable, aunque su corrosión general es más fuerte.

3-16 EVALUACIÓN DEL DAÑO POR PICADURAS

Un ensayo convencional de pérdida de peso/tiempo no sirve para evaluar o comparar daños por picaduras, ya que se trata aquí de una corrosión muy localizada. Es difícil medir la profundidad de las picaduras debido a la variación estadística de profundidad sobre una superficie expuesta, como se muestra en la figura 3-13. El promedio de la profundidad da poca información, ya que la picadura más profunda será responsable de la falla.

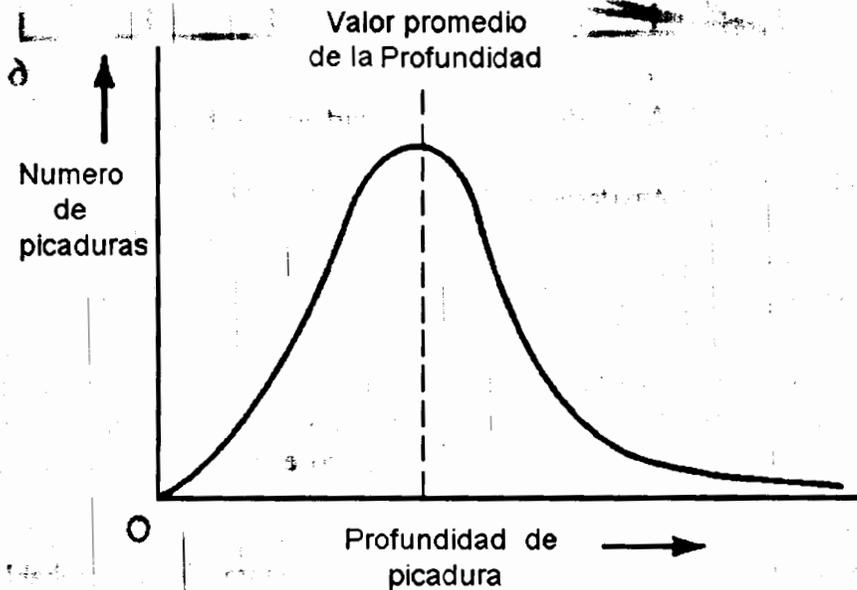


FIG. 3.13
Estadística de picaduras

Desde luego sería más seguro medir la profundidad de la picadura más profunda, pero este dato no serviría para predecir la vida de servicio de algún equipo, ya que la profundidad también depende del área del material. Así, la figura 3-14 indica la probabilidad relativa para encontrar una picadura con profundidad relativa en función del área expuesta. Vemos

por ejemplo, si la probabilidad de encontrar una picadura profunda sobre una probeta de área unitaria es del 20% ($= 0.20$), entonces es casi seguro encontrar una grieta de la misma profundidad sobre una probeta con área cuatro veces mayor. Una picadura con doble profundidad ($2d$) se encontrará sobre esta área con una probabilidad de 90%.

La figura 3-14 demuestra claramente que sería muy peligroso predecir la vida útil de un equipo sólo en base a experimentos de laboratorio sobre pequeñas probetas. Sin embargo, es posible comparar el comportamiento de varios materiales en pruebas de laboratorio.

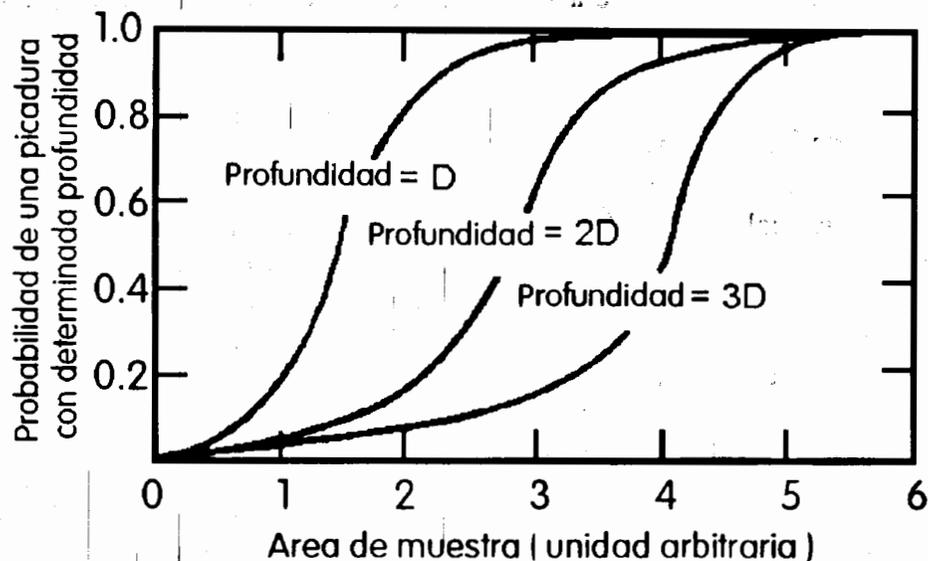


FIG. 3.14
Aspectos probabilísticos de las picaduras

3-17 PREVENCIÓN

En forma general, las reglas descritas para evitar la corrosión en grietas también se aplican a la corrosión en picaduras. No hay que usar materiales que mostraron una tendencia a picadura en ensayo de laboratorio para construir equipo e instalaciones en contacto con este medio corrosivo.

Existen algunos materiales con mayor resistencia a la picadura, debido probablemente a una película superficial más protectora o más pasiva.

La mejor solución al problema de las picaduras es usar un material del cual se sabe que resiste al medio corrosivo en consideración. Sin embargo, se aconseja hacer pruebas prácticas cuando sea posible.

A veces, la adición de inhibidores puede ser benéficos, pero esto es peligroso si el ataque no está totalmente parado, ya que la intensidad de la corrosión podría aumentar.

CORROSION INTERCRISTALINA

Ya se mencionó en el capítulo 2 que los límites de grano son más reactivos que el interior del grano. En la mayoría de los casos, los límites de grano no son de mucha importancia cuando hay corrosión general, porque solo son un poco más reactivo que el grano. Sin embargo, en algunos casos los límites de grano se hacen extremadamente activos y resulta una corrosión intercrystalina: sólo se atacan los límites de grano y la aleación se desintegra (cae en polvo) y/o pierde su resistencia mecánica.

La causa de una corrosión intercrystalina puede ser:

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

Por ejemplo, pequeñas cantidades de hierro se segregan en los límites de grano del aluminio, en la cual no se disuelven bien, causando así una corrosión intergranular (intercrystalina). Otro ejemplo ocurre en el latón: los límites de grano son más ricos en cinc y menos resistentes a la corrosión. La corrosión intercrystalina de los aceros inoxidable por agotamiento de cromo en los límites es tal vez el ejemplo más clásico de este tipo de corrosión.

3-18 ACEROS AUSTENITICOS INOXIDABLES

La corrosión intercrystalina del acero 304 es bastante común y ocurre en medios en los cuales la aleación tendría que resistir muy bien. Estos aceros se sensibilizan a la corrosión intergranular por un calentamiento en el rango de 510 a 790°C. Por ejemplo, se usa a veces un calentamiento de 1h a 650°C para sensibilizar intencionalmente.

La siguiente teoría para explicar la corrosión intercrystalina de los aceros inoxidable se acepta casi universalmente y se basa en el empobrecimiento o agotamiento del cromo en las zonas de los límites de grano. Se sabe que el cromo en el acero proporciona una buena resistencia a la corrosión en varios medios, pero se necesita un porcentaje mínimo de 10% de cromo para darle la pasividad al acero inoxidable. Si el porcentaje en cromo disminuye más, se llega a la resistencia a la corrosión del acero ordinario, la cual es muy baja.

En el rango de temperaturas indicadas, el carbono y el carburo de cromo Cr_{23}C_6 no son solubles en el acero y se precipitan si el contenido en C es superior a 0.02%. Por razones de difusión restringida, y de nucleación, sólo se usa el cromo de la zona cercana al límite para formar los carburos, de modo que en esa zona el porcentaje en cromo disminuye considerablemente hasta debajo del valor crítico de unos 10%, la consecuencia es una corrosión acelerada debido a la falta de pasivación. El acero inoxidable austenítico 304 (18% Cr, 8% Ni) contiene usualmente un porcentaje en carbono de 0.06 a 0.08%, lo que permite fácilmente una precipitación de carburos, como se muestra esquemáticamente en

la figura 3-15. El efecto total es de un ánodo (el límite de grano) pequeño y un cátodo (el grano, todavía rico en cromo) grande.

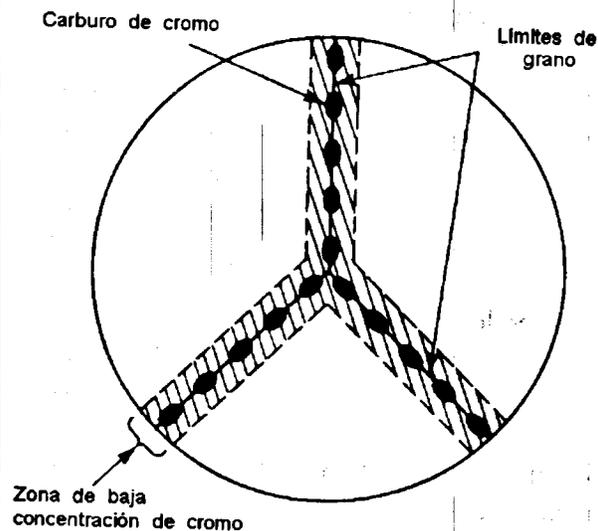


FIG. 3.15

Límite de grano con carburos en acero 304 sensibilizado

La figura 3-16 representa el perfil de concentración de cromo que se obtendría si se cortara la probeta transversalmente a un límite de grano empobrecido en cromo. En el microscopio óptico se ve la corrosión intercrystalina como una barranca profunda entre los granos. Los carburos de cromo son muy pequeños, se disuelven y sólo son visibles con la ayuda del microscopio electrónico, en el cual se observa que tienen una estructura de hojas envolviendo los cristales.

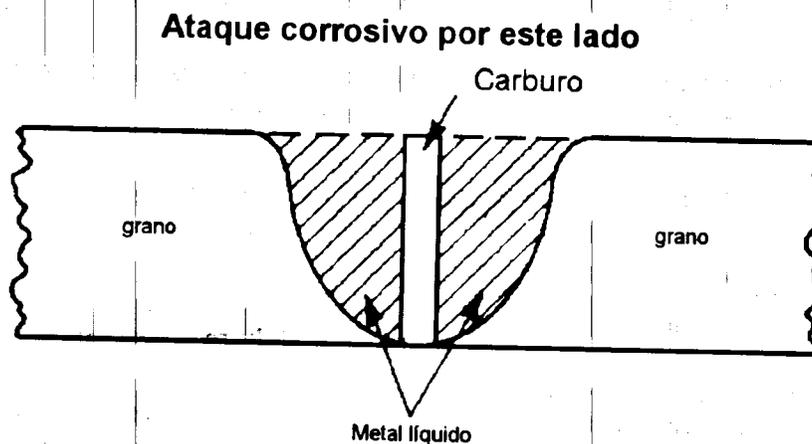


FIG. 3.16

Sección del área de la figura 3.15

3-19 EFECTOS DE LA SOLDADURA

Antes de que se conociera bien el fenómeno de la corrosión intercrystalina de los aceros 304, ocurrieron muchas fallas de este material. Esto todavía es el caso cuando no se considera el fenómeno, lo que sucede a menudo en estructuras soldadas. Normalmente, la corrosión intergranular ocurre en una zona cercana a la soldadura, llamada "zona afectada por el calor" ZAC, inglés HAZ = "heat affected zone". Debido al calentamiento inevitable de las zonas adyacentes a la soldadura, es de esperarse que en alguna parte del material ocurra un calentamiento de sensibilización, o sea en el rango crítico de temperatura y el tiempo adecuado. La figura 3-17 muestra una serie de perfiles de temperatura-distancia paralelos hacia la línea de la soldadura (línea negra ancha). Toda la estructura tridimensional visible sobre el bloque se mueve simultáneamente con la soldadura, en el caso presente de la derecha hacia la izquierda. Los perfiles marcados con pequeñas cruces son aquellos que causarían una sensibilización.

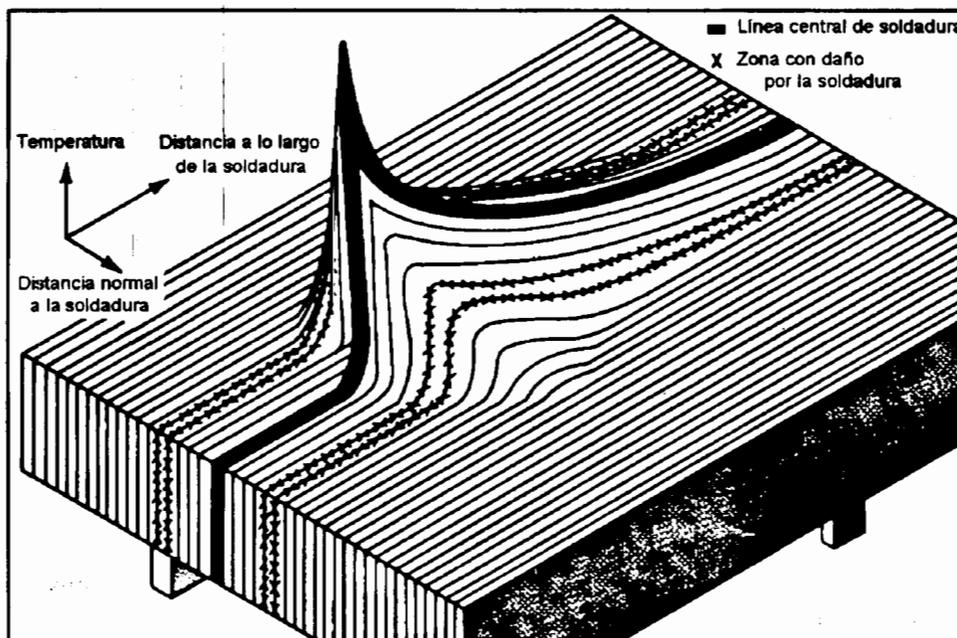


FIG. 3.17

Perfiles de temperatura durante la soldadura.

La figura 3-18 representa el mismo fenómeno en un diagrama ligeramente diferente: se colocaron termopares en los puntos A,B,C y D de la placa a soldar y se graficaron las variaciones de la temperatura con el tiempo durante el proceso de soldadura. El metal en los puntos B y C y entre estos puntos se encontró momentáneamente en el rango de temperaturas sensibilizantes. Las relaciones de temperatura y de tiempo dependen del espesor del material a soldar, del tiempo para llevar a cabo la soldadura y del tipo de proceso de soldadura. Por ejemplo, cuando se suelda una lámina delgada de 1/8" o menos, el tiempo de permanencia del material en el rango crítico de temperaturas es muy reducido

y casi no hay peligro de corrosión intergranular. Sin embargo, la soldadura de una lámina más gruesa requerirá el doble de tiempo y tendrá una mayor tendencia a la corrosión intergranular.

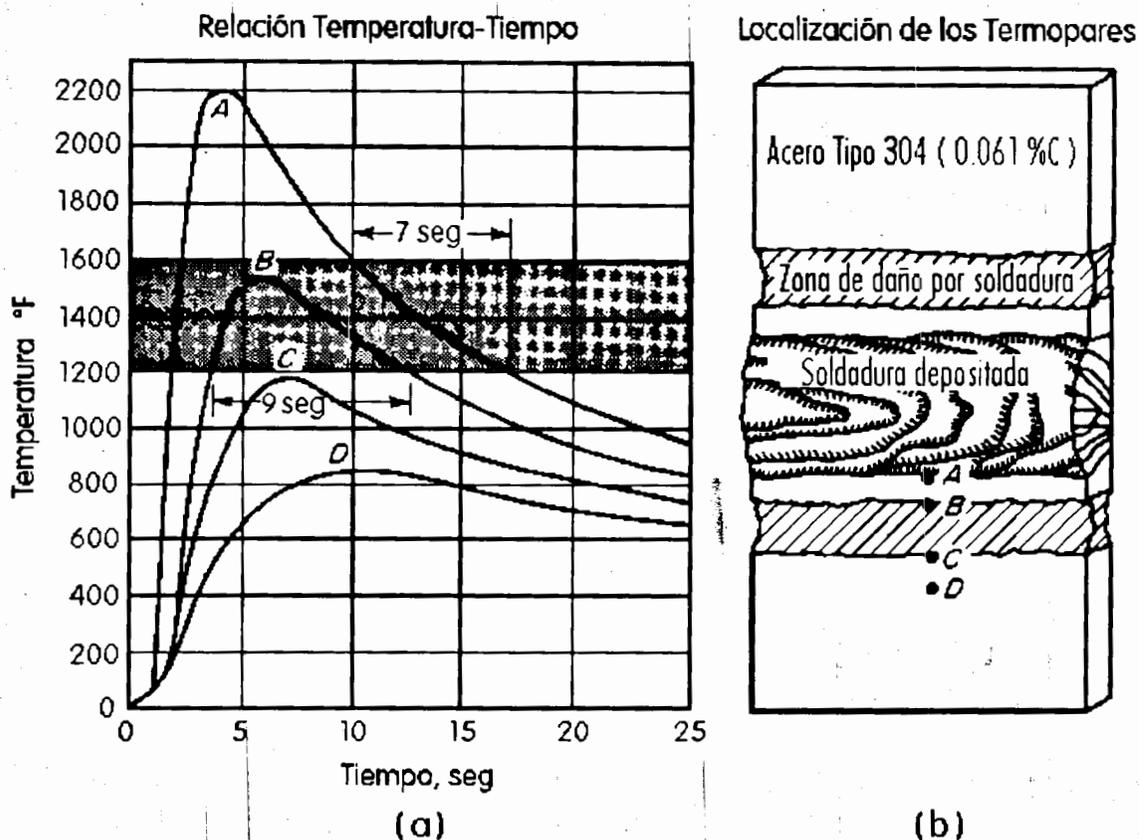


FIG. 3.18
Zonas de daño por soldadura en acero inoxidable 304

Estos efectos de tiempo y de temperatura explican porqué se prefiere la soldadura por arco eléctrico para los aceros inoxidables, y no la soldadura autógena. El primer método de soldadura ocasiona un calentamiento mayor y más intenso en tiempos cortos, mientras que el segundo calentaría una zona más amplia durante más tiempo en la zona de sensibilización, lo que significa una mayor precipitación de carburos.

Sin embargo, hay que mencionar que un acero inoxidable sensibilizado no fallará en cualquier medio corrosivo, ya que a menudo se usan esos aceros sin aprovechar totalmente su resistencia a la corrosión, p. ej. en equipos para alimentos, equipo de cocina, partes de automóviles, elementos arquitectónicos, etc... A pesar de eso, siempre es mejor tener el material con su mejor resistencia a la corrosión para las aplicaciones en medios más corrosivos.

3-20 CONTROL DE ACEROS INOXIDABLES AUSTENITICOS

Se aplican tres métodos para controlar o reducir la corrosión intergranular de los aceros austeníticos inoxidables:

- a. Tratamiento térmico de disolución a alta temperatura y templado, llamado a veces "quench-annealing" o "solution-quenched".
- b. Adición de elementos con fuerte tendencia a formar carburos (llamados "estabilizadores").
- c. Bajando el nivel de carbono abajo de 0.03%.

El tratamiento térmico comercial consiste en un calentamiento a temperaturas de 1060 a 1120°C seguido por un enfriamiento en agua. A esa temperatura, se disuelven los carburos de cromo y se obtiene una aleación más homogénea. La mayoría de los aceros austeníticos se venden en esa condición. Si estos se sueldan durante algún proceso de fabricación, habrá que tratar todo el equipo para eliminar la susceptibilidad a una corrosión intergranular. Sin embargo, esto causa a menudo serios problemas económicos debido p. ej. al tamaño del horno de calentamiento, y además, a veces hay que efectuar reparaciones de equipo por medio de soldadura, sin poder templar la pieza después.

Es de suma importancia templar o enfriar rápidamente toda la estructura después del recocido a la temperatura de disolución, ya que en el caso contrario se sensibilizaría toda la estructura.

Los elementos con alta tendencia a formar carburos como el Niobio, (niobio más tantalio) y titanio se usan para hacer los aceros tipo 347 y 321, respectivamente. Esos elementos tienen una afinidad para el carbono (tendencia a formar carburos) mucho más fuerte que el cromo y se añaden a la aleación en un porcentaje suficiente para que sólo estos elementos formen carburos y no el cromo. Los aceros inoxidables estabilizados con Nb o Ti eliminan las objeciones económicas y tecnológicas del tratamiento térmico de los aceros no estabilizados después de la fabricación por soldadura o de una reparación por soldadura.

Otro método para evitar la corrosión intergranular es de bajar el contenido en C hasta niveles inferiores a 0.03% (tipo 403 L, con L=low carbon content; o también ELC = extra low carbon).

Los primeros aceros 18-8 contenían cerca de 0.20% C, pero pronto bajó el porcentaje a 0.08% debido a los problemas muy serios por efectos de soldadura. Sin embargo, no fue posible bajar el C a menos de 0.08% hasta que se desarrollaron los procesos de aceración, con oxígeno puro (BOF= basic oxygen furnace) y se produjo fierro-cromo de bajo carbono.

Los aceros inoxidables austeníticos en estado líquido tienen una muy alta solubilidad de carbono. Por ejemplo, si el soldador "limpia" la superficie a soldar con un trapo grasoso, se pierde totalmente el efecto beneficioso de un acero de muy bajo carbono.

A pesar de su bajo porcentaje en carbono, el acero 304 L puede presentar algunos carburos aislados en el grano, pero estos no son peligrosos en la práctica, sobre todo porque no se encuentran en los límites de grano. Además, es posible reducir la susceptibilidad de un acero 304 a la corrosión intergranular por una fuerte deformación en frío del material, de modo que se forman granos más pequeños y muchas bandas de deslizamiento, facilitando así la nucleación de carburos en el interior del grano. Sin embargo, este procedimiento se aplica poco en la práctica.

3-21 ATAQUE EN CORTE DE NAVAJA

A veces, los aceros austeníticos inoxidable estabilizados presentan una corrosión intergranular debido a la precipitación en los límites de grano de carburo de cromo. En estos casos, falló la combinación del carbono con la adición de columbio o de titanio. La corrosión es muy localizada y se encuentra muy cerca de la línea de soldadura. Parece que se cortó el acero con una navaja, de allí el nombre de corrosión tipo corte de navaja (inglés: knife-line attack:KLA).

Las diferencias entre KLA y el efecto clásico de la soldadura sobre el acero tipo 304 son:

- a. La corrosión sólo ocurre en una zona muy estrecha en la cercanía inmediata de la soldadura, mientras que en el caso de efecto clásico, la distancia es mayor y la zona corroída más ancha.
- b. La corrosión tipo KLA ocurre únicamente en los aceros estabilizados (347 y 321).
- c. Las variaciones térmicas del material fueron diferentes.

Para explicar el fenómeno de la KLA, se utiliza la solubilidad del columbio (niobio) en el acero inoxidable: el columbio y el carburo de columbio se disuelven en el acero a muy alta temperatura y quedan en solución si se templea o enfría rápidamente el material. Si ahora se calienta el acero en el rango crítico para precipitación de carburo, el columbio queda disuelto y no puede impedir la precipitación de carburo de cromo, con las consecuencias ya expuestas anteriormente.

En el caso de una soldadura, la temperatura del metal soldado es suficiente para que llegue a fundir (unos 1650°C). El metal adyacente en contacto con la fusión se calienta mucho, muy cercano al punto de fusión, o sea unos 1430-1490°C. El gradiente de temperatura es muy fuerte en el acero 18-8 debido a su conductividad térmica relativamente baja (en comparación con el acero ordinario).

Se explica más fácilmente el fenómeno con auxilio de la carta de la figura 3.19. El acero inoxidable estabilizado que vende la planta productora contiene su carbono en forma de carburos de Niobio precipitados durante un tratamiento térmico de templado desde 900°C. Durante la soldadura posterior de este material, una zona estrecha cercana a la soldadura se

calentó hasta unos 1430°C y se enfrió rápidamente. De acuerdo con la carta (3.19) todo el cromo y todo el columbio se disolvieron y por el enfriamiento rápido no hubo ninguna precipitación. Si ahora se efectúa un recocido de alivio de esfuerzos, lo que es bastante usual después de una soldadura, el acero se calienta en la zona crítica de 510 a 760°C y sólo se precipitará carburo de cromo, provocando así una corrosión intergranular inesperada en el uso posterior del equipo. En este caso, lo que provocó la precipitación fue el tratamiento de recocido.

Un experimento sencillo permite demostrar el mecanismo. Tome una muestra de un acero 18-8 + Cb. y calientela a 1260°C para posteriormente enfriarla al agua. Posteriormente caliente a 650°C durante media hora y enfrie. Como resultado se tendrá que la muestra entera se sensibiliza de igual forma que un acero sin Niobio (estabilizador).

El remedio efectivo para evitar el ataque en corte de navaja es calentar la estructura, después de la soldadura a unos 1070°C, de acuerdo con la carta (3.19) el carburo de cromo se disolverá, formandose carburo de niobio, lo cual es lo deseado. La velocidad de enfriamiento desde la temperatura de disolución no es importante.

El acero inoxidable con titanio (321) es también sujeto al ataque en corte de navaja bajo condiciones similares que el 347. El acero 304L presentan un comportamiento superior en condiciones que los aceros estabilizados exhiben ataque en corte de navaja.

3.22 CORROSION INTERGRANULAR DE OTRAS ALEACIONES.

Las aleaciones de aluminio de alta resistencia dependen de la formación de precipitados para endurecerse y son susceptibles de presentar corrosión intergranular. Por ejemplo los duraluminios (Al-Cu) presentan una alta resistencia debido a la precipitación de Cu_2Al_3 . Se ha demostrado que estas presentan diferencias substanciales en el potencial de las zonas sin cobre con las adyacentes, cuando estas aleaciones son tratadas para lograr que el cobre este en solución, estas no presentan susceptibilidad a la corrosión intergranular pero su resistencia es muy baja.

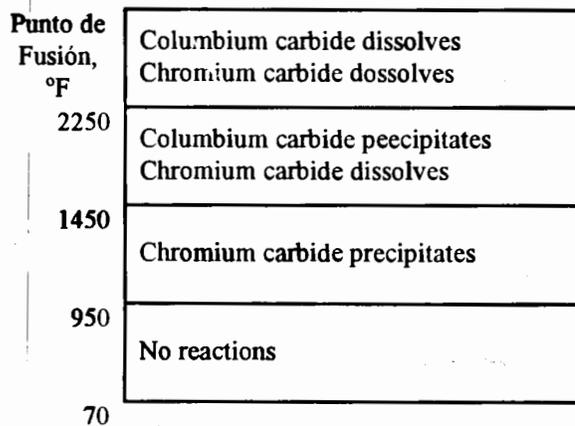


Figura 3.19
Schematic chart showing solution and precipitation reactions in types 304 and 347



Figura 3.20
Corrosión intergranular de un bronce antiguo

Otros precipitados tales como FeAl_3 , Mg_5Al_8 , Mg_2Si , MgZn_2 y MnAl_6 presentan una problemática similar aunque menos severa, así como también aleaciones base magnesio y cobre.

Aleaciones de zinc para inyección, conteniendo aluminio, exhiben corrosión intergranular por vapor y atmósferas marinas.

El ataque intergranular puede ser muy rápido o lento como lo muestra un antiguo bronce proveniente de la Grecia clásica, con una antigüedad mayor a 2500 años y cuya microestructura se observa en la figura 3.20.

Disolución Selectiva

La disolución selectiva se puede definir como la remoción de un elemento de una aleación por un proceso de corrosión. El ejemplo más común es la remoción de zinc en los latones (decinquificación), problemas similares se presentan en otros sistemas, en donde aluminio, hierro, cobalto, cromo y otros son removidos. Disolución selectiva describe entonces el proceso.

3.23 DECINQUIFICACION

Generalmente el latón amarillo consiste de 30% de cinc y 70% de cobre. La decinquificación se puede ver a simple vista por que la aleación asume un color rojizo en contraste con el amarillo original. En forma general, una adición de cinc al cobre reduce la resistencia a la corrosión del cobre.

La decinquificación casi no modifica ni las dimensiones ni el peso del material, de modo que en la práctica es a veces difícil darse cuenta que hubo una decinquificación, sobre todo si el material está recubierto de polvo, lodo o productos de corrosión.

Usualmente, la decinquificación uniforme o de capas ocurre en latones de alto contenido en cinc y en medios ácidos. La decinquificación local es más típica para latones de bajo cinc y en ambientes neutros, alcalinos o sólo ligeramente ácidos. Sin embargo, hay muchas excepciones a esta regla general.

La estructura y la composición de la aleación son muy importantes: un latón con más de 35% cinc ya es una aleación heterogénea a + b (estructura dúplex) y puede ocasionar una corrosión local primero de la fase b, más rica en cinc y más reactiva. A veces, la decinquificación empieza sobre la fase b y se extiende luego sobre toda la matriz a.

La figura 3-21 muestra el efecto de la temperatura sobre la corrosión de 3 tipos de latón en una solución de NaCl "Red brass" (latón rojo con 15% Zn), "Naval brass" (37% Zn) y

"Muntz metal" (40% Zn). Se midió la pérdida de resistencia mecánica como factor de la corrosión.

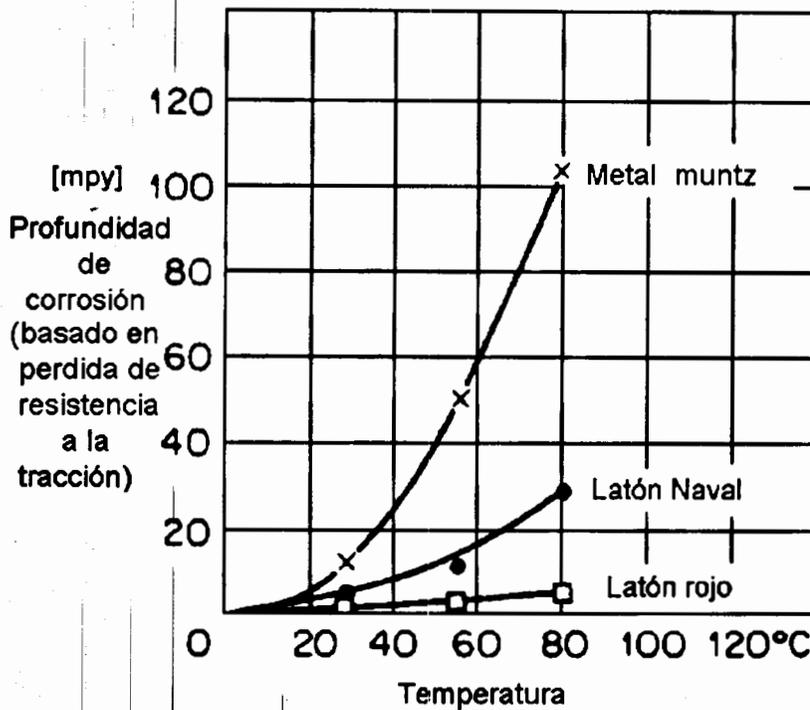


FIG. 3.21

Deciniquificación de aleaciones Cu-Zn en función de la temperatura

3-24 MECANISMO DE LA DECINQUIFICACION

Dos teorías han sido propuestas para explicar la deciniquificación.

- a. Se disuelve el cinc dejando vacancias en la estructura del latón. Esta teoría no se comprobó y no puede explicar una penetración profunda de la deciniquificación, ya que la difusión de metal hacia la superficie y de iones corrosivos hacia el interior es muy lenta.
- b. se acepta generalmente el siguiente mecanismo en tres pasos:
 - Se disuelve el latón (Cu + Zn)
 - Los iones de cinc permanecen en la solución
 - Los iones de cobre se depositan sobre el latón restante.

Se sabe que el cinc es bastante reactivo, mientras que el cobre es más noble (ver potenciales electroquímicos). El cinc se corroe en agua pura con la reacción catódica de reducción de H_2O en gas H_2 e iones hidroxílicos. Entonces, una deciniquificación puede ocurrir en la ausencia de O_2 disuelto. Desde luego, la presencia de O_2 , el cual participa en

las reacciones catódicas, aumenta la velocidad de reacción y de corrosión. Una parte del cobre redepositado sobre el latón contiene óxido de cobre.

3-25 PREVENCIÓN DE LA DEQUINIFICACIÓN.

Es posible disminuir la dequiniación reduciendo el poder agresivo del medio corrosivo, p. ej. eliminando el oxígeno o por protección catódica. Sin embargo, estos métodos no son económicos para la práctica. Es más usual elegir una aleación menos susceptible, como p.ej. el latón rojo (15% Zn), el cual casi no presenta dequiniación (fig. 3-21).

Así se desarrollaron nuevas aleaciones de latón por la adición de 1% estaño al latón 70-30 ("Admiralty Metal"). Algunos elementos de aleación funcionan como inhibidores: arsénico admiralty metal contiene 70% Cu, 29% Zn, 1% Sn, 0.04% As. Estos elementos se redepositan sobre el latón y evitan el depósito de cobre. También se añade As al latón de aluminio (2% Al).

Si el medio es muy corrosivo y provoca una fuerte dequiniación, se usa cuproníquel (70-90% Cu + 30-10% Ni) para partes críticas.

3-26 GRAFITIZACIÓN

A veces, las fundiciones grises presentan una disolución selectiva, sobre todo en medios bastante débiles. Se "grafitiza" la fundición: la superficie parece ser puro grafito y se deja rascar fácilmente. La palabra "grafitización" no es muy correcta, ya que la fundición contenía grafito desde su cristalización. Lo que ocurre es que en el hierro se disuelve preferencialmente en grafito (celdas galvánicas), dejando solo una red porosa de laminillas de grafito y de herrumbre ($\text{Fe}(\text{OH})_3$). La fundición pierde su resistencia mecánica y sus propiedades metálicas. Sin embargo, las dimensiones exteriores de la pieza no varían y es difícil detectar la reacción, lo que puede llevar a situaciones peligrosas: la superficie del material presenta una corrosión que parece ligera y homogénea, pero el material ha perdido su resistencia mecánica.

La grafitización no ocurre en las fundiciones nodulares (dúctiles) ni en las fundiciones maleables, ya que no contienen una estructura continua de grafito. En la fundición blanca, no hay carbono libre (grafito) y no ocurre ninguna grafitización.

3-27 OTROS SISTEMAS DE ALEACION

La disolución selectiva en medios acuosos ocurre también en otros materiales en condiciones apropiadas, como especialmente ácidos. Se observó la eliminación de Al en los bronce al aluminio en ácido fluorhídrico y en otros ácidos. Estructuras de dos fases o "estructura dúplex" son más susceptibles a la disolución selectiva.

También se observó la eliminación del Si de bronce Cu-Si y del Co de aleaciones Co-W-Cr. En algunos casos, la corrosión selectiva de un elemento de aleación puede ser beneficiosa: por ejemplo, el enriquecimiento en Si de la película de óxido sobre acero inoxidable le proporciona mejor pasividad y mayor resistencia a las picaduras.

3-28 ALTA TEMPERATURA

Cuando se expone un acero inoxidable a una oxidación a alta temperatura (p. ej. 980°C), el elemento con la mayor afinidad para el oxígeno (o sea con la mayor diferencia de energía libre ΔG) se oxidará más que los demás elementos. En el caso presente el cromo se oxida más y forma una capa protectora (ver capítulo 11). Al mismo tiempo, ocurre un empobrecimiento en Cr del metal debajo de la capa, lo que reduce automáticamente la resistencia del material a la corrosión. Se observó por ejemplo una corrosión en picaduras sobre un acero 430 (17% Cr) porque bajó el cromo hasta un valor de 11% en la superficie, debido a un tratamiento térmico efectuado en atmósfera oxidante, seguido por un decapado.

CORROSION-EROSION

Corrosión erosión es la aceleración ó incremento en la velocidad de deterioro ó ataque en un metal debido al movimiento relativo entre el fluido corrosivo y el material. Generalmente este movimiento es rápido y los efectos de desgaste mecánico ó abrasión son involucrados. El metal es removido de la superficie como iones en solución ó como productos de la corrosión, los cuales son mecánicamente desprendidos de la superficie metálica. En ocasiones el movimiento del agente corrosivo reduce el ataque, particularmente para corrosión localizada causada por problemas de estancamiento lo cual no deberá confundirnos ya que no se trata de un problema de corrosión erosión.

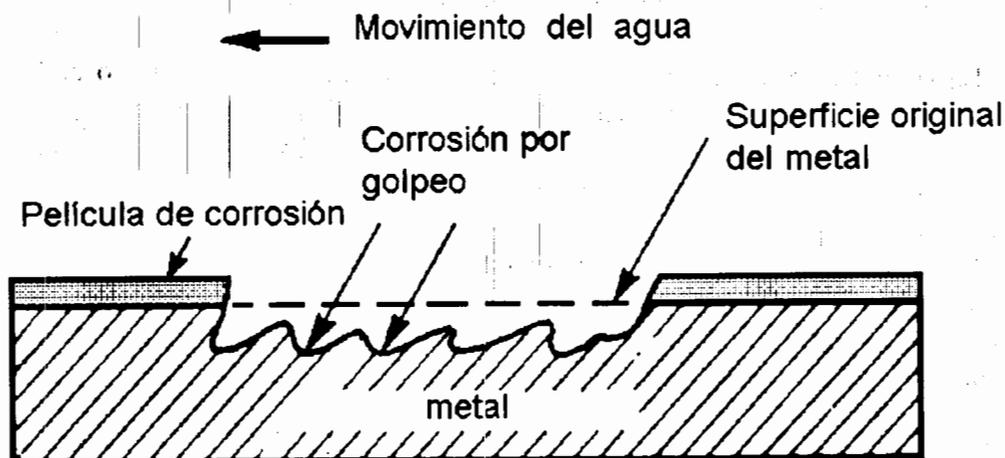


FIG.3.22
Mecanismo esquemático de la corrosión - erosión

La apariencia de la superficie metálica atacada por corrosión-erosión es muy típica y presenta ondulaciones, huecos redondos y valles con una estructura orientada, como se muestra esquemáticamente en la figura 3-22. En muchos casos, la falla por corrosión-erosión ocurre en un tiempo relativamente corto y es más fuerte que lo esperado debido al hecho que muchas pruebas de evaluación de la resistencia a la corrosión del material se efectúan en condiciones estáticas, o sea sin considerar el efecto de la corrosión-erosión.

La mayoría de los metales y aleaciones son susceptibles a daños por erosión-corrosión, sobre todo cuando su resistencia a la corrosión se debe a la formación de una película protectora (pasivación), como p. ej. en el aluminio, plomo y aceros inoxidable. El flujo mecánico daña las películas y las puede arrancar, provocando así una corrosión rápida. Los metales suaves como cobre y plomo son especialmente sensibles a la corrosión-erosión.

Muchos tipos de medios corrosivos pueden causar corrosión-erosión: gases, soluciones acuosas, sistemas orgánicos y metales líquidos. Por ejemplo, los gases calientes pueden oxidar un metal y luego arrancan la capa protectora de óxidos. Líquidos llevando sólidos en suspensión (lodo) son muy destructivos en términos de corrosión-erosión.

Cualquier tipo de equipo expuesto a fluidos en movimiento es susceptible a una corrosión-erosión: sistemas de tubos, especialmente codos y tes; válvulas; bombas; propulsores; impulsores; agitadores; tanques agitados; tubería de intercambiadores de calor; hojas de turbinas; toberas; etc.

3-29 EFECTO DE LA PELICULA SUPERFICIAL

La naturaleza y las propiedades de la película protectora que se forma sobre algunos materiales metálicos es muy importante para el comportamiento en corrosión-erosión. La capacidad de protección de la película depende de:

- La velocidad o facilidad de formación de la película en el momento de la primera exposición al medio corrosivo.
- La resistencia al daño mecánico de desgaste o abrasión.
- La velocidad de regeneración cuando está destruida o dañada.

Una película dura, densa, continua y con buena adherencia proporcionará una mejor protección que una fácilmente desgastada. Una película frágil se quiebra bajo tensiones y no protege bien. A menudo, el tipo de película protectora depende del metal corrosivo, y esto determina la resistencia a la corrosión-erosión.

Los ejemplos siguientes explican lo expuesto:

Ejemplo No. 1

La resistencia a la corrosión del acero inoxidable se debe a una película de pasivación bastante sensible a la corrosión-erosión: la figura 3-23 muestra la disolución rápida de acero 316 (al Mo) en una solución de ácido sulfúrico con sulfato ferroso y lodo a alta velocidad. En condiciones estancadas (ver X en diagrama), este material casi no presenta ninguna corrosión.

Ejemplo No. 2

El plomo se usa en medios de ácido sulfúrico, porque una capa de sulfato de plomo le protege (el plomo aumenta en peso cuando se corroe). En ácido sulfúrico concentrado el sulfato de plomo se disuelve y se pierde la protección. La figura 3-24 muestra la corrosión-erosión de Pb en ácido sulfúrico 10% con y sin movimiento del medio corrosivo; la capa protectora está arrancada por el flujo del líquido.

Ejemplo No. 3

La figura 3-23 muestra las variaciones en el ataque de acero en agua con pH diferente. Las diferencias se deben a los varios tipos de capas que se forman: ataque ligero para pH de 6 y de 10 y ataque muy fuerte para pH= 8 e inferior a pH= 6. La capa sobre probetas con mucho ataque es de aspecto granular y consiste en Fe_3O_4 (magnetita). Para $pH < 5$, la capa se agrieta, probablemente debido a tensiones internas, y se expone nuevo metal al medio corrosivo. Los productos de corrosión en las zonas de ataque ligero son $Fe(OH)_2$ y $Fe(OH)_3$, los cuales no dejan pasar tantos iones de oxígeno y otros. Experimentos con agua de caldera a $120^\circ C$ confirmaron el máximo en corrosión a $pH = 8$.

Ejemplo No. 4

En pruebas de cobre y latón en soluciones de NaCl con y sin oxígeno, se demostró que el cobre es menos resistente que el latón en una solución saturada en oxígeno. El cobre se

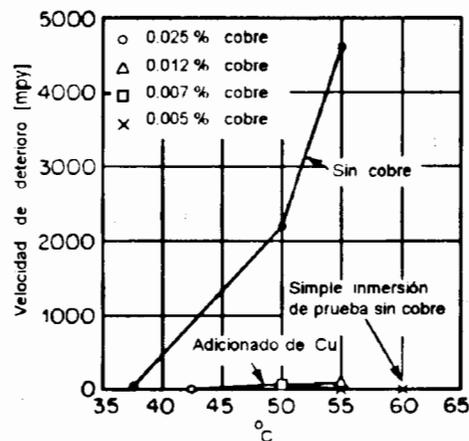


FIG. 3.23

Corrosión - erosión de acero 316

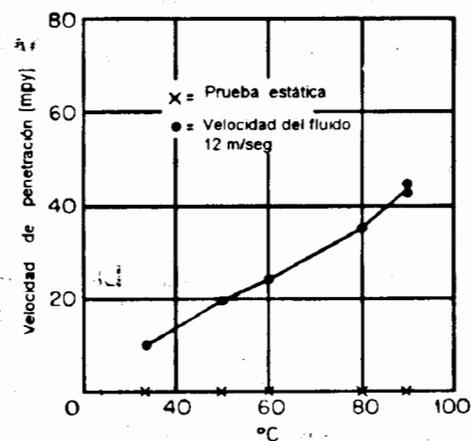


FIG. 3.24

Corrosión - erosión de plomo duro

recubre con una capa amarilla-café de CuCl_2 , mientras que el latón se recubre con CuO gris con mayor estabilidad y entonces mayor fuerza protectora.

Ejemplo no. 5

El titanio es un metal reactivo ($E^\circ = -1.63$ Volt), pero resiste bien a la corrosión-erosión en varios medios debido a la alta estabilidad de la película de TiO_2 . El Ti resiste perfectamente a agua marina y a soluciones de cloruros y también a ácido nítrico fumante.

Ejemplo No. 6

La resistencia a la corrosión en contacto con ácido caliente de tubos en acero ordinario o de baja aleación depende parcialmente de la película de sulfuros que se formó. Cuando hay cianuros presentes en los sistemas orgánicos utilizados, la película de sulfuro pierde su tenacidad y se hace porosa, de modo que se reduce casi a cero la protección del tubo.

Finalmente, hay que mencionar que el uso efectivo de inhibidores para reducir la corrosión-erosión depende en muchos casos de la naturaleza y del tipo de películas que se formó sobre el metal como resultado de la reacción entre el metal y el inhibidor.

3-30 EFECTO DE LA VELOCIDAD DE FLUJO

Desde luego, la velocidad de flujo del medio corrosivo es un factor muy importante de la corrosión-erosión. Sobre todo si la velocidad es alta habrá un desgaste mecánico y especialmente si el fluido trae partículas en suspensión (lodo). Ya observamos en las figuras 3-23 y 3-24 el aumento rápido de la corrosión con la velocidad. La fig. 3-25 indica que no se puede sacar conclusiones a partir de pruebas estáticas sobre comportamiento dinámico. La tabla siguiente (3-6) da el efecto de la velocidad sobre algunos metales y aleaciones expuestos a agua marina. Hay que fijarse en los valores a veces muy bajos y a veces muy altos de la corrosión.

Generalmente, un aumento en velocidad aumenta la corrosión, pero el efecto puede ser nulo o sólo aumentar ligeramente hasta que se alcance alguna velocidad crítica, después de la cual aumenta mucho la corrosión. En la tabla anterior se observa p. ej. que a menudo la corrosión aumenta poco de 3 a 1.2 m/seg, pero que el ataque es muy destructivo a 8 m/seg.

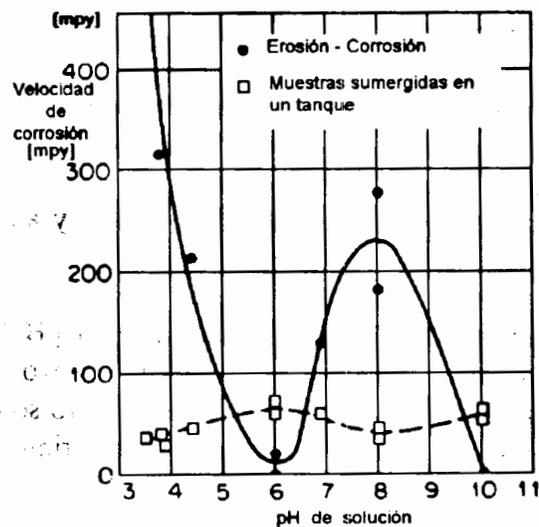


FIG. 3.25

Corrosión de acero al carbono a 50°C

Efecto del pH del agua destilada en la corrosión de aceros al carbono.

Material	Rangos típicos de corrosión,(mdd)		
	0.3m/s *	1.2m/s **	2.1m/s ***
Acero-carbono	34	72	254
Hierro fundido	45	--	270
Bronce-Silicio	1	2	343
Latón almirantazgo	2	20	170
Bronce Hidráulico	4	1	339
Bronce G	7	2	280
Al-Bronce(10%Al)	5	--	236
Aluminio-latón	2	--	105
90-10 Cu-Ni(0.8%)	5	--	99
70-30 Cu-Ni(.05%Fe)	2	--	199
70-30 Cu Ni(.5%Fe)	<1	<1	39
Monel	<1	<1	4
Acero inoxidable tipo 316	1	0	<1
Hastelloy C	<1	--	3
Titanio	0	--	0

* Inmerso en mareas en movimiento

** Inmerso en flujos de agua de mar

*** Ataque por inmersión en un disco rotatorio

TABLA 3.6

Corrosión de metales por oleaje a diferentes velocidad

A veces ocurre una corrosión-erosión de metales y aleaciones las cuales son totalmente resistentes en medios sin movimiento o de baja velocidad, si se aumenta mucho el flujo. Por ejemplo, aceros inoxidables al cromo y templados resisten perfectamente en atmósferas de vapor, pero presentan fallas en forma de ranuras si el flujo de vapor es muy alto, como ocurre a alta presión de vapor cuando el flujo pasa por válvulas.

El aumento en velocidad puede acelerar o reducir la corrosión según su efecto sobre los mecanismos de la corrosión: acelera la corrosión del acero aumentando el abasto de oxígeno, de bióxido de carbono y de sulfuro de hidrógeno hacia la superficie del metal, o la velocidad puede aumentar la difusión de iones reduciendo el espesor de la capa de líquido estancado cerca de la superficie.

La velocidad puede reducir la corrosión cuando aumenta la efectividad de los inhibidores, ya que el abasto de estos productos hacia la superficie es mejor si hay más flujo de líquido. Se sabe por ejemplo que se requiere menos nitrato de sodio para proteger el acero en agua dulce cuando se trabaja a alta velocidad.

A veces, velocidades superiores disminuyen el ataque porque evitan el depósito de lodo y polvo, lo que causaría una corrosión en depósito. Por otro lado, partículas sólidas en suspensión pueden causar un desgaste de la película protectora.

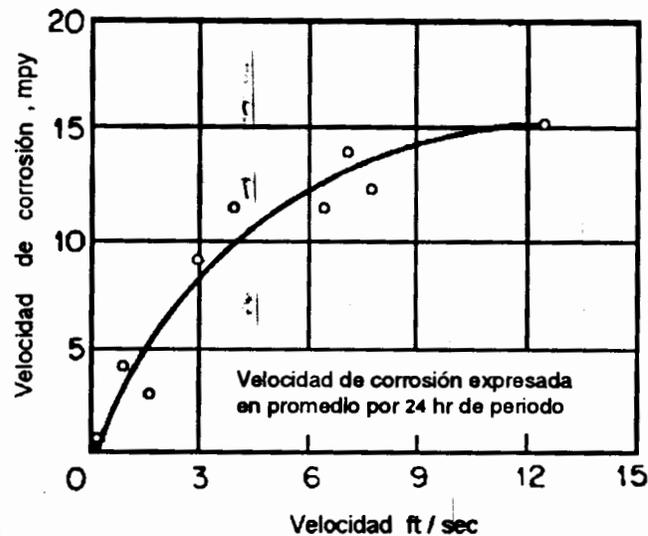


FIG. 3.26

Erosión-corrosión de aluminio 3003 en ácido nítrico blanco a 42°C

Estudios interesantes de la corrosión-erosión de aluminio y de aceros inoxidable en ácido nítrico fumante, se representan en las figuras 3-25 y 3-26. Como los mecanismos de corrosión son diferentes en los dos casos, un aumento de la velocidad de flujo acelera la corrosión del aluminio y reduce la corrosión del inoxidable a 42°C. La explicación es la siguiente: el aluminio forma películas protectoras de nitrato de aluminio y de óxido de aluminio. Si la velocidad es baja, el flujo no causa daño a la película, pero cuando va aumentando el flujo, se destruye primero la capa de $Al(NO_3)_3$ y a mayor flujo también la capa más fuerte de Al_2O_3 .

En el acero inoxidable, el ataque disminuye con un aumento de la velocidad del flujo corrosivo (fig. 3-27). En condiciones estancadas, el ataque del acero 347 es autocatalítico, ya que por reacción catódica se forma ácido nitroso HNO_2 . Un mayor flujo de líquido corrosivo elimina este producto corrosivo de la superficie del metal, reduciendo así la corrosión del material.

Muchos aceros inoxidable presentan una alta tendencia a la corrosión en grietas y por picaduras en agua marina o en soluciones conteniendo cloruros. Sin embargo, algunos de esos materiales pueden ser utilizados satisfactoriamente si el agua se queda en movimiento, el cual impide el depósito de productos y retrasa la formación de picaduras.

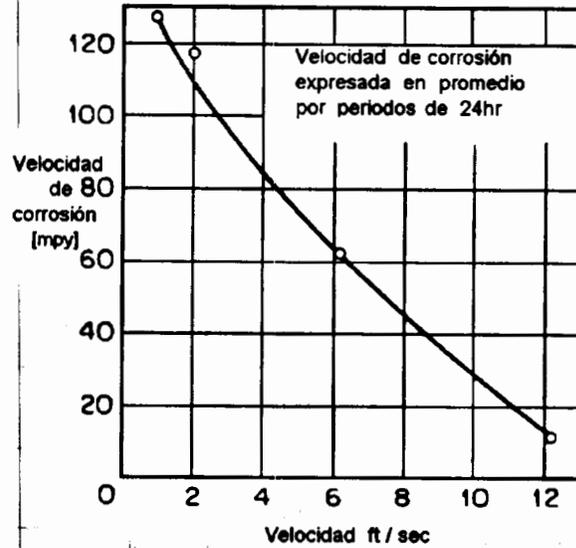


FIG. 3.27

3-31 TURBULENCIA

Varias fallas de tipo corrosión-erosión se deben a la existencia de flujos turbulentos, lo que provoca mayor agitación del líquido en la superficie del metal que en el caso de flujos laminares. Muchas veces ocurren estos fenómenos de turbulencia con corrosión-erosión en las zonas de entrada y de salida de tubos en condensadores de calor o intercambiadores de calor, porque hay una variación brusca del diámetro de los conductos.

Cualquier obstáculo en el flujo de un líquido, como p. ej. depósitos, grietas, esquinas, cambios bruscos de sección, etc... disturbán el flujo laminar y pueden causar una corrosión-erosión por turbulencia.

3-32 IMPACTO

El impacto de un líquido corrosivo sobre una superficie puede ocasionar una mayor corrosión-erosión. A veces, sólo ocurre una corrosión en codos y tes de un sistema de tuberías, mientras que las secciones rectas no presentan ningún ataque. También ocurre la corrosión-erosión por impacto sobre álabes de turbinas, partes exteriores de aviones, ciclones, etc... Partículas sólidas y a veces burbujas de gas aumentan el efecto de impacto. Burbujas de aire son muy importantes en su efecto de aceleración del ataque por impacto.

3-33 EFECTOS GALVANICOS

Una corrosión galvánica puede acelerar la corrosión erosión cuando dos materiales diferentes están en contacto. A menudo, el efecto galvánico es nulo en condiciones estáticas, pero aumenta mucho con la velocidad del medio corrosivo. La figura 3-28 muestra que el ataque de un acero 316 en ácido sulfúrico de alta velocidad fue nulo cuando no tenía contacto galvánico con plomo, pero que subió mucho cuando se conectó al plomo: la película protectora del acero se destruyó debido a la acción simultánea de la corrosión galvánica y de la corrosión-erosión.

La corrosión más fuerte para pH inferiores en la figura 3-25 se debe a las grietas que se forman en la capa de Fe_3O_4 , la cual es 500 mV más noble que el acero, causando así una corrosión galvánica con efecto de área desfavorable.

Una variación de la velocidad de flujo puede producir efectos galvánicos sorprendentes: por ejemplo, la corrosión de acero en agua marina de baja velocidad no está afectada por el acoplamiento a acero inoxidable, cobre, níquel o titanio, pero a alta velocidad, el ataque del acero es menos fuerte si está acoplado a acero inoxidable y titanio que cuando está acoplado a cobre o a níquel. Esto se debe a una polarización catódica más efectiva del acero inoxidable y del titanio a altas velocidades.

3-34 NATURALEZA DEL METAL O DE LA ALEACION

La composición química, la resistencia a la corrosión, la dureza y la historia metalúrgica (antecedentes) de los metales y de las aleaciones tiene influencia sobre la resistencia de los materiales a la corrosión-erosión. Si el metal es activo (ej. Al, Ti, acero inoxidable), su resistencia a la corrosión se debe a una película de pasivación. Si el metal es noble, tiene una buena resistencia propia a la corrosión-erosión. Por ejemplo, una aleación 80% Ni-20% Cr es superior a una aleación 80% Fe-20% Cr porque el Ni tiene mejor resistencia propia que el hierro. Por la misma razón una aleación Ni-Cu es mejor que un latón.

A menudo, la adición de un tercer elemento aumenta la resistencia a la corrosión-erosión. Como se aprecia en la tabla 3-6, una adición de Fe al cuproníquel aumenta bastante su resistencia a la corrosión en agua marina. La adición de Mo al acero 304 (316) lo hace más resistente a la corrosión y a la corrosión-erosión. Latones al aluminio tienen mayor resistencia a la corrosión-erosión que los latones simples.

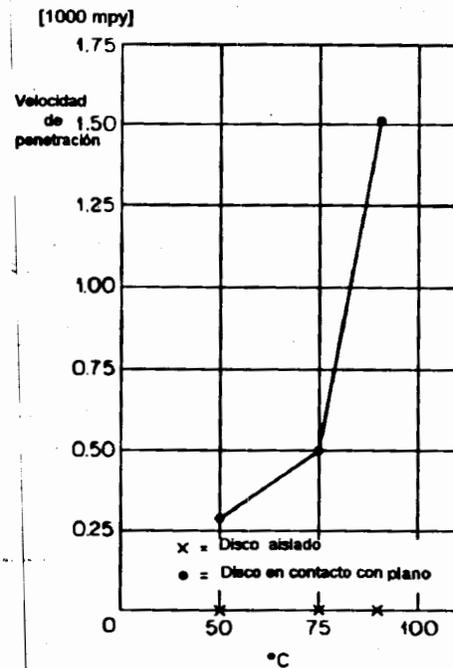


FIG. 3.28
Efecto del contacto con plomo sobre la corrosión de 316 en H_2SO_4 al 10%

La resistencia de acero y de aceros inoxidable (Fe-Cr) en agua ácida de minas en condiciones de corrosión-erosión aumenta linealmente con el cromo hasta 13%. con este porcentaje o más, ya no hay ningún ataque. Los aceros de baja aleación al cromo tienen mejor resistencia a la corrosión-erosión que los ordinarios en agua de caldera a alta temperatura. La fundición 3 Ni-Resist tipo 3 (30% Ni, 3% Cr) casi no presenta ningún ataque en agua marina, mientras que la fundición gris usual es muy sensible a la corrosión-erosión.

La resistencia a la corrosión-erosión de aceros y aleaciones inoxidable depende de sus composiciones: el Durimet 20 (30% Ni; 20% Cr; 3.5% Cu; 2% Mo) es mejor que el 304 en ácido nítrico fumante, agua marina y en varios medios más, debido a su mejor resistencia propia y a la película más protectora que se forma.

Los metales suaves son más sensibles a la corrosión-erosión porque están más sujetos a un desgaste mecánico. La dureza es un buen criterio para la resistencia a la erosión mecánica y abrasión de un metal, pero no necesariamente para la resistencia a la corrosión-erosión. Los métodos de endurecimiento de los materiales metálicos se estudian en los cursos de metalurgia física. Es muy usual el endurecimiento por solución sólida para aumentar la resistencia a la corrosión-erosión, añadiendo un elemento de aleación para formar una mezcla con dureza propia y buena resistencia a la corrosión-erosión, como por ejemplo en la producción de hierro de alto silicio (+ 14.5% Si) que es tal vez el material no noble con la mayor resistencia universal a la corrosión y que puede ser utilizado en condiciones de corrosión-erosión muy severas.

Un endurecimiento por tratamiento térmico modifica generalmente la microestructura y provoca una heterogeneidad, lo que reduce la resistencia a la corrosión, como se mencionó en el capítulo 2. Por ejemplo, los aceros inoxidable endurecidos no presentan una resistencia tan buena como los 304 (homogéneos).

A veces, la fundición gris es mejor que el acero en condiciones de corrosión-erosión, sobre todo en ácido sulfúrico concentrado y fuerte. Hay una corrosión del hierro en la fundición, pero la capa de grafito remanente y los productos de corrosión proporcionan alguna protección.

3-35 PREVENCIÓN DE LA CORROSIÓN-EROSIÓN

Para la prevención de la corrosión - erosión se usan los siguientes cinco métodos de reducción o prevención, enumerados en orden de importancia y uso decreciente:

- Selección de materiales más resistentes
- Diseño adecuado
- Alteración del medio corrosivo
- Recubrimientos
- Protección catódica

a. Selección de material

La selección del material adecuado es casi siempre la solución más económica del problema de la corrosión-erosión

b. Diseño adecuado

Se trata aquí de cambios en forma, tamaño y geometría de las piezas, pero no de la selección del material. Los ejemplos siguientes ilustran como se puede reducir la corrosión-erosión:

- Aumento del diámetro de tubería: reducción de la velocidad de flujo del medio corrosivo promoviendo la presencia de un flujo laminar.
- Diseñar perfiles hidrodinámicos para evitar efectos de turbulencia y de impacto.
- Aumentar el espesor de las partes del equipo más expuestas a la corrosión-erosión, p. ej. de los codos en el circuito.
- Diseño hidrodinámico de tubos de entrada y de salida a tanques, orientados hacia el centro del tanque y no hacia los lados, a veces colocando una placa para recibir el impacto, tubos penetrando más profundamente hacia el interior del tanque.
- Diseño con cambio fácil de las piezas con alto grado de corrosión (bombas con partes sensibles fácilmente intercambiables).

c. Alteración del medio corrosivo

Una desaireación y una adición de inhibidores son métodos efectivos, pero a menudo no muy económicos para reducir la corrosión-erosión. Conviene filtrar las soluciones para eliminar partículas sólidas en suspensión y tratar de reducir la temperatura del proceso, ya que la temperatura es el peor enemigo en los casos de corrosión-erosión y generalmente para cualquier tipo de corrosión.

d. Recubrimientos

A veces se usan recubrimientos de varios tipos como barrera entre el metal y el medio corrosivo, pero no es siempre posible aplicar recubrimientos contra corrosión-erosión. En algunos casos capas duras o superficies soldadas reducen la corrosión-erosión si la capa tiene buena resistencia a la corrosión. A menudo es posible una reparación a base de soldadura.

e. Protección catódica

Esta protección ayuda a reducir el ataque, pero no es muy usual aplicarla en casos de corrosión-erosión.

3-36 DAÑO POR CAVITACION

El daño por cavitación es una forma especial de corrosión-erosión debido a la formación y al colapso de burbujas de vapor en un líquido cerca de una superficie metálica, que ocurre en turbinas hidráulicas, hélices de barcos, impulsores de bombas y otras superficies sobre las cuales se encuentran líquidos de alta velocidad con cambios de presión.

El fenómeno de la cavitación se explica con el mecanismo siguiente: si la presión en un líquido como el agua baja suficientemente, empieza a hervir a temperatura ambiente. Consideremos un cilindro lleno de agua y tapado con un pistón en contacto con el agua. Si se mueve el pistón en dirección fuera del agua, se reduce la presión y el agua se evapora formando burbujas de vapor. Si ahora bajamos el pistón hacia el agua la presión aumenta, el vapor se condensa y la burbuja se destruye (colapso de la burbuja). Cuando se repite este proceso con alta velocidad como por ejemplo en el interior de una bomba de agua, se forman y se destruyen las burbujas rápidamente. Se demostró con cálculos que una burbuja en colapso rápido produce ondas de choque con presiones hasta de 410 MPa. Estas fuerzas ya son capaces de deformar varios metales hasta la zona plástica, lo que está comprobado por la presencia de bandas de deslizamiento sobre partes de bombas o de otro equipo sujeto a cavitación.

Un daño por cavitación tiene un aspecto semejante a picaduras por corrosión, pero las zonas dañadas son más compactas y la superficie es más irregular en el caso de la cavitación. El daño por cavitación se atribuye parcialmente a efectos de desgaste mecánico. La corrosión interviene cuando el colapso de la burbuja destruye la película protectora, como se muestra esquemáticamente en la figura 3-29, con los pasos siguientes:

1. Se forma una burbuja de cavitación sobre la película protectora.
2. El colapso de la burbuja causa la destrucción local de la película.
3. La superficie no protegida del metal está expuesta al medio corrosivo y se forma una nueva película por medio de una reacción de corrosión.
4. Se forma una nueva burbuja en el mismo lugar, debido al aumento de poder nucleante de la superficie irregular.
5. El colapso de la nueva burbuja destruye otra vez la película.
6. La película se forma de nuevo y el proceso se repite indefinidamente hasta formar huecos bastante profundos.

El mecanismo anterior (fig. 3-27) también funciona sin la presencia de una película protectora, ya que la implosión de la burbuja ya es suficiente para deformar el metal plásticamente y arrancarle pedazos de material. Se acepta generalmente que la cavitación es un fenómeno de corrosión-erosión.

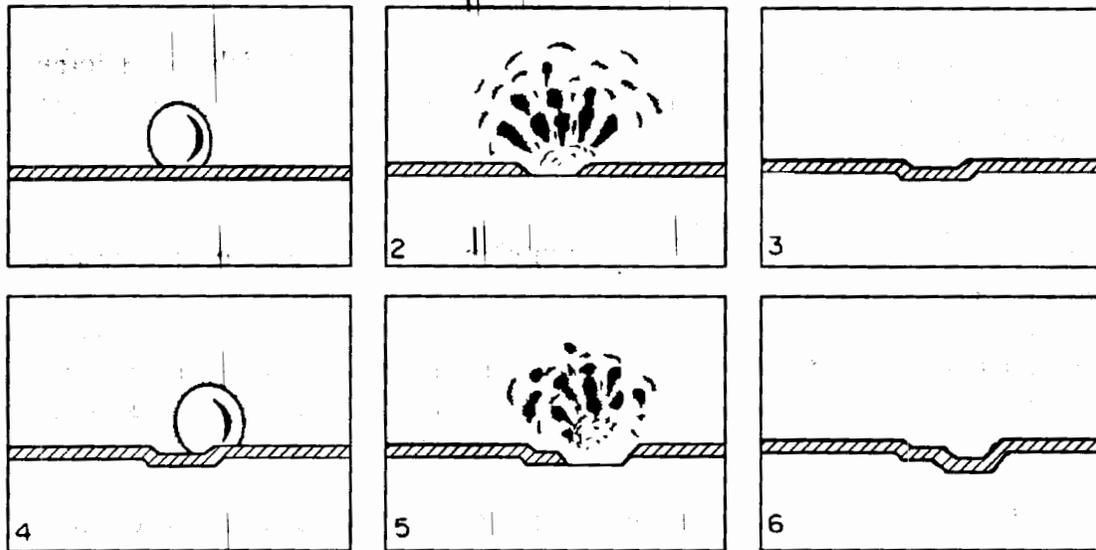


FIG. 3.29
Etapas en el mecanismo de la corrosión

La tabla 3-7 da los resultados de una serie de pruebas efectuadas con un vibrador de alta frecuencia. Los resultados corresponden muy bien con los comportamientos reales prácticos.

En forma general, es posible prevenir el daño por cavitación con los métodos descritos en la prevención de corrosión-erosión:

- Modificar el diseño para minimizar las diferencias de presión hidráulica en el flujo de medio corrosivo
- Seleccionar materiales con mayor resistencia a la cavitación (ver tabla 3-7)
- Dar un acabado de pulido a la superficie sujeta a efectos de cavitación, ya que es más difícil nuclear burbujas sobre una superficie muy plana
- Recubrimiento con hules o plásticos que absorben las energías de choque

		Composición, %									Perdida de peso a 25°C expuesta 60 minutos,mg/h	
Noferrosos	Forma	Cu	Sn	Zn	Mn	Si	Ni	Fe	Pb	Al	Agua fresca	Agua de mar
Bronce (Cu, Zn, Sn)	Rolado	60	1	39	---	---	---	---	---	---	69.5	65.2
Laton (Cu, Zn)	Rolado	60	---	40	---	---	---	---	---	---	77.8	68.7
Laton (Cu, Zn)	Rolado	85	---	15	---	---	---	---	---	---	115.2	101.3
Laton (Cu, Zn)	Rolado	90	---	10	---	---	---	---	---	---	134.9	122.8
Bronce (Cu, Al)	Fundido	89	---	---	---	---	*	*	---	10	15.3	14.5
Bronce (Cu, Sn, Ni)	Fundido	87.5	11	---	---	---	1.5	---	---	---	54.6	62.4
Bronce (Cu, Sn, Pb)	Fundido	88	10	---	---	---	---	---	2	---	60.4	48.5
Bronce (Cu, Si)	Fundido	92-94	---	*	---	3-4	---	*	---	*	42.6	40.4
Bronce (Cu, Si, Mn)	Fundido	94	---	---	1	5	---	---	---	---	52.4	54.5
Bronce (Cu, Zn, Al, Mn)	Forjado	60-70	---	20-30	---	---	---	*	---	*	19.2	19.9
Bronce (Cu, Zn, Fe, Mn)	Fundido	58	---	40	---	---	---	1	---	*	53.0	55.4
Bronce (Cu, Sn, Zn)	Fundido	88	10	2	---	---	---	---	---	---	65.8	57.4
Niquel (Cu, Fe, Si)	Fundido	32-33	---	---	---	4	62-63	2	---	---	20.0	21.4
Niquel (Cu, Fe, Mn)	Estirado	29	---	---	1	---	68	1	---	---	53.3	53.2
Niquel (Cu)	Rolado	70	---	---	---	---	30	---	---	---	86.2	87.6

		Composición, %									Perdida de peso a 25°C expuesta 60 minutos,mg/h	
Ferrosos	forma	C	Si	Cu	Mo	S	P	Mn	Cr	Ni	Agua fresca	Agua de Mar
Fundiciones	Fundida	3.1	2.3	---	---	0.12	0.07	0.75	---	---	50.1	80.9
Fundiciones	Fundida	3.4	1.3	---	---	0.08	0.25	0.75	---	---	69.8	115.3
Fundiciones	Fundida	3.4	2.3	---	---	---	---	0.59	---	---	89.7	100.2
Fundiciones (Cu, Ni, Cr, Si)	Fundida	3.0	1.9	6.0	---	---	---	---	4.0	14.4	41.6	51.4
Fundiciones (Mo)	Fundida	3.3	1.3	---	0.40	---	---	0.51	---	---	54.1	63.9
Fundiciones (Mn, Cu, Ni, Cr)	Fundida	3.0	1-2	6.0	---	0.10	0.04	1.0	1-3	12-15	85.3	95.3
Acero	Rolado	0.35	---	---	---	---	0.45	0.67	---	---	34.2	39.6
Acero	Rolado	0.27	---	---	---	0.40	0.45	0.48	---	---	68.3	77.8
Aceros	Rolado	0.20	---	---	---	0.03	0.02	0.50	---	---	78.2	82.4
Acero	Fundido	0.37	0.31	---	---	0.04	0.04	1.10	---	---	44.8	53.6
Acero	Fundido	0.26	0.32	---	---	0.04	0.04	0.60	---	---	72.9	80.9
Acero (Ni, Cr)	Rolado	0.34	0.20	---	---	0.03	0.02	0.52	0.60	1.18	20.0	22.0
Acero (Ni)	---	0.19	---	---	---	0.02	0.02	0.60	---	2.2	61.3	64.0
Aceros Inoxidables (Cr)	Rolado	0.08	0.57	---	---	0.02	0.03	0.47	17.2	0.34	11.8	10.8
Acero Inoxidable (Cr)	Rolado	0.09	0.38	---	---	0.02	0.02	0.43	12.2	0.32	20.6	23.0
Acero Inoxidable (Cr, Ni)	Fundido	0.15	0.50	---	---	---	---	0.50	16-20	8-12	13.5	13.4
Acero Inoxidable (Cr, Ni)	Rolado	0.07	0.37	---	---	0.14	0.19	0.48	18.4	8.7	16.1	15.3

% presente como máximo, pero no determinado analíticamente.
Fuente: Transactions * 1.0ASME, S9 (1937).

Tabla 3.7
Resistencia relativa de los metales a daño por cavitación por el método de la prueba vibratoria

- Protección catódica, probablemente debido a la formación de burbujas de hidrógeno sobre el material, lo que amortigua el choque de las implosiones de burbujas de vapor.

3-37 CORROSION-DESGASTE

Con este término se trata de una corrosión localizada que ocurre en el área de contacto entre materiales bajo carga mecánica y sujetos a vibraciones y a deslizamiento: se forman picaduras y rayas en el material, rodeado de productos de corrosión. Este tipo de corrosión se observó en partes de motores, componentes de automóviles, partes atornilladas y otras máquinas. La corrosión-desgaste (inglés: fretting corrosion) en un caso especial de corrosión-erosión y ocurre en la atmósfera en lugar de condiciones acuosas.

La corrosión-desgaste causa mucho deterioro debido a la destrucción de componentes metálicos y a la producción de óxidos, lo que puede llevar a una pérdida de tolerancia y a un aflojamiento de partes ajustadas a presión. Además, la corrosión-desgaste puede iniciar una fractura por fatiga ya que al aflojarse las partes puede aumentar las deformaciones y las picaduras actúan como concentradores de esfuerzo. La figura 3-30 muestra un caso típico de corrosión-desgaste cuando un cojinete de bolas está metido a presión sobre un eje. La corrosión puede llevar a un aflojamiento seguido por falla.

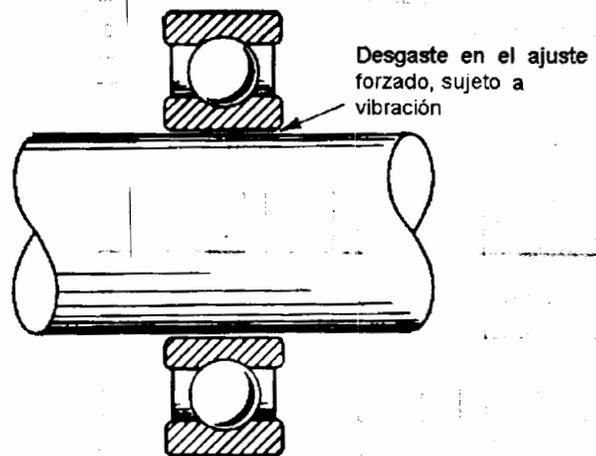


FIG. 3.30
Ejemplo típico de corrosión - desgaste

Los requisitos básicos para que ocurra una corrosión-desgaste son:

1. Que la zona de contacto esté bajo carga mecánica
2. Que ocurra una vibración o movimiento relativo repetido entre las dos superficies
3. Que la carga y el movimiento relativo estén suficientemente altos para producir deslizamiento y deformación de las superficies.

El movimiento relativo necesario para la corrosión-desgaste es muy pequeño: una fracción de micrómetro (10^{-6}) ya son suficientes. La corrosión-desgaste no ocurre sobre superficies en movimiento continuo como los cojinetes sino únicamente sobre superficies sujetas a desplazamientos relativos pequeños y repetidos. Por ejemplo, la operación normal de un automóvil no causa problemas de corrosión-desgaste, mientras que durante el transporte de los automóviles por tren o por barco sí puede causar esos problemas.

Mecanismo de la corrosión-desgaste

Se propusieron dos mecanismos para explicar el fenómeno de la corrosión-desgaste, los cuales se representan en la figura 3-31 desgaste-oxidación y en la figura 3-32 oxidación-desgaste. El mecanismo de "desgaste-oxidación" está basado en el concepto de soldadura en frío que puede ocurrir entre superficies cuando la carga es muy alta. Esta soldadura local se rompe en los puntos de contacto por un desplazamiento lateral y se arrancan pedacitos de metal, los cuales, debido a su pequeño tamaño y al calor producido por la fricción, se oxidan inmediatamente. El proceso se repite y resulta una pérdida de metal y acumulación de óxido. Se supone entonces que el desgaste por fricción causa el daño y que la oxidación es un factor secundario.

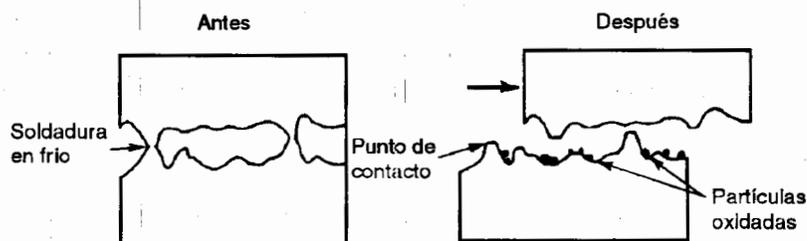


FIG. 3.31
Teoría "desgaste - oxidación"

La figura 3-32 muestra esquemáticamente el concepto de "oxidación-desgaste", suponiendo que las superficies metálicas están protegidas contra la oxidación atmosférica. Si los metales se ponen en contacto uno con otro bajo carga y movimiento relativo repetitivo, se rompe la capa de óxido en los puntos de contacto, arrancando el óxido. El metal expuesto a la atmósfera se oxida otra vez y el proceso se repita. En esta teoría, se supone que ocurre una oxidación acelerada por efecto de fricción.

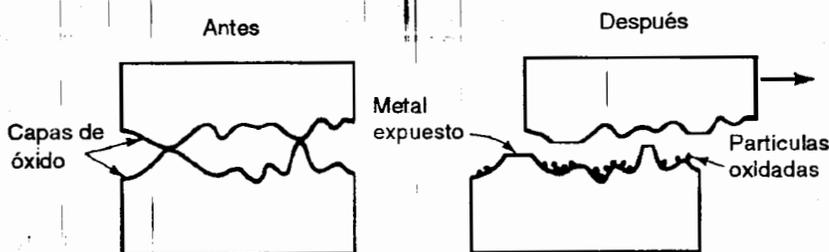


FIG. 3.32
Teoría "oxidación - desgaste"

De todos modos, la consecuencia de ambos mecanismos en la producción de óxidos sueltos y la destrucción de la superficie metálica. Se supone ahora que ambos mecanismos funcionan simultáneamente durante un proceso de corrosión-desgaste.

Es posible reducir o casi eliminar la corrosión-desgaste aplicando uno o más de los métodos de prevención siguientes:

1. Lubricar con aceites y grasas de baja viscosidad y alta tenacidad, reduciendo así la fricción entre las partes y excluyendo el oxígeno; a veces se usan recubrimientos fosfáticos y aceite porque los poros del recubrimiento fungen como pequeños tanques de almacenaje del aceite.
2. Aumentar la dureza de uno o ambos materiales en contacto, eligiendo la combinación adecuada de componentes, como se da en la tabla 3-8, en la cual se nota que los materiales duros resisten más que los blandos. Un aumento de la dureza superficial p. ej. por perdigonado también aumenta la resistencia a la corrosión desgaste.

Pobre	Medio	Bueno
<ul style="list-style-type: none"> • Aluminio en Hierro Colado • Aluminio en Acero Inoxidable • Magnesio en Hierro Fundido • Hierro Fundido en lamina de cromo • Lamina de Plástico en Hierro Fundido • Bakelita en Hierro Fundido • Aceros duros para Herramienta en Aceros Inoxidables • Chapa de Cromo en Chapa de Cromo • Hierro Fundido en lamina de estaño • Hierro Fundido en Hierro Fundido con revestimiento de laca 	<ul style="list-style-type: none"> • Hierro Colado en Hierro Colado • Cobre en Hierro fundido • Latón en Hierro Fundido • Zinc en Hierro Fundido • Hierro Fundido en lamina de Cobre • Hierro Fundido en lamina de Amalgama de cobre • Hierro Fundido en Hierro Fundido con superficie rugosa • Magnesio en lamina de cobre • Zirconio en Zirconio 	<ul style="list-style-type: none"> • Plástico laminado en chapa de acero. • Aceros duros para herramientas en Aceros para Herramientas • Acero Rolado en frio en Acero rolado en frio. • Hierro Fundido en Hierro Fundido Fosfatado • Hierro Fundido en Hierro Fundido con revestimiento de hule • Hierro Fundido en Hierro Fundido con revestimiento de sulfuro de tungsteno • Hierro Fundido en Hierro Fundido con

Fuente: J.R. McDowell, ASTM publicación

TABLA 3-8

Resistencia al desgaste de varios materiales.

3. Aumentar la fricción entre las partes aumentando la rugosidad de las superficies; a veces se recubren las superficies con plomo para evitar corrosión-desgaste y el plomo se elimina después en el uso normal
4. Utilizar empaques para absorber las vibraciones y excluir el oxígeno de la superficie
5. Aumentar la carga para reducir el deslizamiento entre los elementos

6. Reducir la carga sobre la superficie de deslizamiento, sin embargo, también una carga muy ligera puede causar daño (ver 5)
7. Si es posible, aumentar el movimiento relativo entre las partes en contacto.

CORROSION BAJO TENSION

El agrietamiento de material por efecto de corrosión bajo tensión (inglés: stress-corrosion cracking, SCC) es un fenómeno que ocurre cuando hay presencia simultánea de esfuerzos de tracción y de un medio corrosivo específico. Sin embargo, existe otro tipo de agrietamiento por efecto de corrosión que no es de corrosión bajo tensión, sino que se debe a efectos del hidrógeno, llamado "fragilización por hidrógeno". Estos dos fenómenos son totalmente diferentes y se tratarán aquí en dos subcapítulos diferentes. Una diferencia muy importante es que la protección catódica reduce el agrietamiento en corrosión bajo tensión, pero aumenta y acelera los efectos de la fragilización por hidrógeno.

El agrietamiento por corrosión bajo tensión, que se abreviará en lo que sigue por ACBT, es un ataque extremadamente localizado, mientras que la superficie general del material no presenta ninguna traza de corrosión. Se propagan grietas muy finas a través del material y llega finalmente a una fractura de la estructura, sin que se halla acercado el esfuerzo aplicado al esfuerzo permitido normalmente en el uso sin efectos corrosivos. En la figura siguiente (fig.3-33) se compara el esfuerzo responsable para un ACBT con los esfuerzos usuales en un acero 304. Vemos que la exposición en $MgCl_2$ en ebullición ($154^{\circ}C$) reduce la resistencia del 304 a aquella del material a la temperatura de $650^{\circ}C$.

Dos casos clásico de ACBT son el llamado "agrietamiento de temporada" (season cracking) de latón y la "fragilización cáustica" del acero. En ambos casos, la denominación se refiere al ambiente en el cual ocurre el fenómeno: en el primer caso se observaron grietas en el latón de cartuchos de munición, Pero sólo en determinadas atmósferas y temporadas. Las grietas fueron producidas por tensiones residuales y la presencia de iones NH_4 , como producto de desintegración de materia orgánica.

En el segundo caso, se observaron grietas cerca de los remaches en las calderas de las antiguas máquinas locomotoras al vapor. Estos remaches se habían formado por deformación en frío del acero, provocando esfuerzos residuales, las cuales llevaron a un ACBT. Se encontró un depósito de $NaOH$ en esas zonas y de allá vino el término "fragilidad cáustica".

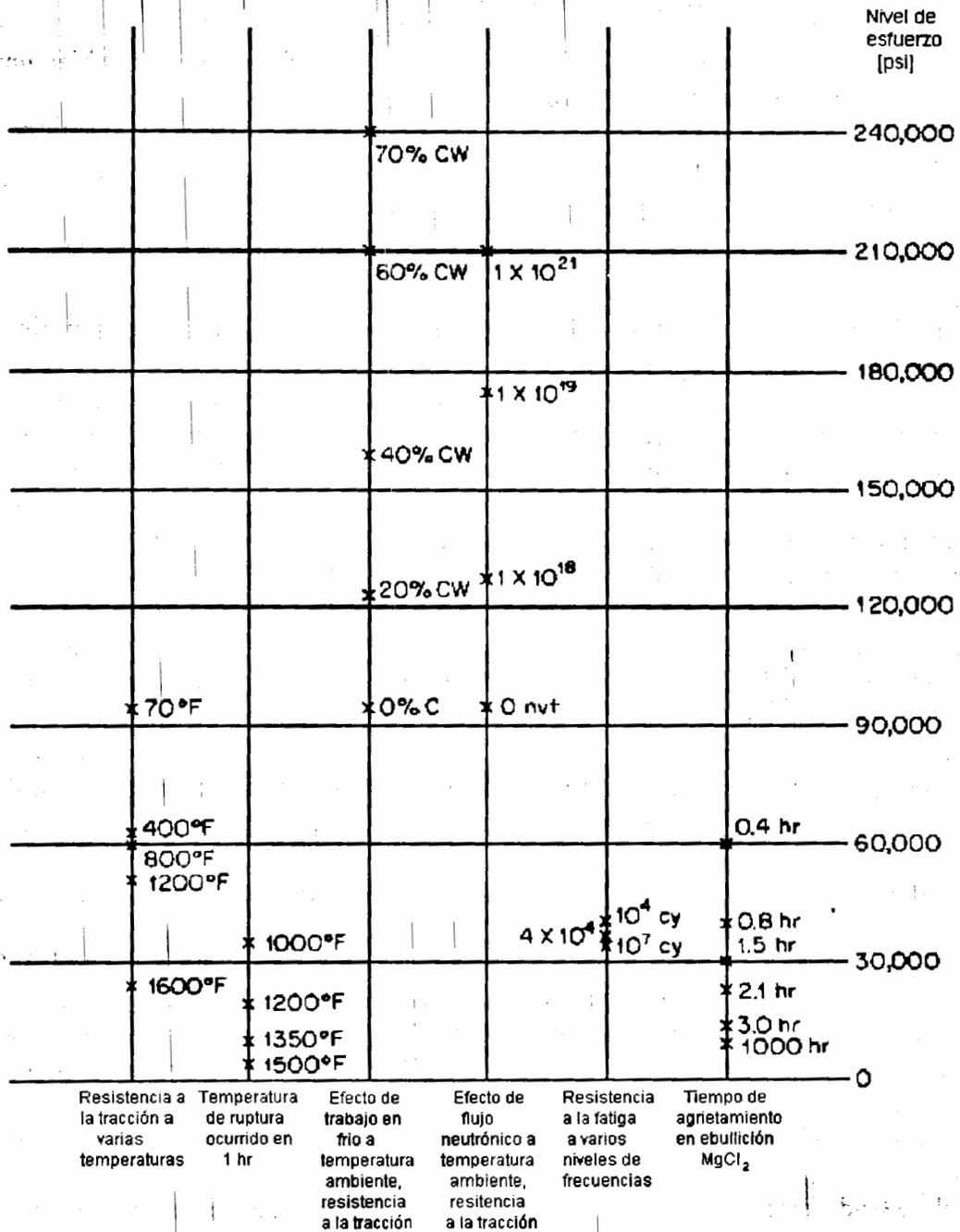


FIG. 3.33

Comparación de esfuerzos para fractura con la corrosión bajo tensión.

No todas las combinaciones de medios corrosivos, con materiales metálicos son susceptibles a un ACBT. Por ejemplo, los aceros inoxidable se agrietan en medios corrosivos conteniendo iones Cl pero resisten bien a los iones NH, mientras que el comportamiento del latón es exactamente al revés. Además, una aleación determinada sólo tendrá ACBT en algunos medios: por ejemplo, el acero inoxidable no se agrieta en ácido

sulfúrico, ácido nítrico, ácido acético y agua pura, pero sí se agrieta en cloruros y en soluciones cáusticas.

Las variables importantes que afectan en el comportamiento de ACBT son: temperatura, composición de la solución, composición de la aleación, esfuerzos mecánicos y estructura metalográfica.

3-38 MORFOLOGIA DE LA GRIETA

La apariencia de una fractura por ACBT es la de una fractura frágil, pero es la consecuencia de un proceso de corrosión local.

Se observan grietas de corrosión bajo tensión de forma intercristalina (entre los granos o cristales) y transcristalina (a través de los granos o cristales). A veces aparecen las dos formas de grieta en el mismo material, dependiendo eso del medio corrosivo o de la estructura metalográfica, por ejemplo en las aleaciones de alto contenido en níquel, aleaciones Fe-Cr y latones.

Normalmente la grieta crece en una dirección perpendicular a la dirección del esfuerzo aplicado. La parte semiesférica de un tanque de alta presión puede presentar grietas con orientación diferente, debido a la diferente distribución de los esfuerzos. Otra diferencia entre las grietas es su grado de ramificación: a veces la grieta crece sin ramificación, a veces forma una estructura de río en delta, en función de la estructura metalográfica y de la composición de la aleación y del medio corrosivo.

3-39 EFECTO DEL ESFUERZO MECANICO

La figura 3-34 muestra que un aumento del esfuerzo aplicado reduce el tiempo para agrietamiento. El esfuerzo mínimo depende de la temperatura y de la composición de aleación y del medio corrosivo. A veces, el esfuerzo mínimo puede ser sólo 10% del límite elástico, en otros casos no hay agrietamiento para esfuerzos debajo de 70% del límite elástico.

Se supone que para cada combinación de aleación-medio corrosivo existe algún valor de esfuerzo mínimo. Sin embargo, hay que usar este valor mínimo con extrema precaución, ya que las condiciones del medio corrosivo pueden variar durante el proceso.

Las exigencias al esfuerzo para que pueda provocar un ACBT son:

- Ser de tipo tensión (tracción)
- Ser superior al valor mínimo

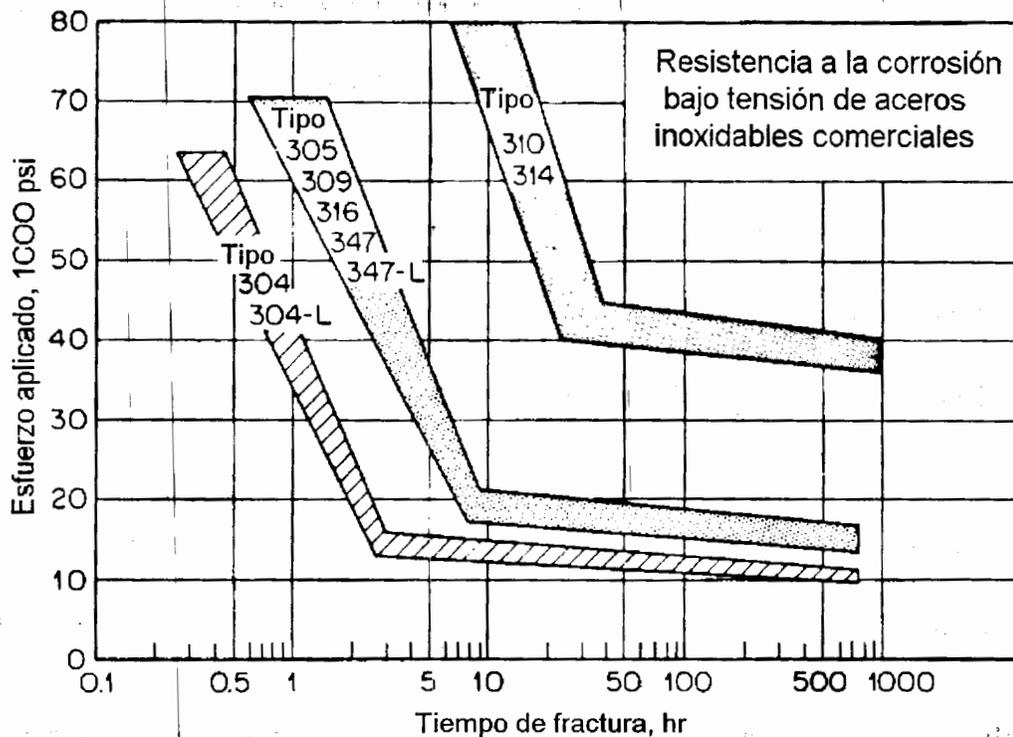


FIG. 3.34

Resistencia a la corrosión bajo tensión de varios aceros inoxidables.

Los esfuerzos pueden ser de cualquier origen: aplicados, residuales, térmicos o de soldadura. Muchos casos de ACBT se presentaron en sistemas sin esfuerzos aplicados. Una estructura soldada puede contener esfuerzos residuales cercanos al límite elástico.

A veces, el producto de corrosión actúa como cuña y provoca esfuerzos mecánicos que pueden llevar a una fractura por corrosión bajo tensión.

3-40 TIEMPO PARA EL AGRIETAMIENTO

El parámetro "tiempo" es importante en los fenómenos de ACBT, ya que el mayor daño físico ocurre en la última etapa del proceso: durante la corrosión bajo tensión, la grieta penetra en el material, el área de la sección efectiva se reduce y la fractura ocurre finalmente por un efecto puramente mecánico.

La figura 3-35 muestra la velocidad de agrietamiento en función de la profundidad de la grieta. Se observa que al principio, el crecimiento de la grieta es lento y más o menos constante. Cuando crece la grieta, el área efectiva disminuye y el esfuerzo real aumenta, lo que acelera el movimiento de la grieta hasta llegar finalmente a la fractura mecánica.

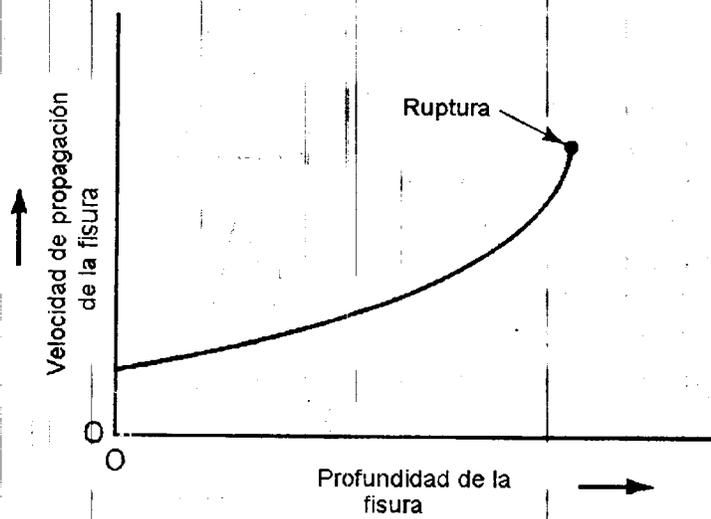


FIG. 3.35

Velocidad de propagación de una fisura de CBT en función de la profundidad de fisura bajo esfuerzos de tensión.

La figura 3-36 ilustra la relación entre el tiempo de exposición y la elongación de la probeta durante la corrosión bajo tensión. Sólo en el último momento se abre la grieta y llega a la fractura.

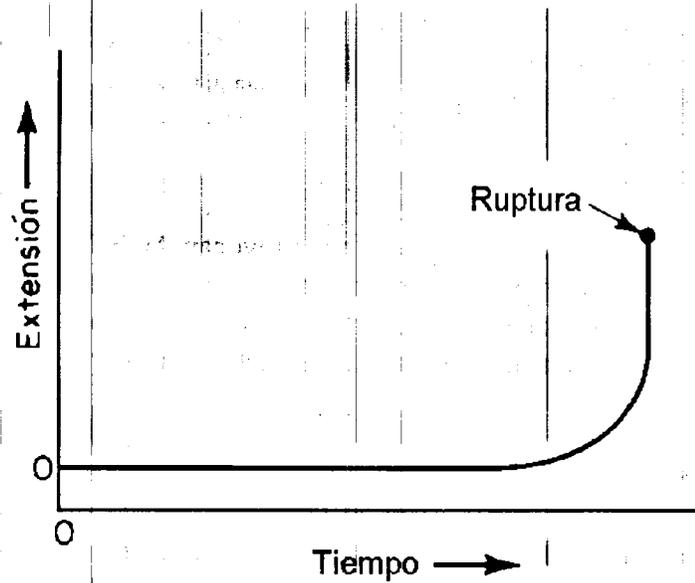


FIG. 3.36

Alargamiento de la muestra en función del tiempo para ensayo de CBT

Las dos figuras anteriores nos demuestran que no tendría sentido llevar a cabo pruebas de corrosión bajo tensión de corto tiempo, ya que sólo hay evidencia física y mecánica del agrietamiento en la última fase del proceso de fractura.

3-41 FACTORES DEL MEDIO CORROSIVO

Hasta ahora no se encontró ninguna regla general para determinar si hay riesgo de ACBT de alguna aleación en un determinado medio corrosivo. La corrosión bajo tensión no sólo se presenta en medios corrosivos acuosos, sino también en metales líquidos, sales fundidas y líquidos inorgánicos no-acuosos.

A menudo, la presencia de oxidantes tiene una influencia importante sobre la tendencia al agrietamiento. En la figura 3-37 se muestra el efecto combinado de cloruros y de oxígeno disuelto sobre el ACBT de acero 304. Se observa en la figura que la presencia de oxígeno disuelto o de otros oxidantes en una solución de cloruros es necesaria para el agrietamiento del 304, ya que cuando disminuye el oxígeno, es posible evitar la falla.

La tabla 3-9 da una serie de sistemas de aleación-medio corrosivo en los cuales ocurre corrosión bajo tensión. Se encuentran cada vez más medios corrosivos que provocan ACBT en algún acero, de modo que siempre hay que evaluar el comportamiento de una aleación cuando se modifica el ambiente corrosivo. A pesar de que se reporta en la tabla 3-9 que el acero presenta ACBT en soluciones de H₂S y de cianuros, esas fallas se deben a una fragilización por hidrógeno (ver más adelante).

Como en la mayoría de las reacciones químicas, el ACBT se acelera por un aumento de la temperatura. En algunos sistemas, como p. ej. aleaciones de magnesio, se observó un ACBT a temperatura ambiente. En otros sistemas, se requieren temperaturas de ebullición. La mayoría de las aleaciones susceptibles a un ACBT empiezan a agrietarse a unos 100°C. La figura 3-38 representa el efecto de la temperatura sobre el agrietamiento de aceros inoxidable. La figura 3-39 muestra datos parecidos para la fragilización cáustica de aceros soldados, sin tratamiento térmico.

El estado físico del ambiente corrosivo es muy importante: aleaciones expuestas a medios corrosivos homogéneos resisten usualmente más que si estuvieran expuestas a medios intermitentes, como por ejemplo en condiciones intermitentes húmedo/seco.

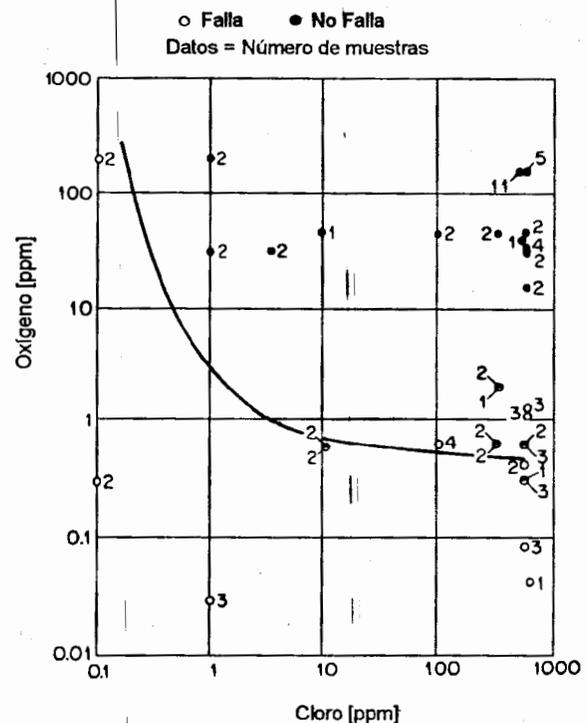


FIG. 3.37

Susceptibilidad de acero inoxidable a la corrosión bajo tensión en vapor con condensación intermitente.

Material	Ambiente	Material	Ambiente
● Aleaciones de Aluminio	NaCl-H ₂ O solución NaCl solución Agua de mar Aire, vapor de agua	● Aceros Ordinarios	Solución de NaOH Solución de NaOH-Na ₂ SiO ₂ Solución de amonía, Calcio y nitrato de Sodio Acidos Mixtos (H ₂ SO ₄ -HNO ₃) Solución de HCN Solución de H ₂ S Agua de Mar
● Aleaciones de Cobre	Solución de Amonia y Vapor Amines Agua y Vapor de Agua		Aleaciones fundidas Na-Pb Soluciones de acidos Cloridricos como MgCl ₂ y BaCl ₂ Solución de NaCl-H ₂ O Agua de Mar H ₂ S Solución NaOH-H ₂ S Vapor condensado de aguas cloradas
● Aleaciones de oro	Solución de FeCl ₃ Acido acetico y solución de sal	● Aceros Inoxidables	Agua de mar, Acido nitrico, N ₂ O ₄ , Metanol-HCl
● Inconel	Solución de Sosa Caustica		
● Plomo	Solución acetica de plomo		
● Aleaciones de Magnesio	Solución de NaCl-K ₂ CrO ₄ Atmosfera Rural y Costera Agua destilada		
● Monel	Acido hidroflicorico		
● Niquel	Sosa caustica fundida Sosa caustica fundida		

TABLA 3.9

Ambientes que pueden provocar corrosión bajo tensión de metales y aleaciones comerciales.

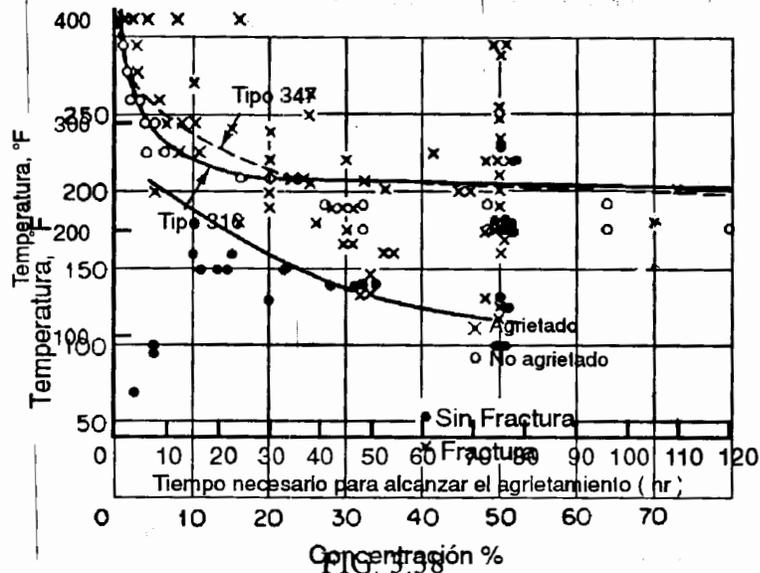


FIG. 3.38
Efecto de la temperatura sobre el agrietamiento en aceros 316 y 347 en agua con 876 ppm de NaCl

Efecto de la temperatura y contracción sobre el agrietamiento de acero al carbono soldado, en NaOH

El autoclave de la figura 4-2 (ver capítulo 4) se usa por ejemplo para pruebas de corrosión bajo tensión, simulando condiciones de condensación de vapor de agua conteniendo cloruros a 200°C. Se condensa un líquido sobre la tapa del autoclave, cae sobre las probetas donde se evapora inmediatamente el líquido (inglés: "flash-dry"), concentrando así los cloruros, ya que a esa temperatura el cloruro de potasio está presente en la fase de vapor. Bajo estas condiciones, un ACBT de acero 304 ocurre en 2 horas con un esfuerzo aplicado de 14 MPa, mientras que las muestras sumergidas en el líquido requieren mayor esfuerzo y tiempos mucho más largos para agrietarse. Se obtienen resultados similares para probetas periódicamente sumergidas y retiradas de la solución.

Estos fenómenos y observaciones de laboratorio corresponden muy bien con la realidad, cuando de alguna manera se crean condiciones de contacto intermitente entre el metal y el medio corrosivo. Por ejemplo, el condensador de vapor de la figura 3-40 presentó agrietamiento por corrosión bajo tensión en la zona chapoteada por el agua, creando así condiciones propicias a la concentración de los cloruros. Se resolvió el problema eliminando la zona muerta del condensador con un agujero de desaireación.

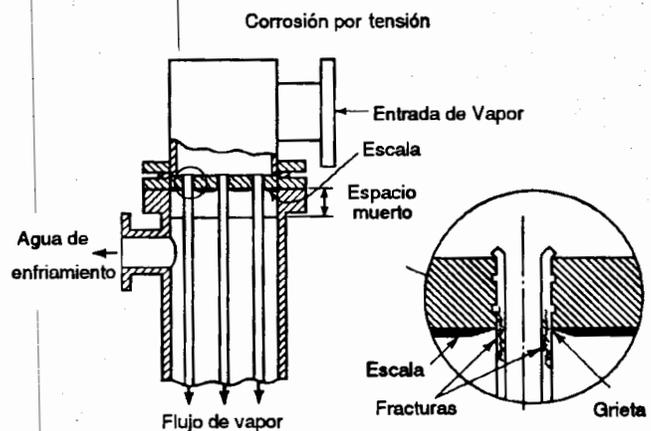


FIG. 3.40
Ejemplo de CBT de acero 316 en "Zona muerta"

3-42 FACTORES METALURGICOS

La susceptibilidad al ACBT depende de la composición química promedio, de la orientación preferencial de los granos (textura), de la composición y distribución de las precipitaciones, de interacciones con dislocaciones y de transformaciones de fase debido a metaestabilidad. Además, estos factores interactúan con la composición del medio corrosivo y con el esfuerzo relacionado con el tiempo para agrietamiento.

Las figuras 3-41, la adición de níquel a aleaciones de Fe + 18% Cr y 3-42 muestran el efecto de un elemento de aleación en acero inoxidable y acero ordinario. En ambos casos se observa un mínimo en el tiempo de agrietamiento en función de la composición, lo que es bastante usual en sistemas de aleaciones (hay excepciones, como p. ej. Cu-Au).

Hace algunos años, se supuso que los metales puros no presentaban ACBT. Sin embargo, se observaron grietas de ACBT en cobre de pureza 99.999% en soluciones conteniendo $\text{Cu}(\text{NH}_3)^{+2}$ (ión complejo). A menudo, el uso de metales puros evita el ACBT, pero no es una regla general y existen excepciones.

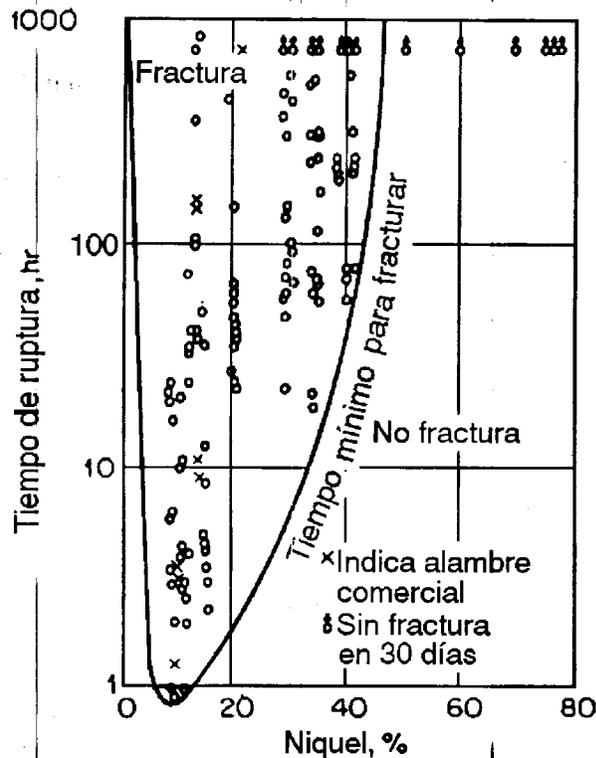


FIG. 3.41
CBT de alambres de Fe-C-Ni en 42%

Aleaciones de aluminio de alta resistencia mecánica presentan una susceptibilidad al ACBT mucho mayor en dirección perpendicular a la dirección del laminado, lo que se debe a la distribución diferente de la precipitación durante el proceso de laminación.

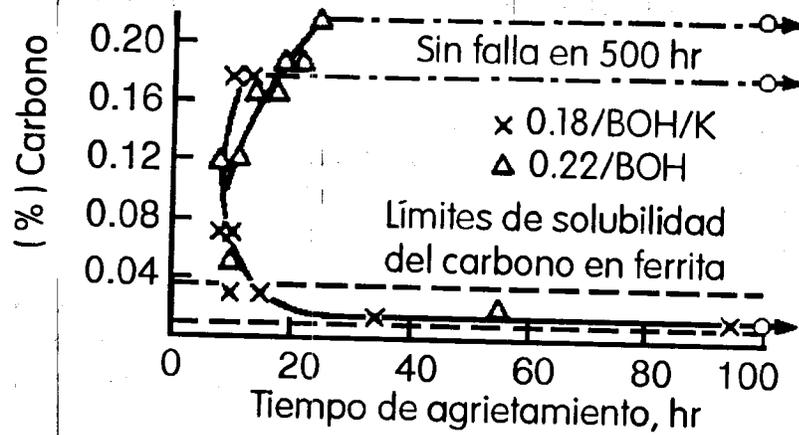


Fig. 3.41

La figura 3-43 muestra el aumento en resistencia al ACBT cuando aumenta el porcentaje de ferrita en un acero inoxidable de fundición: islas de ferrita en la austenita impiden el crecimiento de las grietas.

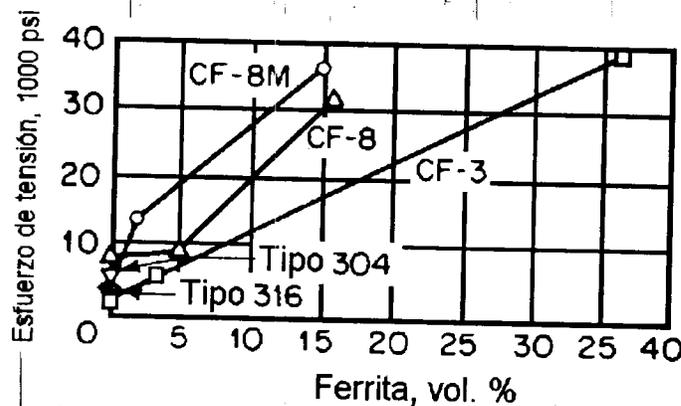


FIG. 3.43

Efecto de la ferrita sobre el esfuerzo necesario para causar CBT en aceros inoxidables colados

30-43 MECANISMO

Aunque la corrosión bajo tensión es uno de los problemas más graves de la corrosión, no se entiende bien su mecanismo, sobre todo debido a la interacción compleja entre propiedades del metal, de la superficie y del medio corrosivo. Además, es muy poco

probable que se encuentre un sólo mecanismo para explicar la interacción en todos los casos de sistemas metal-medio corrosivo. Algunos experimentos empíricos proporcionaron información sobre los posibles pasos en el mecanismo, como se discutirá brevemente en lo que sigue.

La corrosión juega un papel importante en la iniciación de grietas: una picadura, rayadura u otra discontinuidad de la superficie metálica actúa como concentrador de esfuerzo. La concentración de esfuerzos en la punta de una entalladura aumenta muchísimo cuando el radio de curvatura aumenta. Se observó ya muchas veces que grietas por ACBT se iniciaron en el fondo de una picadura.

La concentración de esfuerzos en la punta de una grieta que está avanzando es muy grande, y se pudo demostrar que la propagación de la grieta puede ocurrir en brincos (análisis acústico).

Un investigador demostró en 1955 que la acción conjunta de esfuerzo y de corrosión es una condición para la propagación de una grieta: cuando se aplicó una protección catódica al material, la grieta paró su crecimiento; cuando después se desconectó la protección catódica, siguió el crecimiento de la grieta.

Es posible que ocurra una deformación plástica de la aleación en la zona cercana a la punta de la grieta, debido a los esfuerzos muy altos. Si la aleación es meta-estable esto puede provocar una transformación por ejemplo martensítica. Esta nueva fase puede tener otra resistencia mecánica y otra reactividad o susceptibilidad al hidrógeno. Si la aleación no es metaestable, la zona deformada en frío es menos resistente a la corrosión debido a su alta energía y a la apariencia de escalones de deslizamiento en la superficie.

La importancia de un esfuerzo de tensión se explicó por el mecanismo de ruptura de la película de protección, lo que inicia una corrosión localizada del material ya no protegido y además una relación de área muy desfavorable.

Cuando se trata de una corrosión intercrystalina o intergranular, se supone que las zonas de límite de grano son más anódicas (menos resistentes a la corrosión), debido a fases precipitadas, empobrecimiento o absorción preferencial, creando así un camino para la grieta de corrosión bajo tensión.

3-44 METODOS DE PREVENCION

Como no se conoce bien el mecanismo de la corrosión bajo tensión, los métodos de prevención de este tipo de corrosión son generales o empíricos. Se utilizan a menudo uno o más de los métodos siguientes:

1. disminución del esfuerzo mecánico hasta debajo del valor límite si lo hay; esto se logra p. ej. por un tratamiento térmico de relevado de esfuerzos residuales, por el

aumento de una sección; por reducción de la carga. El recocido de alivio de esfuerzos se efectúa en el intervalo de 600 a 650°C para acero al carbono y a unos 820 a 930°C para los inoxidables austeníticos.

2. eliminar los elementos nocivos del medio corrosivo, por ejemplo: desgascificación, desmineralización, destilación, etc.
3. cambiar el tipo de aleación, si es posible; p. ej. se usa Inconel (alto % en Ni) en lugar de acero 304 si éste último no es satisfactorio. Aunque el acero ordinario es menos resistente a una corrosión general que el inoxidable, es mucho menos susceptible a una corrosión bajo tensión, por ejemplo acero inoxidable, en contacto con agua marina.
4. aplicación de una protección catódica a la estructura a través de una fuente externa de corriente o de un ánodo de sacrificio. Sin embargo, sólo hay que usar una protección catódica si se sabe con absoluta certidumbre que la fractura sería por ACBT y no por fragilización por hidrógeno, ya que en estos casos la corriente catódica causaría aún más daño.
5. adición de inhibidores como fosfatos y otros tipos inorgánicos y orgánicos se utilizó con éxito para reducir el ACBT en medios corrosivos no demasiado agresivos. Como en cualquier caso de adición de inhibidor, su concentración tiene que ser suficientemente mayor al valor mínimo necesario.

3-45 CORROSION-FATIGA

La fatiga (inglés "fatigue") de un material metálico es su tendencia a la ruptura bajo un esfuerzo inferior a su resistencia en condición estática cuando trabaja bajo esfuerzos cíclicos (repetidos). La fig. 3-44 muestra el aspecto típico de una fractura por fatiga en una barra cilíndrica: se observa una gran superficie lisa y una superficie de tamaño inferior y de apariencia rugosa (cristalina). Se sabe ahora que la zona lisa corresponde a la zona en la

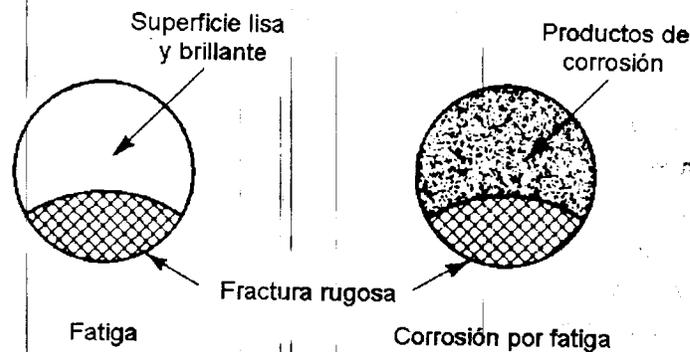


FIG. 3.44

Diferencia entre fractura por fatiga y por fatiga - corrosión

cual estuvo creciendo la grieta durante la aplicación cíclica del esfuerzo. Las dos partes del material tenían un ligero movimiento relativo lo que llevó a un efecto de pulido (zona lisa) de las dos partes. Cuando la grieta crece (zona ya fracturada), el área de la sección efectiva, todavía soportando la carga, se reduce y se llega finalmente al límite de fractura. En este último momento, la zona de contacto se rompe instantáneamente mostrando una apariencia de fractura frágil con superficie rugosa y "cristalina". El aspecto cristalino de esa zona de fractura es responsable para la denominación errónea de "fractura por cristalización". Este es totalmente falso, ya que los metales siempre son cristalinos; su única cristalización ocurrió en el momento de su solidificación.

Las pruebas de fatiga de los materiales se efectúa sometiendo probetas a esfuerzos cíclicos de amplitud variable y midiendo el tiempo o el número de ciclos para llegar a la fractura. Los resultados de estos experimentos se grafican en diagramas de fatiga, llamados curvas S-N o curvas de Woehler, como p. ej. en la figura 3-45. Se nota que la vida útil bajo condiciones de fatiga para acero y aleaciones ferrosas se hace independiente del esfuerzo aplicado si este disminuye hasta debajo de algún valor límite, llamado el límite de fatiga. Si la probeta usada presenta alguna entalladura, el límite de fatiga disminuye considerablemente: la resistencia a la fatiga depende directamente de la agudeza de la entalladura y entonces también de otros factores superficiales, como: pulido, acabado superficial, dureza superficial, estructura metalográfica de la superficie, etc...

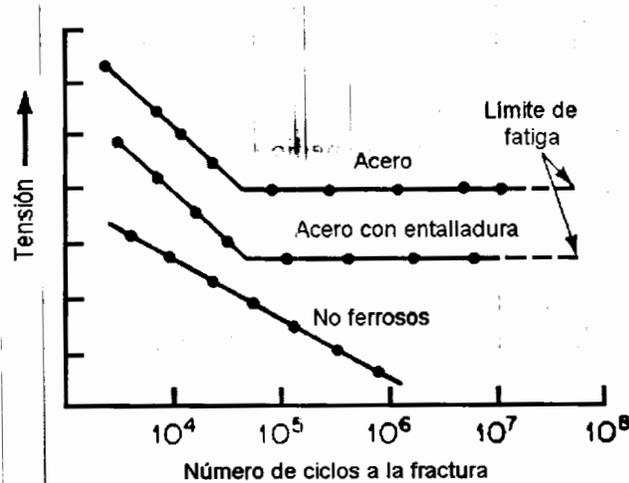


FIG. 3.45

Representación esquemática del comportamiento en fatiga de aleaciones ferrosas y no ferrosas

Los metales y las aleaciones no ferrosas no presentan ningún verdadero límite de fatiga, como se aprecia en la fig. 3-45. Para fines de comparación se usa a menudo una resistencia a la fatiga, valor arbitrario que corresponde a un esfuerzo que provocará la falla p. ej. después de 5×10^6 ciclos.

La corrosión-fatiga se define como la reducción de la resistencia (o límite) a la fatiga debido a la presencia de algún medio corrosivo, o sea, la corrosión fatiga no se define en términos de corrosión, sino en términos de propiedades mecánicas. La figura 3-44 muestra esquemáticamente un caso típico de corrosión-fatiga: se observa una amplia zona recubierta de productos de corrosión y una zona menos extendida con apariencia rugosa y cristalina. Sin embargo, no se puede concluir que hubo una corrosión-fatiga si se observan productos de corrosión sobre la superficie fracturada. Sólo a través de pruebas mecánicas es posible averiguar si ocurrió una disminución del límite de fatiga y entonces una corrosión-fatiga.

Es muy probable que la corrosión-fatiga sea un caso especial de corrosión bajo tensión, pero el modo de fractura y los métodos de prevención son diferentes.

Factores del medio corrosivo

La influencia de los factores exteriores sobre la corrosión-fatiga es muy fuerte. En un ensayo normal de fatiga, la frecuencia del ciclo de esfuerzo afecta muy poco los resultados. Esto permite aumentar mucho la frecuencia y abreviar el tiempo de ensayo de un material. Sin embargo, la corrosión-fatiga depende mucho de la frecuencia del esfuerzo aplicado y ocurre sobre todo a baja frecuencia, ya que en estos casos habrá mayor tiempo de contacto físico entre el metal y el medio corrosivo. Cuando se efectúan pruebas de corrosión-fatiga, es muy importante conducir el ensayo en condiciones idénticas a aquellas de la práctica.

La corrosión-fatiga depende también del medio corrosivo en el cual se expone el metal: el contenido en oxígeno, la temperatura, el pH y la composición de la solución. Por ejemplo, el hierro, el acero, los aceros inoxidable y los bronce al aluminio tienen una buena resistencia a la corrosión fatiga en agua, pero en agua marina, los bronce al aluminio y los aceros inoxidables austeníticos resisten sólo hasta unos 70-80% de su valor normal de resistencia a la fatiga. Los aceros de alto cromo en contacto con agua marina sólo resisten hasta 33-40% de su valor normal.

Mecanismo

No se ha estudiado a fondo el mecanismo de la corrosión-fatiga; sin embargo, se entiende bien las causas en forma cuantitativa. Ensayo de corrosión fatiga en aleaciones a base de hierro mostraron que sus curvas de fatiga, parecen a las curvas de fatiga de aleaciones no-ferrosas. Además, se observó que la corrosión fatiga se presenta sobre todo en sistemas susceptibles a la formación de picaduras. Estas dos observaciones indican que la resistencia a la fatiga se reduce en la presencia de un medio corrosivo porque se forman picaduras que actúan como elevadores de esfuerzo e inician grietas. Como la corrosión es más intensa en la punta de la grieta, ésta sigue creciendo bajo efectos mecánicos y de corrosión, dando finalmente una curva esfuerzo-número de ciclos de la forma de los materiales no-ferrosos (fig.3-45).

La fractura por corrosión-fatiga es usualmente transgranular y sin ramificación. El último paso de la falla es una fractura puramente mecánica y no requiere de la presencia del agente corrosivo.

Prevención

Existen varios métodos para prevenir la corrosión-fatiga. Un aumento de la resistencia mecánica de un metal o de una aleación aumenta usualmente la resistencia a la fatiga. En el caso de la corrosión-fatiga, el efecto es desfavorable, lo que se explica como sigue: en un material de alta resistencia mecánica, es más difícil la nucleación de la grieta, mientras que en los casos de corrosión-fatiga, una picadura (iniciador de la grieta) se forma aún más fácilmente sobre material aleado. Una vez que se formó la grieta, su propagación es más rápida en un material de alta resistencia, de modo que la grieta de corrosión-fatiga crece más rápidamente.

Es posible reducir o eliminar la corrosión-fatiga reduciendo el esfuerzo mecánico, modificando el diseño, efectuando tratamientos térmicos de alivio de esfuerzos o poniendo a compresión la superficie. También son efectivos los inhibidores de corrosión (ver capítulo 6), además recubrimientos como depósitos de cinc, cromo, níquel, cobre y recubrimientos de nitruros. Cuando se aplican recubrimientos por electro-depósito, hay que utilizar técnicas que no induzcan esfuerzos de tracción en la capa superficial y que no carguen hidrógeno en el metal.

DAÑO POR HIDROGENO

3-46 CARACTERISTICAS

El término "daño por hidrógeno" se refiere al daño mecánico causado a un material por la presencia o la interacción con hidrógeno, según los cuatro tipos de daño siguientes:

1. ampollas de hidrógeno
2. fragilización por hidrógeno
3. descarburización
4. ataque por hidrógeno

La formación de ampollas de hidrógeno se debe a la penetración de hidrógeno en el metal, lo que resulta en una deformación local del material y en casos extremos en una fractura total de la estructura. La consecuencia de una penetración de hidrógeno también puede ser la fragilización (pérdida de ductilidad y de resistencia mecánica) del metal. La descarburización (reducción del porcentaje en carbono del acero) ocurre en atmósferas húmedas de alta temperatura y reduce la resistencia mecánica y la dureza del material. El ataque por hidrógeno es una interacción entre el hidrógeno y algún componente de la

aleación a alta temperatura. Estos dos fenómenos se discutirán en el capítulo 11: oxidación a alta temperatura.

La formación de ampollas de hidrógeno y la fragilización por hidrógeno pueden presentarse por la exposición del material a petróleo, en plantas químicas, durante el decapado y durante algunas operaciones de soldadura, o como resultado de la corrosión (reacción catódica: desprendimiento de hidrógeno).

3-47 FACTORES DEL MEDIO AMBIENTE

Solamente el hidrógeno atómico (H) puede difundir a través del acero y de otros metales, la forma molecular del gas (H_2) no difunde. Existen varias fuentes de hidrógeno atómico: atmósferas húmedas a alta temperatura, procesos de corrosión y electrólisis. La reducción de iones de hidrógeno ocurre en varios pasos: primero reducción de ión al átomo y después asociación de dos átomos para formar una molécula, de modo que la corrosión y la aplicación de protección, la aplicación de protección catódica, electro-depósito y otros procesos son mayores fuentes de hidrógeno en los metales. Además, algunas sustancias como iones de sulfuro, fósforo y compuestos de arsénico reducen la velocidad de reducción de hidrógeno, disminuyendo la rapidez de recombinación del átomo a moléculas de hidrógeno. Estos productos aumentarán entonces la concentración de hidrógeno a difundirse en la superficie metálica.

3-48 AMPOLLAS DE HIDROGENO

La figura 3-46 representa esquemáticamente el mecanismo de la formación de ampollas de hidrógeno, por ejemplo en la pared de un tanque. Se supone que el interior del tanque contiene un electrólito ácido y el exterior está expuesto a la atmósfera (aire). La reacción catódica sobre la superficie metálica en contacto con el electrólito produce hidrógeno molecular que se desprende en forma de burbujas e hidrógeno atómico que difunde hacia

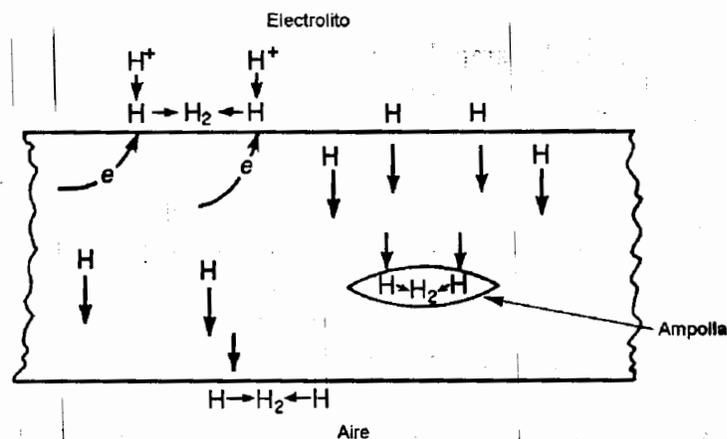


FIG. 3.46
Mecanismo de la formación de ampollas de hidrógeno

el interior del metal. Una parte de este hidrógeno sale por el otro lado del material, donde se recombina formando moléculas de gas. Sin embargo; una fracción del hidrógeno a tomar difunde en defectos de la estructura (límites, condensaciones de vacancias, etc...) donde forma moléculas del gas H_2 , el cual no puede difundir. La presión en estos puntos puede subir hasta unas 10^5 atmósferas y llevar a la falla del material.

3-49 FRAGILIZACION POR HIDROGENO

No se conoce perfectamente el mecanismo de la fragilización por hidrógeno. Básicamente, se trata aquí de la penetración de hidrógeno a tomar en el metal. En metales como titanio y otros con alta tendencia a formar hidruros, el hidrógeno disuelto reacciona formando compuestos de hidruro muy frágiles. En otros materiales como hierro y acero, no se reconoce bien la interacción entre el hidrógeno y el metal.

Parece que hay alguna interacción entre el crecimiento de la grieta y el hidrógeno en las aleaciones ferríticas y martensíticas a base de hierro y en las aleaciones a base de titanio. La figura 3-47 muestra las características generales de la susceptibilidad al agrietamiento de acero 4340 (composición: C: 0.40; Mn: 0.70; P:0.04; S:0.04; Si:0.30; Ni:1.8; Cr:0.80; Mo:0.25). Se observa en esta figura que los aceros más resistentes son más susceptibles al agrietamiento

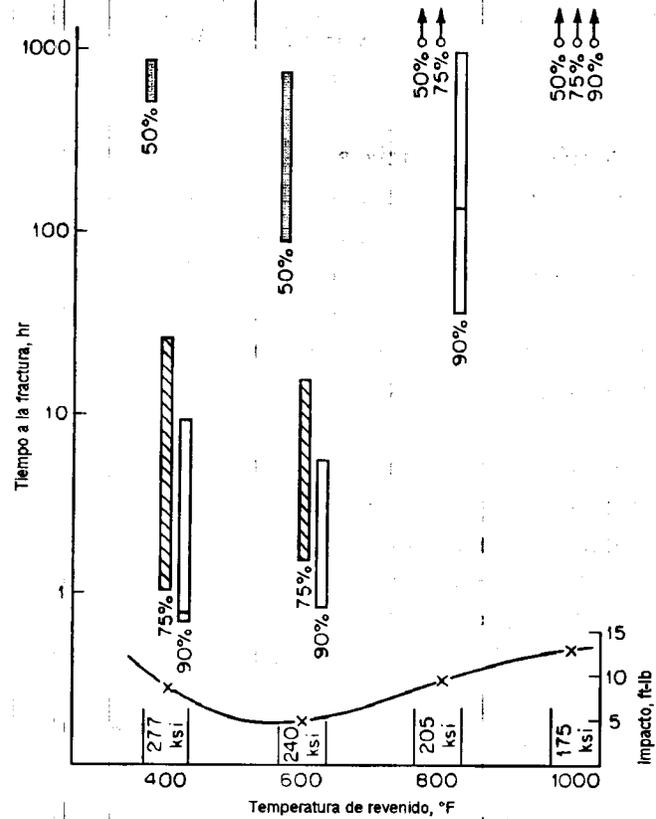


FIG. 3.47
Tiempo para fractura en función de la temperatura de revenido de aceros 4340 a niveles de esfuerzos de 50, 75 y 90% de σ_y en solución intermitente de 35% de NaCl

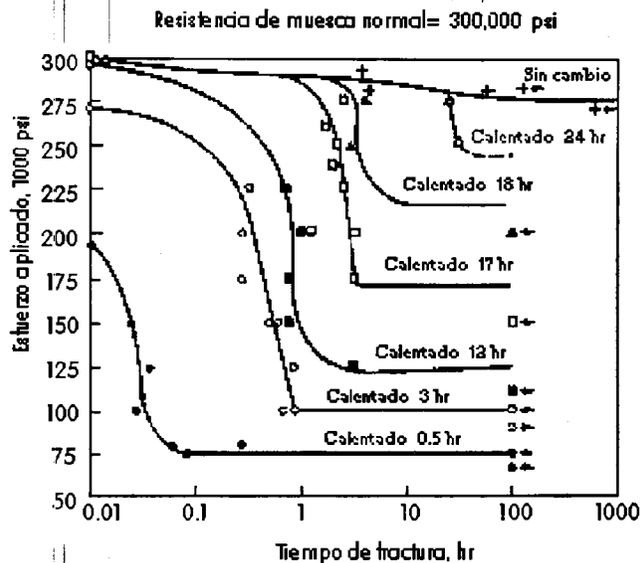


FIG. 3.48
Curva de fatiga estática para varias concentraciones de H_2 después de recocido a 1500C (acero 4340)

y que un esfuerzo mayor causa más fácilmente un agrietamiento. Este comportamiento es general para aleaciones susceptibles a una fragilización por hidrógeno.

Además, la tendencia a fragilización aumenta con el porcentaje en hidrógeno, como se muestra en la figura 3-48. Se observa que se requiere más tiempo y mayor esfuerzo para llegar al agrietamiento en el caso de menor concentración de hidrógeno, cuando el tiempo de recocido (bake) para eliminar el hidrógeno fue mayor.

La mayoría de los mecanismos propuestos para explicar el fenómeno de la fragilización por hidrógeno se basan en la interferencia del hidrógeno con el deslizamiento, debido probablemente a la acumulación de hidrógeno cerca de las dislocaciones en vacancias.

La fragilización por hidrógeno se distingue del agrietamiento por corrosión bajo tensión por su comportamiento si se aplican corrientes. Cuando la corriente aplicada hace al espécimen más anódico y acelera la fractura, se considera que el fenómeno involucrado es el de corrosión bajo tensión. En el caso contrario, si una corriente catódica acelera el agrietamiento será entonces una fragilización por hidrógeno, ya que la reacción catódica produce hidrógeno. Los dos fenómenos se comparan en la figura 3-49.

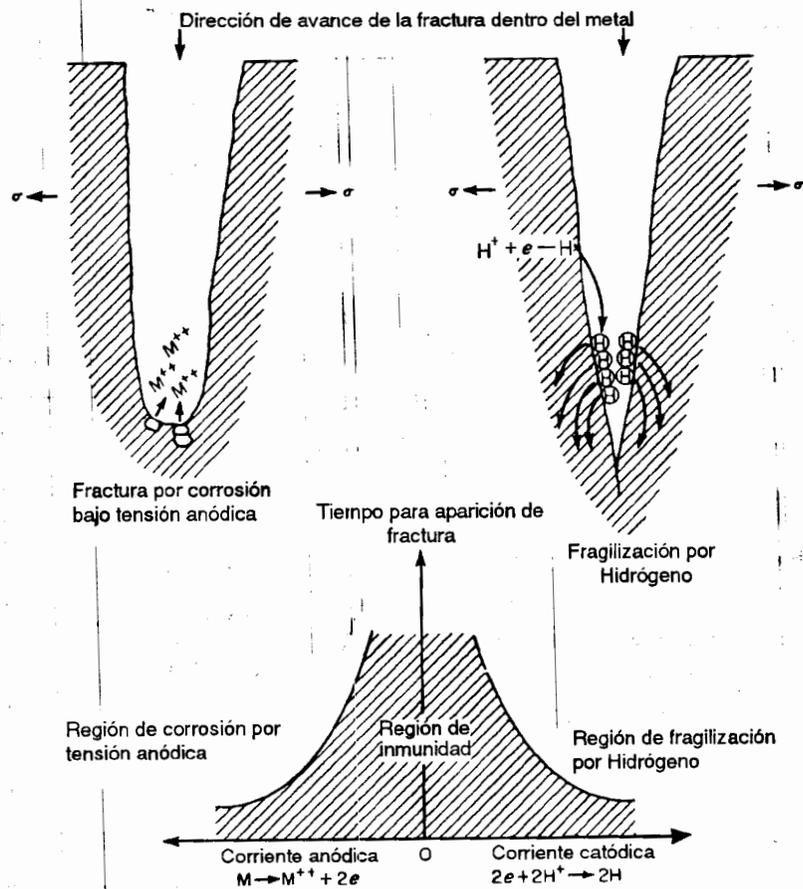


FIG 3.49

Deformación entre corrosión BT (anódica) y fragilización por hidrógeno (catódica)

CAPITULO 4: PRUEBAS DE CORROSION

4.1 INTRODUCCION

El valor y la confiabilidad de los millares de pruebas de corrosión que se efectúan anualmente depende de algunos detalles y es muy importante reportar con la máxima exactitud los resultados y los procedimientos para poder compilar y comparar los datos de varios investigadores. De todos modos, ensayos bien planeados y bien efectuados resultan en reproducibilidad y confiabilidad.

Cuando se efectúan pruebas de corrosión para selección de un material para un caso específico de la industria, es muy importante duplicar lo más exactamente como sea posible las condiciones de la planta en la cual se utilizará el material.

4.2 CLASIFICACION

Es posible clasificar las pruebas de corrosión en cuatro categorías.

1. Pruebas de laboratorio
2. Pruebas a escala semi-planta o planta-piloto
3. Pruebas de planta o de servicio
4. Pruebas de campo

En las pruebas de laboratorio se usan probetas pequeñas y cantidades reducidas de medio corrosivo. Se simulan las condiciones de servicio tanto como sea posible, p. ej. utilizando directamente los productos y líquidos de la planta o del ambiente corrosivo (p. ej. agua marina). Los ensayos del laboratorio sólo sirven para una primera selección de materiales. A veces se construyen equipos con base en los datos y los resultados son catastróficos.

Lo mejor y lo más adecuado son las pruebas de semi-planta o planta-piloto en las cuales se pueden reproducir más fácilmente y más exactamente las condiciones de la planta, pero a escala. Se hace la prueba durante un tiempo suficiente para obtener buenos resultados. Conviene mencionar aquí la importancia de considerar aspectos de corrosión desde el inicio de la planeación de la planta, para evitar problemas mayores cuando ocurren problemas de corrosión en un estudio más avanzado del diseño. Una colaboración estrecha entre el ingeniero "de corrosión" y los demás miembros del equipo de planeación es de suma importancia.

Las pruebas en planta o en servicio sólo pueden efectuarse cuando hay una planta disponible y que esté trabajando. En esas pruebas se evalúa mucho más exactamente el comportamiento de los materiales en un caso concreto y en función de los cambios de los parámetros del medio corrosivo.

La secuencia ideal y lógica para las pruebas para una nueva planta es la siguiente:

- a) Pruebas de laboratorio demuestran que materiales son totalmente insatisfactorios y cuales merecen mayor consideración.
- b) Pruebas de planta-piloto sobre probetas y sobre elementos como válvulas, bombas, intercambiadores de calor, etc, de los materiales seleccionados en a.

Desafortunadamente, en muchas ocasiones no se trabaja en esa secuencia y las consecuencias son a menudo desastrosas.

4-3 OBJETIVOS

Los principales objetivos de las pruebas de corrosión son:

1. Evaluación y selección de materiales para un medio corrosivo específico y aplicaciones determinadas.
2. Evaluación de los metales y aleaciones nuevos o antiguos para determinar los ambientes en los cuales son utilizables. una gran parte de este trabajo se efectúa en los laboratorios de los productores de esas aleaciones.
3. Control de la resistencia a la corrosión de un material o de corrosividad del ambiente, usualmente en forma de ensayos de rutina para checar la calidad del material, por ejemplo ensayo Huey (ácido nítrico 65% hirviendo) para checar el tratamiento térmico del acero inoxidable. A veces se requieren pruebas periódicas para determinar variaciones del medio corrosivo.
4. Estudio de los mecanismos de corrosión.

4-4 MATERIALES Y PROBETAS (MUESTRAS)

El primer paso en la prueba de corrosión es la preparación de la muestra y es de suma importancia, ya que si no se conocen todos los datos sobre el material, los resultados de la prueba no serán comparables. A veces, las industrias productoras de materiales anticorrosivos almacenan muestras para llevar a cabo pruebas exactas, correspondiendo exactamente con la carga de material que se está vendiendo.

Un estudio metalográfico puede ser necesario para comprobar la estructura del material.

Cuando los materiales se pueden adquirir en forma colada o conformada, es mejor utilizar probetas de los materiales como se utilizarán, aunque la diferencia en resistencia a la

corrosión no es muy grande entre el material colado o conformado. Si se soldará la estructura, hay que hacer pruebas de corrosión sobre elementos soldados.

Las dimensiones de las muestras varían, pero se prefieren probetas planas, por ejemplo de 50 X 25 X 1.3 a 6mm (2 X 1 X 1/16 a 1/4 de pulgada). Cuando se trata de materiales conformados, es deseable trabajar con altas relaciones de área cortada, ya que a veces la superficie cortada es mucho más sensible a la corrosión que la superficie conformada.

Para estudios de tendencia a picaduras, conviene usar una probeta de mayor área, por razones de probabilidad.

4-5 PREPARACION DE LA SUPERFICIE

El caso ideal sería tener la misma superficie para la probeta como para el equipo futuro. Sin embargo, eso no siempre es posible, ya que según el proceso de fabricación, la superficie del material puede variar considerablemente. En general, se usa una superficie limpia para efectuar pruebas de corrosión.

Es también importante tener un estado de superficie estándar para facilitar comparaciones; es bastante usual lijar sobre papel esmeril hasta n° 120 o equivalente, sin que se caliente el material, para evitar transformaciones de la estructura. Hay que usar lijas limpias para evitar una contaminación de la superficie con otro metal, lo que causaría efectos galvánicos.

Cuando una probeta se obtuvo por corte de una lámina grande, hay que eliminar las zonas cercanas al corte, por que debido a su alto grado de deformación en frío, estas zonas serán más reactivas que el material base.

A veces se aplican tratamientos químicos o de pasivación para aceros inoxidables u otros materiales, pero eso no es recomendable, ya que la pasivación puede faltar en la práctica y llevar a resultados totalmente erróneos. Sin embargo, se puede usar un tratamiento químico para limpiar o descontaminar la superficie metálica antes de la prueba de corrosión.

4-6 MEDICION Y PESO

Para obtener un dato de corrosión en "mdd" o en "mpy" hay que medir la superficie total de la probeta antes de la prueba de corrosión y determinar su peso exacto antes y después de la prueba.

4-7 TECNICAS DE EXPOSICION

Las siguientes consideraciones son importantes para los métodos de exposición del material al medio corrosivo:

1. El medio corrosivo tiene que llegar fácilmente a la muestra.
2. Los soportes no pueden fallar durante la prueba.
3. Hay que aislar eléctricamente la probeta de otros materiales para evitar efectos galvánicos no deseados.
4. Hay que colocar bien las muestras, según el objetivo de la prueba; inversión parcial o completa, contacto con fases de vapor, etc.
5. En pruebas de planta, la probeta tiene que ser accesible.

A menudo se hacen pruebas en medios corrosivos en ebullición, colocando la probeta en una "canasta" de vidrio, para no tener que taladrar un agujero de suspensión. El medio corrosivo se pone en recipientes de vidrio tipo "Erlenmeyer" con un condensador de vapor encima para evitar cambios de concentración del medio corrosivo. Los recipientes están colocados sobre una placa calentadora con control de temperatura. Es mejor no colocar más de una probeta por recipiente, pero a veces se duplica el ensayo con el mismo material en un solo recipiente. Una prueba con materiales diferentes en una sola solución da resultados erróneos por la interacción de los iones de los diferentes materiales.

4-8 DURACION DE LA PRUEBA

Es muy importante la selección adecuada del tiempo de ensayo y del número de períodos de exposición. Siempre se aconseja efectuar por lo menos dos ensayos, para determinar variaciones en el poder de corrosión y detectar errores eventuales en el cálculo de la rapidez de corrosión del medio corrosivo cada 48 horas, para juzgar variaciones de corrosión y agresividad con el tiempo.

Una regla general pero muy tosca para checar el resultado de la prueba con respecto al tiempo mínimo de exposición es:

$$\text{duración (horas)} = \frac{200}{V_c}$$

V_c .- Velocidad de corrosión (mpy)

De lo anterior se tiene que, si una probeta presenta una corrosión de 10 mpy (milipulgadas por año), el tiempo de ensayo tendrá que ser de 200 horas. Para ensayos de planta o de semi-planta se aconsejan tiempos de dos semanas hasta de un mes.

Pruebas de corrosión en el campo (atmósfera o enterrado) tarda a veces varios años, porque la corrosión es muy lenta.

4-9 ENSAYOS CON INTERVALOS PLANEADOS

Los ensayos con intervalos planeados que se describirán a continuación no sólo dan información sobre los efectos de corrosión después de varios tiempos de exposición, sino que también nos informan sobre la corrosión inicial en el medio corrosivo fresco, sobre la corrosión del metal después de una larga exposición, etc.

Las tablas 4-1 y 4-2 indican el mecanismo y el método aplicado. En tres ocasiones se determina el daño al material en un intervalo de tiempo unitario (unit time interval), el cual puede ser por ejemplo de un día. Los daños en este intervalo se denominan A_1 , A_2 y B respectivamente. Es conveniente duplicar los ensayos para evitar errores.

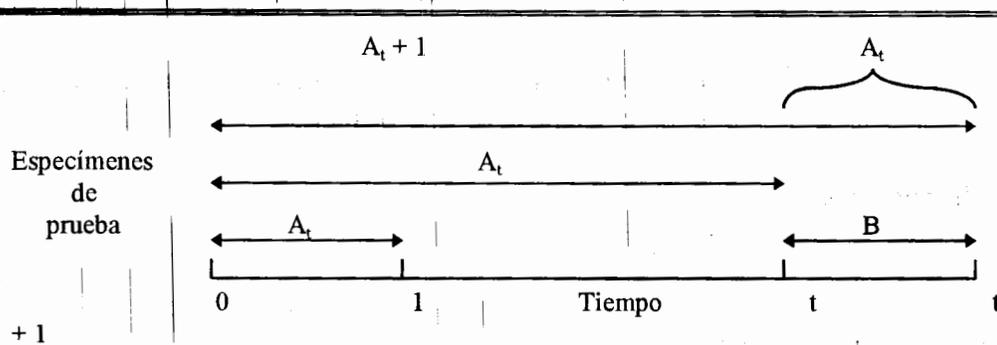
Comparando el daño por corrosión A_1 para el intervalo de tiempo 0 a 1 con el daño B para el intervalo t a $t + 1$ indica una eventual variación de la agresividad del medio corrosivo durante el tiempo total del ensayo. Comparando el daño A_2 calculado por la sustracción de $A_{t+1} - A_t$ con B muestra si hay alguna diferencia en la tendencia a la corrosión del material.

En la tabla 4-1 se enumeran todas las posibles combinaciones de observaciones y las conclusiones que hay que sacar. La tabla 4-2 da un ejemplo de aplicación de los ensayos de intervalo planeado.

Sin embargo, el método descrito no explica las causas de los cambios en velocidad de corrosión. El líquido puede perder agresividad como consecuencia de la corrosión debido a una disminución del agente corrosivo o de un agente contaminante, a la formación de productos inhibidores, etc. La agresividad puede aumentar debido a la formación de productos autocatalíticos, a la destrucción de productos inhibidores, etc.

A veces, una disminución de la agresividad del medio corrosivo también ocurriría sin presencia del metal. Esto se puede checar con una prueba de corrosión en un medio guardando el tiempo t sin contacto con metales y comparar el resultado obtenido con A_1 .

La corrosión del metal puede disminuir con el tiempo por la formación de una capa protectora o por la disolución de una capa superficial más sensible a la corrosión. A veces una observación minuciosa del proceso o pruebas adicionales pueden proporcionar mayor información sobre el fenómeno.



+ 1
 Idénticos especímenes de prueba en el mismo fluido corrosivo; con condiciones de prueba durante el tiempo (t+1); A_1 , A_t , A_{t+1} , B, representan el daño por corrosión experimentado por cada uno de los especímenes de prueba; A_2 , es calculado por la sustracción A_t de A_{t+1} .

Sucesos durante la prueba de corrosión

Corrosividad del liquido	Criterio	Tendencia a la corrosión del metal	Criterio
No se altera	$A_1 = B$	Sin cambio	$A_2 = B$
Decrece	$B < A_1$	Decremento	$A_2 < B$
Incrementa	$A_1 < B$	Incremento	$B < A_2$

Combinaciones de situaciones

Corrosividad del liquido	Corrosibilidad del Metal	Criterio
1. Inalterado	Sin cambio	$A_1 = A_2 = B$
2. Inalterado	Decremento	$A_2 < A_1 = B$
3. Inalterado	Incremento	$A_1 = B < A_2$
4. Decrece	Sin cambio	$A_2 = B < A_1$
5. Decrece	Decremento	$A_2 < B < A_1$
6. Decrece	Incremento	$A_1 > B < A_2$
7. Incrementa	Sin cambio	$A_1 < A_2 = B$
8. Incrementa	Decremento	$A_1 < B > A_2$
9. Incrementa	Incremento	$A_1 < B < A_2$

TABLA 4-1
 Prueba de intervalo planeado

4-10 AIREACION

La presencia de oxígeno disuelto en un líquido puede tener mucha influencia sobre la velocidad de corrosión (como ya se discutió antes). En forma general, se puede decir que algunos metales y aleaciones son más fácilmente atacados en la presencia de oxígeno, mientras que otros resisten más. Una de las primeras técnicas de control de corrosión fue la desaireación del agua para calderas debido a la fuerte influencia del oxígeno sobre la corrosión de acero y fundición. El cobre, los bronce, los latones, otras aleaciones de cobre

como Monel y el níquel también presentan un mayor ataque en presencia de oxígeno sobre todo en soluciones ácidas. Estos materiales pueden resistir muy bien en medios neutros o alcalinos. Sin embargo, el aluminio y los aceros inoxidable presentan a veces mejor resistencia a la corrosión en la presencia de oxígeno.

	Intervalo, Días	Perdida de Peso mg	Penetración mils	Velocidad de Corrosión Aparente, mpy
A ₁	0 - 1	1080	1.69	620
A _t	0 - 3	1430	2.24	270
A _t + 1	0 - 4	1460	2.29	210
B	3 - 4	70	0.11	40
A ₂	calc. 3 - 4	30	0.05	18
$A_2 < B < A_1$ $0.05 < 0.11 < 1.69$				

TABLA 4-2
Prueba de corrosión de intervalo planeado

Un efecto de corrosión por aireación ocurre en tanques si el nivel del líquido es constante y si la atmósfera es aire: se presenta una corrosión en la línea del líquido. A veces probetas de acero o de cobre presentan una corrosión si están completamente sumergidas en agua, mientras que en semisumersión, sí se presenta corrosión fuerte.

Es bastante difícil impedir el acceso de aire en procesos industriales: a veces entra aire a una bomba porque el empaque no cierra perfectamente. La presencia de oxígeno disuelto puede provocar corrosión en grieta, debajo de depósitos, etc (ver capítulo 3). De todos modos es muy importante tener información sobre el efecto del oxígeno disuelto y sobre el porcentaje de oxígeno que se disolverá probablemente en el proceso estudiado.

El ensayo más simple y más usual de corrosión en presencia de oxígeno disuelto es de dejar pasar burbujas de aire a través del líquido, llegando así a una saturación de aire disuelto. Si burbujamos nitrógeno a través del líquido, se reducirá la cantidad de oxígeno disuelto (desaireación). Cuando se burbujea oxígeno puro en la solución, se logra la saturación total de oxígeno. Al contrario, el nitrógeno puro y purificado desairea completamente la solución.

Es bastante usual insoplar aire en el medio corrosivo, ya que en la práctica casi siempre existe un contacto entre el aire y el medio corrosivo. Esto se hace a menudo introduciendo el aire a través de Alundum poroso o de un ladrillo poroso, evitando el impacto de burbujas sobre la superficie de la probeta de corrosión.

4-11 LIMPIEZA DE LA MUESTRA DESPUES DE LA EXPOSICION

Se trata aquí de uno de los pasos más importantes en la prueba de corrosión. Antes de limpiar la probeta, conviene examinar la capa de producto de corrosión, ya que a menudo el aspecto de la superficie puede proporcionar información sobre las causas o el mecanismo de la corrosión que ocurrió.

Como se mide directamente una pérdida de peso de la muestra, es importante eliminar totalmente la capa que se compone de los productos de corrosión (metal ya oxidado y entonces corroído). Los productos de corrosión pueden ser clasificados en sueltos o fácil de eliminar y en adherentes o difíciles de eliminar; otra clasificación sería formando una capa protectora o no protectora.

Los métodos de limpieza se clasifican en tres categorías:

- a) **Métodos mecánicos:** por ejemplo es muy usual limpiar las probetas bajo un chorro de agua de la llave, rascando su superficie con un pedazo de hule o con una brocha suave; otros métodos mecánicos pueden ser por ejemplo limpieza por chorro de arena, con abrasivos, etc.
- b) **Métodos químicos.** Algunas soluciones pueden disolver el producto de corrosión sin atacar el metal base; en lo que sigue se darán algunos ejemplos específicos para determinados metales.
- c) **Métodos electrolíticos:** la probeta se hace cátodo por corriente aplicada en una solución específica con o sin inhibidores.

De todos modos, siempre hay que efectuar pruebas de referencia, consistiendo en el mismo tratamiento de limpieza sobre un metal no corroído para determinar una eventual pérdida de peso por el puro tratamiento de limpieza y reportar exactamente el tipo de tratamiento de limpieza efectuado.

Un método de limpieza electrolítica muy usual es el siguiente
solución: H_2SO_4 5%

ánodo: carbono

cátodo: probeta

densidad de corriente catódica: $20 A/dm^2 = 1.3 A/plg^2$

inhibidor: inhibidor orgánico, por ejemplo: Rhodine 2 ml/litro de solución

temperatura: $74^\circ C$

tiempo de exposición: 3 minutos

La tabla siguiente indica las pérdidas de peso debido a este tratamiento. Después del tratamiento electrolítico hay que lavar la probeta en una solución alcalina y luego limpiar con un pedazo de hule.

Para quitar capas de óxidos de aceros oxidados a alta temperatura se usa un método parecido al anterior o también el método siguiente: la muestra es cátodo en un baño fundido de 60% hidróxido de sodio y 40% de carbonato de sodio a 400°C. El recipiente y simultáneamente el ánodo puede ser un vaso de Monel. Se aplica una densidad de corriente catódica de 15 A/dm² y un tiempo de 5 min. Después, se temple la probeta en agua y se efectúa el tratamiento electrolítico anterior en ácido sulfúrico. Aceros y aceros inoxidables pierden aproximadamente 15 mg/dm².

Material	Perdida mg/in ²
Aluminio	0.10
Latón naval	0.013
Latón rojo	0.00
Latón amarillo	0.026
Bronce al estaño 5%	0.00
Cobre	0.013
Monel	0.00
Acero	0.051
Acero inoxidable 18-8	0.00
Plomo	0.39
Níquel	0.14
Estaño	0.014
Zinc	muy alto

TABLA 4-3
Perdida de peso debido a la limpieza electrolítica

Aluminio y sus aleaciones

Se recomienda un tratamiento alternado de sumersión en HNO₃ (70%) a temperatura ambiente de unos minutos seguido por una limpieza mecánica en un chorro de agua con un pedazo de hule.

Cobre y sus aleaciones

Se dejan varios minutos en H₂SO₄ 5-10% ó en HCl 15-20% a temperatura ambiente, luego se limpian con hule o con una brocha suave.

Hierro y acero

Se usa mucho el método electrolítico descrito antes. Un tratamiento químico se efectúa en HCl ó H₂SO₄ 20% caliente con inhibidor orgánico. Otro método es la exposición en NaOH 20% en ebullición con 10% de cinc en polvo. Una limpieza intermitente con brocha puede ser práctica. Para pruebas de corrosión (oxidación) a alta temperatura, un templado de la probeta puede ser favorable ya que lleva a un agrietamiento de la capa de óxido.

Aceros y aleaciones inoxidables.

Ya se describieron los métodos electrolíticos en solución acuosa y sales fundidas. También se usan los tratamiento Na OH + Zn y HNO₃ (70%) caliente.

Plomo y sus aleaciones.

Se limpian por sumersión en ácido acético 1% en ebullición o en acetato de amoníaco caliente durante unos minutos, luego se limpian con brocha muy suave.

Magnesio y sus aleaciones.

Sumergir 15 minutos en una solución hirviendo de 1% cromato de plata y 15% ácido crómico (CrO_3)

Níquel y sus aleaciones

Sumergir en HCl 15-20% ó H_2SO_4 10% a temperatura ambiente.

Cinc y sus aleaciones

Sumergir en una solución saturada de acetato de amoníaco a temperatura ambiente y limpiar con cuidado.

4-12 TEMPERATURA

El efecto de la temperatura sobre fenómenos de corrosión es muy fuerte y muy importante, de modo que es importante identificar exactamente la temperatura de la superficie de la muestra, la cual representa la verdadera temperatura de corrosión. En algunos casos, la corrosión disminuye cuando aumenta la temperatura, por ejemplo por eliminación del oxígeno disuelto en conexión con aleaciones de cobre. En la mayoría de los casos, la corrosión aumenta rápidamente con la temperatura como se muestra por ejemplo en la tabla 4-4 para acero 18-8s.

A menudo, se efectúan las pruebas de corrosión en baños de agua o de aceite a temperatura controlada con $\pm 1^\circ\text{C}$. Conviene usar un tanque suficientemente grande con varios calentadores.

A veces se efectúan pruebas de corrosión acelerada a temperaturas superiores a aquellas de operación para reducir el tiempo de prueba. Esto es peligroso, ya que el efecto de la temperatura puede ser muy importante, lo que conduciría entonces a la selección de un material innecesariamente caro.

Otro error muy común es la suposición que la temperatura del medio corrosivo es la temperatura de corrosión, pero en realidad, sobre todo para superficies calentadoras, la

Temperatura, $^\circ\text{F}$	Corrosión, mpy
arriba de 250	abajo de 20
260	100
280	200
320	500
330	1000
370	5000

TABLA 4.4
Efecto de la temperatura en la corrosión de acero 18 - 8s por ácido nítrico al 65%

diferencia puede ser muy grande. En cursos de transferencia de calor se describen los métodos para calcular la verdadera temperatura superficial.

4-13 EXPRESIONES ESTANDAR DE LA VELOCIDAD DE CORROSION

Como generalmente lo que interesa al ingeniero de corrosión es la vida útil del equipo (con excepción de casos de contaminación), una buena expresión para la velocidad de corrosión tiene que satisfacer las condiciones siguientes:

1. Expresar la corrosión en unidades usuales.
2. Ser fácilmente calculable con mínima oportunidad de errores.
3. Ser fácilmente convertido en vida útil (años)
4. Indicar una penetración.
5. Tener números enteros sin decimales.

La mejor expresión y la más usual es "mpy", o sea milipulgadas por año, la cual se calcula con la fórmula siguiente:

$$\text{mpy} = \frac{534 W}{DAT}$$

con: W = pérdida de peso (mg)
D = densidad (g/cm³)
A = área (plg²)
T = tiempo (horas)

El factor de conversión de otras unidades a mpy es como sigue:

multiplique por:

in/yr = plg/año 1000
in/month = plg/mes 12,100
mg/dm²/día (mdd) = 1.44/densidad

4-14 CORROSION GALVANICA

La figura 4-1 muestra un buen método para llevar a cabo pruebas de corrosión galvánica, evitando la corrosión en grietas.

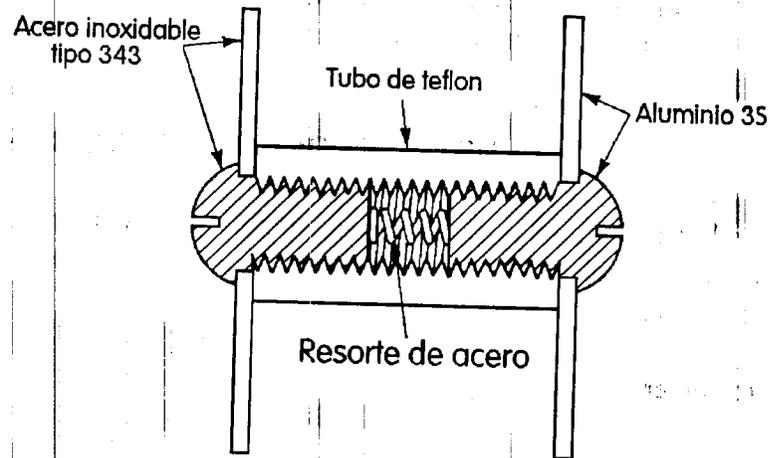


FIG. 4.1
Ejemplo de ensamble para ensayo galvánico

Para estudiar el efecto de área es posible simular la celda compuesta de una tubería de latón con llave de acero por una lámina de latón con remache de acero.

4-15 ALTAS TEMPERATURAS Y PRESIONES

Se efectúan a menudo pruebas de alta temperatura y alta presión en autoclaves como lo representado en la figura 4-2, conteniendo por ejemplo soluciones con iones de cloruros Cl^- . La condensación del vapor sobre la tapa superior (fría) del autoclave ocasiona una "lluvia" de producto corrosivo, creando así condiciones de seco-húmedo intermitente, que pueden aumentar mucho la susceptibilidad a la corrosión bajo tensión (ver capítulo 3).

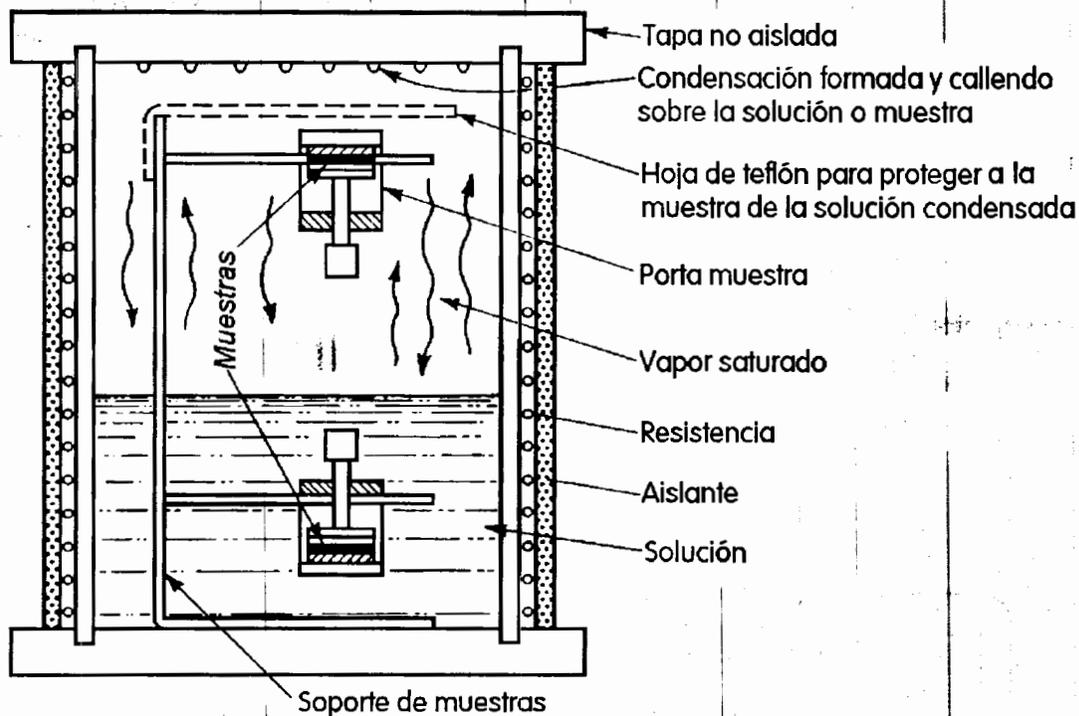


FIG. 4.2

Ejemplo de autoclave para ensayos de CBT en soluciones con Cl⁻

A veces se usa un recipiente de teflón en el interior del autoclave para proteger el material metálico del medio corrosivo. El teflón solo no aguantaría la alta presión.

En algunos casos es posible introducir pequeñas muestras directamente en el medio corrosivo industrial a alta temperatura y presión.

4-16 CORROSION-EROSION

La figura 4-3 muestra esquemáticamente un equipo de laboratorio para efectuar pruebas de corrosión-erosión. El líquido de corrosión con o sin partículas en suspensión se almacena en un tanque de 30 gal. donde se calienta. Un sistema de bomba y tuberías lleva el líquido corrosivo directamente sobre una probeta fija (efecto de impacto) o sobre una probeta colocada sobre un disco en rotación (prueba de alta velocidad). Además, es posible colocar probetas directamente en el tanque para examinar su comportamiento a baja velocidad.

Se puede conectar el equipo directamente a una instalación industrial en trabajo para utilizar el medio corrosivo exacto durante las pruebas de corrosión. Esto es un método excelente y barato para probar bombas y válvulas.

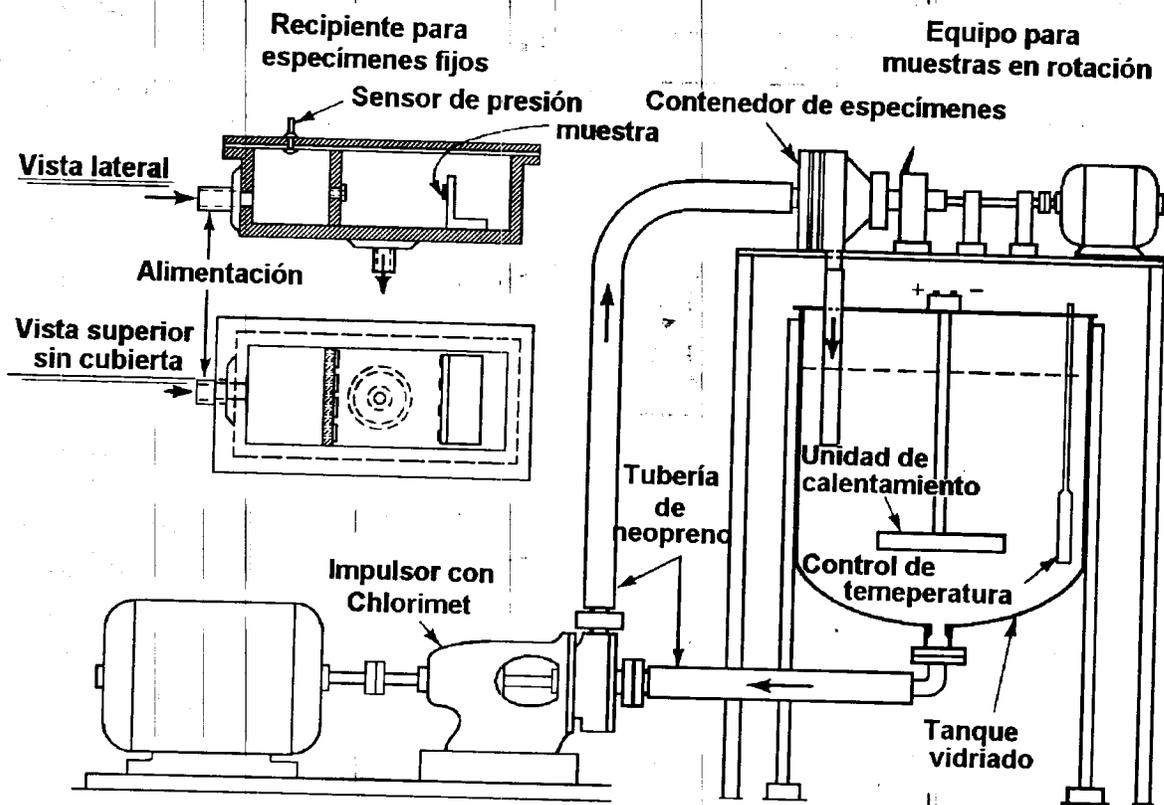


FIG. 4.3

Equipo para pruebas de corrosión-erosión

Existen muchas variedades de equipo para corrosión-erosión como el descrito anteriormente. La International Nickel Co. utiliza en Harbor Island, N.C. agua marina natural para probar intercambiadores de calor, válvulas, bombas, tuberías, etc.

La figura 4-4 muestra una unidad de la Detroit Edison Co. para prueba de material en contacto con agua de caldera a alta velocidad y hasta temperaturas de 400°F. El agua llega con impacto sobre la superficie de una de las dos muestras y sale a través de una ranura en la segunda probeta. También sirve el equipo para pruebas galvánicas (2 muestras diferentes).

4-17 CORROSION DE GRIETAS

Existen muchos métodos para estudiar la corrosión en grietas (corrosión de empaque, de depósito, etc.). A continuación se darán algunos ejemplos.

- Se colocan muestras de material de empaque entre dos tiras de acero 316 fijadas con tornillo y tuerca, evaluando después de la prueba el porcentaje de área atacada, la profundidad de las picaduras, la condición del empaque, etc.

- Se fijan dos discos con tornillo y tuerca, pero con una grieta entre los dos, aumentándola desde el punto de unión hasta el exterior del disco.
- Se pone un montículo de polvo, de producto de corrosión o de algún material sobre una probeta en posición horizontal dentro del medio corrosivo en estudio.

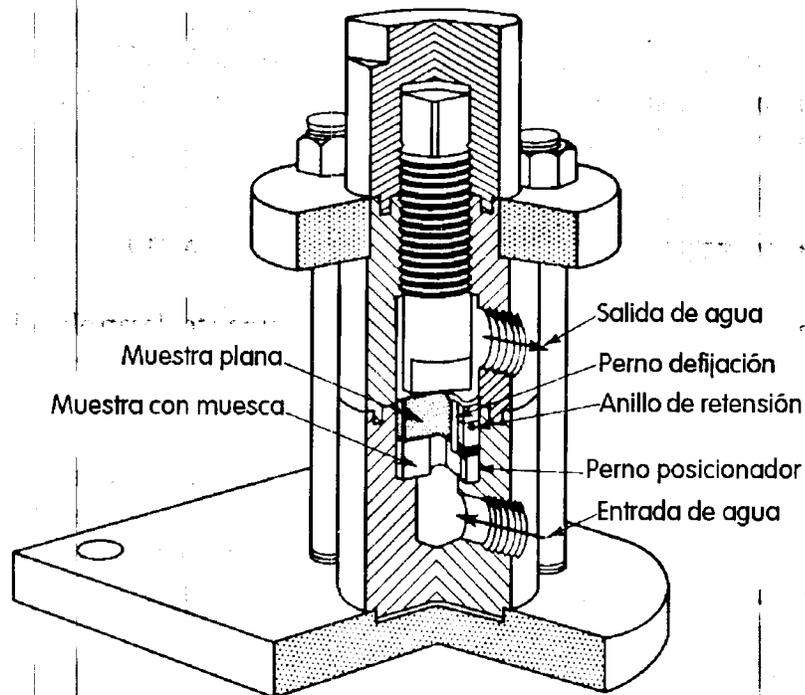


FIG. 4.4
Ejemplo de unidad de ensayo para caldera

4-18 CORROSION INTERGRANULAR (INTERCRISTALINA)

Después de cualquier ensayo de corrosión hay que observar la superficie de la muestra para detectar eventuales ataques locales con picaduras o corrosión intergranular. sin embargo, existen algunos ensayos específicos, desarrollados especialmente para checar el tratamiento térmico efectuado con aceros inoxidable.

4-19 ENSAYO HUEY PARA ACERO INOXIDABLE

Este ensayo (ASTM A-262) consiste en una exposición del material a HNO₃ al 65% en ebullición durante 5 períodos de 48 horas: un acero sensibilizado presenta una corrosión fuerte. Las velocidades de corrosión aceptadas son 18 mpy/ para acero 304 templado

(quench-annealed), 30 mpy para CF-*(304 de colada) y 24 mpy para el 304 L, después de una sensibilización de 1 hora a 680°C.

El ensayo Huey suscitó mucha controversia para la predicción de la resistencia a la corrosión en otros medios corrosivos. Sin embargo, el ensayo Huey es muy útil para checar la calidad del acero inoxidable.

En algunos casos, se usa ácido maleico, ácido láctico, ácido sulfúrico + sulfato de cobre y ácido sulfúrico + sulfato férrico para determinar la susceptibilidad de aceros inoxidable a la corrosión intergranular.

4-20 ENSAYO STREICHER PARA ACERO INOXIDABLE

Como el ensayo Huey es caro y requiere mucho tiempo, se desarrolló el ensayo Streicher, consistiendo en un pulido de una probeta pequeña hasta papel esmeril n° 000, seguido por un ataque electrolítico en ácido oxálico 10% durante 1.5 min con una densidad de corriente anódica de 1 A/cm². Finalmente se observa la superficie con un aumento de 250 a 500 veces. Un vaso de laboratorio en acero inoxidable puede servir de cátodo. Si la estructura observada presenta un ataque homogéneo en pequeños escalones, el tratamiento térmico del material fue correcto. Si se observan zanjas en la estructura, el material es susceptible a una corrosión intergranular.

4-21 ENSAYO WARREN

El acero 316 presenta algunos problemas especiales en conexión con el ensayo Huey debido a la formación de una fase sigma durante una sensibilización de 1 h a 680°C, sobre todo cuando hubo ferrita en el material templado. La corrosión en la prueba Huey es muy alta y no se acepta el material, a pesar de que no hubo precipitación de carburos de cromo.

El ensayo Warren se efectúa en una solución de 10% HNO₃ (ácido nítrico) + 3% HF (ácido hidrófluorídrico) a 70-80°C durante 2 períodos de 2 horas o durante 5 períodos de 1/2 hora. Este medio corrosivo ataca severamente materiales con carburos precipitados, pero no con fase sigma. Si la relación entre la velocidad de corrosión de material "sensibilizado" (1h a 680°C) y la velocidad de corrosión de material templado es inferior a 1.5, se acepta el acero con respecto a la precipitación de carburos. La fase sigma no se considera dañina para la resistencia a la corrosión en la mayoría de los medios corrosivos.

4-22 PICADURA

Como ya se mencionó en el capítulo 3, es difícil efectuar pruebas representativas del comportamiento en corrosión bajo tensión, debido a los problemas de probabilidad, al carácter extremadamente localizado del fenómeno y a su tiempo de incubación. No

proporcionan información ni las mediciones de pérdida de peso, ni de pérdida de resistencia mecánica. El mejor procedimiento es exponer probetas grandes (del orden de 1 dm²) durante un tiempo bastante largo (por lo menos 1 mes) al medio corrosivo.

También se discutió en el capítulo 3 como se pueden reportar los resultados de las pruebas de picaduras. La mejor solución al problema de las picaduras es el uso de un material que nunca tiende a formar picaduras.

4-23 CORROSION BAJO TENSION

El autoclave de la figura 4-2 se usa mucho para pruebas de corrosión bajo tensión. Hay dos métodos para aplicar esfuerzo mecánico a la muestra:

- a. Por deformación fija (o sea probeta deformada o doblada a una posición fija).
- b. Por esfuerzo fijo (por ejemplo por resorte, por peso y palanca, hidráulico, etc)

La desventaja del primer método es que el esfuerzo puede disminuir durante el ensayo debido a deformación plástica, relajamiento o por el crecimiento de la grieta de corrosión. El segundo método es mejor, pero más complicado.

Existe una variedad muy grande de tipos de probetas para corrosión bajo tensión, algunas muy sencillas, otras más complicadas. Lo más importante es tener un esfuerzo de tensión y conocer el esfuerzo aplicado.

En los libros de texto se describe cómo calcular el esfuerzo en diferentes tipos de probetas según las cargas aplicadas. A veces se determina el esfuerzo por medio de straingages para calibrar la probeta. El cálculo de esfuerzos residuales debido a deformación en frío o soldadura es muy difícil pero no siempre necesario.

Muchas veces se usan probetas en forma de U con un tornillo pasando a través de dos agujeros en las "piernas" de la probeta. El tornillo con tuerca impone una deformación constante a la probeta es así un esfuerzo de tensión en las fibras exteriores. Es importante utilizar el mismo material como de la probeta para el tornillo para evitar la formación de una celda galvánica.

Una fórmula para calcular el esfuerzo superficial de una probeta doblada es la siguiente:

$$s = \frac{\pi^2 E h y}{2L^2}$$

con: s = esfuerzo en (MPa)

E = módulo elástico en (GPa)
L = longitud de la muestra (mts.)
h = espesor de la muestra en (mts.)
y = deformación (flecha) de la muestra
en el centro, en (mts.)

Una desventaja de las probetas en U es que el esfuerzo máximo sólo ocurre en una zona reducida, mientras que en la mayoría de la superficie no habrá efecto de corrosión bajo tensión.

Usualmente, los esfuerzos aplicados en ensayos de corrosión bajo tensión son altos y se sitúan entre los 50 y 100% del límite elástico sE. A veces se usan probetas previamente agrietadas (por fatiga) para evitar el tiempo de incubación o de iniciación de la grieta.

Las pruebas de corrosión fatiga se efectúan como las pruebas clásicas de fatiga, pero con la probeta sumergida en un medio corrosivo.

4-24 PRUEBAS EN GAS A ALTA TEMPERATURA

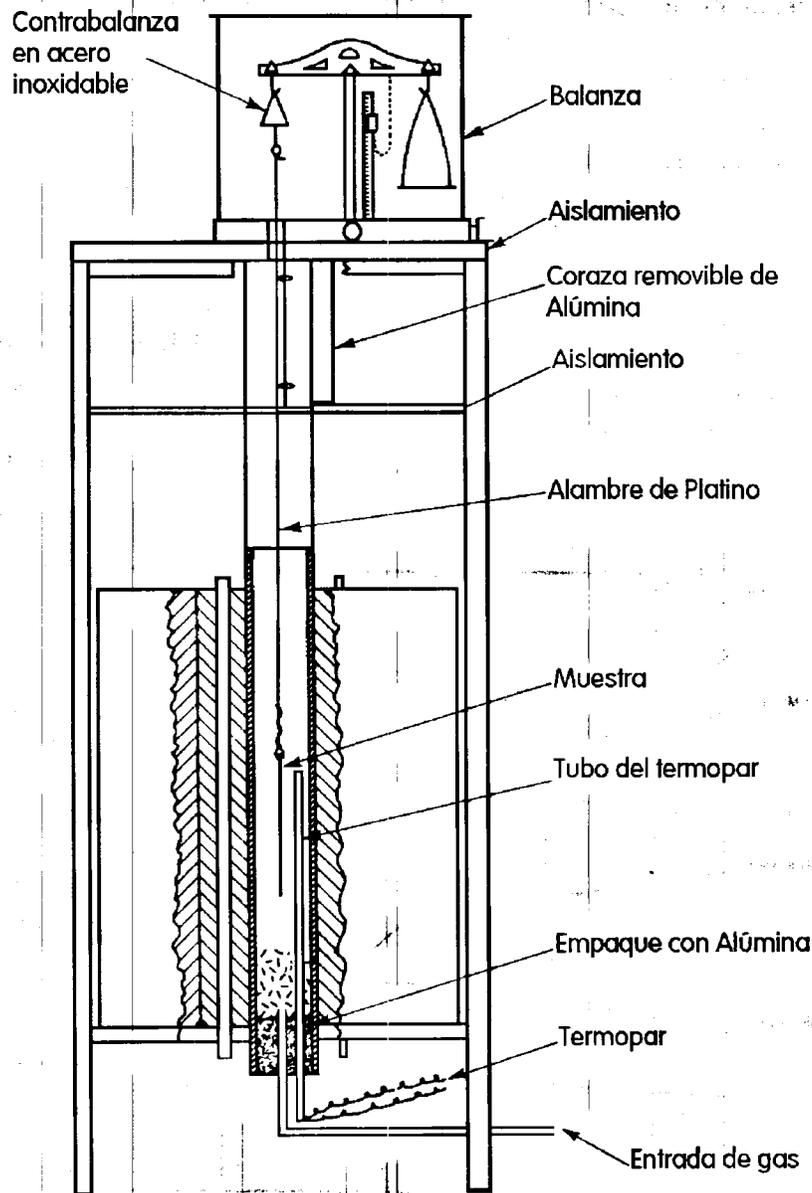
Se efectúan pruebas de corrosión en caliente en cámaras cerámicas colocadas en hornos trabajando hasta 1315°C o más. Los factores importantes de la prueba son:

- Probeta entera en una zona de temperatura uniforme.
- Mezcla total de los gases
- Precalentamiento de los gases
- Ausencia de fugas
- Composición del gas exactamente conocida
- Limpieza y peso exacto de la muestra.

En la mayoría de los casos, el peso de la probeta aumenta por la formación de una capa de óxido. Cuando se trabaja en función del peso de la muestra se denomina el proceso "gravimetría". La prueba puede ser discontinua o continua, siendo el método continua preferible por ser más exacto y proporcionar mayor información. La figura 4-5 muestra esquemáticamente un equipo de gravimetría continuo con una balanza semiautomática de cadena.

4-25 OTRAS PRUEBAS PARA MATERIALES METALICOS

Se usan métodos de medición de la resistencia eléctrica de una probeta en el laboratorio o directamente en la planta: cuando ocurre una corrosión de la probeta en forma de alambre, se reduce su sección conductora y aumenta la resistencia eléctrica. Las ventajas principales de esa prueba son que es sencilla y continua.



FACULTAD DE CIENCIAS

FIG. 4.5
Horno para pruebas de oxidación

Técnicas modernas de polarización eléctrica se describirán en el capítulo 10 del curso: las características electroquímicas de la probeta se miden con la aplicación de una pequeña corriente eléctrica. Las mediciones de corriente contra potencial proporcionan una información valiosa sobre el comportamiento en corrosión del material estudiado. También es posible estudiar fenómenos de corrosión a través de la reacción catódica de desprendimiento de hidrógeno, cuya cantidad se determina por métodos fisicoquímicos.

Se efectúan pruebas de evaluación y aceptación de recubrimientos de varios tipos en cámaras de niebla salina, la cual se produce por el rociado de una solución de agua salina en una cámara de plástico. Se trata aquí de un ensayo "acelerado" que no corresponde necesariamente a las condiciones reales. Sin embargo, la prueba es muy útil para el control de la calidad de los recubrimientos.

4-26 PRUEBA DE PINTURAS

Es usual evaluar las pinturas y otros recubrimientos en el laboratorio o en el campo exponiendo láminas del material recubierto al medio corrosivo. Se colocan las probetas en bastidores en una atmósfera marina, industrial, urbana u otra durante tiempos muy largos (años), examinando sus superficies en intervalos regulares para juzgar su apariencia y otros factores.

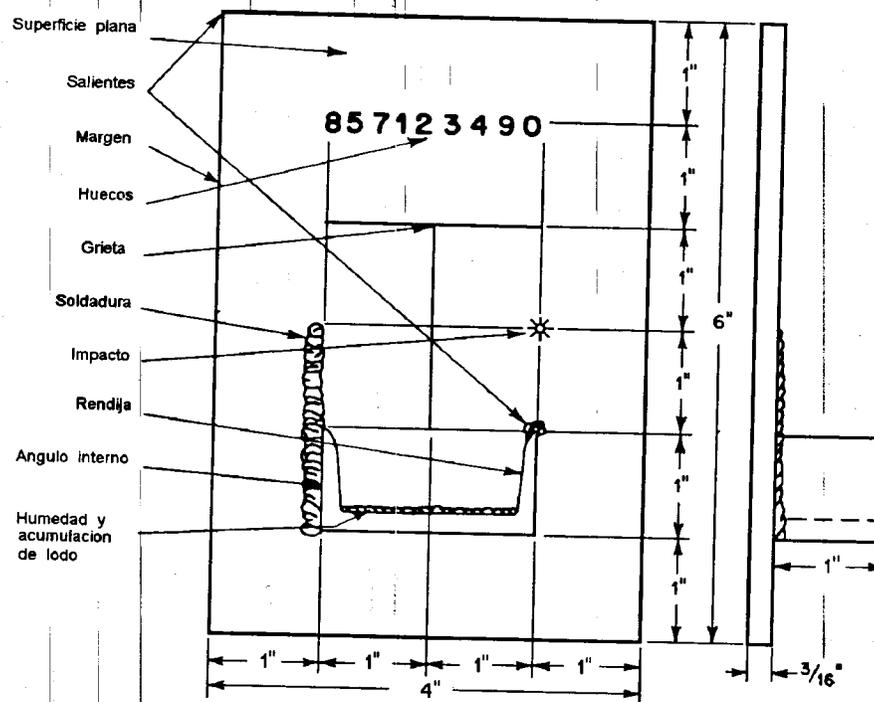


FIG. 4.6
Placa de ensayo tipo "KTA"

Una desventaja de una probeta plana y sencilla es que no presenta ninguna irregularidad como es el caso en una estructura real. Por eso, se desarrolló en la Kenneth Tator Associates una tabla de ensayo para evaluar recubrimientos representada en la figura 4-6. Con estas tablas es posible reconocer los recubrimientos insatisfactorios después de una exposición a la atmósfera de 2 a 3 meses. Una vida satisfactoria de la tabla de 6 meses, indica que el recubrimiento dará buenos resultados en el servicio actual.

Para poder relacionar los resultados de la prueba con la tabla KTA con el comportamiento real, se determinan relaciones entre el tiempo de deterioro en una zona más sensible a la corrosión y la superficie plana. Se supone que la misma relación será aplicable en el caso real si el material se expone a condiciones comparables. Por ejemplo, si se determinó que la relación entre el tiempo para deterioro en una esquina y para deterioro superficial es de 0.2 y se observa una corrosión de equipó sobre esquinas después de 6 meses, la superficie resistirá unos 30 meses.

4-27 ESTACIONES DE PRUEBA DE LA INCO

Ninguna discusión sobre ensayos de corrosión, estaría completa si no se mencionan las estaciones de ensayo de la International Nickel Company en Carolina del norte (N.C), parcialmente en la costa. En estas estaciones de corrosión se llevan a cabo pruebas de corrosión-erosión, corrosión-fatiga, celdas galvánicas, cámara de niebla salina, etc. Una parte de las probetas se sumerge en el agua marina natural. Se bombea agua marina a través de equipo de tubería, intercambiadores de calor, válvulas, bombas, etc.

Además se cuenta con bastidores para ensayo de corrosión atmosférica sobre probetas pintadas o recubiertas a 25 mts. y 250 mts. de la costa.

4-28 PRESENTACION Y RESUMEN DE LOS DATOS

Se usan un sin fin de métodos para presentar y resumir datos de corrosión en informes, literatura comercial y científica, publicaciones, etc. Es bastante difícil llegar a una estandarización de los datos de corrosión, ya que existen diferentes métodos de estudio. En ocasiones se emplean cartas de isocorrosión las cuales se preparan cuando hay datos suficientes.

A menudo se resumen los datos de corrosión en tablas o en curvas, sobre todo cuando el número de datos diferentes es reducido.

Una gran cantidad de información sobre corrosión se encuentra en el "Corrosion Data Survey" por George Nelson de la Shell Development Co. el cual se puede conseguir en la National Association of Corrosion Engineers (NACE). La figura 4-7 da un ejemplo del método de Nelson para presentar datos de corrosión, en este caso la resistencia de plomo en ácido sulfúrico. Los símbolos utilizados representan las siguientes velocidades de corrosión, en este caso la resistencia de plomo en ácido sulfúrico. Los símbolos utilizados representan las siguientes velocidades de corrosión.

- = velocidad de corrosión < 2 mpy
- = velocidad de corrosión < 20 mpy

□ = velocidad de corrosión entre 20 y 50 mpy
 X = velocidad de corrosión > 50 mpy

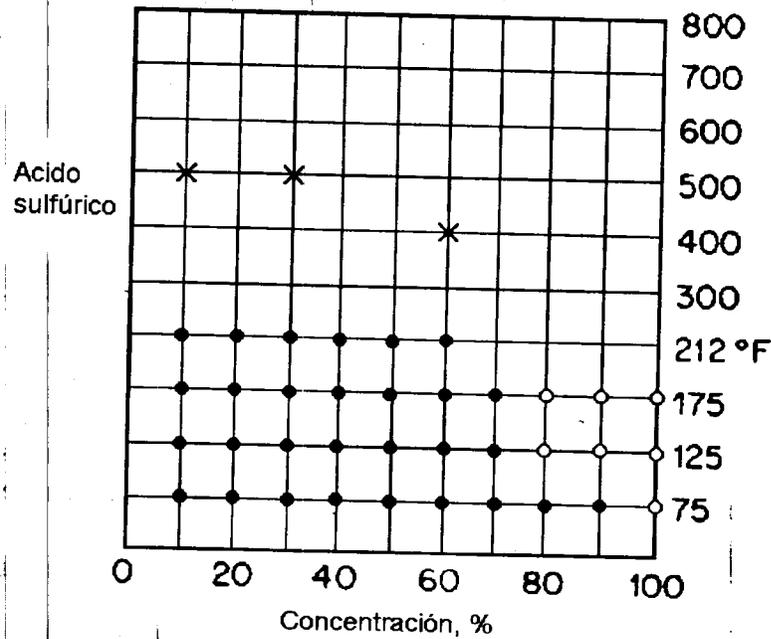


FIG. 4.7

Método de Nelson para representar datos de corrosión

En el "Corrosion Handbook" de H.H. Uhlig, Ed. John Wiley & Sons Inc., New York, 1948 se presenta la información en forma de tablas de los materiales resistentes a algún medio corrosivo con las clases A, B y C. En general, la clasificación A significa corrosión menos de 5 mpy, B de 5 a 50 mpy y clase C más de 50 mpy e inconveniente. La desventaja de este sistema es que una persona no preparada tiende a usar sólo materiales de la clase A, lo que a menudo no es económico.

En el "Corrosión Guide" de E. Rabald, Ed. Elsevier Publishing Company, New York 1957 se usa la clasificación siguiente:

- + = prácticamente resistente
- (+) = bastante resistente
- (-) = no muy resistente, pero a veces utilizado
- = inutilizable

En el "Dechema-Werkstoffe - Tabelle" alemán se usa el mismo sistema.

4-29 NOMOGRAMA PARA VELOCIDADES DE CORROSION

La figura 4-8 presenta un nomograma para la transformación de las unidades de la velocidad de corrosión de mpy a pulgadas/año, pulgadas/mes y mdd.

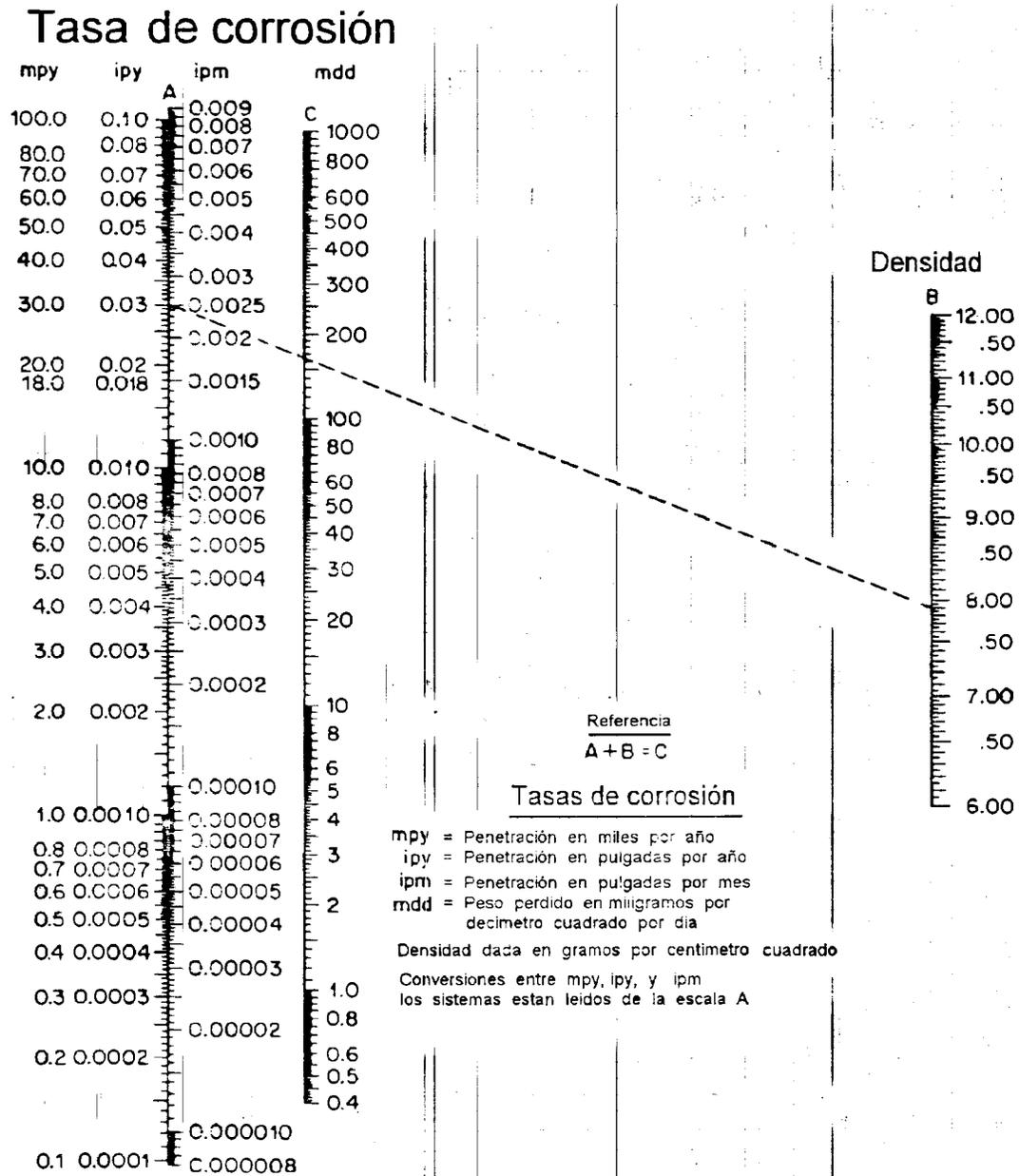


FIG. 4.8

Monograma para la conexión entre mpy, ipm, ipy y mdd

Las tres dimensiones mpy, ipy e ipm se leen directamente sobre la escala A. Para transformar uno de esos tres en mdd, hay que conocer la densidad del metal en g/cm³. La

velocidad de la corrosión se encuentra sobre la escala C si se unen por una línea recta el valor en mpy (o ipy, o ipm) de la escala A con el valor de la densidad de la escala B.

El ejemplo de la figura es para un acero inoxidable 18-8S con una corrosión de 30 mpy.

Bibliografía adicional.

Champion, F.A.: "Corrosion Testing Procedure" 2nd edition, John Wiley & Sons, Inc., New York, 1964.