

PROBLEMATICA DE LOS MATERIALES METALICOS 1980 .

Fecha	Temario	Horario	Profesor
Julio 15	Deformación Elástica y Plástica de los Materiales	18 a 21 h	Dr. Yván Houbaert Irmen
" 17	Teoría de las Dislocaciones	18 a 21 h	Ing. Arturo Barba Pingarrón
" 22	Mecanismos y Práctica del Endurecimiento	18 a 21 h	Dr. Yván Houbaert Irmen
" 24	Fragilidad, Termofluencia, Fatiga	18 a 21 h	" " " "
" 29	Pruebas Mecánicas	18 a 21 h	Ing. Alberto Camacho Sánchez
" 31	El Diagrama Fe-C	18 a 21 h	Dr. Yván Houbaert Irmen
Agosto 5	Las Transformaciones del Acero	18 a 21 h	" " " "
" 7 y " 12	Los Diagramas de Transformación	18 a 21 h c/día	" " " "
" 14 y " 19	Práctica de los Tratamientos Térmicos	18 a 21 h c/día	Ing. José Pappaterra Caballer
" 21	Conceptos Electroquímicos	18 a 21 h	Dr. Yván Houbaert Irmen
" 26	Las Ocho Formas de Corrosión y su Prevención	18 a 21 h	" " " "
" 28	Teoría Moderna de la Corrosión	18 a 21 h	" " " "



DIRECTORIO DE PROFESORES DEL CURSO PROBLEMATICA
DE LOS MATERIALES METALICOS

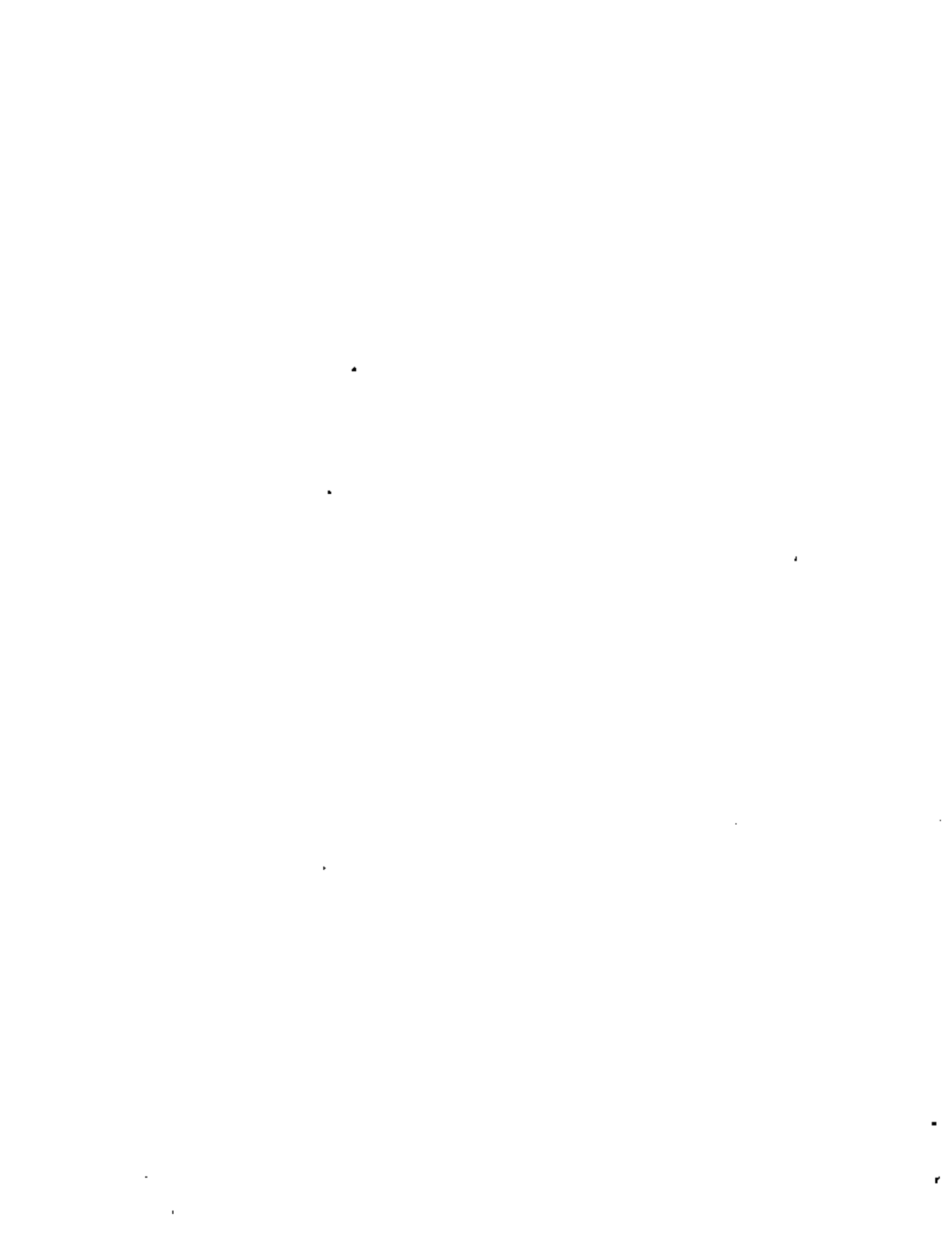
1980.

1. Ing. Arturo Barba Pingarrón
Coordinador del Area Ciencia de Materiales
Facultad de Ingeniería
UNAM
550 00 41

2. Ing. Alberto Camacho Sánchez
Jefe del Centro de Diseño Mecánico
Facultad de Ingeniería
UNAM
5 50 00 41

3. Dr. Yván Houbaert Irmén (Coordinador)
Jefe del Departamento de Ingeniería Mecánica
Facultad de Ingeniería
UNAM
550 52 15 Ext. 4608

4. Ing. José Pappaterra Caballero
Coordinador del Area Diseño de Herramental
Facultad de Ingeniería
UNAM
5 50 00 41



EVALUACION DEL PERSONAL DOCENTE

(1)

CURSO: PROBLEMATICA DE LOS MATERIALES MECANICOS

FECHA: Del 15 de julio al 28 de Agosto, 1980.

	DOMINIO DEL TEMA	EFICIENCIA EN EL USO DE AYUDAS AUDIOVISUALES	MANTENIMIENTO DEL INTERES. (COMUNICACION CON LOS ASISTENTES, AMENIDAD, FACILIDAD DE EXPRESION).	PUNTUALIDAD
CONFERENCISTA				
1. Dr. Yván Houbaert Irmen				
2. Ing. Alberto Camacho Sánchez				
3. Ing. José Pappaterra Caballero				
4. Ing. Arturo Barba Pingarrón.				
5.				
6.				
7.				
8.				

ESCALA DE EVALUACION : 1 a 10



EVALUACION DE LA ENSEÑANZA

(2)
a

SU EVALUACION SINCERA NOS AYUDARA A MEJORAR LOS PROGRAMAS POSTERIORES QUE DISEÑAREMOS PARA USTED.

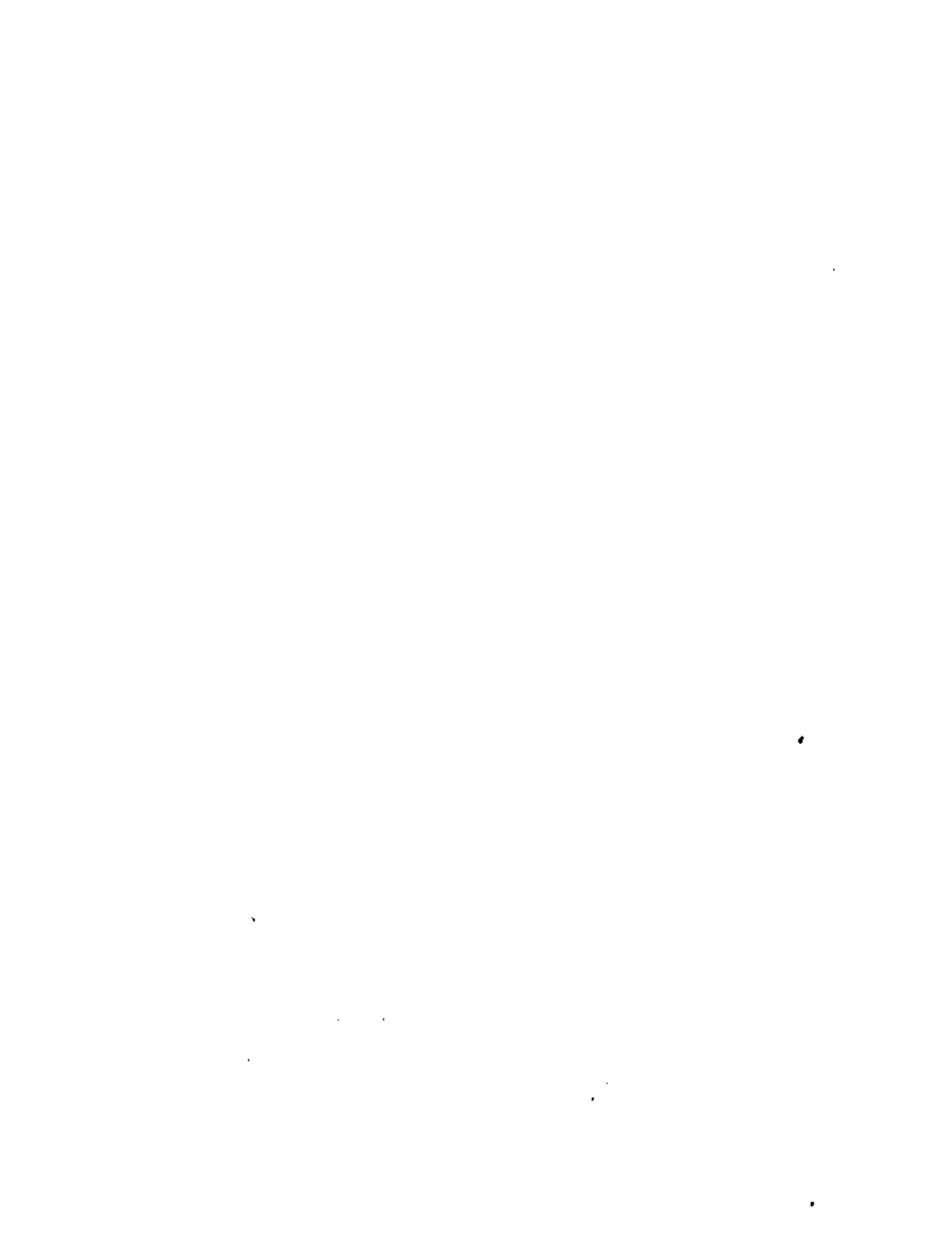
TEMA	ORGANIZACION Y DESARROLLO DEL TEMA	GRADO DE PROFUNDIDAD LOGRADO EN EL TEMA	GRADO DE ACTUALIZACION LOGRADO EN EL TEMA	UTILIDAD PRACTICA DEL TEMA
Deformación Elástica y práctica de ..				
Teoría de las deslocaciones.				
Mecanismos y práctica del endurecimiento				
Fragilidad, refluencia, fatiga.				
Pruebas mecánicas.				
El diagrama Fe-C				
Las transformaciones del acero.				
Los diagramas de transformación.				
Práctica de los tratamientos térmicos.				
Conceptos electroquímicos.				



EVALUACION DE LA ENSEÑANZA

SU EVALUACION SINCERA NOS AYUDARA A MEJORAR LOS PROGRAMAS POSTERIORES QUE DISEÑAREMOS PARA USTED.

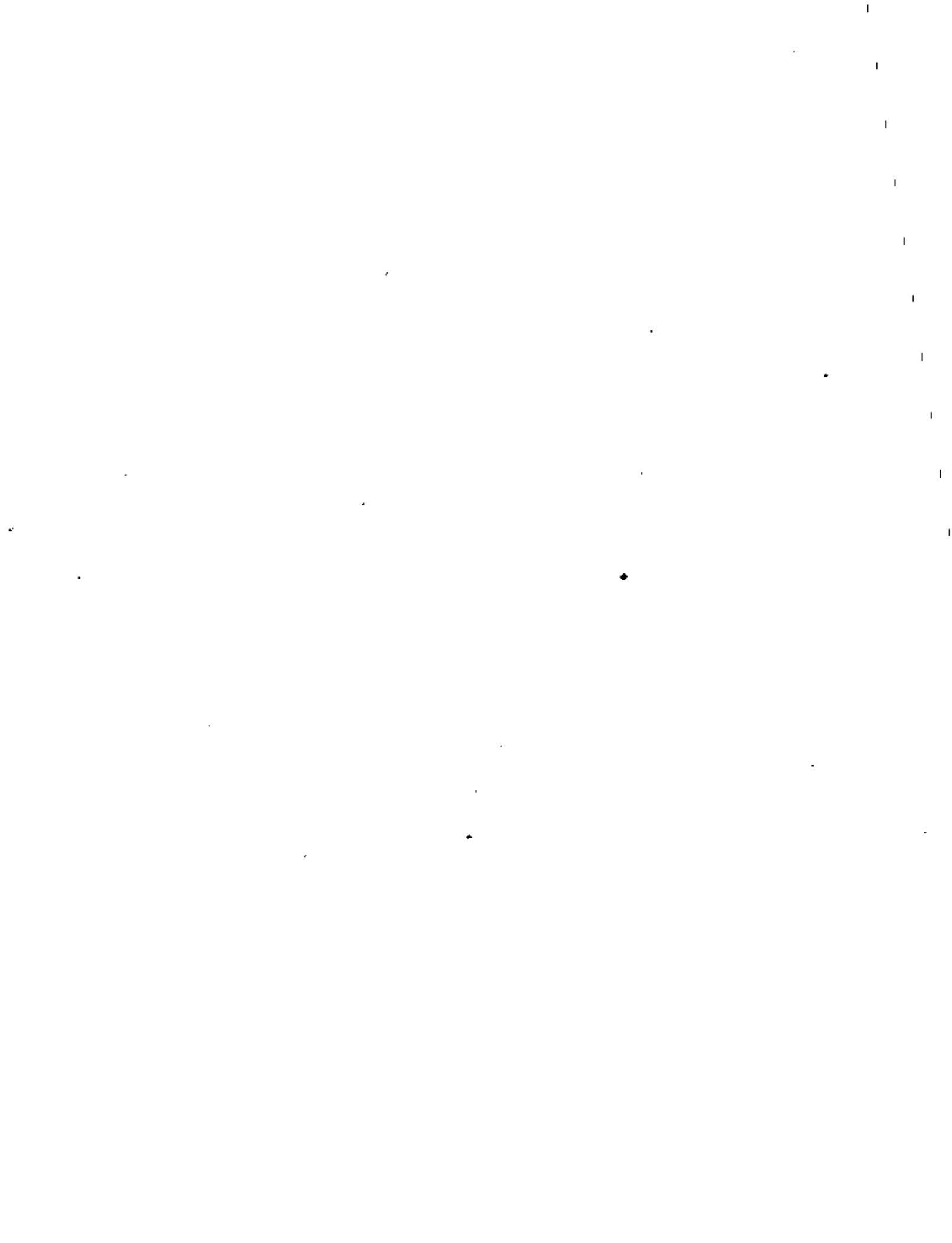
TEMA	ORGANIZACION Y DESARROLLO DEL TEMA	GRADO DE PROFUNDIDAD LOGRADO EN EL TEMA	GRADO DE ACTUALIZACION LOGRADO EN EL TEMA	UTILIDAD PRACTICA DEL TEMA	
Las ocho formas de corrosión y su ...					
Teoría moderna de la corrosión.					



EVALUACION DEL CURSO

CONCEPTO		EVALUACION
1.	APLICACION INMEDIATA DE LOS CONCEPTOS EXPUESTOS	
2.	CLARIDAD CON QUE SE EXPUSIERON LOS TEMAS	
3.	GRADO DE ACTUALIZACION LOGRADO CON EL CURSO	
4.	CUMPLIMIENTO DE LOS OBJETIVOS DEL CURSO	
5.	CONTINUIDAD EN LOS TEMAS DEL CURSO	
6.	CALIDAD DE LAS NOTAS DEL CURSO	
7.	GRADO DE MOTIVACION LOGRADO EN EL CURSO	

ESCALA DE EVALUACION DE 1 A 10



1. ¿Qué le pareció el ambiente en la División de Educación Continua?

MUY AGRADABLE	AGRADABLE	DESAGRADABLE

2. Medio de comunicación por el que se enteró del curso:

PERIODICO EXCELSIOR ANUNCIO TITULADO DE VISION DE EDUCACION CONTINUA	PERIODICO NOVEDADES ANUNCIO TITULADO DE VISION DE EDUCACION CONTINUA	FOLLETO DEL CURSO

CARTEL MENSUAL	RADIO UNIVERSIDAD	COMUNICACION CARTA, TELEFONO, VERBAL, ETC.

REVISTAS TECNICAS	FOLLETO ANUAL	CARTELERA UNAM "LOS UNIVERSITARIOS HOY"	GACETA UNAM

3. Medio de transporte utilizado para venir al Palacio de Minería:

AUTOMOVIL PARTICULAR	METRO	OTRO MEDIO

4. ¿Qué cambios haría usted en el programa para tratar de perfeccionar el curso?

5. ¿Recomendaría el curso a otras personas?

SI	NO



6. ¿Qué cursos le gustaría que ofreciera la División de Educación Continua?

7. La coordinación académica fue:

EXCELENTE	BUENA	REGULAR	MALA

8. Si está interesado en tomar algún curso intensivo ¿Cuál es el horario más conveniente para usted?

LUNES A VIERNES DE 9 A 13 H. Y DE 14 A 18 H. (CON COMIDAS)	LUNES A VIERNES DE 17 A 21 H.	LUNES, MIÉRCOLES Y VIERNES DE 18 A 21 H.	MARTES Y JUEVES DE 18 A 21 H.

VIERNES DE 17 A 21 H. SABADOS DE 9 A 14 H.	VIERNES DE 17 A 21 H. SABADOS DE 9 A 13 Y DE 14 A 18 H.	O T R O

9. ¿Qué servicios adicionales desearía que tuviese la División de Educación Continua, para los asistentes?

10. Otras sugerencias:





centro de educación continua
división de estudios de posgrado
facultad de ingeniería unam

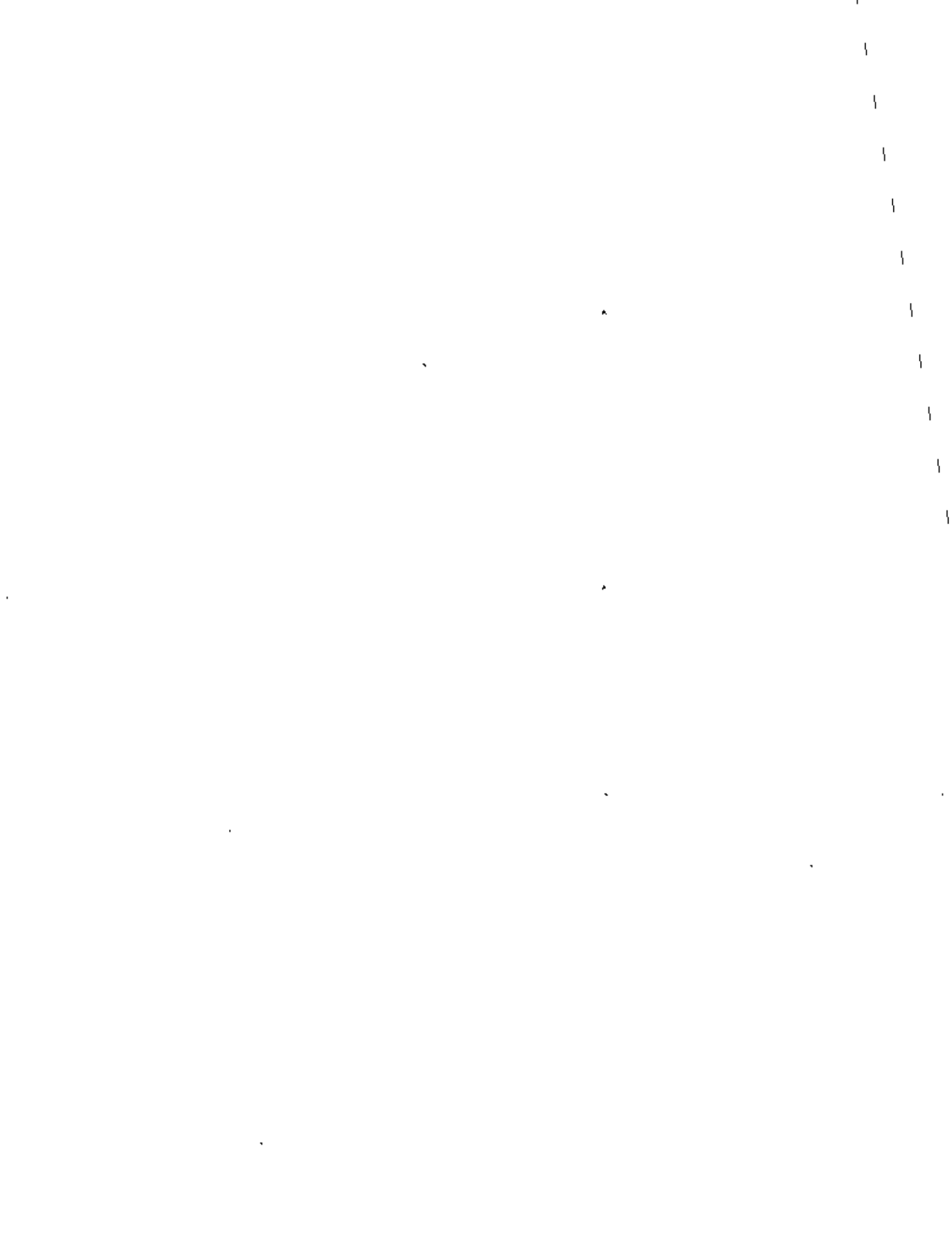


LA PROBLEMÁTICA DE LOS MATERIALES METÁLICOS

FUNDAMENTOS DE TRATAMIENTOS TÉRMICOS

DR. YVAN HOUBAERT IRMEN

JULIO, 1980



Capítulo 2: Tratamiento térmico de aleaciones no ferrosas.

2.1 El diagrama de equilibrio y su aplicación.

Los diagramas de equilibrio (diagramas de fases) estudian las relaciones existentes en el equilibrio de las fases de metales y aleaciones. Los átomos pueden combinarse y formar una fase gaseosa, una fase líquida o una fase sólida y, naturalmente, las propiedades de estas fases influyen de manera importante sobre las de una aleación determinada. Sin embargo, el comportamiento de una aleación depende también de la forma en que dichas fases están relacionadas entre sí. Una aleación compuesta por dos fases sólidas, por ejemplo, puede poseer una variedad de propiedades dependientes de la estructura formada por estas dos fases. Dos ejemplos del uso comercial de los cambios estructurales nos ayudarán a ilustrar este punto.

Contrariamente a la creencia popular, el acero es útil no por ser duro, sino por ser duro y blando. Existen numerosas sustancias tan duras y aún más que el acero, pero es tan difícil como almacenar un hipotético solvente universal, el dar formas útiles a estos cuerpos resistentes a la deformación.

En relación con los aceros, este problema es de poca importancia por las siguientes razones. El acero, a temperatura ambiente, es una mezcla de cristales de ferrita y cementita (ver párrafo 3.1), y la aleación es lo suficientemente blanda como para que se la pueda labrar mediante operaciones de plegado y prensado. Sin embargo, después de haberle dado la forma necesaria, se pueden provocar cambios de fase en el acero blando que le hacen extremadamente duro. Estos cambios incluyen una tercera fase sólida, producida por el calentamiento, y su posterior descomposición durante el temple. El diagrama de equilibrio o diagrama de fase hierro-carbono, que se estudia en el capítulo 3, es la base de los tratamientos térmicos que ablandan y endurecen el acero.

Las aleaciones aluminio-cobre ofrecen un segundo ejemplo de cambio en la estructura cristalina que afectan radicalmente a las propiedades mecánicas. Al igual que los aceros, las aleaciones a base de aluminio con contenidos de cobre de aproximadamente 5% son blandas y dúctiles en algunos estados, por ejemplo en presencia de cristales de las fases α y θ . Estas fases se estudiarán en el presente párrafo. Después de ser sometidas a operaciones de manufactura la aleación puede endurecerse mediante cambios de fase, o sea, transformación. En el presente caso, los cambios consisten en disolver por calentamiento la fase θ y, más tarde, precipitar de nuevo esta fase en forma finamente distribuida (endurecimiento por precipitación).

Soluciones sólidas.

Según la naturaleza de los dos metales de los que se trata, pueden presentarse diversos tipos de equilibrio binario. Hay, además, diferentes clases de comportamiento y reacciones de estado sólido que pueden combinarse en un sólo diagrama de dos componentes. El diagrama hierro-carbono es un ejemplo importante de estas complejas reacciones. Afortunadamente, la interpretación, incluso del diagrama más complicado, es escasamente más difícil que la comprensión de cada uno de los tipos de comportamiento de las aleaciones que dicho diagrama incluye. Nos encontramos entonces con la tarea de aprender a analizar las reacciones típicas de los diagramas y, a este propósito, se han elegido diagramas especialmente sencillos de dos componentes, cada diagrama conteniendo sólo un tipo de reacción.

Tipos de fases sólidas.

Los metales puros constituyen el ejemplo más sencillo de fase sólida, pero existen otros tipos diferentes de fases que se encuentran comúnmente en los sistemas metalúrgicos. Cuando en un metal sólido se disuelve un segundo elemento, la fase resultante se llama solución sólida, por analogía con las familiares soluciones acuosas, como las de azúcar en el agua. Sin embargo, un átomo de soluto puede ocupar dos tipos diferentes de posición en la red del metal matriz (solventes), como se

muestra en la Fig. 11. Si los dos átomos son de tamaño aproximadamente igual, el átomo disuelto sustituirá al azar a uno de los átomos de la red cristalina de la matriz (Fig. 11a). Este tipo de estructura se llama solución sólida de sustitución.

Por otro lado, hay unos pocos átomos relativamente pequeños que pueden acomodarse en los intersticios existentes entre los átomos de la matriz (Fig. 11b) y que forman una solución sólida de inserción o intersticial. A continuación se darán ejemplos de estos dos tipos de solución sólida y se observará que no existe una delimitación clara entre un metal puro y su solución sólida.

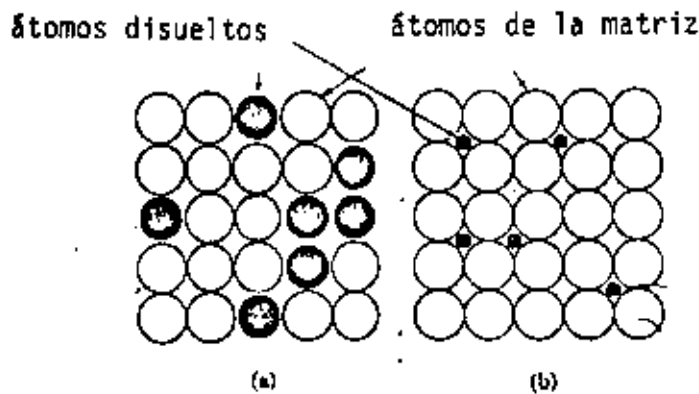


Figura 11 : Dos tipos diferentes de fase de solución sólida :
a. solución sólida por sustitución
b. solución sólida intersticial

Cuando a un metal determinado se le añade un elemento de aleación en cantidad tal que se sobrepasa el límite de solubilidad al estado sólido, además de la solución sólida aparece una segunda fase. Esta segunda fase puede ser una solución sólida (primaria) del elemento de aleación. El sistema aluminio-silicio (Fig. 12) es un ejemplo de este comportamiento. Cuando se sobrepasa la solubilidad del aluminio para el silicio aparece la fase β , rica en silicio, en unión de la fase α , rica en aluminio. Más a menudo, la segunda fase que aparece es una fase intermedia, como el compuesto intermetálico Mg_2Pb que aparece en el diagrama plomo-magnesio de la Fig. 13.

Mencionemos en resumen las diferentes fases, aparte de la gaseosa, que pueden aparecer en sistemas de 2 componentes, llamados sistemas binarios:

- Fase líquida: en general 2 metales líquidos pueden disolverse completamente uno en el otro en estado líquido. Sin embargo, existen algunas excepciones como por ejemplo: plomo-hierro (ninguna solubilidad en estado líquido) y cobre plomo (solubilidad reducida en estado líquido). La facultad de los metales de mezclarse en estado líquido se aprovecha en la tecnología para preparar las aleaciones.

- Metal puro: en realidad, cuando una aleación se compone de varios metales, pocas veces aparece uno de ellos en estado puro, ya que siempre existe una aún ligera solubilidad. Es mucho más usual encontrar:

- Soluciones sólidas: como se estudió en el párrafo anterior, se trata de mezclas a escala atómica de 2 o más elementos metálicos. La solubilidad de uno en otro puede ser o bien ilimitada, o sea de 0 a 100% de modo continuo, como por ejemplo en el sistema cobre-níquel, o bien con solubilidad limitada, como en la mayoría de los sistemas, por ejemplo: Fe-C, Cu-Zn, Al-Si, etc... La segunda fase que aparece cuando se sobrepasa el límite de solubilidad puede ser:

- Compuesto intersticial: se trata de compuestos químicos con fórmulas exactas como por ejemplo: carburo de hierro (Fe_3C), carburo de tungsteno (WC), etc., los cuales tienen durezas y puntos de fusión elevados y son útiles en los aceros y carburos cementados.

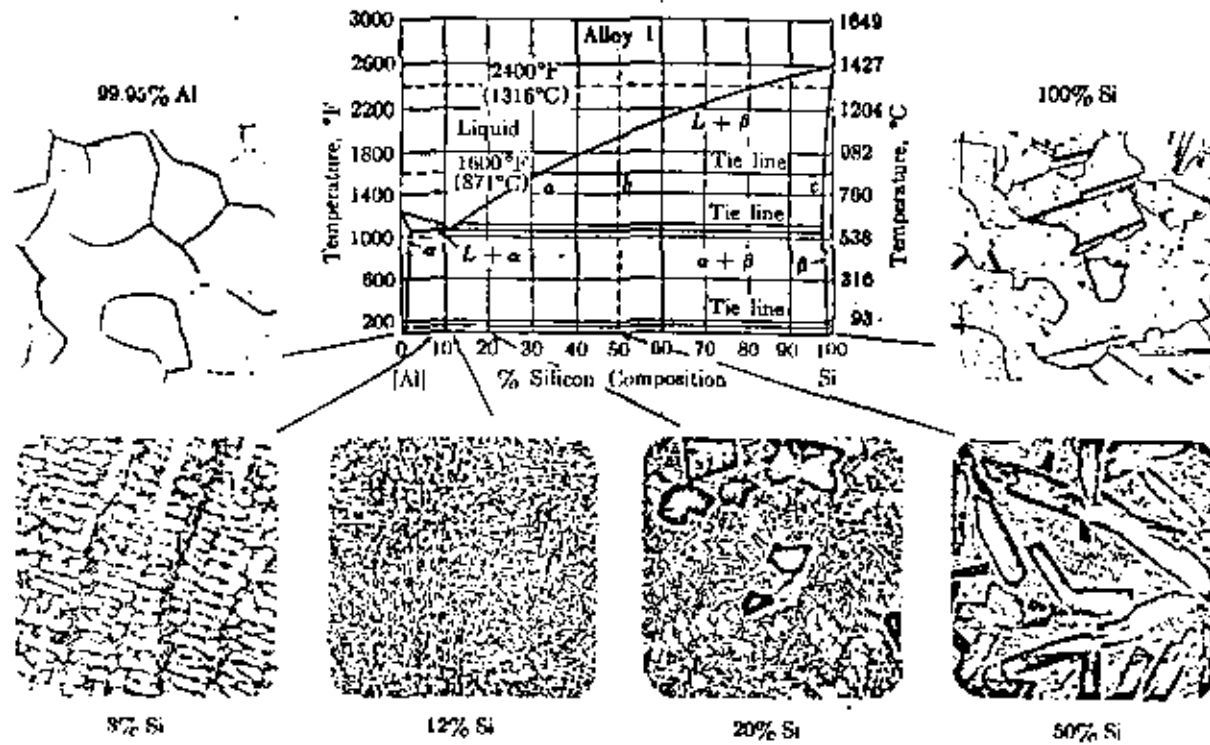


Figura 12 : El sistema de equilibrio Al-Si con algunas de las microestructuras como aparecen a temperatura ambiente (aumento de aproximadamente 40 x)

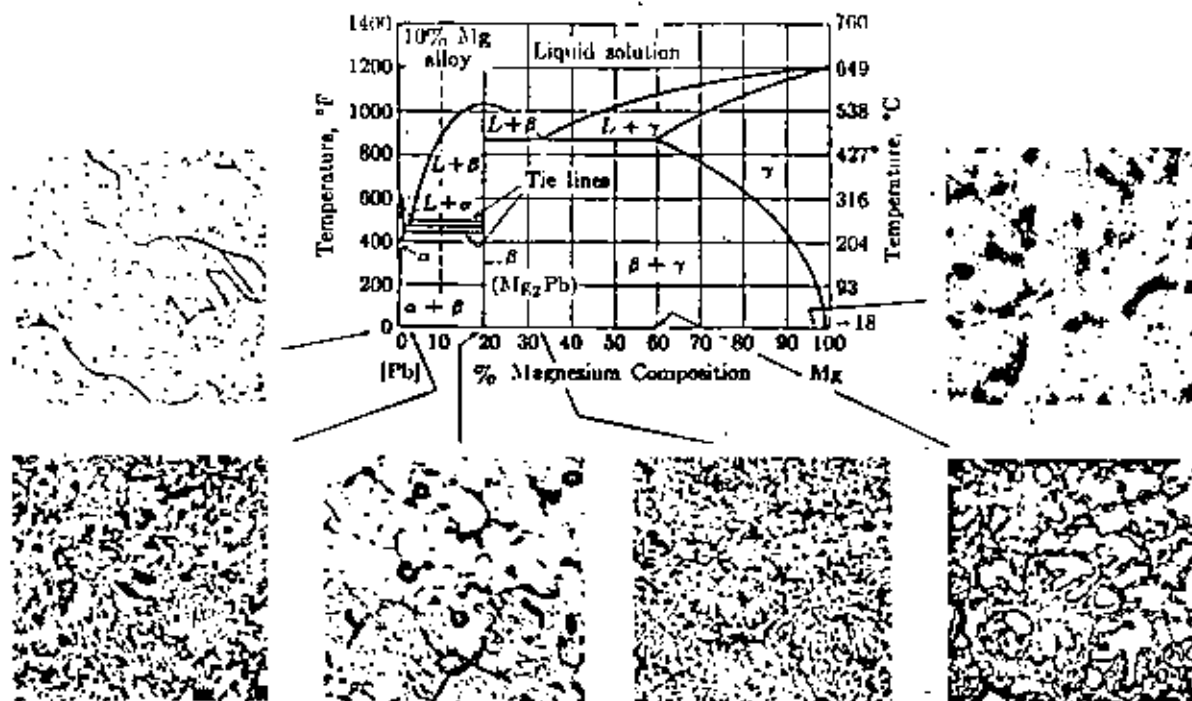


Figura 13 : El sistema de equilibrio Pb-Mg ilustrando la división del diagrama en dos secciones independientes debido a la presencia de un compuesto intermedio de fusión congruente (Mg_2Pb). Se representan también las microestructuras en estado de colado con un aumento de aproximadamente 40 x.

- Fases intermedias: estas son fases con fórmula aproximada y rango amplio de composición. En el diagrama hierro-oxígeno, base para el estudio de los fenómenos de oxidación de los metales ferrosos, aparecen entre el hierro y el oxígeno 3 fases intermedias con fórmula aproximada FeO , Fe_2O_3 y Fe_3O_4 .

Diagrama de solubilidad total en estado líquido y sólido.

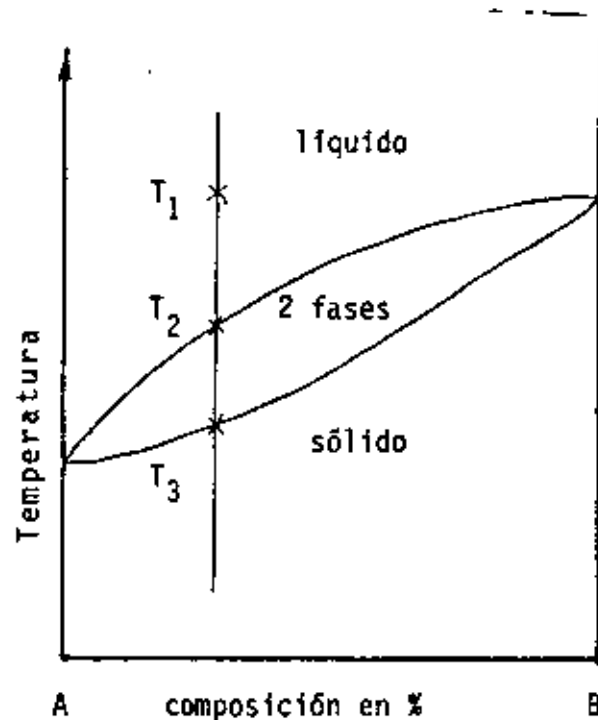


Figura 14 : Representación simplificada de un diagrama de solubilidad total en estado líquido y sólido (ver texto)

La Fig. 14 representa esquemáticamente el diagrama de equilibrio más sencillo en el cual aparece una solubilidad total en estado líquido (ver parte superior, denominada "líquido") y una zona de solubilidad total en estado sólido (ver parte inferior, denominada "sólido"). Entre ambas zonas de una sola fase (zonas monofásicas) aparece una zona de coexistencia de 2 fases, una líquida y una sólida (zona bifásica). Estudiemos el enfrentamiento de una aleación con composición C, indicada en el diagrama, enfriándola desde la temperatura T_1 en la zona líquida. Hasta que la temperatura alcance T_2 , tenemos únicamente una sola fase líquida. En el intervalo entre T_2 y T_3 existe al mismo

tiempo una fase líquida y una fase sólida, o sea el fenómeno de la solidificación, el cual lógicamente no puede ser instantáneo, sino que requiere algún tiempo, función de la cantidad de material a solidificar y de factores térmicos. A partir de la temperatura T3 desaparece la fase líquida y se conserva únicamente una fase sólida con composición C. Hay que fijarse bien en el hecho que la solidificación ocurre en un intervalo de T2 a T3 y no a una sola temperatura como en el caso de los metales puros. Para mayor información referente a este tipo de sistemas nos referimos a la literatura correspondiente.

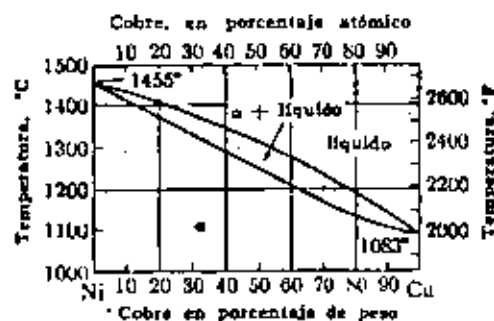


Figura 15 : Diagrama de equilibrio Cu-Ni, ejemplo clásico de un sistema con solubilidad total tanto en estado sólido como líquido.

La Fig. 15 representa el diagrama de equilibrio cobre-níquel, ejemplo típico de un diagrama con solubilidad total tanto en estado sólido como líquido. Aunque relativamente son pocos los sistemas de aleaciones como el cobre-níquel, casi todos los diagramas de equilibrio presentan ciertas regiones de solubilidad sólida en relación con otros tipos de estructuras de aleación.

Sistemas eutécticos.

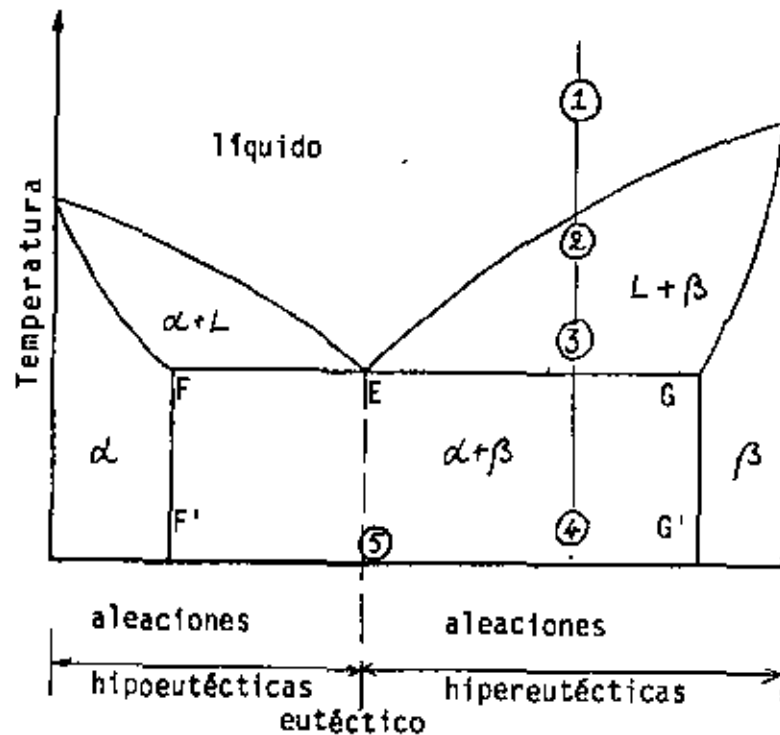
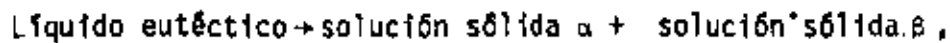


Figura 16 : Representación simplificada de un sistema con eutéctico entre dos fases de solución sólida (ver explicación en el texto)

La Fig. 16 es una representación generalizada de un diagrama de equilibrio eutéctico en el que intervienen los metales A y B. Observamos un campo de fase líquida situado por encima de las líneas de líquido, campos de fase sólida (la fase α y la fase β) situados por debajo de la línea de sólidos, campos de fase que contienen tanto líquidos como sólidos y que están situados entre las líneas de líquidos y de sólidos y, finalmente, observamos una zona bifásica $\alpha + \beta$, situada entre las zonas de solución sólida α y β . Para facilitar la comprensión del diagrama los límites entre las zonas α , $\alpha + \beta$ y β se representaron por las líneas verticales FF' y GG' lo que correspondería a una solubilidad independientemente de la temperatura. En el párrafo 2.2 estudiaremos la solubilidad reducida, dependiente de la temperatura y sus consecuencias.

La línea horizontal eutéctica FEG es la principal característica de este tipo de diagrama. La ecuación básica de la reacción eu-

téctica en enfriamiento es:

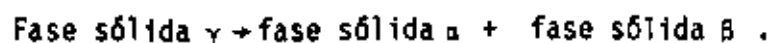


donde la composición de las fases α y β está dada por las abscisas de los extremos de la horizontal eutéctica FyG. Esta reacción se produce a la temperatura de la horizontal eutéctica e incluye líquido de composición eutéctica E. A partir del momento en que el líquido eutéctico se ha enfriado hasta la temperatura eutéctica, las dos fases sólidas (las soluciones sólidas alfa y beta) comienzan a formarse simultáneamente en la aleación líquida. Si la aleación eutéctica tiene exactamente la composición eutéctica E, la transformación líquido sólido ocurre a una sola temperatura (la eutéctica), como si fuera un metal puro. Una aleación con composición entre los puntos F y E empieza su solidificación con la formación de cristales de solución sólida α mientras que una aleación entre E y G empieza con cristales β , ambas aleaciones terminando con una solidificación eutéctica cuya cantidad será dependiente del acercamiento de la composición hacia el punto eutéctico E. Aleaciones con composiciones entre A puro y F solidificarán como en el caso del diagrama de solubilidades totales, formando fase α o fase β si su composición se encuentra entre G y B puro.

La Fig. 17 representa esquemáticamente la estructura metalográfica de aleaciones con las composiciones indicadas en el diagrama de la Fig. 16.

La Fig. 18 representa el diagrama de equilibrio eutéctico del sistema aluminio-silicio.

Existen otros tipos de diagramas, pero no cabe dentro de este texto tratar todos. Sólo mencionemos que existe una transformación muy parecida a la eutéctica, en la cual un líquido forma 2 sólidos. La transformación se difiere de la anterior porque la fase inicial no es líquida sino sólida y la reacción la siguiente:



Esta reacción por su semejanza con la eutéctica se denomina reacción eutectoide y el ejemplo con mayor importancia práctica es la transformación del hierro γ aleado con 0.8% de carbono (austenita) en una

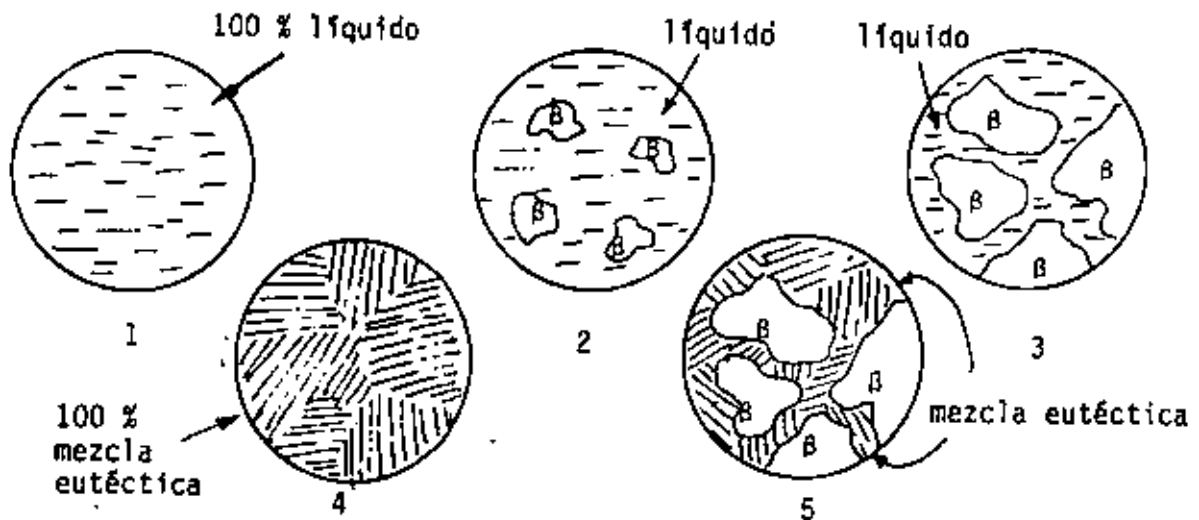


Figura 17 : Representación esquemática de las estructuras indicadas por números en el diagrama de la figura 16

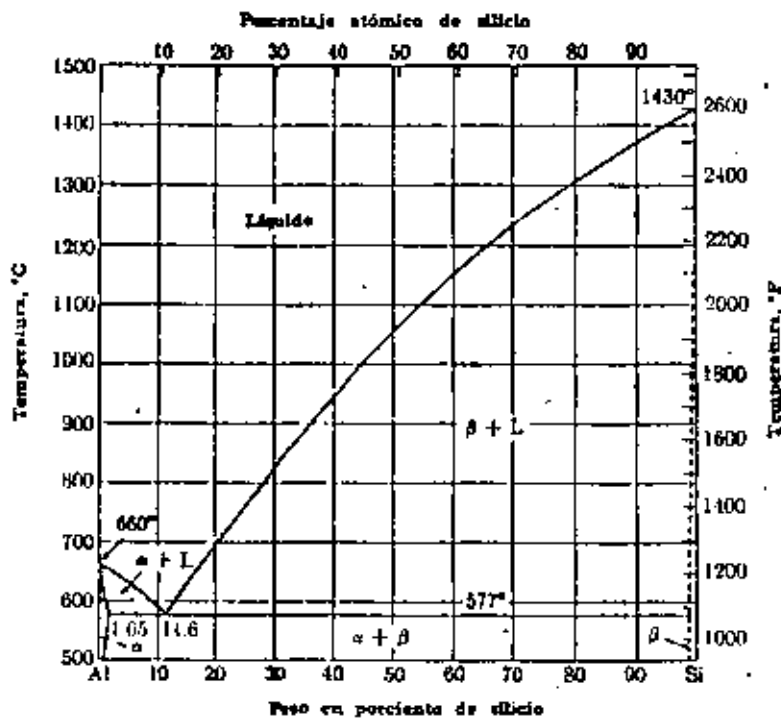


Figura 18 : Sistema de equilibrio Al-Si, ejemplo típico de eutéctico

una mezcla eutéctica de hierro α aleado con 0.025% de carbono (ferrita) con carburo de hierro Fe_3C (cementita) formando así el micro-constituyente llamado perlita (ver también párrafo 3.2).

2.2 La solubilidad reducida y su consecuencia.

En la Fig. 16 las líneas verticales FF' y FF' se utilizaron para limitar las zonas de soluciones sólidas α y β respectivamente. Se mencionó que en la práctica no aparecen líneas verticales sino que en general existe una solubilidad dependiente de la temperatura, con mayor solubilidad a mayor temperatura. Esto significa que al bajar la temperatura el cristal α o β puede contener cada vez menos elemento de aleación lo que puede llevar a una precipitación. Es precisamente el control de la precipitación que permite el tratamiento térmico de varias aleaciones no ferrosas, como por ejemplo el duraluminio y el cobre-berilio.

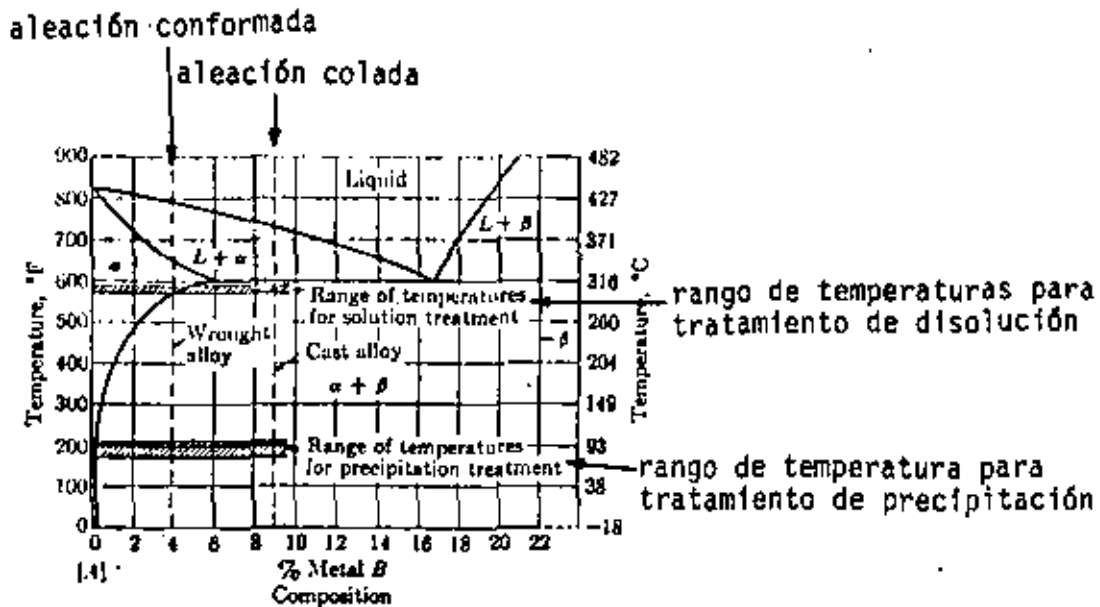


Figura 19 : Diagrama de equilibrio en el cual se indican las composiciones de las aleaciones conformadas y coladas adecuadas para un tratamiento de endurecimiento por precipitación

La Fig. 19 representa esquemáticamente la zona izquierda de un diagrama tipo eutéctico, en el cual la fase alfa presenta una solubilidad muy dependiente de la temperatura, ya que disminuye de aproximadamente 6% a la temperatura eutéctica a una solubilidad inexistente a temperatura ambiente. La fase que se precipita se denominó teta y puede ser una fase extrema como beta, un compuesto intermetálico como $A_m B_n$ o una fase intermedia teta.

Como se mencionó en el párrafo 1.5, los mecanismos de endurecimiento consisten en la producción de partículas las cuales sirven de obstáculo para reducir y evitar el corrimiento de las dislocaciones, fenómeno responsable para la deformación plástica.

Sin embargo, hasta ahora no hemos discutido el mecanismo de interacción entre partículas y dislocaciones ni cuál es la mejor distribución de partículas y el mejor tamaño de dichas partículas.

Según las teorías de endurecimiento, existen básicamente dos mecanismos de interacción:

a. La dislocación corta la partícula como se representa esquemáticamente en la Fig. 20a. El valor del endurecimiento depende principalmente de:

- la dureza de la partícula a cortar
- el tamaño de la partícula.

Una partícula más grande y más dura proporciona mayor endurecimiento.

b. La dislocación no es capaz de cortar las partículas, pero puede pasar entre éstas, como se representa esquemáticamente en la Fig. 20b. En este caso, el parámetro de mayor importancia es la distancia entre las partículas, correspondiendo mayor distancia interparticular a menor efecto endurecedor, ya que es más fácil pasar entre partículas muy distantes que entre partículas cercanas. El parámetro "distancia interparticular" está relacionado con el factor tamaño de partícula, considerando que la

fracción volumétrica total de precipitado es una constante y que es posible tener o bien una gran cantidad de partículas pequeñas o solamente algunas partículas grandes. Este segundo mecanismo de endurecimiento es menos efectivo cuando va aumentando el radio de la partícula.

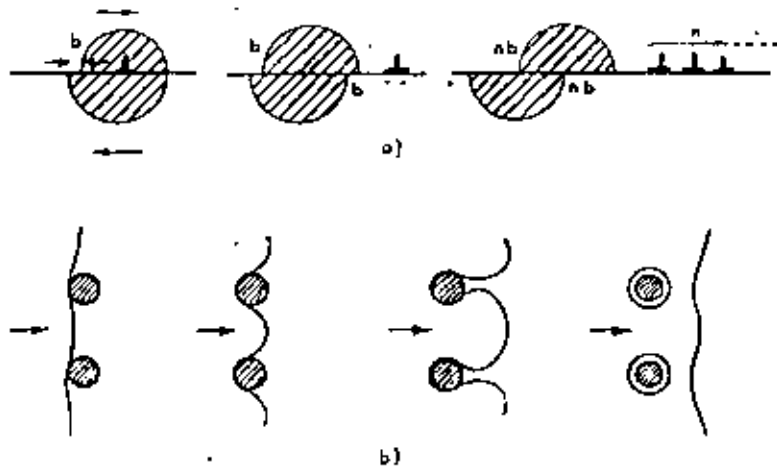


Figura 20 : Interacción entre una dislocación en movimiento y partículas precipitadas : a. partículas coherentes : corte de la partícula, b. partículas incoherentes : la dislocación pasa entre las partículas y deja un anillo

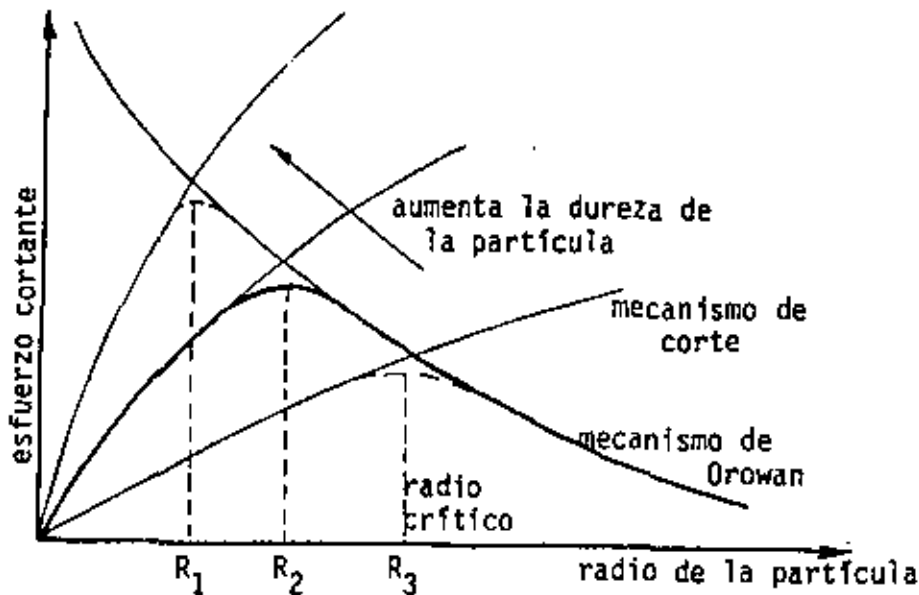


Figura 21 : Representación esquemática del efecto de endurecimiento según los métodos de la figura 20 en función del diámetro de la partícula

La Fig. 21 representa esquemáticamente el efecto endurecedor de los mecanismos discutidos en el párrafo anterior. El material cede con el esfuerzo cortante que corresponde al menor valor de las dos curvas, de modo que la curva gruesa de la Fig. 21, suma de los dos mecanismos, nos muestra claramente la ocurrencia de un máximo en el efecto endurecedor, el cual alcanzamos con un determinado radio de partícula, función, entre otros parámetros, de la dureza de la partícula.

De lo discutido concluimos que para lograr el mejor endurecimiento, es preciso precipitar partículas con el radio óptimo, lo que se logra a través de un tratamiento térmico. Se habla en este caso de un endurecimiento por precipitación.

2.3 El control de la precipitación.

El proceso completo para obtener una aleación endurecida por precipitación puede ser dividido en 4 etapas:

1. Selección de la composición más adecuada.
2. Tratamiento térmico de disolución o de homogeneización.
3. Templado para lograr sobresaturación, y
4. Tratamiento térmico de precipitación o de envejecimiento.

El desarrollo de composiciones de aleaciones comerciales endurecibles por precipitación es una larga y difícil tarea, pero es posible exponer algunos de los principios en que se funda este desarrollo. Regresemos otra vez al diagrama de equilibrio de la Fig. 19, en el cual podemos estudiar el endurecimiento como resultado de la precipitación de la fase θ a partir de la solución sólida α sobresaturada.

Aún cuando el efecto máximo de endurecimiento se produce en este caso con un contenido del 6% de metal B, límite de solubilidad de éste en el metal A, puede producirse cierto endurecimiento en todo el intervalo de composiciones en el que pueden existir en equilibrio las fases α y θ . En la práctica, se usan otras composiciones además de la que produce el máximo endurecimiento. Las propiedades de colada de las

aleaciones de fundición son mejores, frecuentemente, cuando, durante la solidificación, se forma una cantidad apreciable de líquido eutéctico (ver párrafo 2.1). Por lo tanto, se puede emplear una composición del 9% de metal B. La composición de las aleaciones de forja puede mantenerse a un 4%, aproximadamente de metal B, a fin de que sea posible la obtención de la fase β para el trabajo plástico en caliente. En muchos casos, la temperatura máxima de trabajo plástico es la del eutéctico ternario, de punto de fusión aún más bajo, en aleaciones complejas.

Para las aleaciones de fundición y las aleaciones de forja se utiliza un tratamiento térmico similar, aunque hay que emplear tiempos mayores o temperaturas más elevadas para los materiales colados, de reacción más lenta. El objetivo de la primera etapa, del tratamiento de disolución u homogeneización, es disolver un máximo de la segunda fase en la solución sólida para después retener el metal B disuelto en hasta alcanzar la temperatura ambiente. Esto se efectúa:

1. calentando la aleación hasta una temperatura elevada, pero inferior a la que produciría un crecimiento excesivo de grano o la fusión de uno de los constituyentes,
2. manteniendo esta temperatura desde una fracción de una hora hasta casi un día entero, para que pueda producirse la disolución.

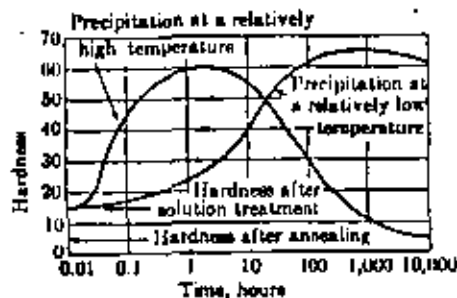


Figura 22 : Variación de la dureza durante el tratamiento térmico de precipitación a dos temperaturas diferentes

Una vez disuelta la máxima cantidad de metal B en la fase se procede a enfriar rápidamente la aleación, por ejemplo templando en agua fría, hasta obtener una solución sólida o sobresaturada a la temperatura ambiente. Después del tratamiento de disolución la dureza es relativamente baja (ver Fig. 22), pero superior a la del material enfriado lentamente y revenido.

2.4 El envejecimiento.

La dureza máxima de estas aleaciones se obtiene durante el tratamiento de precipitación o envejecimiento, en el que la solución sobresaturada sufre cambios que conducen, finalmente, a la formación de la segunda fase. En algunos casos, la precipitación puede producirse en un tiempo razonable a temperatura ambiente y entonces, se dice que la aleación envejece naturalmente. En estos casos, para evitar un endurecimiento indeseado, es necesario almacenar la aleación templada a baja temperatura.

Sin embargo, corrientemente es necesario envejecer la aleación artificialmente, manteniéndola dentro de un intervalo de temperaturas como el que se muestra en la Fig. 19. La temperatura exacta utilizada para el tratamiento térmico de envejecimiento está determinada por 2 factores:

1. El tiempo preciso para obtener una reacción apreciable y
2. La propiedad de interés principal.

El tiempo necesario debe ser razonable en un tratamiento industrial. Cuanto más elevada sea la temperatura, menor será el tiempo. En relación con el segundo factor, debe entenderse que las distintas propiedades varían a velocidades diferentes durante la precipitación. Por ejemplo las propiedades de resistencia mecánica tienden a alcanzar valores máximos más altos a temperaturas de precipitación más baja. En la Fig. 21 se muestra el curso del envejecimiento a 2 temperaturas diferentes. Propiedades tales como la dureza alcanzan un valor máximo durante la precipitación a una determinada temperatura y, después, disminuye gradualmente como consecuencia de un llamado sobre-envejecimiento. Este ablandamiento es

consecuencia natural de la aproximación de la aleación al estado de equilibrio, al aumentar el tiempo durante el que la aleación se mantiene a temperatura. En efecto, una aleación muy sobre-envejecida sería esencialmente idéntica a una aleación recocida, es decir, una aleación en la que la estructura de equilibrio se produce por medio de un enfriamiento lento desde la temperatura de tratamiento de disolución.

A primera vista puede parecer extraño que un tratamiento térmico de calentamiento después de un templado logre aumentar la dureza del material. Sin embargo, con la ayuda de los párrafos anteriores podemos entender el mecanismo de la siguiente manera: en el material supersaturado después del templado, el endurecimiento se debe principalmente a la presencia de átomos ajenos en forma de una solución sólida. Durante el proceso de envejecimiento, ocurre la transformación de la estructura según:



Esta transformación es un fenómeno dirigido por la nucleación y el crecimiento de partículas. Las primeras partículas en formarse son aquellas que requieren menor energía superficial, lo que se logra por un acomodamiento de átomos en ambas fases de tal manera que la estructura cristalina se conserva a través de estas partículas, como se representa esquemáticamente en la Fig. 23a. Estas partículas se llaman "partículas coherentes".

Sin embargo, aumentando el tiempo de recocido, la mayor difusión causa crecimiento de determinadas partículas y disolución de otras partículas menos estables debido a su tamaño, localización, etc... Cuando va aumentando el tamaño de la partícula, se va perdiendo la coherencia, formándose en partículas semicoherentes y luego incoherentes, como se representa en las figuras 23b y 23c, respectivamente.

Como se explicó por medio de la Fig. 20, existen básicamente dos mecanismos de endurecimiento, cuyos efectos se representan esquemáticamente en la Fig. 21. El proceso de corte de las partículas sólo es posible si se trata de partículas coherentes. La interacción,

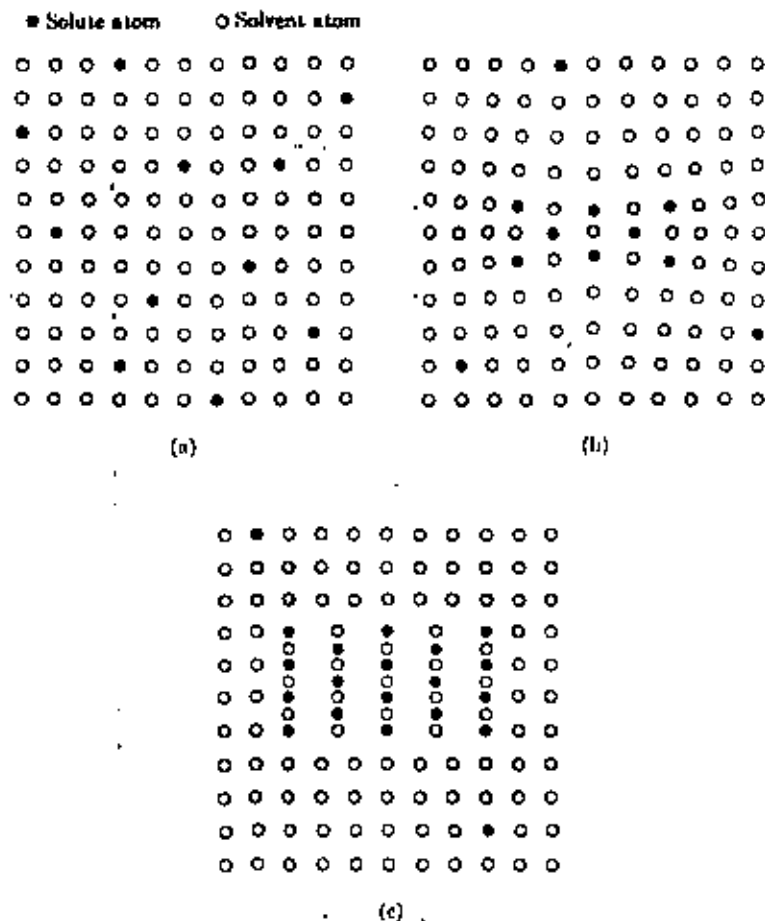


Figura 23 a : Representación esquemática de la formación de una precipitación en equilibrio : a. solución sólida sobresaturada, b. etapa de transición : matriz coherente con la solución sólida, c. precipitación en equilibrio esencialmente independiente de la solución sólida

dislocación-partícula incoherente es del segundo tipo (Orowan). Precisamente en el momento en el cual pasamos de un mecanismo a otro se alcanza la mayor dureza del material).

Además de la composición y de las condiciones del tratamiento térmico, las propiedades obtenidas en ciertas aleaciones resultan muy afectadas por la deformación en frío después del tratamiento de disolución y del templado. En algunos casos el trabajo en frío impide la obtención de los valores máximos de las propiedades durante el tratamiento de precipitación subsiguiente, pero, con frecuencia, un importante factor de diseño, el límite elástico, puede ser aumentado significativamente por este método.

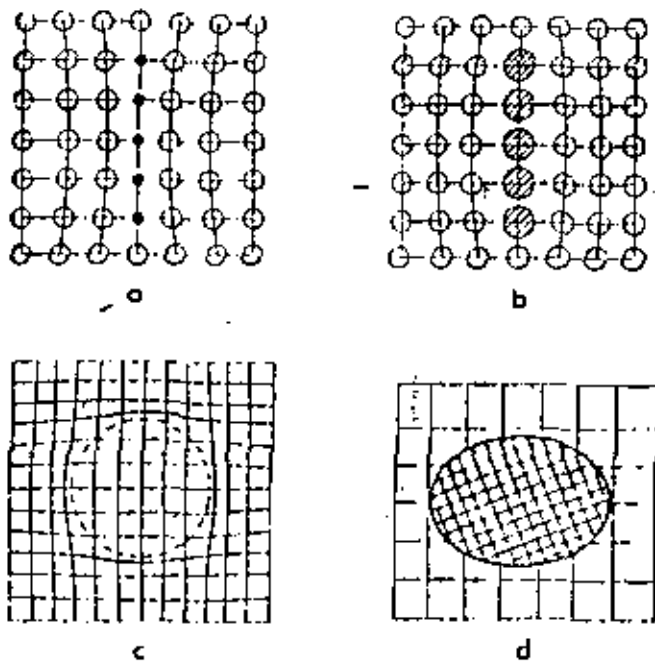


Figura 23 b : Representación esquemática de las formas de precipitación : a. zona de Guinier-Preston, efecto de tamaño negativo, b. zona de Guinier-Preston, efecto de tamaño positivo, c. precipitado coherente, d. precipitado incoherente

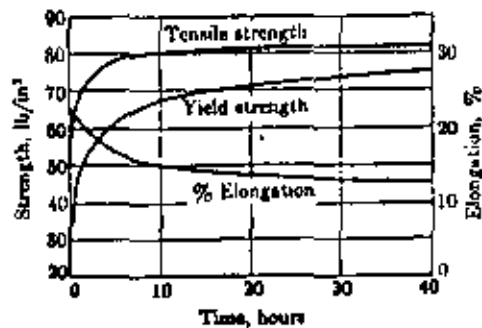


Figura 23' : Variación de las propiedades durante el tratamiento térmico de precipitación de lámina de aluminio 7075 a 250 °F (121 °C)

2.5 Aplicaciones a los materiales no ferrosos.

El endurecimiento por precipitación es el método más importante para aumentar la resistencia mecánica de los metales no ferrosos por reacción en el estado sólido. Es especialmente útil para el aluminio, el principal metal de esta clase, y tanto las aleaciones de aluminio de fundición como las de forja son endurecibles por precipitación.

2.5.1. Aleaciones de aluminio.

Puesto que en el Metals Handbook se da una información detallada sobre la gran variedad de aleaciones de aluminio de que se dispone en el comercio, sólo presentaremos aquí un breve estudio de las aleaciones más representativas. Las designaciones utilizadas para las aleaciones forjadas que figuran en la Tabla 4 proceden de un sistema anterior en el que se utilizaban solamente de uno a tres números. Por ejemplo, la aleación 5052 era anteriormente 52S, donde la S la identificaba como aleación de forja. El primer número de la presente designación señala el grupo de aleación, de acuerdo con el siguiente sistema:

<u>Número de aleación</u>	<u>Elemento aleante principal</u>
1xxx	Aluminio comercialmente puro (99+%Al)
2xxx	Cobre
3xxx	Manganeso
4xxx	Silicio
5xxx	Magnesio
6xxx	Magnesio + silicio
7xxx	Cinc
8xxx	Otro elemento

La Tabla 4 muestra el rango de variación de las propiedades mecánicas de cada aleación desde la condición blanda hasta la dura. El estado de una aleación se puede indicar añadiendo un símbolo a la designación de la aleación. La parte principal de este símbolo es una letra que tiene el siguiente significado:

T A B L A 4

ALGUNAS CARACTERISTICAS DE VARIOS TIPOS DE ALEACIONES DE ALUMINIO

Designación de la aleación	Elementos de aleación principales	Proceso de endurecimiento *	Gama de propiedades (estados blando a duro)				Aplicaciones típicas
			Resistencia a la tracción kg/mm ²	Límite de fluencia kg/mm ²	Alargamiento en 2 pulgadas %	Resistencia a la fatiga (5x10 ⁸ ciclos) kg/mm ²	
Aleaciones de forja							
1100	Pureza comercial	Deformación en frío	9,1-16,8	3,5-15,5	45 - 15	3,5-15,5	Utensilios de cocina
5052	Mg 2,5%	Deformación en frío	19,7-29,5	9,1-26	30 - 8	11,2-14	Carrocerías para autobuses y camiones
Alclad 2024	Cu 4,5%, Mg 1,5% (con chapa protectora de aluminio puro)	Precipitación	19 - 47,8	7,7-33	22 - 9	9,1-14	Aviación
6061	Mg ₂ Si 1,5%	Precipitación	12,6-31,6	5,6-28,1	30 - 17	6,3-9,8	Estructuras en general
7075	Zn 5,6%, Mg 2,5% Cu 1,6%	Precipitación	23,2-58,3	10,5-51,3	16 - 11	-16,1	Aviación
Aleaciones de fundición							
195	Cu 4,5%	Precipitación	22,5-28,8	11,2-22,5	8,5-2	4,9-5,6	Piezas coladas en arena
319	Cu 3,5%, Si 6,3%	Precipitación	19 - 25,3	12,6-18,3	2 - 1,5	7 - 7,7	Piezas coladas en arena
356	Si 7%, Mg 0,3%	Precipitación	-26,7	-19	-5	-9,1	Piezas coladas en coque

* Además del endurecimiento por aleación.

<u>Letra</u>	<u>Estado de la aleación</u>
F	Estado bruto de fabricación
O	En estado blando como resultado del recocido (recristalización)
H	Endurecido por deformación en frío
T	Tratado térmicamente

Las letras H y T van seguidas usualmente por números que indican más detalladamente el tratamiento que ha recibido la aleación. Por ejemplo, H1 designa una aleación que ha sido endurecida por deformación solamente. H2 designa una aleación que ha sido endurecida por deformación y recocida parcialmente, y H3 indica que la aleación ha sido endurecida por deformación y estabilizada por un recocido apropiado. Se emplea un segundo número 2,4,6,8 ó 9, para indicar los aumentos de endurecimiento por deformación. Por ejemplo, la segunda aleación de la Tabla 4 tiene la designación 5052-0 en su condición blanda, mientras que su estado comercial de mayor dureza lleva la identificación 5052-H18.

Los diferentes estados producidos por el tratamiento térmico están indicados con una T combinada con los siguientes números:

- T2 Recocido (se aplica solamente a piezas coladas que se han recocido para mejorar su ductilidad, por ejemplo).
- T3 Con tratamiento de disolución y luego deformación en frío.
- T4 Con tratamiento de disolución y envejecimiento natural.
- T5 Sólo envejecida artificialmente.
- T6 Con tratamiento de disolución y envejecimiento artificial.
- T7 Con tratamiento de disolución y estabilización (por un tratamiento térmico de sobre-envejecimiento)
- T8 Tratamiento de disolución, deformación en frío y, a continuación, envejecimiento artificial.

Por ejemplo, la quinta aleación de la Tabla 3 lleva la designación 7075-0 en su condición blanda, la cual se produce por recocido durante unas pocas horas a 413°C (775°F). El estado duro, 7075-T6, se produce por tratamiento térmico de disolución a 466°C (870°F) y envejecimiento (tratamiento térmico de precipitación) a 121°C (250°F) durante aproximadamente 25 horas. La Fig. 23 muestra los cambios de propiedades que se producen durante este tratamiento de precipitación. Como la adición de aleantes y el tratamiento térmico de precipitación disminuyen la resistencia a la corrosión del aluminio, algunas de las aleaciones de resistencia mecánica más elevada están protegidas por una capa de aluminio puro firmemente unida a la superficie por medio de un proceso de laminación en caliente. La aleación Alclad 2024 es un ejemplo de esta clase de productos.

2.5.2 Aleaciones de níquel.

El níquel es otro metal cuyas aleaciones se endurecen principalmente por precipitación. El níquel es muy parecido al hierro en cuanto a sus propiedades mecánicas pero, debido a que sus propiedades de resistencia a la corrosión son muy superiores, se usa en muchas aplicaciones a pesar del hecho de que su costo es unas diez veces superior.

En la tabla 5 se examinan aleaciones típicas de níquel. En capítulos anteriores se han considerado otras aleaciones de níquel con propiedades eléctricas y magnéticas especiales. Entre éstas se incluyen el Alnico V y el Cunife, las cuales se endurecen por precipitación.

2.5.3 Tratamientos térmicos de las aleaciones del cobre.

Los diversos tratamientos térmicos clásicos (recocido, templado, revenido, endurecimiento por precipitación) se aplican en el cobre y sus aleaciones, generalmente sobre productos colados o productos formados (barras, tubos, láminas, alambres).

T A B L A 5

ALGUNAS CARACTERISTICAS DE VARIAS ALEACIONES DE NIQUEL

Aleación	Elementos de aleación principales	Propiedades mecánicas				Aplicaciones típicas
		Resistencia a la tracción kg/mm ²	Límite de fluencia kg/mm ²	Alargamiento en 2 pulgadas, %	Resistencia a la fatiga (10 ⁸ ciclos) kg/mm ²	
Níquel "A", laminado en caliente	Ninguno	45,7	21,1	50	21,1	Industrias químicas, niquelado
Duranickel, estirado en frío y endurecido por precipitación	4,4% Al 0,4% Ti	133,6	105,5	20	42,1	Muelles, plásticos, equipos para extrusión
Monel, laminado en caliente	30% Cu	63,3	38,6	35	29,5	Piezas para refinerías de petróleo
"K" Monel, estirado en frío y endurecido por precipitación	29% Cu 3% Al	126,5	112,5	5	32,3	Vástagos de bombas, espigas de válvulas
Inconel, laminado en caliente	14% Cr 6% Fe	84,4	45,7	35	31,6	Piezas para turbinas de gas
Inconel "X", laminado en caliente y envejecido a 704°C (1300°F)	15% Cr 7% Fe 2,5% Ti	126,5	91,4	25	42,1	Muelles y pasadores sometidos a corrosión.

- 15 -

El objetivo de estos tratamientos puede ser de restablecer el equilibrio físico-químico de la aleación (recocido de homogeneización, de alivio de esfuerzos, de eliminación de la acritud, de restablecimiento de la estructura de equilibrio), o bien de proporcionar a la aleación las características óptimas de propiedades mecánicas, tales como: resistencia a la deformación, resistencia a la ruptura, dureza y capacidad de deformación elástica (módulo y límite elástico) o permanente (alargamientos). También permiten llevar la aleación a una determinada temperatura para el trabajo mecánico por deformación en caliente.

2.5.3.1 Recocido de las aleaciones de cobre.

Según el objetivo deseado, hay que considerar diferentes tipos de recocidos con aplicación industrial en el cobre y sus aleaciones:

2.5.3.1.1. Recocido de Homogeneización.

Este recocido se efectúa después de la colada o bien para piezas coladas en bruto, o bien para lingotes que se deformarán posteriormente por una deformación mecánica en frío o en caliente.

El objetivo de este recocido es la destrucción de la heterogeneidad de composición química debida a la segregación de los elementos durante la solidificación y la difusión insuficiente.

Esta baja velocidad de difusión de elementos se observa generalmente en piezas de bronce colado (ordinarios o especiales, con fósforo o con silicio) así como en los cupro-níquel y otros. En las aleaciones con gran intervalo de solidificación, este fenómeno es más pronunciado. Así, cuando consideramos el diagrama de equilibrio clásico de las aleaciones cobre y estaño (ver Fig. 24) se nota que las aleaciones hasta de 14% de estaño contienen únicamente la solución sólida α . Sin embargo, en la realidad, se observa la fase δ en las aleaciones a partir de 8 a 10% de estaño. Durante la solidificación de estas aleaciones, las primeras dendritas se forman en el líquido homogéneo y contienen mucho cobre. La velocidad de difusión de estaño en el cobre

siendo relativamente baja comparado a la velocidad de enfriamiento de la aleación, el líquido se enriquece en estaño según la curva de líquidos hasta 800°C, con las últimas partes del líquido hasta con 25% de estaño. Este líquido produce la fase δ en la solidificación, en forma de un eutectoide $\alpha + \delta$ repartido en los espacios interdendríticos, causando una fragilidad y dureza anormal. De modo parecido, las aleaciones cobre-níquel ricas en níquel presentan una estructura micrográfica de aleación colada en bruto con aspecto dendrítico heterogéneo con el centro de las dendritas rico en níquel, quedando claro, mientras que el alrededor, rico en cobre y más corroible, aparece oscuro después de un ataque metalográfico.

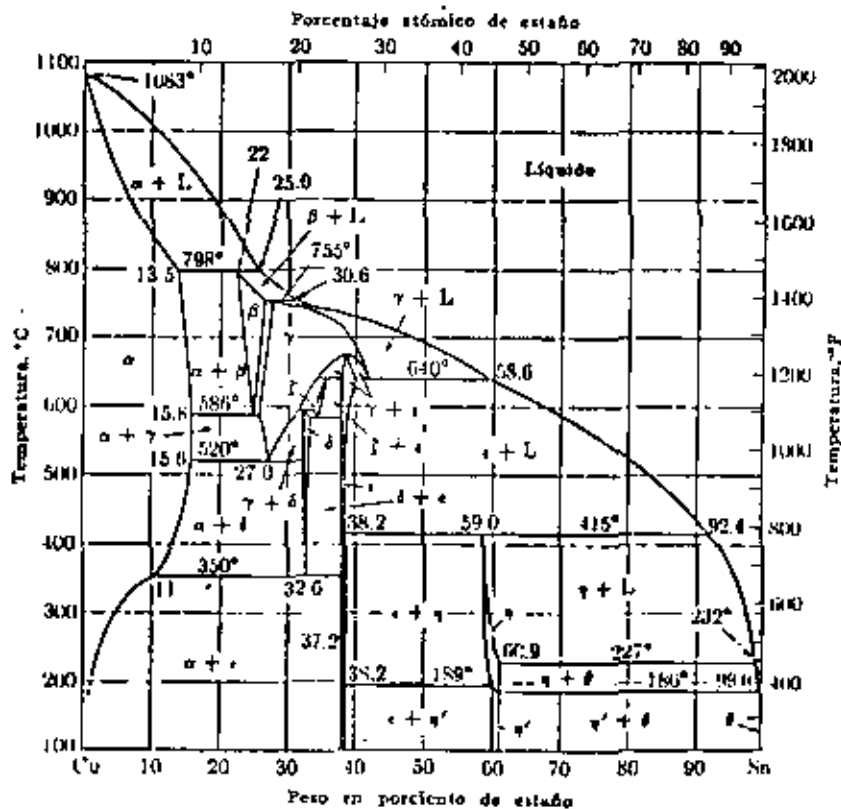


Figura 24 : Diagrama de equilibrio de Cu-Sn (bronce)

Por medio de un recocido de homogeneización a temperatura bastante cercana a la del solidus de la aleación y por una permanencia durante un tiempo suficientemente largo, la difusión de los elementos se efectúa y conduce a la estructura estable de la aleación, por ejemplo fase α para los bronce con menos de 14% de estaño y una fase única homogénea para los cobre-níquel.

Las condiciones prácticas de recocido de homogeneización se efectúan generalmente sobre las aleaciones corrientes según la siguiente tabla:

Aleación	Temperatura (°C)	Tiempo de permanencia (horas)
Bronces ordinarios o especiales con 8 a 12% Sn	700 - 750	1/2 h a 2 h
Cupro - níquel	800 - 950	1 h a 2 h
Maillechort o plata alemana	750 - 800	1/2 h a 1 h

Después del recocido de homogeneización para composición química, la dureza y la fragilidad disminuyen, mientras que los alargamientos aumentan. Esto nos permite laminar en frío bronce α sin aparición de fisuraciones debidas a la presencia del constituyente δ frágil en la aleación en bruto.

2.5.3.1.2 Recalentamiento para trabajo en caliente.

El recalentamiento de lingotes u otras piezas para conformado en caliente no es un recocido, ya que el calentamiento no modifica notablemente la estructura micrográfica del metal, ni sus propiedades mecánicas o físicas esenciales. Su objetivo es solamente llevar el metal a la temperatura deseada, permitiendo una deformación en caliente, a una temperatura superior a aquella de la recristalización.

La zona de temperaturas permitiendo una deformación en caliente correcta es a veces poco extendida. La determinación de la zona de deformación se efectúa:

- O bien por el estudio de la variación de determinadas propiedades mecánicas en función de la temperatura: se elige en este caso la zona que proporciona un límite elástico y una dureza relativamente baja, importantes alargamientos y una buena resiliencia. (para los latones al níquel, ver Fig. 25).

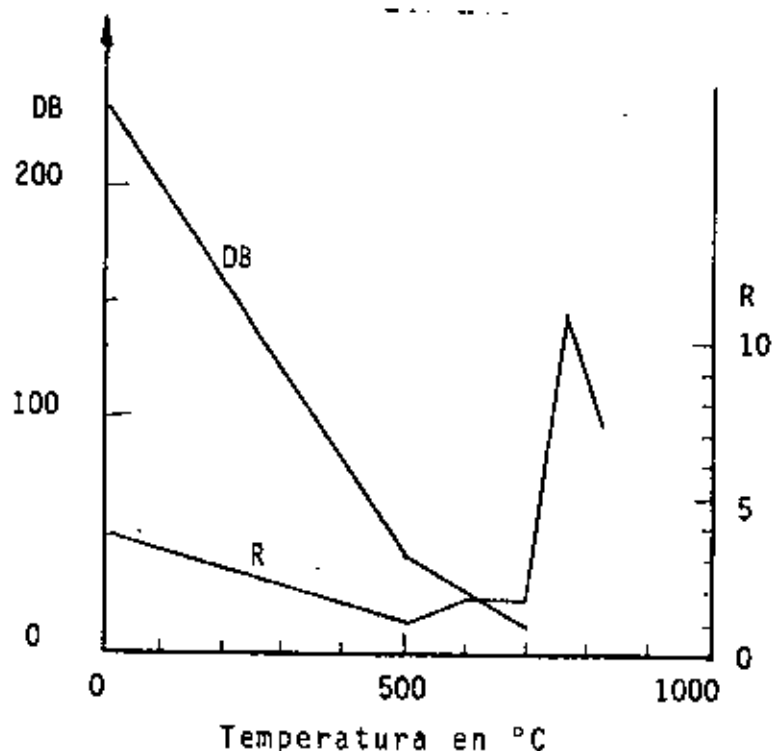


Figura 25 : Variación de la dureza Brinell DB y de la resiliencia R en función de la temperatura para un latón con níquel (45 % Zn, 15 % Ni)

- O bien, por comparación del comportamiento de la aleación estudiada con aquel de una aleación conocida con la cual se efectúa corrientemente trabajo en frío. En el caso de aleaciones complejas, como los latones especiales, el conocimiento de la composición de la aleación proporciona información referente al posible modo de trabajo normalmente aplicable para el latón ordinario correspondiente.

La tabla 6 indica las zonas de temperatura y los principales tipos de conformado practicados industrialmente sobre el cobre y algunas de sus aleaciones.

TABLA 6 : TEMPERATURAS DE DEFORMACION EN CALIENTE Y RECOCIDO DE LAS PRINCIPALES ALEACIONES A BASE DE COBRE

Denominación de la aleación	Composición química en %						Temperatura de deformación en caliente (°C)	Tipos comunes de deformación en caliente	Temperatura de recocido (°C)
	Cu	Zn	Sn	Al	Ni	otros			
Cobre electrolítico o desoxidado	99.9	-	-	-	-	-	700-925	laminado (trefilado, forjado)	375 - 650
Bronces ordinarios	91	-	9	-	-	-	675-700	trefilado	500 - 675
Bronces al fósforo	95	-	5	-	-	P:0.3	650-700	trefilado, laminado	
Bronces al fósforo (marca "Caro")	92	-	8	-	-	P:0.3	675-700	trefilado	
Latones ordinarios									
Tombac	85	15	-	-	-	-	-	-	450 - 675
Tubos	70	30	-	-	-	-	-	-	550 - 675
Bronce de Paris	90	10	-	-	-	-	875-900	trefilado	450 - 700
Latón para embutido	67	33	-	-	-	-	750-850	trefilado, laminado	450 - 650
Latón para tornillo	60	39	-	-	-	Pb:1	625-800	trefilado, forjado	
Latón marino	70	29	1	-	-	-	750-825	trefilado, forjado	
Latones especiales									
Latón al aluminio	76	22	-	2	-	-	800-875	trefilado, forjado	450 - 600
Latón de alta resistencia	58	38	-	2	1	Mn:1	675-800	trefilado, forjado, laminado	
Cobre-aluminio ordinario	90	-	-	10	-	-	800-900	forjado, laminado, trefilado	600 - 700

(c o n t i n u a c i ó n)

Cobre-aluminio especial	80	-	-	10	5	Fe:4 Mn:1	800-925	trefilado, for jado	800 - 900
Cobre-níquel ordinario	70	-	-	-	10	-	950-1100	trefilado, for jado	} 650 - 875
Cobre-níquel constantano	55	-	-	-	45	-	1150-1175	laminado	
Cobre-níquel especial	78 } 79 }	-	-	3	19	-	975-1000	laminado	
				3	16	Cr:2	1050-1075	laminado	
Metal blanco	50	40	-	-	10	-	750-800	trefilado, for jado, laminado	600 - 800
Cobre-silicio	97	-	-	-	-	Si:3	700-875	forjado, lami nado, trefilado	500 - 700
Cobre-berilio	97	-	-	-	-	Be:3	700-775	laminado	500 - 600
Cobre-cromo	99	-	-	-	-	Cr:0.8	800-950	forjado, lami nado	500 - 600

2.5.3.1.3 Recocido después de Deformación.

Cuando un metal se somete en frío a una deformación mecánica permanente aplicada progresivamente, la estructura micrográfica experimenta perturbaciones por deformación de los cristales en la dirección de aplicación de esta deformación, con aparición de bandas de deslizamiento. Cuando continúa el conformado del metal por aumento de la deformación permanente, la estructura cristalina se modifica de tal manera que la cristalización, inicialmente desordenada, se orienta según las direcciones preferenciales en función de la naturaleza del metal y del tipo de deformación mecánica. La textura así creada produce una anisotropía de las propiedades con un desequilibrio elástico interno y presencia de esfuerzos residuales.

Esta deformación modifica particularmente las propiedades mecánicas del metal: la dureza, la resistencia última y el límite de elasticidad aumentan, mientras que los alargamientos y la resiliencia disminuyen. Una disminución notable de la resistencia a la corrosión acompaña también la deformación en frío.

El recocido después de deformación es necesario con el fin de restituir al metal sus propiedades de equilibrio, sobre todo su maleabilidad para utilización (recocido final), o para permitir seguir su deformación (recocido intermedio durante el conformado).

Considerando la acción del recocido sobre el producto deformado en frío, es posible establecer las siguientes fases diferentes según el aumento de temperatura:

- Hasta temperaturas del orden de 250 a 300°C, los esfuerzos internos presentes a escala de la pieza se eliminan (tensiones por deformaciones mecánicas permanentes, heterogeneidad de deformaciones, esfuerzos residuales por temple de origen estructural o térmico); las propiedades mecánicas no se modifican;

- Recuperación de la red cristalina perturbada, seguido por una reorganización de las curvaturas de los planos atómicos (fenómenos de la poligonización). Se trata de la zona de recocido de alivio

de esfuerzos, acompañado de una ligera variación de la resistencia última y de los alargamientos, pero con una sensible disminución del límite elástico;

- A partir de una determinada temperatura, principalmente función del porcentaje de deformación, pero también de la velocidad del calentamiento y del tiempo de mantenimiento a esta temperatura, la recristalización puede iniciarse (nucleación): aparecen nuevos cristales a partir de zonas preferenciales (límites de grano, zonas particularmente perturbadas por acumulación de planos de deslizamiento) y se desarrollan por substitución total de la estructura cristalina deformada: se trata de la zona de recocido propiamente dicho.

Durante la aparición de estos nuevos cristales, las propiedades mecánicas varían claramente y se estabilizan a sus valores originales y óptimos: reducción de la resistencia última, de la dureza y del límite elástico y aumento de los alargamientos y de la resiliencia;

- Si se continúa la elevación de temperatura, o el mantenimiento a una temperatura durante un tiempo muy prolongado, se manifiesta un crecimiento de cristales debido a la recristalización secundaria (zona de sobrecalentamiento), lo que provoca una reducción notable de la deformabilidad del metal (reducción de los alargamientos y de la resiliencia).

En la tabla 6 se indican las zonas de recocido de recristalización para un determinado número de aleaciones cuprosas. No es posible indicar una temperatura exacta de recocido, sino una determinada zona más o menos extendida en la escala de temperaturas, ya que varios factores externos propios a la naturaleza y a la constitución de la aleación pueden intervenir. Así, la Fig. 26, muestra para el cobre la variación de la temperatura de inicio de recristalización, medido por medio de la dureza, para diferentes valores de deformación en frío inicial. La temperatura de inicio de la recristalización es tanto más elevada como menor fué el porcentaje de deformación en frío. La reducción de esta temperatura puede alcanzar 150°C para deformaciones muy importantes.

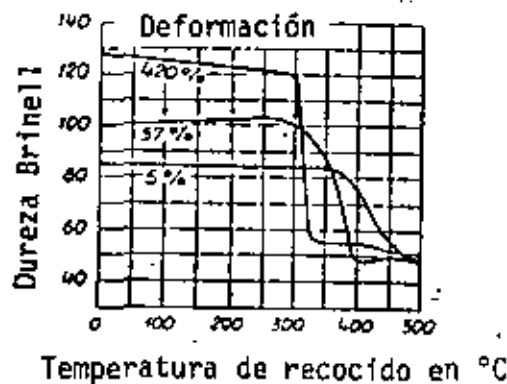


Figura 26 : Variación de la dureza Brinell del cobre en función de la temperatura de recocido para diferentes valores de deformación

El cobre y sus aleaciones, cuyas características esenciales son en general su buena conductividad y su maleabilidad, tienen características mecánicas que pueden ser notablemente mejoradas por una deformación en frío. La resistencia última del Cobre pasa por ejemplo de 25 kg/mm² a 32 kg/mm² para una deformación de 50% y la de un latón u-z 33 de 30 kg/mm² a 58 kg/mm² para una deformación de 150%, mientras que sus propiedades eléctricas se conservan aproximadamente. A menudo, puede ser útil poder conservar las propiedades obtenidas durante la deformación hasta temperaturas relativamente altas, o sea atrasar lo más posible la aparición del fenómeno de recuperación o recristalización hacia temperaturas elevadas.

El cobre puro, OFHC, recristaliza a partir de 170°C, los cobres electrolíticos y desoxidados con fósforo alrededor de 200-250°C. Una adición de 0.3 a 1% de Telurio, de menos de .10% de Plata y eventualmente de 1% de Cadmio, puede provocar un aumento de la temperatura de recristalización de más de 100°C con una reducción de tan sólo un por ciento de la conductividad eléctrica o térmica.

Con estos cobres de baja aleación, es posible conservar, aún para aplicaciones que requieren una cierta elevación de temperaturas (esmalado de alambres, soldadura, decapado, calentamiento de elementos de interruptores durante el uso, etc.), las propiedades mecánicas interesantes obtenidas por la deformación en frío.

Para un recocido final requiriendo una superficie limpia después del tratamiento, sin oxidación superficial (también para algunos recocidos intermedios entre pasos de conformado), es necesario efectuar ese tratamiento con atmósfera controlada: se trata del recocido blanco o brillante, el cual evita el fastidioso decapado final. En el caso del latón, debido a la fácil volatilización del zinc (manchas superficiales, rosas dezinquificadas), es necesario tomar precauciones particulares para la conducción y utilización de la atmósfera de protección.

Durante el recocido final, además de las características mecánicas, se exige a menudo un tamaño de grano límite en función de la utilización planeada del producto (recocido a tamaño de grano controlado).

Los principales factores de influencia sobre el tamaño final del grano después de recocido son: el porcentaje de deformación en frío, la temperatura de recocido y el tiempo de mantenimiento en temperatura (también la velocidad de calentamiento). El tiempo de mantenimiento tiene menor importancia que la temperatura, la cual depende del porcentaje de deformación para el inicio de la recristalización. En general se efectúa el recocido final a una temperatura menos alta con un porcentaje de deformación mediano o relativamente bajo.

2.5.3.1.4 Recocido de Alivio de Esfuerzos.

Durante la deformación mecánica permanente de los metales durante el conformado en frío, se desarrollan esfuerzos internos debido a la heterogeneidad de la aplicación de las deformaciones mecánicas. Estos metales, igual como con todos los tipos de esfuerzos residuales, son susceptibles a una corrosión atmosférica particular a temperatura ambiente, llamada: "Season Cracking": fisuraciones observadas generalmente durante los cambios de temporada. La propagación de estas grietas por

corrosión intercrystalina parece favorecida por diferentes factores tales como la presencia de humedad y de amoníaco, y ligeras variaciones de la temperatura ambiente, existencia en el producto de zonas límites de cristalización fina y gruesa.

Entre las aleaciones de cobre, los latones para embutido profundo, a menudo en forma de lámina, barra y tubos, son particularmente sensibles a esta forma de corrosión.

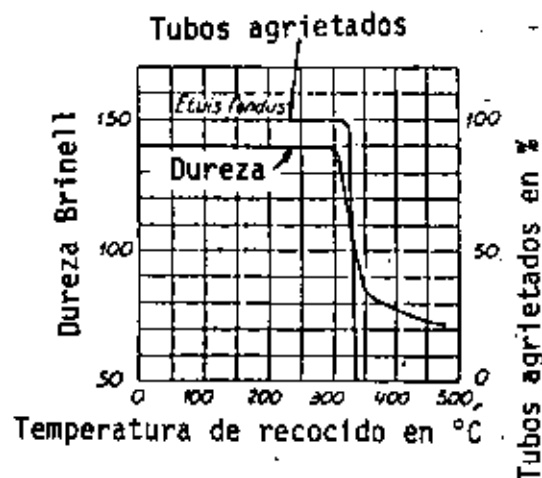


Figura 27 : Variación de la dureza Brinell y del número de tubos agrietados por ensayo en $HgCl_2$ para un latón 67-33 en función de la temperatura de recocido

El recocido a baja temperatura, generalmente entre 150 y 325°C, durante aproximadamente una a dos horas, permite eliminar los esfuerzos internos sin afectar sensiblemente las propiedades mecánicas. La acción del recocido de alivio puede ser checada por un ensayo químico de inmersión de la muestra en una solución acuosa de una sal de Mercurio ligeramente ácida (nitrato o cloruro a 5-10%). La Fig. 27 muestra que un latón para embutido de cartuchos necesita un recocido a 325°C, el cual conserva sin embargo un límite elástico y una dureza adecuadas para asegurar el aprieto de la bala.

El recocido de alivio de esfuerzos permite también eliminar los esfuerzos causantes de grietas que se inician durante un calentamiento demasiado rápido a temperaturas inferiores a la zona de recristalización. Las grietas térmicas se encuentran generalmente en los bronce al fósforo y cupro-níquel.

2.5.3.1.5 Recocido de restablecimiento de la estructura de equilibrio físico-químico.

Este tipo de recocido restablece la estructura de equilibrio físico-químico en una aleación experimentando una transformación de fase a alta temperatura. Esto es el caso para los bronce, latones y cupro-aluminios, los cuales pueden llegar por calentamiento a la zona de fase tipo β .

Este recocido se aplica en particular para eliminar tratamientos térmicos defectuosos, tales como crecimiento exagerado de granos, templado incompleto o revenido a temperatura demasiado alta.

Las condiciones particulares de este recocido, en lo que se refiere a la temperatura a alcanzar, se obtienen según la composición de la aleación, por el diagrama de equilibrio. El tiempo de permanencia a la temperatura de recocido tiene que ser suficiente para asegurar una homogeneidad térmica de la pieza y una difusión completa de los elementos de aleación para formar la estructura estable en caliente. Un cuidado particular requiere la velocidad de enfriamiento lento, clásico, en horno cerrado es suficiente para los bronce, latones y cobre-aluminio a menos de 10% aluminio, pero no es así para los cobre-aluminios más ricos en aluminio, para los cuales es preciso respetar una ley de enfriamiento bien definida como se describe más adelante.

2.5.3.2 Templado y Revenido.

En ambos casos de templado, para endurecimiento estructural (de precipitación) o templado físico-químico, el diagrama de equilibrio indica las posibilidades y límites térmicos de realización de fenómenos de templado, mas no el sentido, la amplitud, ni entonces el interés práctico de las modificaciones de propiedades resultantes. Es la ex

perencia directa orientada e interpretada por el diagrama, que puede in-
formar en este sentido. En las aleaciones de cobre se encuentran las siguientes
disposiciones eutectoides:

- Con Estaño: Sn = 26.8%, $\theta = 520^{\circ}\text{C}$, para los Bronces al Estaño.
- Con Aluminio: Al = 11.8%, $\theta = 565^{\circ}\text{C}$ para los Cobre-Alumi-
nios.

Los contenidos máximos usuales de las aleaciones de co-
bre son: Zn = 45% para los latones, Sn = 20% para los bronce y Al =
12% para los cobre-aluminios.

2.5.3.2.1 Aleaciones Cobre-Aluminio

Dentro de las diferentes aleaciones de cobre, solamente
los cobre-aluminios son realmente aptos para tratamientos térmicos. El
diagrama Al-Cu (ver Fig. 28), muestra claramente la existencia de tres fa-
ses: α (cúbica a caras centradas), β (cúbica a cuerpo centrado) y γ_2 (es-
trutura cúbica gigante) que pueden ser comparadas con las tres fases que
existen en los aceros eutectoides: solución α , hierro γ , Fe_3C . Podemos así
comparar los fenómenos acompañados los tratamientos térmicos eu-
tectoides de aceros con los cobre-aluminios.

La descomposición de la fase β con 11.8% aluminio a 565°C
es muy lenta y necesita una velocidad de enfriamiento inferior a 1° por mi-
nuto. Esta descomposición produce una estructura perlítica, agregado lami-
nar fino de las fases α y γ_2 .

Si la velocidad de enfriamiento es superior a 1°C por mi-
nuto, la fase β experimenta entre 300°C (punto Ms) y 260°C (punto Mf), una
transformación brusca de tipo martensítico y se obtiene una nueva solución
sólida con estructuras hexagonales (el concepto martensita y los puntos Ms
y Mf se discutirán en el capítulo referente a las transformaciones en el
acero).

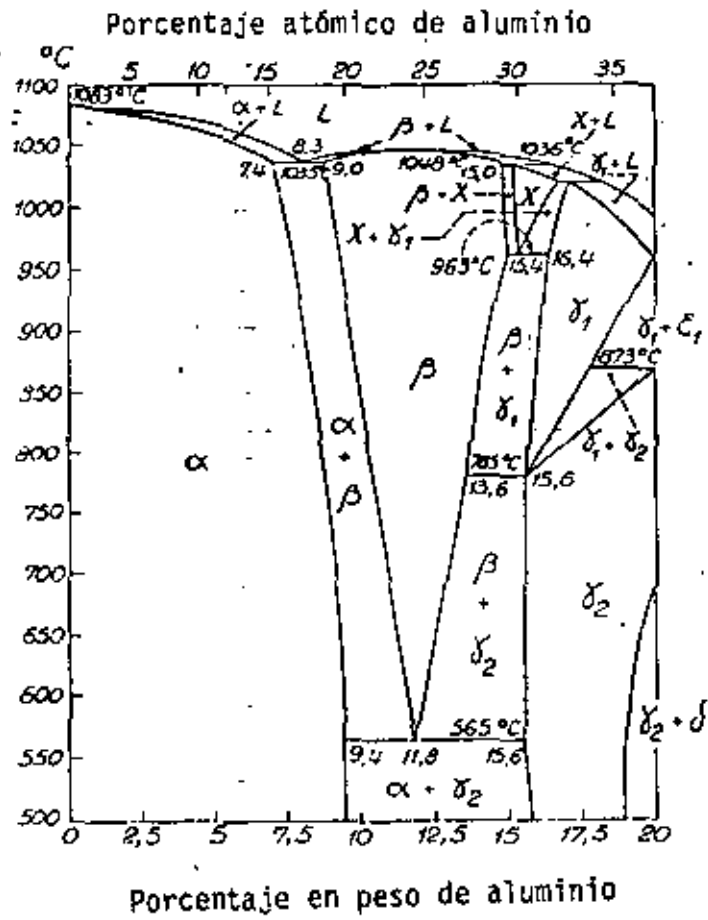


Figura 28 : Diagrama de equilibrio Cu-Al

Con una velocidad de enfriamiento de 10°C por minuto, la descomposición de la fase β es completamente suprimida. El aspecto micrográfico de la fase β' es de plaquetas relacionadas con la estructura reticular de la fase β madre. El fenómeno es reversible: si se calienta la fase β' , se transforma entre 260 y 300°C en fase β .

La Dureza de la fase β' con 11.8% de Aluminio es de 155 Brinell a 20°C , o sea superior a aquéllas de la solución sólida α saturada (100), pero inferior a aquella del eutectoide (250).

Es posible obtener la fase β a una temperatura superior a 300°C , y se estudió su descomposición por templado seguido por un recocido isotérmico. En este estudio, la aleación calentada a 850°C durante 15 min. se temple en un baño de sal a temperatura constante $\theta > 300^{\circ}\text{C}$. La fase β alcanza la temperatura θ sin experimentar transformación y se descompone parcialmente a esta temperatura en un agregado de las fases α y γ_2 con depósito preliminar de α . La máxima velocidad de descomposición se alcanza a 535°C . Después de una permanencia con duración determinada a temperatura θ , la aleación se enfría al aire y lo que se conserva de solución β se transforma en Martensita. De esta manera es posible trazar para esta aleación curvas TTT (Temperatura, Tiempo, Transformación), los cuales tienen como ordenada la temperatura y como abscisa los tiempos correspondientes a una cantidad determinada de fase β transformada.

Estas curvas tienen una forma análoga a aquellas obtenidas en el estudio de las transformaciones isotérmicas de la austenita en los aceros y se nota claramente la existencia de períodos de incubación (Fig. 29).

Las curvas TTT obtenidas con aleaciones alejadas de la composición eutectoide presentan características similares a las del inicio y fin de la precipitación del agregado $\alpha + \gamma_2$ (Figs. 30 y 31). El agregado $\alpha + \gamma_2$ formado en las aleaciones cercanas a la composición eutectoide, tiene un aspecto perítico. Las estructuras del agregado son diferentes tanto en las aleaciones hipoeutectoides como en las aleaciones hipereutectoides. Algunos autores incluso observaron una transformación de tipo bainítico.

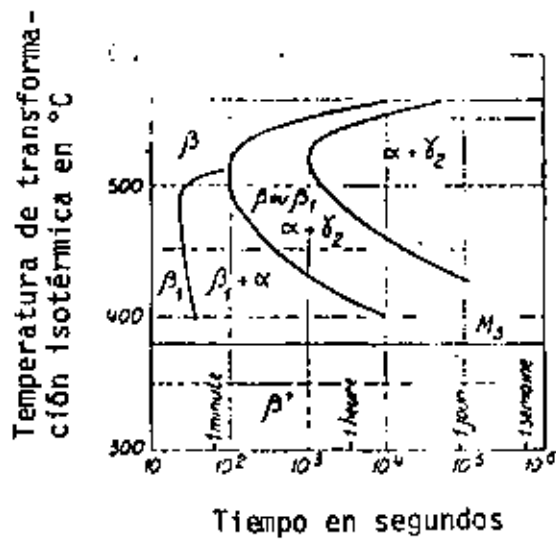


Figura 29 : Curva TTT de un cobre-aluminio eutectoide con 11.9 % Al

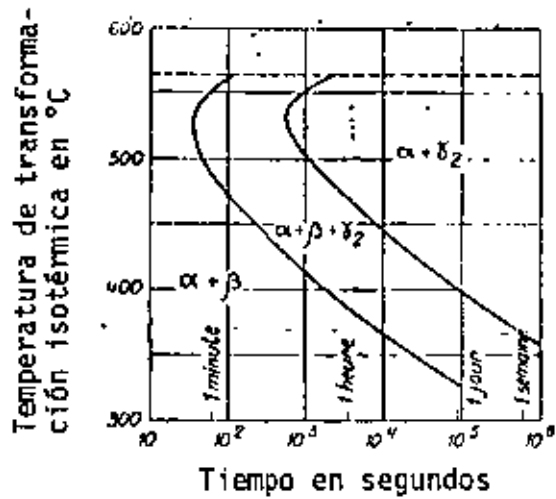


Figura 30 : Curva TTT de un cobre-aluminio hipoeutectoide con 11.4 % Al

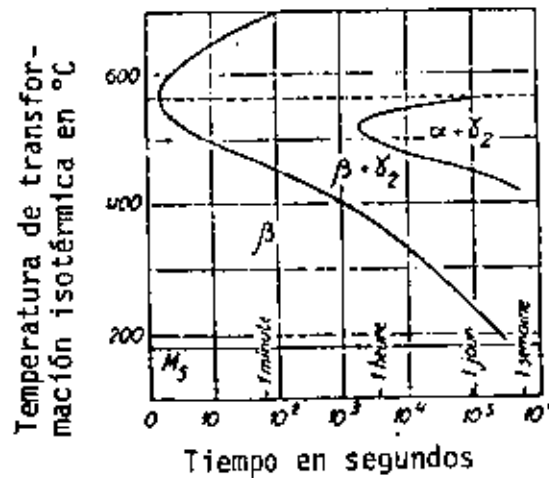


Figura 31 : Curva TTT de un cobre-aluminio hipereutectoide con 13.5 % Al

La acción de elementos especiales sobre las curvas TTT todavía se estudió poco. Sin embargo, se demostró que el níquel tiene poco efecto sobre la velocidad de transformación (Fig. 32) pero, como para los aceros, aparece una nariz doble sobre la curva de inicio de transformación para un contenido de 3% de níquel.

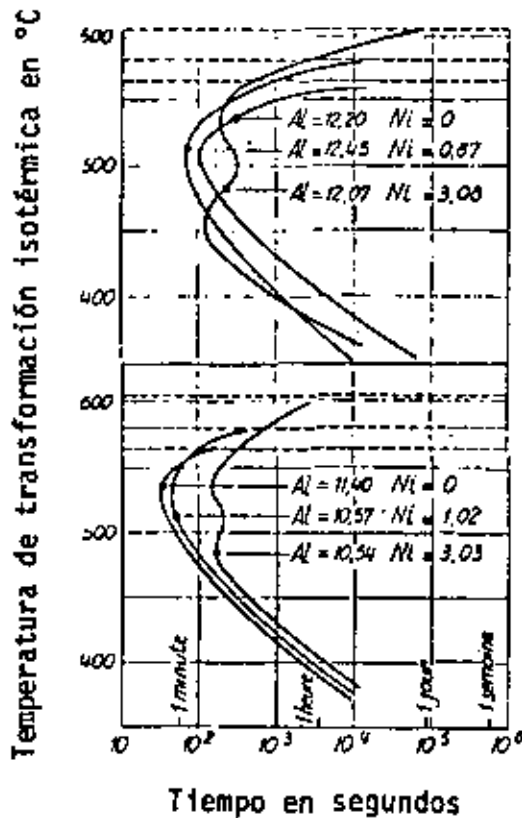


Figura 32 : Influencia del níquel sobre las curvas TTT del cobre-aluminio

Cobre-aluminio hipoeutectoide con 1 y 3 % Ni
Cobre-aluminio eutectoide con 0.9 y 3 % Ni

Las aleaciones hipoeutectoideas con porcentajes en aluminio entre 9.4 y 11.8% experimentan transformaciones del mismo tipo como la aleación eutectoide.

Sus puntos M_s y M_f son más elevados (Fig. 33) y la velocidad de enfriamiento necesaria para obtener el estado martensítico es mayor y puede ser obtenida con aceite para una sección de 50 mm^2 desde

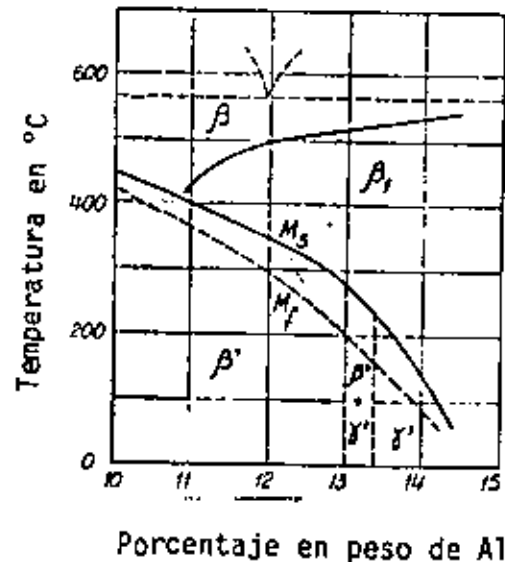


Figura 33 : Influencia del contenido en aluminio sobre la variación de las temperaturas M_s y M_f de la transformación martensítica del cobre-aluminio; dominio de existencia de las fases metaestables

que el porcentaje en aluminio queda debajo de 11.4%, y con agua para mayores secciones. Es probable que la velocidad crítica de templado dependa del tamaño de grano de la fase β , pero todavía no se hicieron investigaciones sistemáticas a este respecto. Los valores dados son relativos y se refieren a aleaciones con 10 a 12 granos por mm^2 , número difícil de rebasar para las secciones indicadas en estado moldeado de 11.4 a 12% de aluminio.

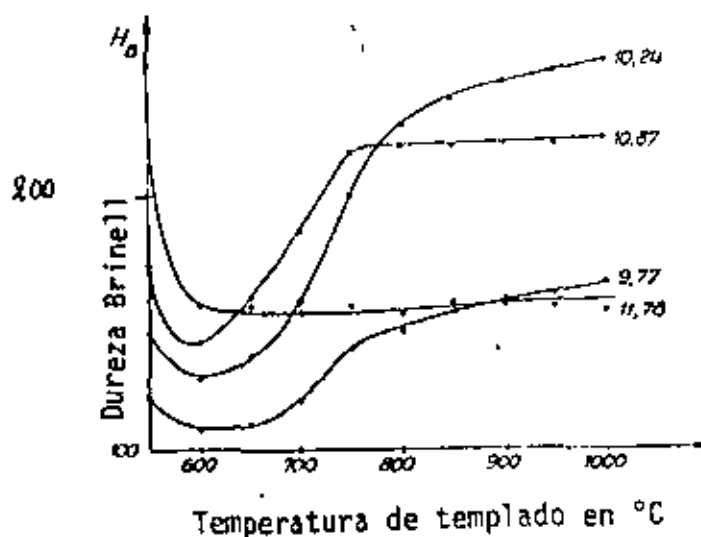


Figura 34 : Influencia de la temperatura de templado sobre la dureza Brinell, a 20 °C de cuatro aleaciones Cu-Al con respectivamente : 9.77, 10.24, 10.80 y 11.78 % Al

Estas aleaciones hipoeutectoides se forman arriba de 565°C con una mezcla de fases α y β , en proporciones variables según la temperatura. La Fig. 34 indica las variaciones de dureza medidas a 20°C después de templado en agua, en función de la temperatura de calentamiento antes del templado para tres aleaciones con respectivamente 9.77, 10.24 y 10.80% Al. Estas variaciones se explican por las durezas relativas de las fases α , β y del eutectoide mencionado anteriormente.

En efecto, el templado desde 600°C reduce la dureza ya que la fase β' reemplaza el eutectoide (sin modificación de la proporción de fase α). Cuando aumenta la temperatura de templado, la fase α se transforma en β (y, durante el enfriamiento, en β'), la dureza aumenta después del templado. Como consecuencia de esto, las aleaciones con un contenido en aluminio entre 9.5 y 11% pueden ser ablandecidas o endurecidas por un templado según la temperatura elegida.

En lo que se refiere a la resistividad eléctrica, las curvas tendrían una forma análoga, porque el eutectoide es más resistente que la martensita a 11.8% aluminio, pero la martensita de 20% aluminio es más resistente que la solución alfa saturada. La figura 35 muestra que el templado a 850°C de las aleaciones cobre-aluminio, cuyo contenido en aluminio es inferior a 10.5%, aumenta su resistividad (expresada $\mu\Omega\text{cm}^2/\text{cm.}$) y que disminuye aquella de aleaciones con un contenido superior a este límite.

Las aleaciones conteniendo más de 10% aluminio se usan actualmente en la industria norteamericana sobre todo en forma moldeada y recocida debido a su alta dureza para resistir al desgaste en casos de fricción contra acero (por ejemplo: cojinetes), pero su empleo obliga a cuidar las composiciones de manera muy estricta, ya que una desviación muy ligera de la composición química lleva como consecuencia variaciones considerables de las propiedades obtenidas.

El bronce de aluminio más común contiene solamente 10% aluminio y se trata a veces térmicamente. En general se temple en agua caliente después de calentamiento a 850°C. Se efectúa un revenido durante el cual la fase β' se descompone produciendo un agregado muy fino de las fases $\alpha + \gamma_2$ duro y resistente, el cual permite obtener en esta aleación forjada las siguientes propiedades globales:

Límite elástico = 40 Kg./mm.², resistencia a la tracción = 70 Kg./mm.², alargamiento = 10%, dureza = 150. Estas propiedades son comparables a aquellas de los aceros pero con mucho mayor resistencia a la corrosión.

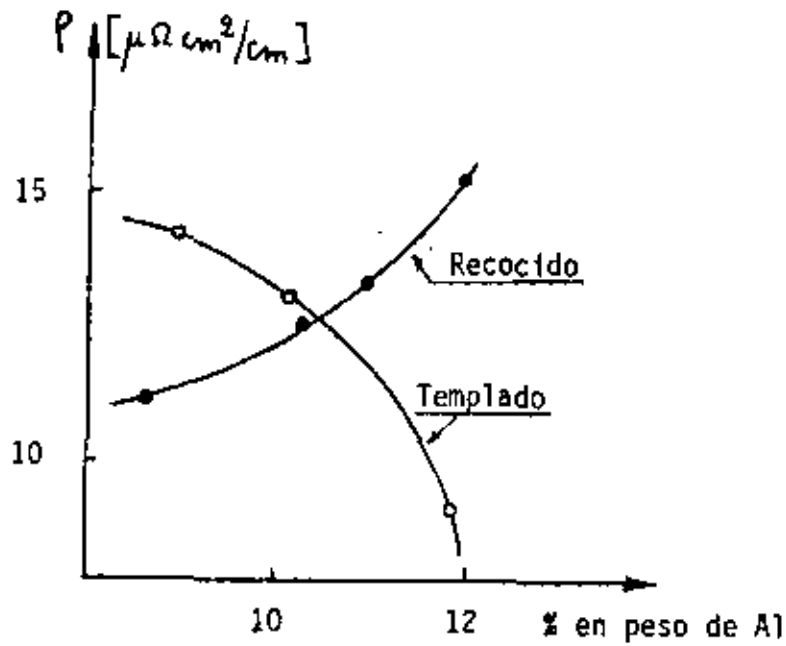


Figura 35 : Influencia del contenido en aluminio sobre la resistividad eléctrica de las aleaciones Cu-Al en estado recocido y templado

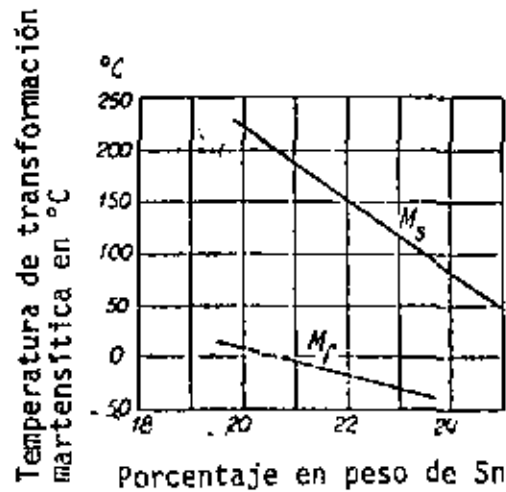


Figura 36 : Influencia del contenido en estaño sobre la variación de la temperatura de transformación martensítica de los bronce

2.5.3.2.2 Caso de los Bronces.

Se encuentran transformaciones análogas para el caso de los bronce, aleaciones de cobre y estaño, cuyo contenido se encuentra entre - 15 y 25% Sn.

Así, la aleación con 20% Sn, templada en agua fría a partir de 750°C forma una mezcla de las fases α y β' (El punto M_s de inicio de transformación martensítica durante el enfriamiento se encuentra entonces arriba de la temperatura ambiente) (Fig. 36).

2.5.3.2.3 Caso de los latones.

En fin, los latones 60/40 también pueden sufrir una transformación martensítica. El punto M_f se encuentra a temperatura ambiente - para las aleaciones con aproximadamente 38% Zn (fig. 37). Una transformación parecida a la transformación bainítica de los aceros se observó recientemente y la velocidad crítica de templado es de 1000°C / seg.

2.5.3.3 Templado por variación de solubilidad de un constituyente en estado sólido.

Este fenómeno bien conocido y utilizado en las aleaciones ligeras se denomina con unas expresiones más o menos correctas:

endurecimiento estructural ó fisico-químico, templado estructural, envejecimiento, endurecimiento por precipitación, etc.

Se aplican a las aleaciones constituidas en estado recocido de dos fases (Solución sólida de primer tipo y compuesto definido o solución sólida intermedia) y cuya solubilidad de la 2a. fase disminuye cuando baja la temperatura.

El orden de operaciones para realizar este tipo de tratamiento es el siguiente:

- Calentamiento a alta temperatura con el fin de permitir

la disolución del compuesto definido en la solución sólida del primer elemento.

- Templado, generalmente en agua, para mantener a temperatura ambiente la solución sólida así sobresaturada en elemento de adición. En este estado templado, la aleación es maleable y puede entonces ser deformado (baja dureza, resistencia a la fractura, límite elástico y grandes alargamientos).

- Revenido por calentamiento a una temperatura moderada inferior a la temperatura de puesta en solución del compuesto definido, desarrollando modificaciones estructurales que, posibilitan la obtención de interesantes propiedades mecánicas.

El proceso estructural a escala cristalina y escala micrográfica es comparado a aquél del envejecimiento de aleaciones ligeras (ver más adelante) y su teoría se describió en unos párrafos anteriores. En función de la temperatura de revenido y del tiempo de permanencia a esa temperatura se modifican las propiedades mecánicas, la resistencia a la deformación permanente aumenta mientras que la capacidad de deformación disminuye. La conductividad eléctrica se mejora ya que, para esta propiedad, la perturbación creada por esta precipitación del compuesto es menos importante que la fase disuelta.

Si el revenido se prolonga anormalmente (elevación de la temperatura y alargamiento del tiempo), el compuesto se precipita en forma más gruesa y lleva consigo una modificación de las propiedades: reducción limitada de dureza y de resistencia y ligero aumento del alargamiento y de la conductividad eléctrica. De esta manera es posible obtener un conjunto interesante de propiedades generalmente opuestas.

El tratamiento de estas aleaciones para endurecimiento por revenido presenta determinadas particularidades cuando una deformación mecánica se impone para el conformado. Así pues, después de un laminado en caliente, un laminado o estirado en frío tiene que efectuarse sobre la aleación templada. Para mantener la maleabilidad suficiente en el caso de fuertes deformaciones, es necesario efectuar un templado intermedio entre los pasos de

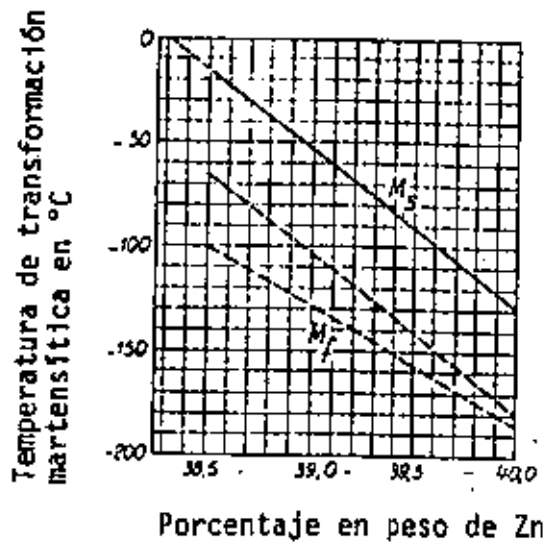


Figura 37 : Influencia del contenido en Zn sobre la variación de la temperatura de transformación martensítica de los latones

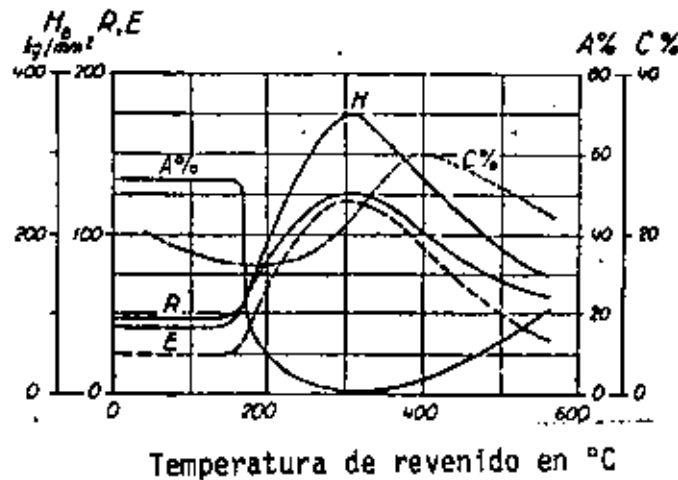


Figura 38 : Variación de las propiedades (dureza Brinell H, resistencia a la ruptura R, límite elástico E, alargamiento A % y conductividad eléctrica C %) de un cobre-berilio con 2,2 % Be, laminado y templado desde 750 °C, en función de la temperatura de revenido para una permanencia de 4 horas a la temperatura

deformación en frío.

A menudo, la influencia de esta deformación producida por el último paso de deformación en frío es favorable para las propiedades mecánicas deseadas. Cuando la temperatura de revenido es inferior a aquella de la desaparición de la deformación se mejoran la resistencia a la ruptura y la dureza, y, además, la presencia de deformación acelera la precipitación durante el revenido, lo que permite reducir el tiempo y el tratamiento. Para deformaciones demasiado fuertes, los esfuerzos a veces heterogéneos, presentes en la aplicación, se añaden a los esfuerzos normales de endurecimiento por revenido, llevando a un peligro de agrietamiento.

También es posible practicar deformaciones en frío sobre el material recocido, con recocidos intermedios de recristalización, si es necesario, pero esto no aumenta el número de operaciones de tratamiento global.

El cobre con berilio 2-2.5% no tratado puede ser maquinado mientras que, después de endurecimiento, sus propiedades mecánicas alcanzan valores muy elevados (resistencia a la ruptura = 125 Kg./mm^2) y su conductividad eléctrica en estado endurecido es igual a 35% de aquella del cobre puro.

La figura 38 representa la variación de ciertas propiedades en función de la temperatura de revenido. Aparece en la zona entre 300 y 400°C es particularmente favorecida para la elección que ofrece de combinaciones de propiedades deseadas.

Los cobres con 0.4-1% de cromo también son susceptibles de endurecerse por precipitación. Así, para la aleación de 0.5% de cromo, todo el cromo se encuentra disuelto a 1050°C por lo tanto la aleación es maleable después de un templado, mientras que un revenido a 500°C durante 1/2 hora provoca la precipitación del cromo y endurece el metal (la dureza Brinell pasa de 55 a 130). Las curvas de variación de la dureza en función del tiempo de permanencia a diferentes temperaturas de revenido (Fig. 39) muestra que a 500°C, en menos de 1 hora, se alcanza la máxima dureza. Algunas veces se añade silicio a esta aleación (silicio/cromo inferior 1/10) para favorecer la precipitación que se efectúa entonces en forma de siliciuro de cromo.

Finalmente mencionemos que en este grupo la aleación cobre-níquel-fósforo con un porcentaje de níquel y 0.2% de fósforo es más suave cuando se obtiene por templado a partir de 930°C y puede ser endurecida por calnetamiento a 500°C durante 1/2 hora (la dureza Brinell pasa de 50 a 150 y, en estado de laminación en frío, la resistencia a la fractura pasa de 35-50 Kg./mm² a 50-70 Kg./mm²).

Otras aleaciones de endurecimiento físico-químico se desarrollaron en los últimos años y sus campos de aplicación parecen extenderse constantemente. Así como entre los cupro-níqueles completos, hay que indicar algunas aleaciones:

Cu = 30%, Níquel = 69%, Berilio = 1%, obteniéndose después de templado a 1025°C y revenido a 425°C una hora: resistencia a la fractura = 89 Kg/mm² y alargamiento = 16%.

Cu = 84%, Ni = 8%, Sn, = 8% en el cual el compuesto definido Ni₂Sn₃ precipita durante el revenido a 325°C (5 horas).

Cu = 80%, Ni = 15%, Cr = 2%, Al = 3% experimenta un endurecimiento físico-químico con precipitación de compuestos complejos de níquel y de aluminio, además del cromo.

Los tratamientos, propiedades, y aplicaciones de estas aleaciones pueden estudiarse en la temperatura correspondiente.

2.5.4 Tratamientos térmicos de las aleaciones de magnesio.

2.5.4.1 Principales aleaciones industriales del magnesio.

El magnesio puro tiene una resistencia mecánica demasiado baja para que pueda ser utilizado industrialmente, pero adiciones de elementos de aleación en pequeña cantidad, permiten obtener características aceptables. Prácticamente, las aleaciones conteniendo aluminio, Zinc o ambos, se utilizan mucho más en la industria. El contenido total en elementos principales de aleación nunca sobrepasa los 12%.

El manganeso, con baja solubilidad en el magnesio en presen-

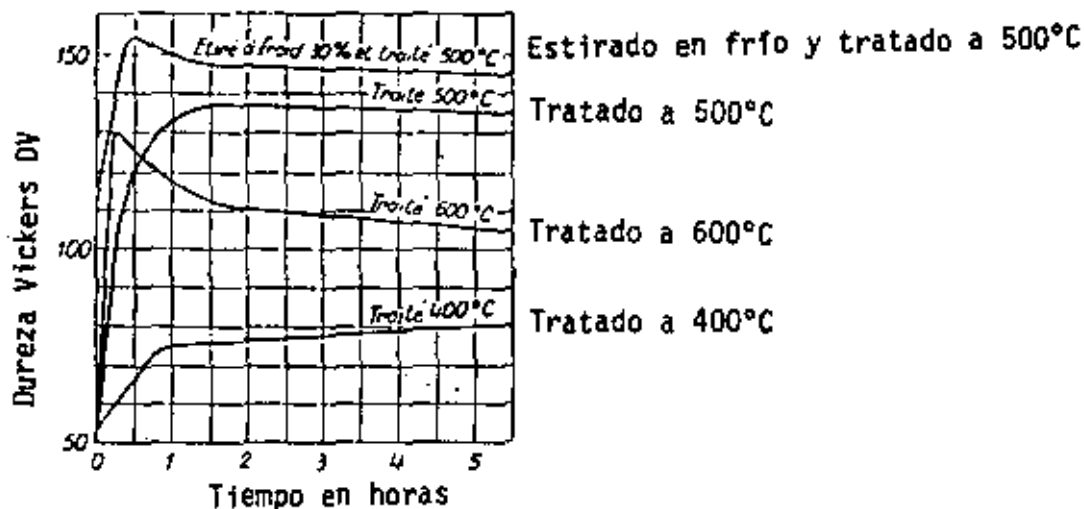


Figura 39 : Variación de dureza Vickers DV en función del tiempo de permanencia a la temperatura, para diferentes temperaturas de revenido, sobre un cobre-cromo con 1 % Cr templado desde 1050 °C

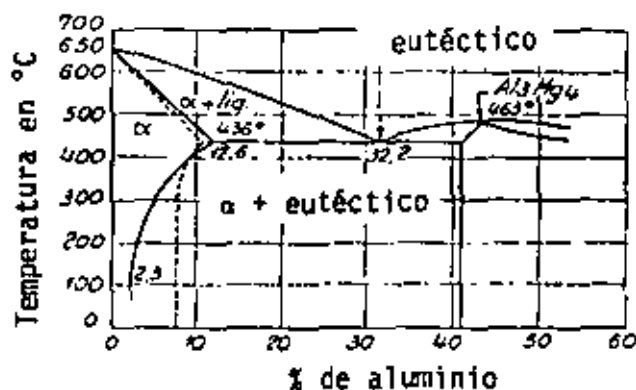


Figura 40 : Diagrama Mg-Al : ---- trazado anterior
 ——— trazado rectificad
 (examen por rayos X)

cia de aluminio, tiene por efecto el mejoramiento de la resistencia a la corrosión de la aleación eliminando el hierro (tampoco soluble) en forma de compuestos intermetálicos que se eliminan en la escoria. La tabla de la página siguiente representa una lista de las composiciones químicas de las principales aleaciones clásicas de magnesio.

2.5.4.2 Tratamientos de Homogeneización.

Estos tratamientos se aplican en general a aleaciones con más de 6% de aluminio en las cuales el contenido en sí no sobrepasa los 15% del contenido de aluminio. Con valores superiores a estos, la presencia del compuesto ternario $Mg_3Al_2Zn_3$ (Temperatura de fusión: $363^{\circ}C$) favorece el inicio de una fusión intercrystalina en detrimento al conformado del metal. Debido a su comportamiento durante el tratamiento térmico, estas aleaciones son similares a las aleaciones binarias Magnesio-aluminio (Fig. 40).

El objetivo del tratamiento de homogeneización es de disolver y de mantener a temperatura ambiente los elementos del eutectico y como particularmente, Al_3Mg_4 , factor de fragilidad. El tratamiento se hace por calentamiento progresivo. Debido a los riesgos de corrosión por oxidación, con penetración intergranular, se opera en atmósfera pasiva (CO_2 ó SO_2). El enfriamiento debe ser relativamente rápido.

Efecto del tratamiento.

Piezas moldeadas: Amelioración de las características mecánicas.

Piezas destinadas al conformado: Mejoramiento de la plasticidad en caliente.

Homogeneización de aleaciones coladas.

Los ciclos de tratamientos se describen abajo. (Ver tabla en pagina siguiente).

Control del Tratamiento.

Tabla : Principales aleaciones de magnesio

	Símbolo	Composición teórica			
		Al %	Zn %	Mn %	Mg %
Aleaciones de colada	G-A6Z ₃	6	3	0.35	balanza
	G-A9	8.3	0.5	0.35	balanza
	G-A9Z ₁	9	1	0.35	balanza
Aleaciones de conformado	G-M2	-	-	1.8	balanza
	G-A3Z1	3	1	0.25	balanza
	G-A6Z1	6	1	0.25	balanza
	G-A7Z1	7	1	0.25	balanza

Tabla : Tratamientos de homogeneización para aleaciones de colada

Al % < 8	8 ≤ Al % ≤ 10	10 ≤ Al % ≤ 12
Templado al aire ambiente : 2 horas subida de 300 a 390°C 8 horas permanencia a 390°C 8 horas permanencia a 400°C 6 horas permanencia a 410°C <hr/> 24 horas (atmósfera SO ₂ o CO ₂)	Templado acelerado con aire soplado o en agua : 2 horas subida de 340 a 390°C 8 horas permanencia a 390°C 8 horas permanencia a 400°C 10 horas permanencia a 410°C 20 horas permanencia a 420°C <hr/> 48 horas (atmósfera SO ₂)	Templado en agua : 2 horas subida de 340 a 390°C 8 horas permanencia a 390°C 10 horas permanencia a 400°C 12 horas permanencia a 410°C 40 horas permanencia a 420°C <hr/> 72 horas (atm. SO ₂)
Nota : Con tratamientos de más de 48 horas, el grano empieza a crecer; después de 72 horas, el crecimiento es muy apreciable		

El control del tratamiento se efectúa por medio de 2 ensayos de tracción sobre muestras standard (diámetro = 13.8 mm.) coladas y tratadas al mismo tiempo que las piezas. Este control se completa en general con un examen micrográfico.

Ejemplo : aleación G-A9

a) Estructura bruta de colada: aparecen en los límites de grandes cristales de Al_3Mg_4 , blancos, envueltos de eutéctico gris oscuro.

b) Homogeneización incompleta: Cuando la duración o la temperatura del tratamiento son insuficientes los elementos del eutéctico solo se disuelven parcialmente, y quedan visibles cristales de Al_3Mg_4 . En consecuencia, no se obtienen las características mecánicas óptimas de esta aleación.

c) Homogeneización correcta.

d) Accidentes.

Fusión intergranular:

Este accidente se provoca por un calentamiento demasiado rápido o por una temperatura final excesiva. Afecta en general las zonas presentando microporosidades antes de tratamiento. Se registra una caída brusca de las características.

Reprecipitación gruesa: Cuando el enfriamiento que sigue a la homogeneización es demasiado lento, los constituyentes pueden reprecipitar según un aspecto perlítico. Este defecto conduce a una sensible reducción de alargamiento a la fractura.

Caso de las aleaciones con contenido en Zinc superior al 15% del contenido en aluminio.

Excepcionalmente, este tratamiento se aplica en el caso de aleaciones en las cuales el contenido en Zinc es superior al 15% del contenido en aluminio.

Ejemplo: La aleación G-A6Z₃ se utiliza normalmente en estado de colado, pero es posible mejorar sus características por homogeneización. El tratamiento es muy delicado debido al riesgo de fusión del compuesto ternario Mg₃Al₂Zn₃ si el calentamiento es demasiado brusco: este consiste en un calentamiento progresivo en 24 horas, de 335 a 385°C bajo una atmósfera de CO₂, seguido por un templado al aire o en agua.

Resultados.

La siguiente tabla da unos resultados.

Homogeneización de aleaciones para conformado.

Este tratamiento se aplica a billets antes de forjado para mejorar su plasticidad en caliente. Debido a su gran sección y a su tamaño de grano relativamente grueso, estas piezas tienen que sufrir un tratamiento más largo que las piezas de fundición.

Ejemplo: Aleación G-A₂Z1 billet diámetro superior 300 mm.
24 horas a 380°C, 24 horas a 400°C, 24 horas a 410°C.

Aunque recomendado, el tratamiento bajo atmósfera (CO₂ ó SO₂) no es indispensable, ya que la penetración de la oxidación intercrystalina es muy ligera, debido a la sección del billet.

Tratamientos de precipitación o revenido.

En general, estos tratamientos son posteriores al tratamiento de homogeneización. Su efecto es de provocar un endurecimiento estructural: Mejoramiento de la resistencia R y sobre todo del límite elástico y, sin embargo, con disminución del alargamiento A % y de la resistencia a la fatiga.

El principio del revenido es de provocar una reprecipitación tan fina como posible de los elementos del eutéctico por medio de una permanencia prolongada a una temperatura tal que el equilibrio inestable de la solución sólida se destruya parcialmente (En general entre 130 y 200°C).

Tabla : Resultados de unos tratamientos de homogeneización de aleaciones de magnesio para colada

Aleación	Estado	R kg/mm ²	E _{0,2} kg/mm ²	A %	DB	Límite de fatiga kg/mm ²
G-A9 colada en arena	colada, en bruto	16 a 18	8 a 10	3 a 5	50 a 60	6 a 8
	homogeneizado	23 a 27	10 a 11	7 a 11	50 a 60	9 a 11
G-A6Z ₃ , cola- da en arena	colada, en bruto	16 a 20	9 a 10	3 a 6	50 a 60	7 a 8
	homogeneizado	22 a 25	10.5/11.5	5 a 9	50 a 60	8 a 9

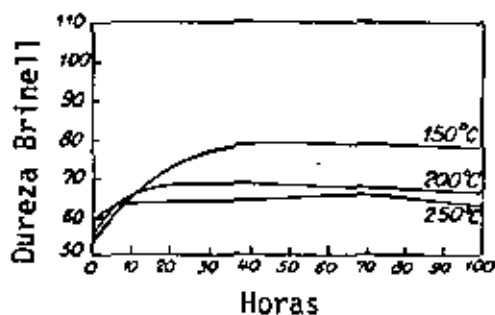


Figura 41 : Variación en función del tiempo de revenido de la dureza de la aleación G-A9 para temperaturas de 150, 200 y 250°C

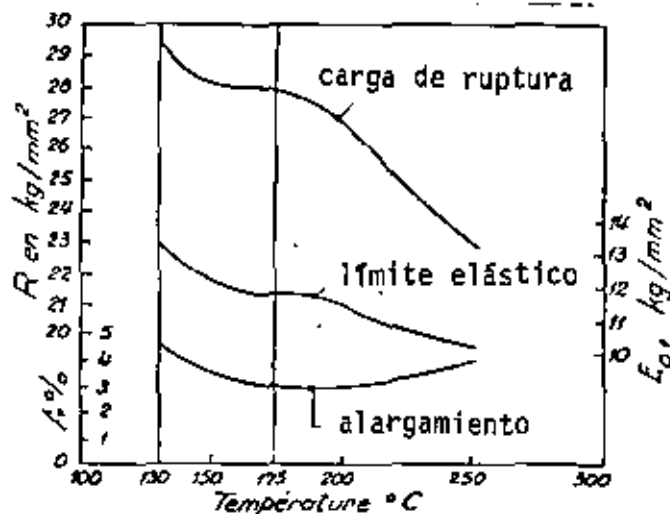


Figura 42 : Variación de R, E (kg/mm²) para la aleación G-A9 en función de la temperatura de revenido (tiempos de revenido correspondiendo a la dureza máxima)

Los mecanismos de esta transformación ya se estudiaron en párrafos anteriores.

Influencia del revenido sobre las características de la aleación.

Dureza.

a. El endurecimiento es ligero para contenidos en aluminio inferiores a 8%.

b. La velocidad y el valor del endurecimiento aumentan con el contenido en aluminio.

c. Las durezas más elevadas corresponden a las temperaturas de revenido más bajas, pero necesitan tiempo de revenido mayores.

d. Una prolongación excesiva del tratamiento reduce la dureza, pero solo ligeramente. (Fig. 41).

Características de tracción.

Ejemplo: G-A₉ (Fig. 42).

a. Las características mecánicas finales son tanto más elevadas como más fina y más dispersa es la estructura, o sea para temperaturas de revenido más bajas (130°C).

b. Con temperaturas en aumento de 130 a 150°C, R y E experimentan una ligera reducción. Después de un alto entre 150 a 200°C, los valores disminuyen rápidamente, sobre todo R.

El alargamiento parece pasar por un mínimo para 175°C y luego se mejora ligeramente para temperaturas de tratamiento superiores. Así se obtienen las mejores características en tracción y la mayor dureza por un tratamiento de precipitación a bajas temperaturas. Desafortunadamente esto

implica duraciones de tratamiento bastante considerables y entonces poco económicas. El valor de las propiedades varía muy progresivamente en la práctica, y se elige un promedio: Temperatura algo más elevada (150 a - 170°C), duración algo más corta (36 a 24 horas).

Resultados : ver tabla de la página siguiente

Tratamientos de alivio de esfuerzos para piezas moldeadas.

Las piezas moldeadas con formas algo complicadas presentan en general tensiones internas. Estas pueden ser eliminadas por medio de un calentamiento de 2 a 4 horas a 300°C aproximadamente, por un enfriamiento lento en el horno de recocido. Este tratamiento se efectúa bajo atmósfera controlada.

Tratamientos de estabilización de piezas deformadas.

Estos tratamientos se aplican en general a piezas forjadas o estampadas de aleaciones ricas en elementos de adición. (G-A₇Z1). Las piezas se templean en agua fría inmediatamente después de la última operación de deformación. Luego son estabilizadas a 150°C durante 4 a 6 horas en un baño de aceite.

Equipo y práctica de los tratamientos.

Las bajas temperaturas de tratamiento utilizados para estas aleaciones hacen necesario el uso de hornos con convección forzada. Se trata en general de hornos eléctricos de resistencia.

La necesidad de operar bajo atmósfera protectora requiere el uso de hornos sellados. En el tipo clásico horizontal, es difícil asegurar el sellamiento de la puerta de carga. Actualmente, parece generalizarse - al uso del horno tipo vertical o de campana o de base elevadora: El sellamiento está asegurado por un doble sello de arena y agua.

Las botellas de CO₂ ó SO₂ líquido se conectan al laboratorio

Tabla : Resultados del revenido de precipitación

Aleación	Estado	R kg/mm ²	E _{0.2} kg/mm ²	A %	Dureza Brinell	Límite de fatiga kg/mm ²
G-A9 colada en arena	homogeneizado y revenido de 36 horas a 150°C	26 a 29	12 a 15	3 a 5	65 a 75	6 a 8

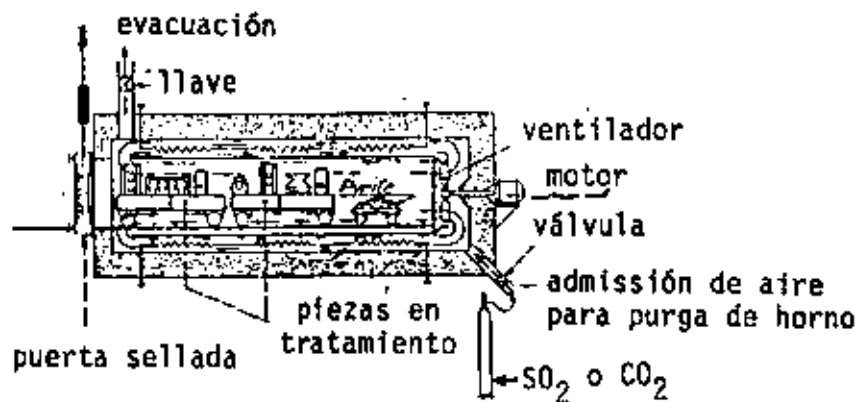


Figura 43 : Horno horizontal de resistencia eléctrica y de convección forzada para el tratamiento en atmósfera inerte de aleaciones de magnesio

del horno por una tubería provista de una llave de tres vías que permite eventualmente (hornos horizontales) la admisión del aire para eliminar la atmósfera del horno antes de abrir la puerta cuando el tratamiento terminó.

También es posible producir el SO_2 directamente en el horno por combustión lenta de pirita depositada sobre un carrito. Se necesitan aproximadamente de 5 a 10 Kg de pirita por m^3 de capacidad utilizada.

Los hornos se completan con un equipo de regulación de temperatura con exactitud de 5°C y un sistema de programación de temperatura.

La utilización de una atmósfera de SO_2 lleva consigo la utilización de resistencias de ferroaleaciones al cromo con bajo contenido en aluminio o bien de níquel-cromo (Figs. 43 y 44).

Características de instalación.

- Potencia del horno: de 100 a 200 Kw. carga de 500 a 1000 kgs de piezas. 2 muros de calentamientos: conexión.

- Consumo de energía: Para la homogeneización: 200 kwh por 100 kgs. de piezas. Para el revenido: 250 kwh por 100 kgs. de piezas.

- Consumo de gas CO_2 ó SO_2 : 40 kgs. en total por tratamiento, incluyendo la evacuación, para un horno de capacidad útil de 2.6 m^3 con cargas de 350 a 500 Kgs. de piezas.

- Sobrepresión en el horno: 5 a 10 mm. de agua.

- Concentración de la atmósfera: la inexactitud de la dosificación de la atmósfera de los hornos, efectuada durante el trabajo, no permite determinar exactamente la concentración de gas. Sin embargo, puede ser evaluada a: CO_2 : 8 a 10%. SO_2 : 10 a 40%.

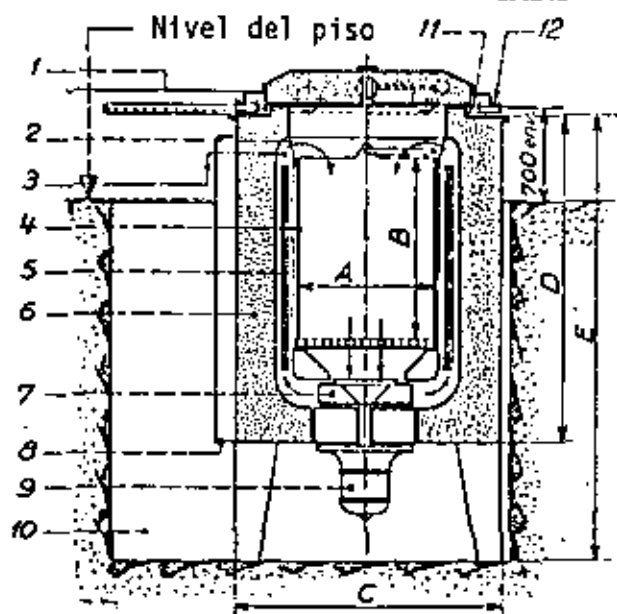


Figura 44 : Horno vertical de resistencia eléctrica y convección forzada para el tratamiento en atmósfera inerte de aleaciones de Mg

- | | |
|-------------------------------|-------------------------|
| 1. tapa corredora | 7. turbina centrífuga |
| 2. guías de centrado | 8. carter de conexiones |
| 3. termopar | 9. motor eléctrico |
| 4. canasta removible | 10. fosa |
| 5. elementos de calentamiento | 11. empaque de arena |
| 6. aislante térmico | 12. empaque de agua |

2.5.5 Endurecimiento por precipitación en acero.

El endurecimiento por precipitación en los aceros es de interés secundario comparado con el endurecimiento por temple, pero existen algunos aspectos de la precipitación en las aleaciones con base de hierro a los que merece prestar atención. Los aceros con bajo contenido de carbono, son susceptibles a un fenómeno de envejecimiento que puede tener dos efectos perjudiciales. Puede producir deformación no uniforme durante el trabajo plástico en frío, con la presencia de las líneas de Luders (Fig. 45) que perjudican la apariencia superficial. La reacción de envejecimiento puede reducir también la ductilidad del acero y hacerlo inadecuado para aplicaciones difíciles de embutido de chapas. Puesto que estas dificultades son producidas por una reacción de envejecimiento, se las puede evitar si la chapa de acero se deforma antes de que pueda producirse esta reacción. Por ejemplo, los aceros enfriado rápidamente desde 704°C (1300°F) están en condición de tratamiento por disolución con respecto a esta reacción de envejecimiento y envejecerán, durante un período de tiempo a una temperatura baja (temperatura ambiente), aproximadamente en forma indicada esquemáticamente en la figura 22. De este modo, siempre que se haya sometido un acero a la operación de deformación, dentro de unas pocas horas -- después de un tratamiento de disolución, no será afectado seriamente por el envejecimiento (conocido en este caso como envejecimiento de temple).

Hay un segundo remedio, más práctico, contra este efecto de envejecimiento de los aceros de bajo carbono. El envejecimiento se produce a causa de los átomos de carbono y de nitrógeno que forman una atmósfera de Cottrell (Fig. 45') en las dislocaciones.

Por lo tanto, si se puede provocar en el acero incluso el movimiento más ligero a lo largo de los planos de deslizamiento, los átomos de carbono y de nitrógeno quedarán separados de las dislocaciones y el acero se comportará en la misma forma que después del tratamiento de disolución. Para este fin se da unapasada de laminación en frío con 1/2 a 1 1/2 % de reducción ("skinpass"). Durante varias semanas después de este laminado, el acero se conformará satisfactoriamente, pero con el transcurso del tiempo la reacción de envejecimiento (denominada envejecimiento de deformación) producirá una regresión a la indeseable condición de enve-

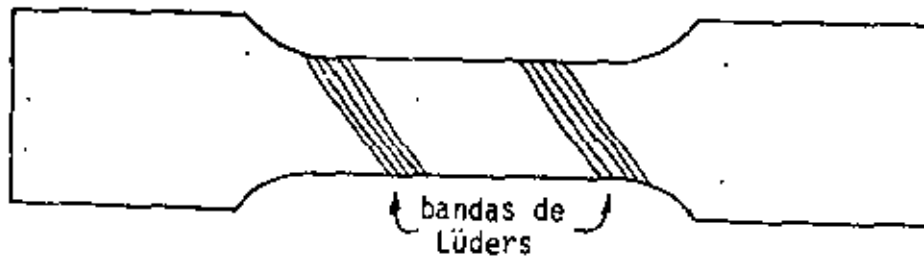


Figura 45 : Representación esquemática de la aparición de Bandas de Luders en una probeta deformada por prueba de tracción

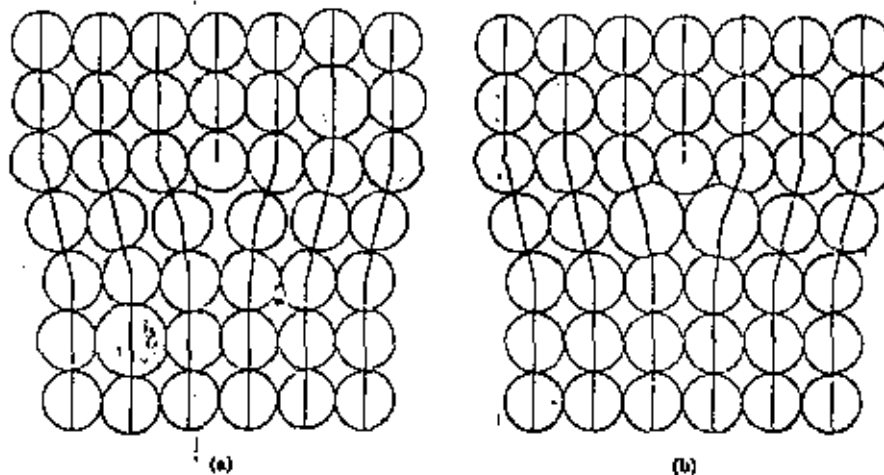


Figura 45' : Formación de una atmósfera de Cottrell cerca de una dislocación de borde : a. átomos disueltos grandes causan energía de deformación, b. en esta posición, se reduce la energía de deformación

jecido. La eliminación permanente de los efectos de envejecimiento se obtiene si, en lugar de aceros efervescentes ordinarios, se emplean aceros calmados de costo más elevado.

Los trese ejemplos siguientes de endurecimiento beneficioso del acero por precipitación, son considerables de importancia industrial.- Los aceros con contenidos aproximados de un 1% de cobre pueden experimentar un aumento de 17.5 Kg./mm^2 ($25,000 \text{ Lb/pulg.}^2$) en su límite de fluencia por un tratamiento de precipitación, con solo un descenso moderado de la ductilidad. Una ventaja adicional de estos aceros con contenido de cobre es su

resistencia a la corrosión atmosférica significativamente mayor. El endurecimiento por precipitación del acero de herramienta y del acero inoxidable por medio del empleo de aluminio, es un segundo ejemplo. Con anterioridad al desarrollo de esta técnica, el popular acero inoxidable 18-8 solamente podía ser endurecido por medio de la deformación en frío. El tercer ejemplo, uno de los peor comprendidos de esta reacción en los aceros, es el endurecimiento secundario de los aceros rápidos de herramientas que ha sido atribuido a la precipitación de un carburo complejo.



centro de educación continua
división de estudios de posgrado
facultad de ingeniería unam



LA PROBLEMATICA DE LOS MATERIALES METALICOS

TRANSFORMACIONES DEL ACERO

DR. YVAN HOUBAERT IRMEN

JULIO, 1980



centro de educación continua
división de estudios de posgrado
facultad de ingeniería unam



LA PROBLEMÁTICA DE LOS MATERIALES METÁLICOS

TRANSFORMACIONES DEL ACERO

DR. YVAN HOUBAERT IRMEN

JULIO, 1980

Capítulo 3 : Transformaciones en el acero

3.1 El hierro puro

Desde luego, la denominación "hierro puro" es relativa. Las propiedades del hierro absolutamente puro no se conocen más que aproximadamente por extrapolación, ya que el grado de pureza absoluta no puede ser obtenido y además no tiene importancia práctica. Sin embargo, la expresión "hierro puro" tiene un sentido especial cuando se utiliza en contraposición al término "acero" con que se denomina siempre a una aleación de hierro con carbono, y sobre todo, cuando el verdadero grado de pureza del "hierro" es disponible.

Durante los últimos años se hicieron progresos muy importantes en la producción de hierro con muy alto grado de pureza. Los procesos técnicos usuales de producción se basan en la purificación del hierro puro después de la reducción de los óxidos, para lo cual existen métodos muy diversos como electrólisis, la oxidación selectiva en estado líquido, recocido o fundición en alto vacío y repetición de cristalizaciones controladas en el proceso de la fusión fraccionada o fusión en zonas.

En la tabla 9 se dan las composiciones de algunas variedades usuales de hierro técnicamente puro.

TABLA 9 : VARIEDADES TECNICAS DE HIERRO PURO

DENOMINACION	C %	Si %	Mn %	P %	S %	O %
HIERRO ARMCO	0.015	0.01	0.02	0.01	0.02	0.15
HIERRO CARBONIL	0.01	TRAZAS	--	TRAZAS	0.004	0.5
HIERRO ELECTROLITICO	0.008	0.007	0.002	0.006	0.003	--
HIERRO DE ALTO VACIO	0.001	0.003	--	0.0005	0.0026	0.0004

El nombre "hierro ARMCO" es un nombre comercial derivado del fabricante inicial, la "American Rolling Mill Co".

En realidad, el hierro ARMCO es un acero producido en el horno Siemens-Martin, en el cual el carbono y los elementos de elaboración Si y Mn son reducidos hasta un mínimo por oxidación. Este material se utiliza sobre todo por sus propiedades magnéticas y como material de base para la producción de aceros aleados.

El "Hierro Carbonil" se utiliza sobre todo en la metalurgia de polvo, por su alto grado de pureza y porque es producido precisamente en forma de polvo. Durante la sinterización en vacío o en atmósfera de hidrógeno, se bajan aún más los contenidos de C, S y N.

El hierro electrolítico es producido en una proporción relativamente pequeña. Con frecuencia es purificado además por fundición en alto vacío o por cristalización múltiple en fusión de zonas. De esta manera es posible elevar tanto el grado de pureza que la suma de las impurezas no es superior a unas cuantas partes por millón.

3.1.1 Propiedades físicas y mecánicas del hierro puro.

Constantes físicas

Peso atómico	:	55.85 g/mol
Estructura cristalina:	:	CCuC α : parámetro a (910°C) = 2.866 Å CCuC δ : parámetro a (1425°C) = 2.94 Å CCaC γ : parámetro a (950°C) = 3.656 Å
Densidad relativa (20°C):	:	7.87
Punto de fusión	:	1539°C
Calor específico	:	α (20°C-700°C) 0.1075-0.230 $\frac{\text{cal}}{\text{gr-}^\circ\text{C}}$ γ (25°C-1500°C) 0.1220-0.171 $\frac{\text{cal}}{\text{gr-}^\circ\text{C}}$
Calor latente de fusión	:	64.9 cal/mol
Coefficiente de dilatación térmica	:	α (100-600°C) : (12.6-16) $\times 10^{-6}$ / °C γ (900-1110°C) : promedio (23.4) $\times 10^{-6}$ / °C
Resistividad eléctrica (0-900°C)	:	9.8-114 $\mu\Omega \cdot \text{cm}$.
Coefficiente de conducti vidad térmica (0-800°C)	:	0.18-0.07 cal/cm ³ seg °C
Punto de Curie	:	768°C

Propiedades Mecánicas

Resistencia máxima (última)	: 18-29 Kg/mm ²	= σ_R
Límite elástico	: 10-17 Kg/mm ²	= σ_E
Porcentaje de elongación	: 40-50%	
Estricción (reducción de área)	: 80-93%	
Dureza (Brinell)	: 45-55 DB	
Módulo de elasticidad	: 21000 Kg/mm ²	

Con excepción del módulo de elasticidad, las propiedades mecánicas dependen mucho de la estructura.

3.1.2 Estructura cristalina y transformaciones del hierro puro

Varios metales como el hierro, el estaño, el cobalto, el manganeso, el plutonio, etc., son polimorfos, es decir, a una temperatura determinada la red cristalina cambia de un tipo a otro. Esta transición es una recristalización y por lo tanto un fenómeno de nucleación y de crecimiento de los núcleos. (polimorfismo, transformación alotrópica).

Una vez que la temperatura termodinámica real de la transición está excedida en sentido ascendente o en sentido descendente, se forman núcleos de la nueva fase.

Este tipo de recristalización tiene mucho más semejanza con la solidificación que con la recristalización de un metal deformado en frío, ya que encontramos aquí una transición de fase, es decir, una reconstrucción total de la estructura cristalina durante la cual los límites de grano no se conservan de ninguna manera. En general el nuevo grano va a distinguirse en tamaño, forma y límites, de los demás (existen algunas excepciones).

Los cambios en las propiedades del metal que acompañan a tal transformación, son principalmente la consecuencia de la modificación de la red cristalina que determina las propiedades intrínsecas del metal y mucho menos la consecuencia de los cambios de distribución, es decir, del nuevo grano de la masa policristalina. En general, es por el cambio súbito de una pro

riedad intrínseca (p. ej. volumen específico) que se determina el punto de transformación alotrópica.

De todas las transformaciones alotrópicas de metales, las más importantes son las del hierro. Estas transformaciones son aparentes en la curva de calentamiento (diagrama de fundición) y de enfriamiento (diagrama de solidificación) en la figura 46. La curva de la izquierda (de enfriamiento) muestra de arriba hacia abajo en primer lugar el importante alto de temperatura que se manifiesta en el punto de solidificación. El hierro cristaliza en una red cúbica centrada en el cuerpo; esta fase es estable desde la temperatura de solidificación de 1539°C hasta 1400°C y se llama hierro δ .

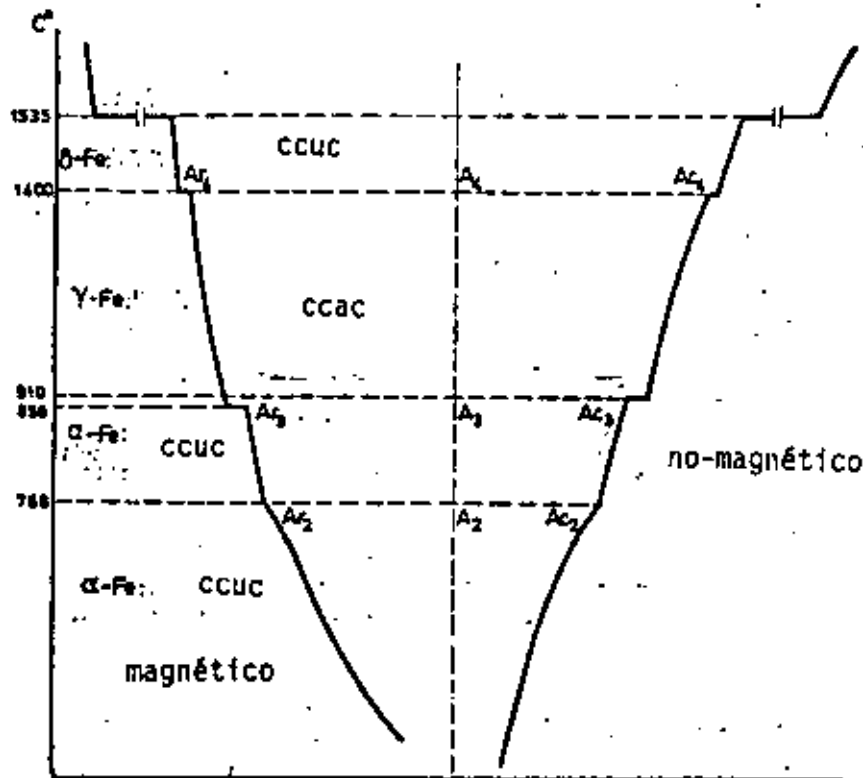


Figura 46 : Transformaciones alotrópicas del hierro puro.

A la temperatura de 1400°C se produce la primera recristalización: la red cúbica centrada en el cuerpo se transforma en una red cúbica de caras centradas (hierro γ).

Como se observa por el alto de temperatura durante la transformación y según la regla de las fases de Gibbs ($V = 1 + 1 - 2 = 0$), la transformación ocurre a temperatura constante. La nueva red cristalina se llama red γ y tampoco se conserva hasta la temperatura ambiente, ya que a los 898°C se transforma otra vez en una red cúbica centrada en el cuerpo, la que ahora llamamos red α . Lo anterior también ocurre a una temperatura constante. Las temperaturas de transformación de la figura

46 corresponden a un calentamiento o enfriamiento muy lento y pueden entonces ser aceptadas como temperaturas de equilibrio. La posición del punto Ar_3 es muy sensible a la velocidad de enfriamiento o de calentamiento. Para una velocidad de enfriamiento de $2^{\circ}\text{C}/\text{minuto}$ el punto Ar_3 se localiza a 898°C y para una velocidad de enfriamiento de $12^{\circ}\text{C}/\text{minuto}$ se localiza a 892°C .

Estas transformaciones, en principio reversibles, no ocurren a las temperaturas de equilibrio, sino con un subenfriamiento o un sobre-calentamiento que depende de la velocidad de enfriamiento o calentamiento.

La diferencia entre Ar_3 y Ac_3 se llama histéresis térmica. Es sobre todo la transformación en enfriamiento que está retardada y ocurre siempre con un sub-enfriamiento.

Los calores de transformación de los diferentes niveles son:

solidificación	:	65 cal/gramo
$\delta \longrightarrow \gamma$:	1.7 cal/gramo
$\gamma \longrightarrow \alpha$:	3.68 cal/gramo

Tiene lugar además otra anomalía a los 768°C . Aquí no se trata como se pensaba anteriormente, de una transformación alotrópica, sino solamente de un cambio a nivel atómico acompañado de un cambio en las propiedades magnéticas.

El punto A_2 (r y c) no corresponde a un verdadero escalón en la curva temperatura-tiempo, sino solamente es un codo representativo de la variación del calor específico. Este sube rápidamente desde 0.23 a 700°C has

ta 0.32 a 768°C y recae en seguida para llegar a 0.21 a los 800°C.
(Figura 52).

El punto A_2 se llama punto de Curie o temperatura de Curie; por debajo de este punto el hierro es ferromagnético, por arriba de este punto el hierro es paramagnético. También se habla de hierro α magnético y no magnético. La transición de una variedad a otra muestra una discontinuidad pronunciada a los 768°C, pero en realidad se extiende sobre una cierta zona de temperatura.

Una verdadera recristalización ocurre únicamente en los puntos A_4 y A_3 . En relación con las letras universalmente utilizadas para indicar las transformaciones alotrópicas del hierro, es conveniente mencionar el origen de éstas.

A = inicial de la palabra francesa "Arrêt"	= parada, alto.
r = inicial de la palabra "refroidissement"	= enfriamiento.
c = inicial de la palabra "chauffage"	= calentamiento.

La primera discontinuidad de la curva temperatura-tiempo fué descubierta en los aceros y nombrada A_1 ; de ahí la serie de símbolos A_1, A_2, A_3, A_4 cuando no se especifica, y Ac_1, Ac_2, Ac_3, Ac_4 en calentamiento, Ar_1, Ar_2, Ar_3, Ar_4 en enfriamiento. Más adelante se explicará porqué A_1 no aparece en la curva de enfriamiento/calentamiento del hierro puro.

Las denominaciones de hierro α , hierro γ , hierro δ , fueron introducidas hace mucho tiempo y son utilizadas en forma general, derivadas del análisis térmico como aparece en la figura 46. Esto sucedió mucho antes de que se supiera que a las diferentes variedades del hierro correspondían diferentes redes cristalinas, lo cual se descubrió en 1921 mediante el análisis con rayos X. En estos experimentos apareció también que en realidad no había más que dos variedades de hierro, es decir, el hierro α y el hierro γ , ya que el hierro α y el hierro δ son idénticos en estructura. El parámetro de la red del hierro α extrapolado hasta la zona δ concuerda con el valor encontrado experimentalmente para el hierro δ . (Ver figura 47).

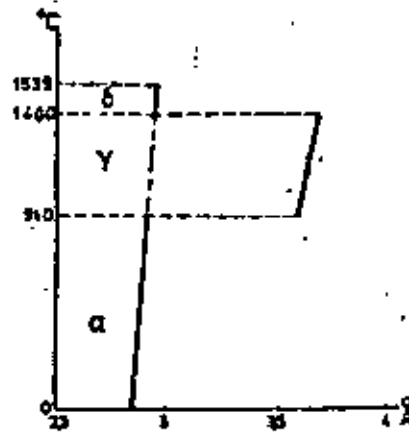


Figura 47 : Parámetro de las redes cristalinas del hierro puro en función de la temperatura.

Las transformaciones alotrópicas del hierro están acompañadas de un cambio súbito de volumen. Debido a eso, el hierro γ tiene a la misma temperatura que el hierro α una densidad más grande: Fig. 48 .

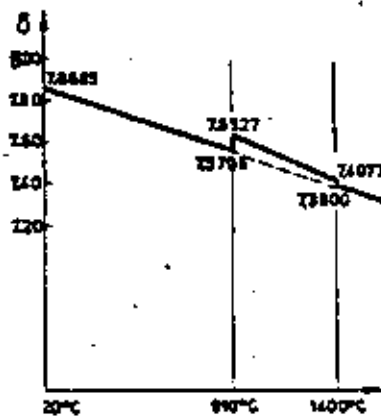


Figura 48 : Densidad del hierro en función de la temperatura.

Los puntos de transformación del hierro y del acero se determinan a menudo por dilatometría. Actualmente, los métodos dilatométricos se utilizan aún más que los térmicos, o sea, que los métodos basados sobre el cambio súbito del contenido total de calor.

Se supuso mucho tiempo que los fenómenos de histéresis térmica en el hierro dependían solamente del grado de pureza y de la velocidad de enfriamiento o calentamiento, y se pensó poder concluir que ésta histéresis desaparecería en el hierro muy puro y con cambios de temperatura muy lentos. Como no es el caso, se acepta ahora que en éstas transformaciones los niveles de energía de los últimos electrones de la capa del átomo de hierro, los cuales son responsables de las fuerzas de atracción y por tanto de la red cristalina, se cambian de repente, y que por ésto se necesita una energía de activación. Esto se confirma por mediciones del calor específico.

La posición de los puntos de transformación A_C y A_T depende de varios factores. Una compresión muy alta, baja los puntos A_3 aproximadamente 5°C por cada 1000 Kg/cm^2 . Sin embargo, la influencia principal se debe a los elementos de aleación como se analizará posteriormente.

Durante las diferentes transformaciones, la mayoría de las propiedades físicas como densidad, coeficiente de dilatación térmica, capacidad de conducción, etc., experimentan un cambio brusco. El cambio más importante es el de la solubilidad de los mayores elementos de aleación, principalmente del carbono. Esto es la base de la técnica de los tratamientos térmicos del acero.

Otro aspecto interesante de la relación que existe entre las fases α y δ aparece cuando se examina la mayoría de las propiedades físicas del hierro, especialmente de las constantes de la red, en función de la temperatura. La curva para la fase δ se encuentra exactamente sobre la prolongación de la curva para la fase α , como si la variación de una constante física en el trayecto de temperatura solamente se hubiera interrumpido temporalmente durante la aparición de la fase γ . Esto es visible en la curva de los parámetros de la red del hierro en la figura 47.

Esta continuidad aparece aún mejor en muchas aleaciones binarias del hierro con otros elementos, ya que muchos elementos pueden reducir la zona γ (véase más adelante).

3.1.3 Propiedades mecánicas del hierro puro y de monocristales de hierro

Las propiedades mecánicas de monocristales son claramente anisotrópicas. Incluso en un material policristalino con orientación de granos totalmente arbitraria, las propiedades mecánicas del material no serán el promedio aritmético de aquellas medidas en un monocristal en diferentes direcciones cristalográficas. Esto aparece por ejemplo en la relación de Hall-Petch sobre la influencia del tamaño del grano sobre las propiedades mecánicas: $\sigma_E = \sigma_0 + K d^{-1/2}$, en donde

σ_E = límite elástico

σ_0 = constante

k = constante de Hall-Petch

d = diámetro del grano

Muchas veces, durante la deformación de un metal, los granos se orientan más o menos según ciertas direcciones preferidas. Debido a esto, la anisotropía de las propiedades mecánicas de los granos aislados puede también aparecer en la masa policristalina.

Es posible medir muy precisamente la anisotropía de cristales de hierro por medio del módulo de elasticidad en diferentes direcciones cristalográficas. En cristales muy puros se determinaron los valores siguientes:

en la dirección [100] (arista de la celda) 13500 Kg/mm²

en la dirección [111] (diagonal en el espacio) 29000 Kg/mm²

en la dirección [110] (diagonales de cara) 21600 Kg/mm²

Es claro que la mayor resistencia a la deformación elástica se produce en la dirección de mayor empaquetamiento.

La deformación plástica tiene lugar principalmente por deslizamiento en la dirección de la diagonal espacial, sobre los planos de mayor empaquetamiento, como el (110). Sin embargo, hay deslizamiento también en diferentes direcciones cristalinas no precisas.

El esfuerzo cortante crítico depende mucho del grado de pureza y aumenta con una reducción de temperatura porque hay menos posibilidades de deslizamiento. Por eso, los valores medidos demuestran una dispersión importante, Para hierro Armco a temperatura ambiente se encontraron los siguientes valores extremos:

límite elástico — $\sigma_E = 8.2 - 13.2 \text{ Kg/mm}^2$
 resistencia a la ruptura — $\sigma_R = 15.6 - 22.8 \text{ Kg/mm}^2$
 porcentaje de elongación — $\epsilon = 84 - 17 \%$

3.1.4 Propiedades físicas del hierro puro

1) Ya que la magnetización se debe a una orientación de pequeños dominios dentro de la red cristalina, la fuerza para esto dependerá mucho de su dirección con referencia a la red cristalina. Por eso se distinguen en los monocristales direcciones de magnetización fáciles y difíciles. Esta sensibilidad a la dirección es menos pronunciada para la red cúbica centrada del hierro que para la red hexagonal del cobalto (Figura 49a y 49b).

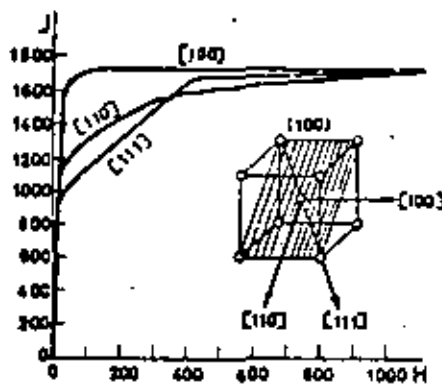


Figura 49a : Curvas de magnetización del cristal de hierro puro.

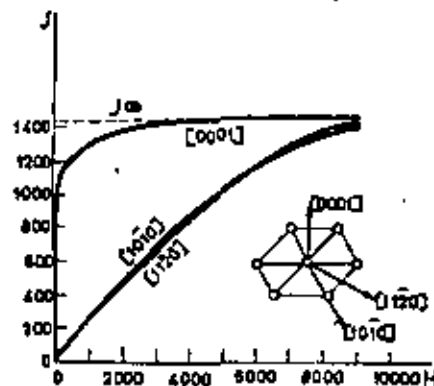
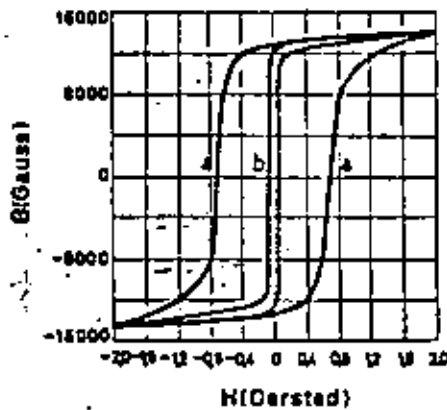


Figura 49b : Curvas de magnetización del cristal de cobalto puro.

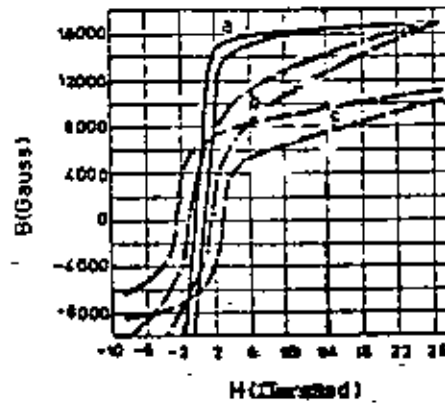
En un material magnético blando, se busca el mínimo de obstáculos al movimiento de las paredes entre los dominios magnéticos. Queda por tanto claro que las propiedades magnéticas del hierro dependen mucho del grado de pureza y del tamaño del grano. Esto está ilustrado en las figuras 50 y 51 por la influencia de un proceso de purificación con hidrógeno y del grado de deformación en frío sobre la curva de histéresis del hierro.

Figura 50 : Curva de histéresis de hierro Armco.



- a. recocido
- b. recocido en hidrógeno

Figura 51 : Curvas de histéresis de hierro electrolítico.



- a. recocido
- b. deformación en frío: 18%
- c. deformación en frío: 75%

En contraposición a esto, la posición del punto de Curie depende sólo ligeramente de los pequeños contenidos de impurezas.

2) El calor específico del hierro depende mucho menos del grado de pureza que las propiedades magnéticas.

La variación del calor específico es sobre todo importante en los puntos de transformación, como se puede apreciar en la figura 52. Como ya se dijo anteriormente, el calor específico presenta una variación fuerte cerca del punto de Curie (A_2). En la gráfica de enfriamiento (Figura 46) aparece por eso un cambio en la pendiente en forma de codo. En el punto A_3 , la curva tiene un valor mayor para el hierro α y un valor menor para el hierro γ (Figura 52). En el punto A_4 se produce lo contrario y la extrapolación de la curva de la zona α coincide con la curva del hierro δ .

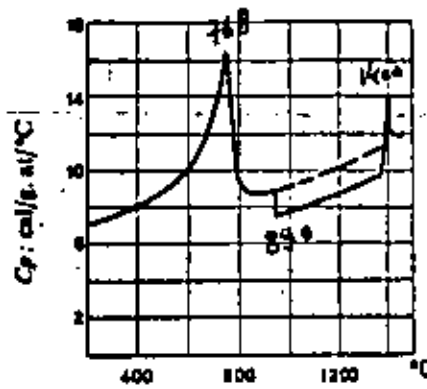


Figura 52 : Calor específico c_p del hierro en función de la temperatura.

3) Como para la mayoría de los sólidos, el coeficiente de expansión o dilatación térmica del hierro sube con la temperatura. Esto es válido igualmente en las zonas α , γ y δ . Sin embargo, ocurre una anomalía en la zona α para el punto A_2 , como se aprecia en la figura 53.

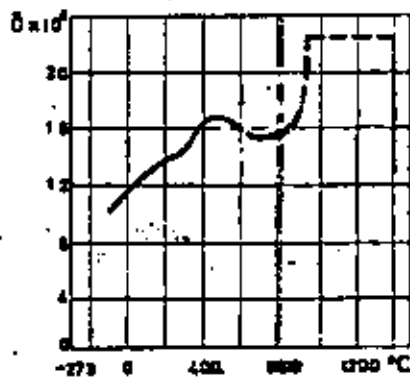


Figura 53 : Coeficiente de dilatación térmica lineal δ del hierro en función de la temperatura.

Durante la transición del estado ferromagnético al estado paramagnético, desapareciendo poco a poco el magnetismo espontáneo, ocurre un efecto de "magnetostricción" que reduciría el volumen hasta en un 1.6% aproximadamente si no fuera que existe una compensación por la dilatación térmica.

Entonces, la trayectoria del coeficiente de extensión como se representa en la figura 53, está definida por debajo del punto A_2 por la suma algebraica de la reducción de volumen por magnetostricción y del aumento de volumen por dilatación térmica. Esto explica el aumento brusco del coeficiente de extensión arriba del punto A_2 .

Entre temperatura ambiente y 100°C , el coeficiente de dilatación del hierro α es de 10×10^{-6} a 12×10^{-6} / $^\circ\text{C}$, del hierro γ de 900 a 1000°C 21×10^{-6} a 23.5×10^{-6} . Los valores para el hierro δ , o sea 16×10^{-6} a 19.5×10^{-6} / $^\circ\text{C}$ a 1400°C , corresponden con los valores del hierro extrapolados hasta esa temperatura.

4) Como la conductividad térmica y eléctrica del hierro puro es industrialmente menos importante que la de los metales cobre y aluminio, se conocen menos datos sobre la influencia de pequeños contenidos de impurezas. Sin embargo, aquí también es válida la regla de que la conductividad eléctrica y térmica disminuye por la adición de pequeñas cantidades de elementos ajenos y que el efecto depende del alejamiento en el sistema periódico entre el elemento aleado y el elemento de base, (regla de Norbury).

El aumento de la resistividad eléctrica del hierro puro con la añadidura de varios elementos, está ilustrada por los siguientes datos (en micro-ohm para un por ciento atómico del elemento ajeno).

Elemento	Co	Ni	Cu	Au	Cr	Al	P	C
Aumento	1.0	1.5	4.5	4.9	5.0	5.8	6.1	7.3

5) En la serie electroquímica de los elementos, el hierro tiene un potencial estándar de 0.42V anódico comparado con hidrógeno, o sea el hierro es menos noble que el hidrógeno, entonces, activo. También es menos noble que el Cu (0.34V catódico), pero más noble que el cinc (0.76V anódico). Por tanto, el hierro es atacado por el agua y por ácidos rápidamente. Sin embargo, la resistencia a la corrosión depende mucho del grado de pureza del metal.

Puede ocurrir en el hierro el fenómeno de la "pasivación" en un medio oxidante (por ejemplo ácido nítrico concentrado) por la formación de una capa de óxido que impide la continuación de la oxidación. Además, debido a la presencia de determinados elementos de aleación como el cromo, ya ocurre pasivación con contenidos muy bajos en oxígeno del medio oxidable.

Las aplicaciones muy importantes de los aceros inoxidable se basan sobre este comportamiento, el cual será discutido más adelante.

3.2 Aleaciones hierro-carbono

El carbono puede encontrarse en aleaciones Fe-C, en tres formas diferentes:

- en solución intersticial,
- en forma elemental, como grafito.
- en forma del compuesto carburo de hierro: Fe_3C

El carbono en su forma elemental solamente ocurre en fundición (véase más adelante). El único carburo de hierro que puede existir aunque en forma inestable, o sea no-termodinámico, al lado de soluciones sólidas de carbono en hierro, es el Fe_3C romboédrico, llamado cementita, por lo cual en el diagrama de fases Fe-C, solamente se refiere al carburo de hierro Fe_3C . Sin embargo pueden existir en aleaciones Fe-C, carburos de composiciones diferentes, pero estos carburos solamente se forman y existen a temperaturas debajo de $300^{\circ}C$. Durante el revenido de la martensita a baja temperatura se forma el carburo hexagonal Fe_2C , con frecuencia llamado carburo- ϵ en analogía con el nitruro- ϵ de hierro que tiene una red cristalina muy semejante. La composición de ese carburo depende de las condiciones de formación y sobre todo de la temperatura. Como se desvía mucho de la fórmula Fe_2C , se puede considerar ese carburo como una fase intermedia con zona de solución muy larga. Sólo se puede identificar en esa zona el "Percarburo" $Fe_{20}C_9$, que se forma durante el revenido de la martensita a los $300^{\circ}C$, pero no se conoce exactamente la estructura cristalina. El mecanismo según el cual estos carburos se convierten en cementita arriba de los $300^{\circ}C$, tampoco está completamente conocido hasta ahora.

Las aleaciones industriales de Fe-C se clasifican independientemente de los demás elementos de aleación, según el contenido en carbono, con clasificación principal:

- . acero : menos de 1.7 %
- . fundición : más de 1.7 %

Nota: la concentración límite entre el acero y fundición corresponde a un determinado punto del diagrama Fe-C cuyos datos de concentración y temperatura varían según la literatura utilizada.

En los aceros el nombre se refiere a la relación que existe entre el contenido en carbono y la dureza, o sea:

- . muy suave : C < 0.1 % también se usa "dulce"
- . suave : 0.1 - 0.25 % en lugar de "suave"
- . medio-suave : 0.25 - 0.40 %
- . medio-duro : 0.40 - 0.60 %
- . duro : 0.60 - 1.0 %
- . extra-duro : > 1 %

Además se consideran, en relación directa con el diagrama de fases, los aceros:

- . Eutectoides con C= 0.87 % (el dato varía según la literatura utilizada)
- . Hipo e Hiperectoides
- . Ledeburíticos o sea conteniendo el eutéctico ledeburita, y perteneciendo entonces ya a las fundiciones. Sin embargo este nombre solamente se utiliza para calidades de aceros muy altamente aleados donde ya se forman carburos complejos a concentraciones de carbono inferiores al 1.7%.

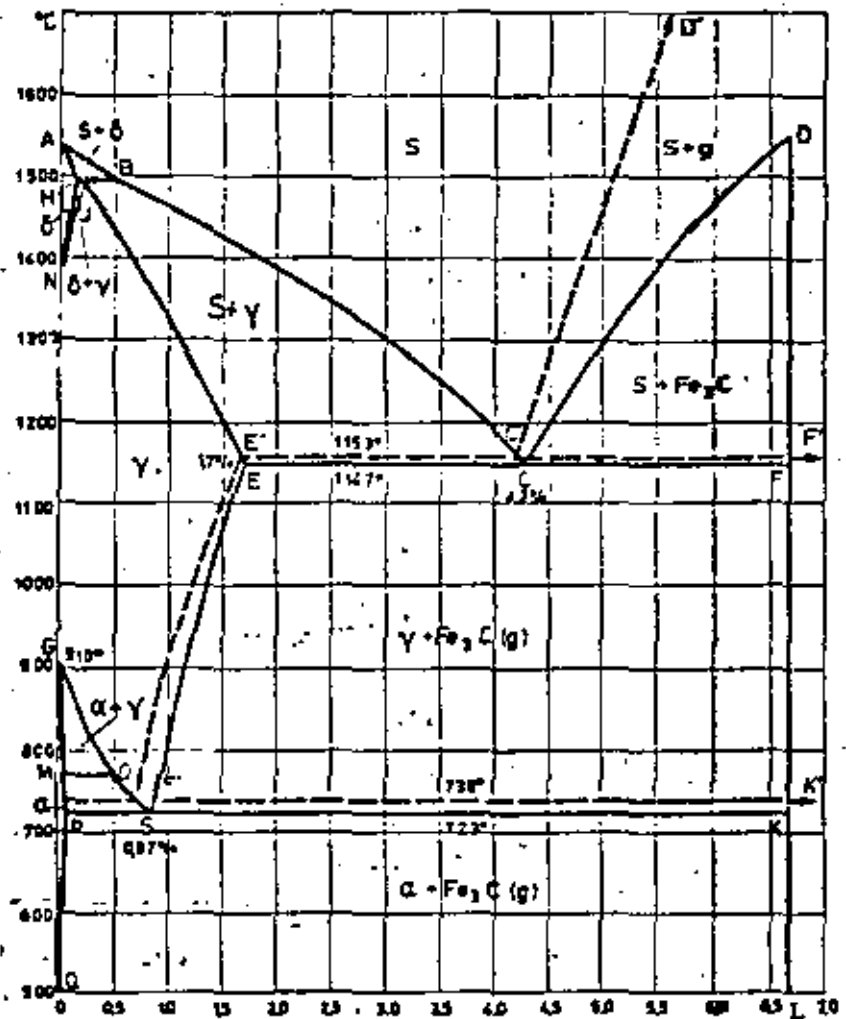
Aunque el acero se define como aleación de hierro con carbono, es inevitable que tenga también otros elementos, clasificados en la clase de impurezas como S, P, O, N, ... y en la clase de elementos de elaboración como Si y Mn; necesarios para la producción del acero.

Su influencia no se tomará en cuenta en la siguiente discusión de la estructura de los aceros con el diagrama de fases Fe-C, pero se discutirá más adelante (aceros aleados).

3.2.1 El sistema Fe-C

La característica más extraña del diagrama Fe-C es la existencia (casi) simultánea de dos sistemas: un sistema estable y un sistema metaestable.

Figura 54 :
Diagrama de estado Fe-C.
— Sistema metaestable.
- - - Sistema estable.



El sistema estable puede ser considerado en gran parte como un sistema binario hierro-grafito, del tipo de solubilidad total en el estado líquido, en el cual se presenta un eutéctico con una solubilidad reducida en el estado sólido al lado del hierro y una insolubilidad total al lado del grafito (Figura 54). El carbono baja el punto de fusión del hierro de 1539°C hasta 1153°C en el punto eutéctico C (ledeburita). La línea de liquidus hacia el grafito tiene una pendiente muy pronunciada

da desde el punto C hasta el punto de fusión del carbono ($\pm 3500^{\circ}\text{C}$).

Es preciso notar en este contexto que para las temperaturas usuales, debido a lo pronunciado de la línea de líquido C'D', el límite de solubilidad ya se alcanza con un carbono de 5%.

El sistema metaestable Fe-Fe₃C es completamente análogo al estable de hierro-grafito. En el diagrama Fe-Fe₃C la línea vertical DL representa su límite hacia la derecha. No se sabe si el punto D es un máximo o un codo en la línea de líquido, como sería normal para un producto intermetálico. La existencia de límites de solubilidad cerca de la vertical de concentración DL solamente está conocida para temperaturas bajas en condiciones muy inestables (véase el carburo-c).

La diferencia entre el sistema estable y el metaestable es muy relativa: el grado de estabilidad depende de muchos factores, principalmente de la temperatura y de los elementos de aleación adicionales. En aceros, solamente existe el sistema metaestable, mientras que en la fundición pueden coexistir los dos sistemas en proporciones que dependen mucho de la velocidad de enfriamiento y de la presencia de ciertos elementos de aleación. Aunque en la zona del acero (o sea C < 2.0%) el carburo de hierro Fe₃C tampoco se encuentra en estado de equilibrio termodinámico, la velocidad de la descomposición según:



es tan pequeña que se puede aceptar que el hierro se queda en condiciones de equilibrio "metaestable". Podemos considerar el diagrama binario Fe-Fe₃C en esta zona de acero como un diagrama de equilibrio y para la discusión de los aceros, solamente se utilizará este diagrama metaestable.

En primer lugar tenemos que llamar la atención sobre los datos de concentración y temperatura, dados en los diagramas de este texto, ya que pueden desviarse bastante de otros valores que aparecen en la literatura específica.

Hansen, por ejemplo da los puntos siguientes para elementos muy puros y en condiciones de equilibrio:

P:0.02%C; S:0.50%C; E:2.06%C; H:0.10%C; J:0.16%C; B:0.51%C.

Hace poco tiempo, se encontraron en condiciones experimentales óptimas los valores:

C:1158°C; C:1150°C; E:2.1%C; S:727°C y 0.76% C.

Debido a las 3 variedades alotrópicas del hierro (α , γ y δ) y a las diferencias con respecto a la solubilidad del carbono en estas formas alotrópicas, aparecen en el diagrama de equilibrio las zonas de solubilidad sólida homogénea y las zonas bifásicas correspondientes.

La pequeña zona de existencia de la fase δ homogénea está separada del metal fundido y de la fase γ respectivamente por las zonas bifásicas AHB (líquido + δ) y HNJ (γ + δ): la zona homogénea de solución sólida α está limitada por las zonas bifásicas GPS (α + γ) y PQLK (α + Fe₃C). Por otro lado, la zona de solución sólida γ , la cual es mucho más extendida debido a la gran solubilidad del carbono en la red cúbica, está limitada por una primera zona bifásica donde γ está en equilibrio con el metal fundido, por una segunda zona en donde está en equilibrio con δ y por una tercera donde está en equilibrio con Fe₃C.

En realidad, las líneas que delimitan las diferentes zonas del diagrama representan las variaciones de las transformaciones en el acero en función del contenido en carbono y de la temperatura. Conviene observar aquí que con excepción de la transformación magnética A₂ (línea MO), todos los cambios de fase están afectados mucho por variaciones relativamente ligeras de la concentración en carbono, como se describe a continuación.

El punto de fusión del hierro disminuye con mayor contenido en carbono y esto en mayor grado durante la formación de la fase δ , donde se alcanza más rápidamente la saturación, que durante la formación de la fase γ . Por otro lado, el punto de la transformación A₄ sube y aquel de

la transformación A_3 baja con mayor contenido en carbono. Además, debido a la ocurrencia de zonas bifásicas, se extiende sobre una zona de temperatura más larga. La temperatura de la transformación magnética únicamente baja muy poco con aumento de carbono. Desde el punto O la temperatura de transformación magnética en función de la concentración sigue la línea OS, o sea coincide con la temperatura de la transformación ($\gamma \rightarrow \alpha$).

Desde una concentración de carbono de 0.87%, coincidiendo con el punto eutectoide S, las transformaciones magnéticas y de fase $\gamma \rightarrow \alpha$ se quedan a la temperatura fija de 723°C, los puntos A_3 y A_2 coinciden con el punto A_1 . También el carburo de hierro Fe_3C experimenta una transformación magnética, pero de poca importancia, situada a unos 210 - 220°C. El punto de Curie de los per-carburos (Fe_2C) es superior, lo que permite una identificación de los carburos.

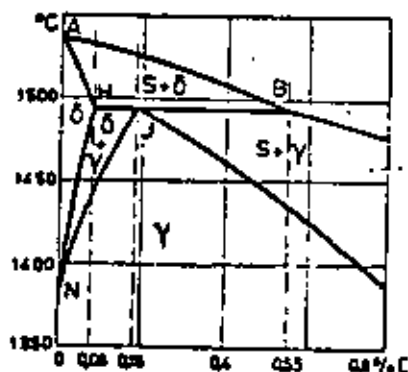


Figura 55 : Detalle del diagrama Fe-C, fase δ .

En el estudio de la solidificación y de las diferentes transformaciones del acero, se diferencia entre los aceros con menos de 0.55% C, los cuales forman la fase δ durante la solidificación, y los que tienen más carbono, solidificando directamente en la red cúbica a caras centradas de la fase γ (Figura 55). A su vez, éste último grupo puede dividirse en los aceros hipoeutectoides e hipereutectoides, depen-

diendo de si tienen menos o más de 0.87 de carbono.

Transformaciones de equilibrio durante el enfriamiento lento:

1º. A partir de un acero líquido con menos de 0.08% de carbono (Fig. III-2-2), se precipita durante el enfriamiento, pasando la línea de líquido AB, una solución sólida de carbono de hierro cúbico centrado en el cuerpo, llamada fase δ , cuya concentración en carbono varía según la línea de sólidos AH. Cuando esta solución insaturada llega a la línea HN, se forma desde ésta la fase γ , correspondiendo a la línea JN, hasta que la transformación $\delta + \gamma$ sea completa y no quede más que solución sólida γ .

Con un contenido entre 0.08 y 0.18% de carbono, se forma en primer lugar la fase δ , mientras que el metal líquido se enriquece en carbono hasta el punto B, de modo que a partir de este momento se formará también la fase γ según la reacción peritética:



hasta que el líquido B esté agotado. Durante el enfriamiento ulterior, la composición de las dos fases evoluciona según las líneas HN y JN: ambas fases disminuyen en contenido en carbono, pero la cantidad relativa de la fase γ aumenta hasta que la fase δ desaparezca totalmente, quedando solamente cristales γ .

También aceros con contenido entre 0.18 y 0.55% de carbono forman en primer lugar la fase δ , hasta que el metal líquido logre la composición B. A esta temperatura transcurre la reacción peritética con la formación de γ_J , ahora hasta el consumo total de fase δ . Durante el enfriamiento ulterior, la composición de la fase γ evoluciona según JE hasta que el líquido sea consumido y quede solamente la fase γ .

2º. De un acero líquido con contenido en carbono entre 0.55 y 1.7% cristalizan durante la solidificación directamente cristales de la fase γ . La zona bifásica muy larga ($\delta + \gamma$) y el intervalo de so-

lidificación, son dos factores importantes que favorecen una segregación de solidificación.

A pesar de la gran velocidad de difusión del carbono disuelto intersticialmente, pueden ocurrir importantes diferencias de concentración en los casos de enfriamiento relativamente rápido cuyas consecuencias se observan sobre todo durante las transformaciones ulteriores de la fase γ . Sin embargo, los diferentes tratamientos a los cuales está sometido la mayoría de los aceros, como recocido, laminado, forjado, etc., los cuales se efectúan a temperaturas de existencia de la fase γ , bastan generalmente para asegurar la homogeneización de la concentración de carbono.

3.2.2 Impurezas e inclusiones

Incluso impurezas disueltas en el metal líquido pueden ocasionar fenómenos de segregación muy importantes en el metal solidificado. Sobre todo los elementos S y P pueden ser comparados con el carbono a este respecto, pero las consecuencias de estas segregaciones son mucho más graves y peligrosas, porque es casi imposible eliminarlas por un recocido de homogeneización.

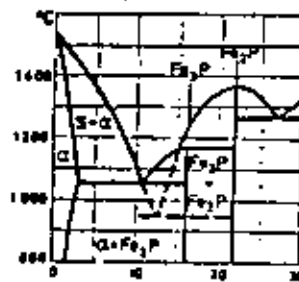


Figura 56 : Diagrama de equilibrio Fe-P.

El sistema binario Fe-P (Figura 56) presenta al lado rico en hierro una zona de solución sólida, así como una importante zona bifásica de separación de fases que termina con un eutéctico Fe-Fe₃P. A pesar de que el contenido en fósforo de un acero sea generalmente mucho menor que el contenido en carbono, la segregación en el caso del fósforo es mucho más importante porque la difusión de sus átomos muy grandes es mucho más lenta, y también mucho más peligrosa porque se trata de una impureza que puede empeorar mucho las propiedades mecánicas del acero cuando los límites de grano se enriquecen de fósforo.

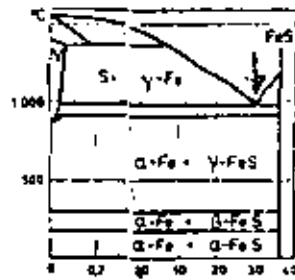


Figura 57 : Diagrama de equilibrio Fe - S.

Al contrario del fósforo, cuya solubilidad en el estado sólido puede compararse con la del carbono, el azufre casi es insoluble en el estado sólido del hierro (Figura 57). Como se muestra en el diagrama de equilibrio Fe-S, aún pequeñas concentraciones de azufre formarán en los límites de grano el eutéctico Fe-FeS, con bajo punto de fusión, especialmente durante el fin de la solidificación. Este aparece generalmente en la conocida "segregación en bloque" de azufre en lingotes de acero.

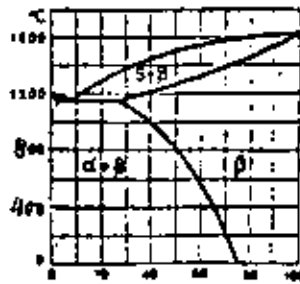


Figura 58 : Diagrama de equilibrio
FeS - MnS.

Por suerte existe la posibilidad de reducir esta segregación de azufre por la adición de Mn (manganeso). El sulfuro de manganeso MnS tiene un punto de fusión más alto que el acero, de modo que los cristales de MnS se cristalizan primero, lo que evita en gran parte una segregación nefasta de azufre en los límites de grano y reduce también la segregación en bloque (Figura 58).

Muchas otras impurezas producen inclusiones en el acero en forma de óxidos, silicatos, aluminatos, etc... Generalmente, estas inclusiones tienen un punto de fusión más alto que el acero y por eso su distribución será arbitraria con referencia a la estructura primaria del acero. Una excepción es el óxido de hierro FeO que tiene un punto de fusión de 1388°C. Este óxido aparece solamente en aceros no desoxidados o in suficientemente desoxidados, donde el óxido segrega en los límites de grano y provoca junto con el FeS la fragilidad en caliente que lleva a la formación de grietas.

La forma y localización de estas inclusiones depende fundamentalmente de la interacción entre los diferentes elementos, de modo que su influencia sobre las propiedades mecánicas del acero puede ser reducida al elegir cuidadosamente la concentración y la proporción de los elementos de elaboración y de las impurezas.

El estudio de las inclusiones en el acero puede dar indicaciones importantes sobre las posibilidades de utilización y sobre la elaboración anterior de un determinado acero, ya que se puede deducir del tipo de inclusión, de su forma, tamaño y cantidad no solamente el grado de pureza y unas propiedades mecánicas, sino también a menudo el método de elaboración, el tipo de adiciones y el tipo de conformado (laminado, forjado, etc.) al cual fué sometido el acero.

Las inclusiones se clasifican según su composición en inclusiones metálicas (MnS, FeS) e inclusiones no metálicas (óxidos, silicatos, etc.), según su tipo de formación en inclusiones endógenas y exógenas.

Las inclusiones endógenas se forman durante la solidificación del metal fundido, o bien por cristalización, o bien por reacción química. Las inclusiones exógenas constan en gran parte de escorias y partes del material refractario que se incluyen durante la solidificación.

1º.- Inclusiones Endógenas.-

Este grupo se refiere principalmente a los sulfuros, óxidos, silicatos, aluminatos y nitratos de hierro y de los principales elementos acompañándole, que se formaron por reacciones en el metal fundido o durante la solidificación. De este grupo importante solamente trataremos los más sobresalientes.

- FeS

En el diagrama de equilibrio (Fe-FeS (Figura 57) se observa que la solubilidad máxima del azufre en el hierro γ es de unos 0.05%. Esta solubilidad se reduce aún más con reducción de temperatura y llega casi hasta cero para el hierro - α . Se podría esperar entonces que el azufre se encontrara como eutéctico en los límites de grano. Sin embargo, Fe y FeS forman un eutéctico anormal en presencia de grandes cantidades de cristales primarios de Fe durante el cual el Fe eutéctico crece sobre los cristales γ existentes, de modo que los límites de grano sólo contiene FeS puro.

En la metalografía se puede reconocer el FeS en el acero por su color amarillo marrón, su forma oblonga y su localización en los límites de grano.

La segregación en bloque del azufre puede ser demostrada con el procedimiento de BAUMANN: un papel fotográfico está impregnado con una solución de 3% de ácido sulfúrico y apretado sobre la superficie pulida. En las zonas donde hay azufre, se forma el gas H_2S , el cual reacciona con la sal de plata de la emulsión fotográfica y forma una neblina local de sulfuro de plata. Un fijador fotográfico usual permite conservar la "imagen" de la distribución del azufre.

Pequeñas cantidades de FeS que no forman un contorno continuo de los granos, provocan la llamada "fragilidad roja" que fragiliza el acero y dificulta su forjado en el rango de temperatura de $800^\circ - 1000^\circ C$. Este efecto desaparece a temperaturas superiores. Cantidades mayores de FeS que contornan casi totalmente el grano, provocan la llamada "fragilidad en caliente" por arriba de $1000^\circ C$, provocado por un comienzo de fusión en los límites de grano.

- MnS

Se podría esperar del diagrama de la Figura 58 que cristales de solución sólida FeS-MnS aparecieran en todos los aceros. En realidad, se encuentran casi solamente inclusiones de MnS, los cuales, por consecuencia de su formación primaria, pueden crecer libremente en el metal fundido hasta formar cristales poliédricos y se encuentran siempre fuera de los límites de grano del hierro - γ . Sin embargo, los límites de grano del hierro - α , después de la transformación $\gamma \rightarrow \alpha$, pasan a menudo a lo largo de estas inclusiones. En metalografía se reconoce el MnS a su forma poliédrica y su color gris-azul.

- Los sulfuros de los elementos de aleación Ni y Mo forman inclusiones de bajo punto de fusión análogas al FeS, mientras que los sulfuros de los elementos Cr, Be, y Zn cristalizan primero como en el caso de

MnS, debido a sus altos puntos de fusión.

Las inclusiones de sulfuros son bastante plásticas a la temperatura de laminado o de forjado del acero. Se deforman plásticamente durante estas deformaciones de amasar y los productos finales demuestran una orientación pronunciada.

- FeO

Entre los diferentes óxidos de hierro, casi solamente aparece el FeO como inclusión, debido a las bajas concentraciones de oxígeno en el acero. Este óxido, llamado "wustita", es una fase intermedia entre Fe y O con amplios límites de solubilidad, que funde a una temperatura entre 1370 y 1424°C y pertenece entonces a los componentes de última solidificación. El óxido aparece generalmente en forma de bolitas de aspecto vidrioso, cuyo color puede variar desde amarillo-verde hasta rojo. Como FeO y FeS pueden formar un eutéctico, ambas formas de inclusión se encuentran generalmente en unión: en el centro de la inclusión compleja está el compuesto que está en exceso, envuelto con el eutéctico de los dos compuestos.

- MnO.

Debido a su alto punto de fusión (1700°C), el MnO cristaliza primariamente y se encuentra generalmente en el centro de los granos de hierro - γ . Su forma es menos poliédrica que aquella del MnS y con contenidos altos de Mn se forman pequeñas dendritas de color marrón oscuro hasta negro, dentro de los granos.

- SiO₂ y silicatos.

El silicio, utilizado como desoxidante, forma SiO₂ durante el procedimiento de afino del acero o con el oxígeno disuelto, el cual puede ocurrir como inclusión libre o formar silicatos con otros óxidos metálicos. SiO₂ forma inclusiones redondas, de aspecto vidrioso, que pueden identificarse fácilmente por medio de la luz polarizada. Los silicatos

endógenos son generalmente inclusiones redondeadas y vídriosas de color muy variable, a menudo asociadas con óxidos y sulfuros. Son constituyentes muy duros que casi no se deforman en el laminado y forjado y pueden distinguirse por ésto de los óxidos y sulfuros.

- Al_2O_3

El aluminio, que también se utiliza en la desoxidación, forma pequeños cristales duros de Al_2O_3 con punto de fusión de $2050^\circ C$. Estos cristallitos se encuentran a menudo en dispersión irregular como aglomeraciones o bandas.

2º.- Inclusiones exógenas.

Estas se introducen al acero durante la colada y constan principalmente de silicatos en general, provenientes de la erosión del material refractario del equipo de colada o de adiciones no disueltas de elementos o aleaciones de alto punto de fusión. Inclusiones grandes de silicatos se reconocen generalmente por su estructura vídriosa y la forma redondeada; su color puede variar mucho según la composición.

3.2.3 Macroestructura del acero

Cuando se examina una probeta metalográfica de acero con pequeña ampliación, de modo que las diferentes fases no aparecen, se observa que en general y especialmente después de un ataque adecuado, una estructura homogénea solamente ocurre en casos excepcionales. Esta macroestructura (o sea el aspecto, macroscópico de la heterogeneidad) es la consecuencia de heterogeneidades cristalográficas y químicas, de distribuciones irregulares de inclusiones y fases, lo que aparece después del ataque como zonas con diferentes grados de corrosión. Además, heterogeneidades físicas como diferencias en tamaño de grano u orientaciones locales preferidas pueden aparecer de este modo.

Con excepción de las estructuras que se forman durante los tratamientos térmicos o por diferencias locales en la velocidad de enfriamiento, la macroestructura está ocasionada por fenómenos que ocurren durante la solidificación. Los tratamientos ulteriores que el acero experimenta, como forjado y laminado, pueden modificar totalmente la estructura primaria, pero generalmente estos procesos no tienen la posibilidad de hacer desaparecer las heterogeneidades químicas. Como la cristalización primaria (es decir: la solidificación) es decisiva para la heterogeneidad final y además influye mucho en la macroestructura del producto deformado, se habla en esta relación del "carácter hereditario" que existe entre el producto acabado y la estructura primaria. Debido a eso, es posible deducir hechos referentes a la solidificación primaria y a otros tratamientos que experimentó el material a partir del examen macroscópico del acero acabado. En muchos casos es posible sacar conclusiones de este examen sobre la calidad de una determinada clase de acero o de un producto acabado.

3.2.3.1 El lingote

El acero destinado al laminado o forjado se vacía casi únicamente en forma de lingotes en moldes de fundición, llamados lingoteras. La solidificación y entonces también la estructura primaria dependen sobre todo del tamaño y de la forma del lingote.

Examinamos primero el mecanismo de la solidificación del acero líquido contra la pared fría y maciza del molde. Debido a las diferencias en condiciones de solidificación, especialmente en el alcance de la velocidad de enfriamiento, es posible discernir 3 zonas diferentes desde la pared del molde hasta el corazón del lingote: Figura 59.

1º.- La zona de templado.

Debido a la muy alta velocidad de enfriamiento de la capa delgada de acero líquido que está en contacto directo con la pared del molde, ocurre localmente un fuerte subenfriamiento y un alto grado de nucleación, el cual produce muchísimos cristalitos muy pequeños, con una orientación casi al azar.

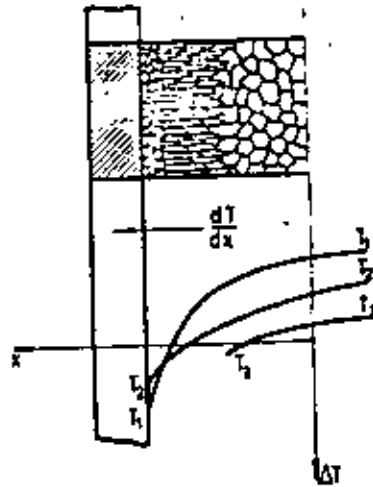


Figura 59 : Solidificación de un lingote.

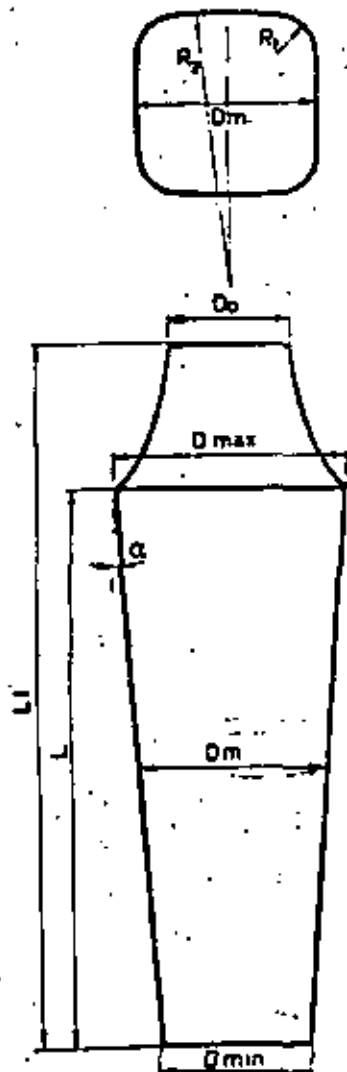


Figura 60 : Forma y proporciones de lingote

usual : $L_t = 1,25 L$

$D_m = L/3$

$0,15 D_m R_1 \quad 0,2 D_m$

$R_2 = 1,5 D_m$

Conicidad 7 a 8 %

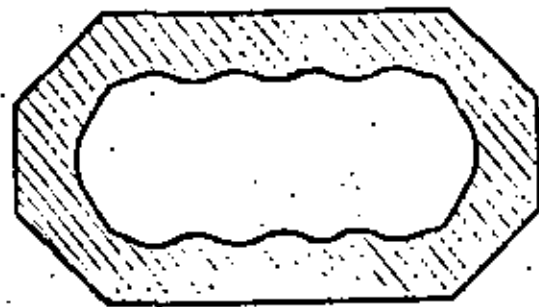


Figura 61 : Perfil transversal de molde del tipo: "corrugated mould"

2º.- La zona columnaria o de tallos.

Esta zona, representa el mayor volumen del lingote. La velocidad de crecimiento de los cristales es máxima en la dirección del mayor gradiente de temperatura, o sea perpendicular a la pared del molde. Así se forman "cristales de tallos", o sea cristales de forma alargada o dendritas dirigidas hacia el centro del lingote.

3º.- La zona central no dirigida.

Debido a la reducción de la velocidad de enfriamiento, los cristales de la zona central del lingote pierden poco a poco su dirección de crecimiento preferencial y no forman una estructura dirigida. Además se segregan en esta zona la mayoría de las impurezas.

Desde luego la transición entre estas zonas es paulatina y el volumen relativo de cada zona está determinado por varios factores, como la masa relativa del lingote y del molde, la temperatura de colada, las condiciones de enfriamiento, etc...

Un molde con pared completamente plana dirige las dendritas primarias de modo paralelo en una sola dirección, o sea perpendicularmente a la pared del lingote. Esto significa que la orientación preferencial, y entonces también la dependencia de la dirección (anisotropía) de las propiedades mecánicas, la cual es muy nefasta para el laminado y forjado, será tanto más grande cuanto más grande sea la superficie plana de la pared del lingote.

La superficie en la dirección longitudinal del lingote, tiene que ser plana para posibilitar la salida del lingote de su molde. Sin embargo, en la dirección transversal, se puede modificar la cristalización primaria por la opción de un determinado perfil de lingote.

El perfil transversal más sencillo es el circular. Sin embargo, el perfil circular tiene desventajas importantes, por las cuales casi nunca se utiliza: las dendritas primarias convergen hacia un solo punto y la segregación en el corazón del lingote es tan favorecida que la acumulación de impurezas haría inutilizable el lingote. Además en un lingote de forma circular, aparecen dendritas del mismo tamaño por toda el área lo que es desfavorable para la deformabilidad. Finalmente la forma redonda es muy poco práctica para el taller de laminado y forjado.

En la práctica, se trata no sólo de modificar la dirección de crecimiento de las dendritas utilizando superficies curvadas, sino además de variar la longitud de las dendritas impidiendo su crecimiento y disminuyendo de esta manera lo más posible la segregación de los elementos de última solidificación. Sin embargo, el criterio final para la forma de un lingote será la facilidad del laminado, que depende en gran parte de la estructura primaria.

Los perfiles de lingote utilizados en la práctica representan inevitablemente un compromiso entre las exigencias en relación a la homogeneidad y laminabilidad de los lingotes y el rendimiento en la colada y en el laminado. Es comprensible que tanto la forma como el tamaño de los lingotes depende mucho de la clase de acero. En general se pueden distinguir 3 categorías principales de lingotes:

1º.- Para aceros finos y aleados, que se vacían en lingotes relativamente pequeños (máximo 2000 Kg.) se utilizan casi únicamente moldes de forma cuadrada con "hot top", representado en la Figura 59. El "hot top" o "cabeza perdida" se obtiene con un molde separado de conicidad contraria, colocado sobre el molde principal, recubierto interiormente con material refractario para conservar la parte superior del molde durante un tiempo lo más grande posible en el estado líquido, y localizar así el rechupe y la segregación en la parte superior, la cual se elimina después. A menudo, la superficie libre del lingote se cubre inmediatamente después de la colada con una capa de polvo aluminó-térmico ($FeO + Al$).

Con la representación esquemática de la Figura 60, la cual indica las dimensiones estándar de moldes para aceros especiales, se puede llegar a una vista general de los factores que determinan finalmente la forma de un molde. La conicidad del lingote, necesaria para poder sacar el lingote de su molde, se reduce lo más posible para evitar diferencias estructurales en la dirección longitudinal. El centro de curvatura de los planos curvados (R_2) y de las esquinas (R_1) se sitúa fuera del centro del lingote, de modo que las dendritas crecen hacia puntos diferentes. Además se eligen forma y tamaño del "hot top" para obtener una pérdida pequeña, pero lo suficiente para incluir totalmente el rechupe.

Para lingotes más grandes (superiores a 2 toneladas) la influencia de los planos en este tipo de molde se vuelve demasiado importante y se utiliza de preferencia una superficie ondulada ("corrugated mould"), de modo que la dirección de las dendritas varíe más, mientras que en unos casos se aumenta aún más la superficie relativa de las paredes, utilizando una sección de tipo rectangular (Figura 61).

2º.- Este último tipo, y también el tipo cuadrado no ondulado se usa sobre todo para la producción en masa de acero corriente, el llamado "tonnage steel". La sección es cuadrada o rectangular, según el tipo de laminado (perfiles, productos planos), y los lingotes se cuelan sin "cabeza perdida", sea en colada por abajo, o en colada por arriba. La colada por abajo se usa en general para lingotes bastante pequeños que se cuelan en grupos por un canal central de colada con las ramificaciones necesarias. Los lingotes más pesados se cuelan únicamente por arriba, y a menudo en moldes de conicidad invertida (apertura grande por abajo).

3º.- La colada de acero no-calmado, o sea "acero efervescente" ocupa una posición especial, no tanto por el tipo de molde en cual es totalmente análogo a aquel para la colada de arriba de "tonnage steel", sino por la macroestructura muy especial. Como se sabe, la desoxidación de un acero efervescente es incompleta, de modo que durante la solidificación la desoxidación por medio del carbono tiene lugar según la

reacción:



El grado de desoxidación se elige para que la reacción sólo empiece cuando una capa de espesor determinado ya está solidificada contra la pared, de modo que el contenido en oxígeno de la zona líquida aumenta y la producción de gas comienza de repente. Ya que la producción del gas CO sigue durante toda la solidificación, se forman varios huecos. Sin embargo, esa porosidad no es inconveniente en el laminado, a condición de no llegar a la superficie, donde podrían producirse grietas. Las paredes de los huecos internos no son oxidadas (contacto con el gas CO), y se sueldan perfectamente cuando se aplanan durante el laminado.

El acero efervescente tiene unas propiedades interesantes. Por la producción de gas, el crecimiento y la dirección de las dendritas está perturbado, y la masa en solidificación se queda en movimiento. Por eso, la segregación es menos pronunciada: se encuentra siempre una primera zona de segregación en contacto con la zona exterior sin porosidad, llamada "capa de tocino" y una segunda zona en el centro. La "capa de tocino" tiene una pureza bastante alta y buena deformabilidad, lo que es especialmente importante para el laminado de productos planos que tienen generalmente criterios severos en relación a defectos de la superficie.

La macroestructura de un lingote proporciona información importante en relación con la forma del bloque, la temperatura de colada, la nucleación, la segregación de impurezas y la laminabilidad.

3.2.3:2 La macroestructura del producto deformado en caliente

Los tratamientos mecánicos como laminado y forjado cambian totalmente la estructura primaria: los ejes de las dendritas se rompen y se orientan en el sentido de la elongación del metal. Así se originan las lla

masas "fibras" del metal. Esta estructura fibrosa es una medida de la heterogeneidad que apareció durante la solidificación y además es determinante para el grado de deformación. La importante orientación preferencial provocada por las deformaciones mecánicas, y la elongación de las inclusiones acompañándola, son la causa de la diferencia de propiedades según la dirección en un producto laminado o forjado. Esta diferencia en propiedades se llama "el través" y las propiedades de resistencia mecánica y de ductilidad pueden ser bastante superiores en la dirección longitudinal que transversal.

3.2.4 Microestructura del acero

3.2.4.1 La transformación de la austenita

Todas las aleaciones con menos de 1.7% recorren durante su enfriamiento después de la solidificación total la zona homogénea γ . En este intervalo de tiempo y de temperatura, el acero se compone de un solo componente, llamado "austenita" (según Sir Robert Austin). Todos los constituyentes que pueden ser observados a temperatura ambiente con el microscopio y formados en condiciones de equilibrio o con enfriamiento relativamente lento, se forman entonces a partir de la austenita. Según el diagrama de equilibrio Fe-C (Figura 54) hay que distinguir dos transformaciones diferentes: la determinada por la disminución de la solubilidad del carbono con baja de temperatura según la línea ES, y aquella provocada por la transformación alotrópica de $\gamma \rightarrow \alpha$ según la línea GS.

La formación de fases, a partir de una solución sólida, como p. ej. la austenita, es totalmente análoga a la cristalización a partir de una solución líquida. Sin embargo, hay que tener en cuenta dos factores importantes: en las transformaciones en estado sólido el establecimiento del equilibrio es en general mucho más lento y la difusión juega un papel mucho más importante que en estado líquido. Por otro lado,

la solución sólida es menos homogénea que la solución sólida (desde el punto de vista químico) y cristalográficamente totalmente heterogénea. Esto significa sobre todo que la estructura cristalográfica de la austenita influirá inevitablemente en los constituyentes futuros, no sólo en lo que se refiere a su nucleación, sino también a su forma ulterior.

- Cuando la austenita contiene más de 0.87% C, se precipita Fe₃C durante el enfriamiento según la línea de saturación ES. Esta cementita contiene 1 átomo de carbono y 3 de hierro por "molécula", o sea 25% atómico de carbono. En porcentaje de peso obtenemos:

$$\frac{12}{12 + (3 \times 56)} \times 100 = 6.67\% \text{ C}$$

Como para la mayoría de los carburos, se trata de un compuesto muy duro, el cual se sitúa en la escala de dureza Mohs entre feldespato (6) y cuarzo (7). En un acero normal, la cementita contiene siempre Mn₃C, pero estas pequeñas cantidades de Mn (manganeso) modifican muy poco la estructura cristalina y tampoco varía el contenido en carbono, porque los pesos atómicos de Fe (56) y Mn (55) se diferencian poco.

La precipitación de cementita empieza siempre en los límites de grano de la austenita, de modo que alrededor de los granos originales de austenita se forma una red de cementita, tanto más gruesa cuanto más alto es el contenido de carbono. La cantidad de cementita que se forma de este modo, es proporcional al contenido en carbono superior al punto eutectoide, y esta dada por:

$$C_m (\%) = \frac{C\% - 0.87}{6.67 - 0.87} \times 100 \text{ y tiene entonces el valor}$$

máximo de

$$\frac{1.7\% - 0.87}{6.67 - 0.87} \times 100 = 14.3\%$$

- Cuando la austenita tiene menos de 0.87% C, la transformación $\gamma \rightarrow \alpha$ empieza cuando se llega a la línea GS. La fase α precipitada se llama "ferrita". Como la solubilidad de carbono en ferrita es muy pequeña, la concentración de la austenita residual aumenta según GS.

- El punto eutectoide pertenece a ambas curvas de saturación GS y ES. Esto significa que durante la formación de la ferrita según GS, la austenita no puede disolver más carbono cuando llega al punto S, ya que alcanzó la saturación total. Para una composición hipereutectoide, ($C > .87\%$) la fase austenítica llega al mismo punto S después de la precipitación de "cementita" secundaria según ES. En S tiene que ocurrir la transformación $\gamma \rightarrow \alpha$: en este punto se forman simultáneamente ferrita y cementita, casi siempre como mezcla eutectoide normal, llamada "perlita".

El mecanismo de esa transformación se discutirá en detalle más adelante. Por ahora se puede decir que la perlita se forma por la división de la fase austenita en las fases ferrita y cementita. Ambas fases crecen como laminillas alternadas con un frente de crecimiento común, saliendo del límite de un grano de austenita y avanzando hacia el interior de dichos granos.

Además observamos en el diagrama de equilibrio que ni la ferrita primaria (formándose desde γ según GS), ni la ferrita que es parte de la perlita, es puro hierro- α . A la temperatura del punto eutectoide la ferrita puede disolver 0.025% C, lo que entonces representa el contenido teórico mínimo de la ferrita formada como uno de los constituyentes de la perlita. Además, los elementos de elaboración Mn y Si, así que las impurezas P y S se distribuyen con determinados coeficientes de distribución entre el hierro - α y la cementita Fe_3C , de modo que la ferrita de hecho se compone de una solución sólida compleja de pequeñas cantidades de estos elementos en hierro - α .

La solubilidad de C en hierro- α , que a 723°C es de 0.025 %, disminuye con baja de temperatura según la línea PQ (Figura 54). Durante un enfriamiento en condiciones de equilibrio a partir de la temperatura eutectoide, el exceso en carbono se precipita en forma de películas delgadas de cementita alrededor de los granos de ferrita. La formación de esa "cementita de límite de grano" se reprime en un acero conteniendo perlita, ya que la cementita saliendo de la ferrita en el enfriamiento crece de preferencia sobre las laminillas ya existentes de cementita.

Un fenómeno análogo se produce en la formación de cantidades muy pequeñas de perlita en el punto eutecticoide. Según el diagrama se esperará la formación de perlita en el punto S para cada acero con un contenido en carbono de más de 0.025%. Sin embargo, se observa la perlita a partir de un contenido en carbono de 0.06%. Para contenidos en carbono entre esos dos valores no se forma un eutético normal en el punto S, sino que la ferrita crece sobre los cristales primarios de ferrita, mientras que la cementita Fe_3C se precipita en forma de cementita de límites de grano.

3.2.4.2 Apariencia cristalográfica de los constituyentes

La microestructura del acero se deduce de las observaciones anteriores relacionadas con la transformación de la austenita y se presenta en gráfica en la Figura 62 en la cual se observa que un acero hipoeutectoide se compone de ferrita + perlita, un acero eutectoide únicamente de perlita y un acero hipereutectoide de perlita + cementita.

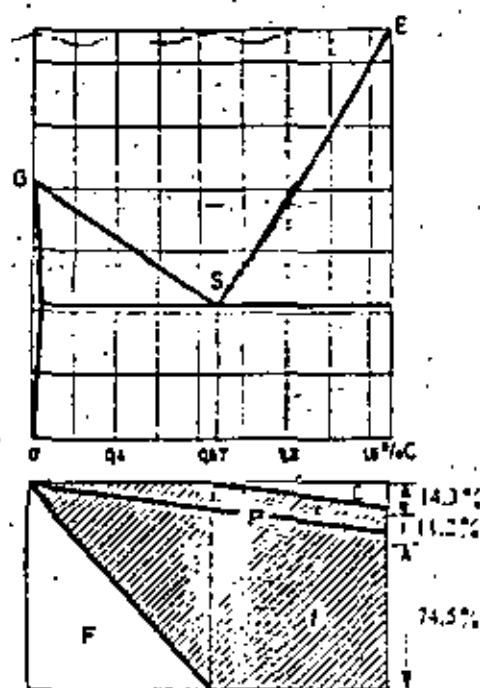


Figura 62 : Diagrama estructural de acero:

- F = % ferrita libre
- c = cementita en perlita
- P = % perlita
- f = ferrita en perlita
- C = % cementita libre

En la denominación de los constituyentes se hace una diferenciación según el momento de formación:

se distingue para ferrita (Figura 62).

- ferrita proeutectoide : formada sobre GS.
- ferrita eutectoide : formada en el punto S.

para cementita:

- cementita primaria (en fundición) : formada sobre DC.
- cementita eutéctica (en fundición) : formada en C.
- cementita secundaria o proeutectoide : formada sobre ES.
- cementita eutectoide : formada en S.
- cementita terciaria (en general cementita de límite de grano): formada sobre PQ.

La apariencia metalográfica de los constituyentes de una serie de aceros con contenido en carbono aumentando se ilustra en varias micrografías. En relación con la forma y el tamaño de los granos, hay que observar que esos no tienen ninguna relación con el tamaño original de la austenita, ya que la transformación de la austenita empieza en los límites de grano de la austenita (nucleación), de modo que el centro de los granos de ferrita corresponde más o menos con los límites primarios originales de la austenita. En general, el número de granos de ferrita será más grande que el número original de granos de austenita. La perlita se forma en principio como pequeñas islas entre los granos de ferrita, y con contenidos más altos en carbono está rodeada por una red de ferrita. El acero eutectoide es totalmente perlítico, los granos se pueden distinguir únicamente por la orientación diferente de la perlita.

En el acero hipereutectoide aparece una red continua de cementita secundaria o proeutectoide. Esta se forma en los límites de grano de la austenita, mientras que los granos de perlita crecen desde las líneas de cementita hacia el interior de los granos originales de austenita.

En las micrografías se observa que durante el ataque normal con nital (3% HNO_3 en alcohol) ni la ferrita, ni la cementita proeutectoide se

coloran. Sin embargo, el constituyente perlita, que es la mezcla eutectoide de las fases ferrita y cementita, tiene un color oscuro. Con ampliaciones pequeñas hasta medias, el constituyente perlita aparece de color gris. Estas mismas zonas observadas en ampliaciones superiores (p. ej. 1300), se disuelven claramente en zonas de líneas alternadas blancas y negras. Entonces se puede preguntar ¿qué fase de la perlita tiene el color oscuro?. Además, es extraño que aún en ampliaciones ópticas muy fuertes, la anchura de las líneas blancas y negras en perlita es casi igual, a pesar de que se sabe que la perlita contiene 13 % de cementita y 87 % de ferrita. La proporción en volumen entre cementita y ferrita es entonces de 1/6.5.

En fotografías con el microscopio electrónico aparece claramente que el contraste en la imagen se forma en realidad por una desnivelación formada por el ataque, durante el cual la cementita es menos atacada, y su aparición en relieve es aún aumentada (como es la fase más dura, ya tenía un relieve después del pulido). En un ataque ligero, son en primer lugar los límites entre ferrita y cementita que se disuelven, en un ataque más fuerte, se excava la ferrita entre las laminitas de cementita.

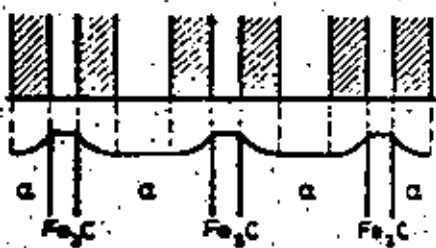


Figura 63 : Representación esquemática del relieve de perlita atacada y de la imagen óptica.

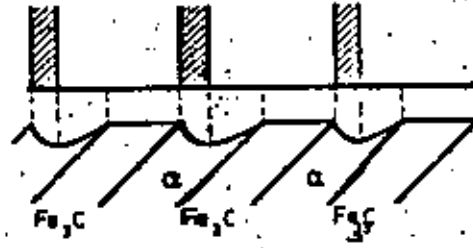


Figura 64 : - Reducción del número de líneas en corte inclinado.

Las líneas oscuras de la perlita en el microscopio óptico se deben a la dispersión de la luz en las paredes inclinadas de la ferrita (Figura 63). Eso explica también porqué en la imagen óptica de la perlita, la distancia aparente entre las laminillas varía mucho con la inclinación de éstas en relación con el plano de pulido (Figura 64). Cuando las laminillas de cementita forman un ángulo pequeño con el plano de pulido, la excavación se vuelve asimétrica, de modo que el número de líneas oscuras disminuye a la mitad.

3.2.4.3 Propiedades mecánicas de los constituyentes

Las propiedades mecánicas de los constituyentes en forma de monocristales o de granos separados tienen sobre todo un valor teórico. Sin embargo, si se dan como valores promedio de una masa policristalina de un solo constituyente, es posible calcular con esos las propiedades mecánicas de un acero en función de su estructura (Fig. III-2-9 y III-2-12). En relación con ésta, queda claro que no existe una resistencia real a la ruptura para cementita, mientras que el valor hipotético de 3.5 Kg/mm² tiene poca importancia en la práctica.

Como valores aproximados se utilizan:

	ruptura	A	D. Brinell
ferrita	28 Kg/mm ²	50 %	80
perlita	80 Kg/mm ²	10 %	200
cementita	- - -	0 %	700

Estas propiedades dependen de la estructura, por ejemplo del tamaño del grano y de la composición, los valores indicados valen para la composición de un acero normal y para la estructura perlítica normal. Con estos valores se puede calcular la resistencia a la ruptura para aceros hipoeutectoides en estado normal, con contenidos normales en impurezas, en función del porcentaje en ferrita (F), perlita (P) y del contenido en carbono (C).

$$\sigma_r = \frac{28 F + 80 P}{100} = 0.28 F + 0.80 P$$

$$\sigma_r = 0.28 + 0.52 P \quad (\text{ya que } F=100-P)$$

$$\sigma_r = 28 + \frac{0.52 C}{0.87} \times 100 = 28 + 59.77 C = 28 + 60 C$$

La Figura 65 da las propiedades mecánicas de un acero normal con estructura normal en función del contenido de carbono.

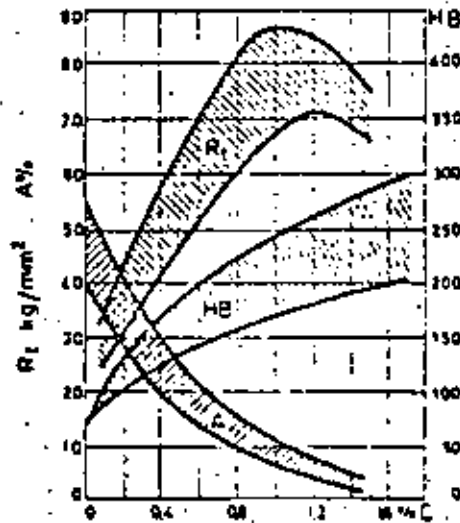


Figura 65 : Propiedades mecánicas de acero en función del contenido en carbono.

3.3 Transformaciones de las aleaciones Fe-C

3.3.1 Austenitización

Se entiende con el término "austenitización del acero" la formación de la fase austenita, más o menos homogénea, a partir de la mezcla de las fases ferrita más cementita. De hecho, aún si se empieza con martensita, este constituyente se descompone en ferrita y cementita durante el calentamiento; y esto ocurre además antes de alcanzar el punto figurativo de la composición en la zona austenítica homogénea.

En este caso, se trataría de una dispersión muy alta de las partículas de cementita en la matriz de ferrita y la austenitización se aceleraría, pero en principio se trata igualmente de formar austenita a partir de la mezcla de las fases ferrita y cementita.

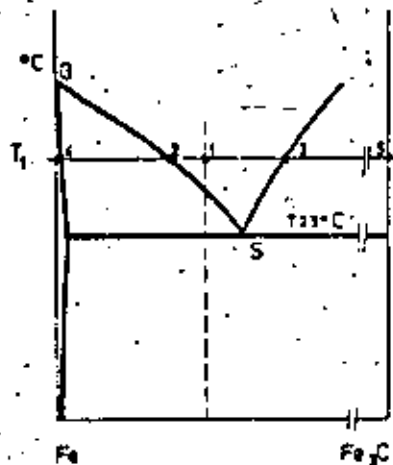


Figura 66 : Concentraciones durante el proceso de austenitización

Es muy importante estudiar el mecanismo de la formación de austenita. Para eso, tomemos un acero de composición hipoeutéctico de 1 (Figura 66). Debajo de la temperatura eutéctico encontramos partículas de cementita en una matriz de ferrita. Si calentamos la probeta a la temperatura T_1 , la cementita (punto 5) en contacto con ferrita (punto 4)

ya no es estable. A la temperatura dada la cementita reacciona en seguida con la ferrita adyacente, formando una capa de austenita alrededor de la partícula de cementita. Desde que una parte de austenita se formó entre la cementita y la ferrita, aparece la configuración siguiente: cementita (punto 5), austenita en contacto con cementita (punto 3), la misma austenita en contacto con ferrita (punto 2) y ferrita (punto 4). Se observa entonces, que desde el principio, la fase austenítica tiene un gradiente de concentración en carbono (de 3 a 2). Durante el crecimiento ulterior de la zona austenítica, los valores límites 2 y 3 de la concentración en carbono permanecen constantes en la austenita hasta que la última partícula de cementita se disuelve. Mientras esto ocurre, la concentración máxima en carbono en austenita se reduce poco a poco del punto 3 al punto 1.

La concentración mínima en carbono en austenita (punto 2) también permanece constante tanto tiempo como esté presente la ferrita.

Cuando la última ferrita se transforma en austenita, esta concentración mínima evoluciona del punto 2 hacia el punto 1. Finalmente, la austenita tiende a la concentración homogénea en carbono representada por el punto 1. Para una composición hipereutectoide, el mecanismo de la austenización es análogo, sólo que la ferrita desaparece en primer lugar y la cementita después.

3.3.2 Influencia de la velocidad de enfriamiento sobre la transformación γ - α

Durante la discusión de la transformación del hierro puro se observó ya que el punto de transformación γ - α se desplaza hacia menores temperaturas cuando aumenta la velocidad de enfriamiento. El carbono en solución aumenta aún más este fenómeno, de modo que la represión de esta transformación aumenta con el contenido en carbono para una velocidad de enfriamiento constante. Mientras que esta represión en el hierro puro es principalmente un fenómeno de histéresis y relacionado con la energía de nu-

creación del hierro - α , en las aleaciones hierro - carbono ocurre además un desplazamiento del equilibrio local por la difusión lenta del carbono en la austenita.

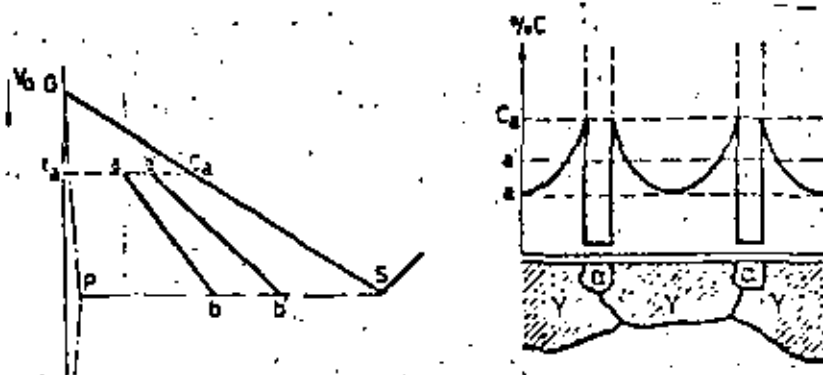


Figura 67 : Influencia de la velocidad de enfriamiento sobre la transformación gama-alfa

Si por ejemplo, un acero con un contenido en carbono de 0,2% se enfría desde la zona homogénea austenítica con una velocidad de enfriamiento constante, la formación de los primeros cristales de ferrita no empieza sobre la línea de equilibrio FS (Figura 67), sino en un punto "a" situado más abajo. Si en "a" se han formado los primeros cristales de ferrita, el carbono que estaba en este lugar se está desalojando hacia la austenita alrededor y ésta austenita, en contacto con la ferrita, tiene entonces una concentración representada por C_a (Figura 67), ya que ésta es la concentración de la austenita en equilibrio con ferrita a la temperatura T_a . Con el enfriamiento ulterior, la concentración en carbono de la austenita evoluciona en el límite austenita-ferrita según C_aS y en la austenita a distancia máxima de ese límite según una línea como ab . La concentración promedio del carbono en la austenita evoluciona según $a'b'$. La línea ab representa además las temperaturas de comienzo de la transformación en función del contenido en carbono para la velocidad de enfriamiento $V = V_0$. La línea ab no sólo está situada abajo de GS , sino que además tiene una mayor inclinación, ya que la estabilidad de la austenita y también el subenfriamiento, aumentan cuando el

contenido en carbono de la austenita residual aumenta. La distribución del carbono que se establece en este mecanismo está representado esquemáticamente en la Figura 67.

En las zonas de austenita con menor contenido en carbono, pueden formarse nuevos cristales de ferrita, lo que reduce la distancia de difusión y afecta el subenfriamiento de la transformación. Como se discutirá más adelante, también la forma de los cristales de ferrita depende de la velocidad de enfriamiento.

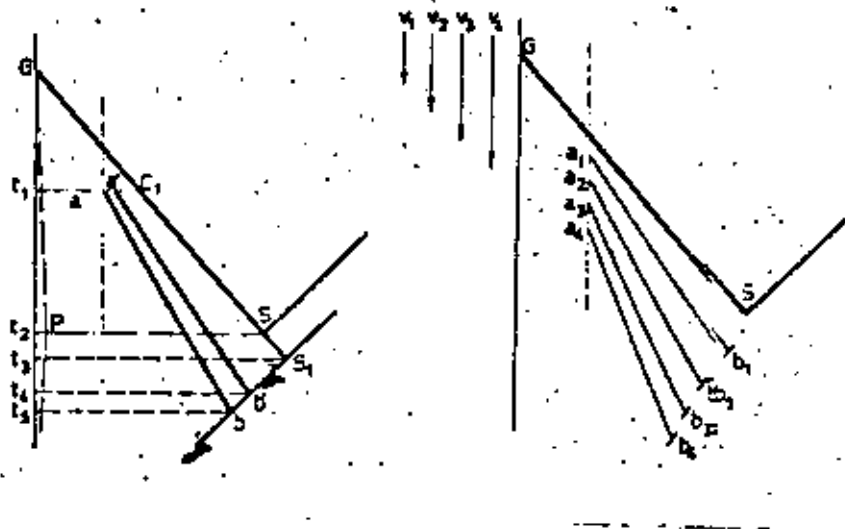


Figura 68 : Influencia de la velocidad de enfriamiento sobre la posición de la línea GS

La distribución heterogénea del carbono en la austenita, debido a la difusión insuficiente, tiene una influencia importante sobre la formación de perlita. Cuando la formación de ferrita, a una velocidad de enfriamiento determinada (Figura 68), comienza en "a" a la temperatura T_1 , la austenita en contacto directo con la ferrita, evoluciona durante el enfriamiento ulterior según la línea de equilibrio GS, la austenita más pobre en carbono según ab y la composición promedio según a'b'. Cuando la austenita en equilibrio llega al punto S, no se forma inmediatamente perlita a la temperatura T_2 , sino con un pequeño subenfriamiento en S_1 a la temperatura T_3 . La austenita que no está en contacto con la ferrita y que tiene un contenido en carbono menor, solamente llega al límite de saturación a una temperatura todavía más baja, por ejemplo T_4 , mientras que la austenita más pobre en carbono tan sólo llega a la satura--

ción en carbono en el punto b y precipita cementita a partir de la temperatura T_5 . La línea a'b' representa la concentración promedio de la austenita y el punto b' representa la composición promedio de la perlita.

Por lo tanto, la consecuencia es que con aumento de la velocidad de enfriamiento ($V_1 \dots V_4$) el punto eutectoide se desplaza hacia temperaturas inferiores y concentraciones en carbono inferiores (de $S_{b_1} \dots b_4$). La perlita se empobrece en carbono y la cantidad de perlita sobrepasa la cantidad que se puede deducir del diagrama de equilibrio.

3.3.3 Influencia de la velocidad de enfriamiento y del contenido en carbono sobre la transformación : austenita - ferrita

El mecanismo de la formación de ferrita se puede observar exactamente por medio de la metalografía. Cuando se temple una probeta desde la zona de transformación en agua, el crecimiento de los cristales de ferrita ya formados se detiene repentinamente. La austenita residual no se conserva sino que se transforma a un constituyente nuevo, llamado martensita, que discutiremos más adelante. De esa manera, a temperatura ambiente es posible distinguir exactamente entre la ferrita formada antes del enfriamiento rápido y la austenita residual, transformada en martensita durante el templeado.

Durante tal estudio de la formación de ferrita, se modifican de preferencia tres factores independientemente: el contenido en carbono de las diferentes probetas, la velocidad de enfriamiento y el grado de transformación en el momento del templeado. En estas diferentes condiciones se distinguen tres formas de cristales de ferrita, con una evolución paulatina de una forma u otra.

1º. Con velocidad de enfriamiento pequeña, contenido en carbono bajo y al comienzo de la transformación se forman en los límites de grano de la austenita cristales regulares y poliédricos de ferrita, cuyos ángulos y

aristas están más o menos redondeados por la tensión de superficie.

2º . Con un grado de deformación más avanzado, o con mayor velocidad de enfriamiento o con mayor contenido de carbono, estos cristales se forman de manera menos regular: los ángulos y las aristas aparecen más agudos.

3º . Cuando con velocidad de enfriamiento bastante grande, uno de los demás factores aumenta más, se forman cristales grandes en forma de agujas, creciendo desde los límites de grano hacia el interior de los granos de austenita y con una orientación recíproca pronunciada.

Se observa entonces que los tres factores discutidos actúan en el mismo sentido para modificar la formación de cristales desde una forma regular hasta una forma irregular de agujas. Esto se puede explicar como sigue. Durante la formación de un cristal de ferrita, el crecimiento de éste está determinado por un lado por la velocidad con la cual se transporta el calor latente de transformación y por otro lado, por la expulsión de carbono, que no puede disolverse en la ferrita formada. Cuando el calor producido y el carbono pueden ser transportados con velocidad suficiente, el cristal puede desarrollarse libremente en su forma poliédrica, con ángulos y aristas creciendo más rápidamente, pero al mismo tiempo redondeándose por la energía de superficie.

Cuando aumenta la velocidad de enfriamiento, y al mismo tiempo la velocidad de transformación, es preciso transportar por unidad de tiempo más calor latente y más carbono. Esto favorece el crecimiento de las aristas y puntas de los cristales de ferrita, ya que en ellos el calor puede ser intercambiado con el medio en varias direcciones, mientras que en un plano, esto únicamente ocurre en una dirección perpendicular a éste. Lo mismo sucede para la difusión de carbono que sale de la austenita. Según sigue la transformación, el contenido en carbono de la austenita aumenta en zonas cercanas de la ferrita, o, si el contenido en carbono original era alto, la difusión se hace más difícil y los cristales de ferrita crecen en forma angulosa y finalmente como agujas creciendo hacia el centro de los granos

de austenita, donde está más bajo el contenido de carbono.

Además, durante la difusión del carbono en la austenita, la anisotropía cristalográfica juega un papel importante. En la red cúbica centrada en las caras de la austenita la velocidad de difusión del carbono es mayor en una dirección paralela a los planos más compactos, o sea los planos (111). Además existe una relación cristalográfica entre la austenita y la ferrita: los planos (111) de la austenita se transforman en los planos (110) de la ferrita centrada en el cuerpo. Esto explica porqué los cristales de ferrita en forma de placas o agujas que se forman con velocidades de enfriamiento y contenidos en carbono relativamente grandes, aparecen con ángulos constantes sobre grande superficies de la probeta metalográfica, en correspondencia con la austenita original. Esto es la estructura "Widmann-Stätten", o estructura de ferrita acicular que ocurre con frecuencia en acero de colada y de soldadura.

3.3.4 Influencia de la velocidad de enfriamiento sobre la formación de perlita

Se estudia la formación de la perlita en el acero de la misma manera como la formación de la ferrita. Sin embargo, existe en este caso el problema siguiente: la formación de la perlita no ocurre durante un intervalo de temperatura determinado, sino, por lo menos en condiciones de equilibrio, a temperatura constante. Sin embargo, con una velocidad de enfriamiento bastante grande, también la transformación eutectoide se extiende sobre un determinado intervalo de temperatura, lo que facilita el templado (enfriamiento rápido) en la zona de transformación.

La formación de la estructura eutectoide está determinada por dos factores: la nucleación y el crecimiento de los núcleos. La perlita siempre se nuclea por medio de la cementita: los núcleos de cementita se forman generalmente en los límites de grano de la austenita donde la energía de superficie a producir es mínima y crecen hacia la fase austenítica (fi-gura 69a). En la cercanía inmediata de esta primera laminilla de cemen

tita, la austenita se hace más pobre en carbono, lo que provoca la precipitación de ferrita sobre la cementita ya existente (nucleación recíproca; eutéctico normal). Esa precipitación de ferrita provoca un aumento en el contenido en carbono de la austenita adyacente y se forma un segundo núcleo de cementita (figura 69b). Ambas fases crecen finalmente con un frente común (Figura 69c) hacia el centro del grano de austenita.

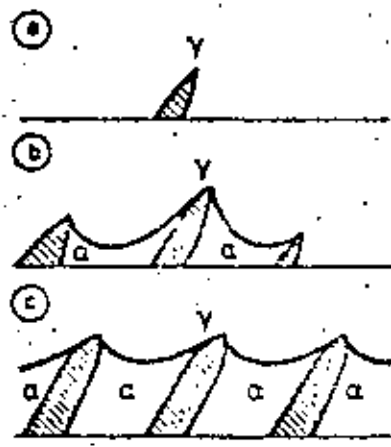


Figura 69 : Representación esquemática de la nucleación y del crecimiento de perlita

En relación con la forma del frente de cristalización de la perlita, se puede preguntar cual de las 2 fases, ferrita o cementita, tiene la preferencia en el fenómeno de crecimiento. En observaciones realizadas con el microscopio electrónico se pudo ver claramente que las laminillas de cementita avanzan lo más lejos hacia dentro de la austenita. El mecanismo del crecimiento está representado de manera esquemática en la Figura 70.

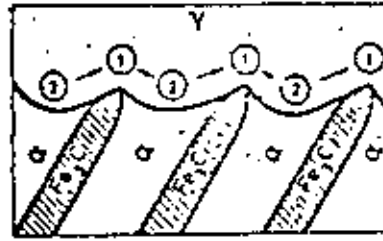


Figura 70 : Representación esquemática del mecanismo de crecimiento de perlita

El contenido en carbono de la austenita es máximo frente a la mitad de la laminilla de ferrita (punto 2) de modo que éste dirige una superficie concava hacia la austenita. El contenido en carbono de la austenita es mínimo frente a la laminilla de cementita (punto 1). En el límite austenita-perlita el carbono difunde de 2 hacia 1 de modo que la laminilla de cementita penetra en la austenita perpendicularmente al frente común de crecimiento.

De manera análoga como para la formación de ferrita es posible investigar la reacción del sistema sobre un aumento en la velocidad de enfriamiento. En este caso ocurre un efecto totalmente diferente a aquel de la formación de ferrita, sobre todo porque la transformación $\gamma - \alpha$ ocurre aquí simultáneamente con la formación de otra nueva fase.

Con una velocidad de enfriamiento aumentada y a una temperatura de transformación disminuida, ocurre una aceleración pronunciada de la transformación austenita-perlita.

La influencia de la temperatura de transformación disminuida sobre el mecanismo de la transformación se produce como sigue:

1º. Con baja de temperatura el coeficiente de difusión del carbono disminuye; en cambio, el gradiente de concentración aumenta como consecuen-

cia de la reducción de la distancia entre las laminillas;

2º. Con un subenfriamiento importante, el potencial de nucleación aumenta y se forman más núcleos, de modo que los granos de perlita se vuelven más pequeños y más numerosos; esto es seguramente un factor acelerante;

3º. Con una baja temperatura, la perlita tiende a desarrollarse en forma de abanico o esferoidal, lo que aumenta la superficie de contacto entre la austenita y el frente de crecimiento perlítico; este factor también aumenta la velocidad de transformación.

El efecto total de estos tres factores es un aumento de la velocidad de transformación con la disminución de temperatura de transformación cuando aumenta la velocidad de enfriamiento.

En el aspecto metalográfico, esto aparece sobre todo en una estructura eutectoide más fina; las demás consecuencias acompañando el fenómeno, o sea la reducción del tamaño de los granos de perlita y el crecimiento en forma de abanico, son mucho más difíciles de observar.

Al comienzo de la investigación científica del acero, la perlita muy fina no se podía observar como tal al microscopio óptico y se consideraba como constituyente separado, llamado entonces sorbita (según Clifton Sorby, inventor del examen microscópico en la metalografía). Sin embargo, con estudios sistemáticos de las transformaciones del acero y la utilización del microscopio electrónico en la metalografía, se demostró que no hay diferencia entre la sorbita y la perlita, ni en la formación, ni en la estructura.

Con aumento de la velocidad de enfriamiento, la formación de perlita puede ser reprimida en parte o totalmente. La velocidad de enfriamiento máxima a la cual la transformación perlítica puede ocurrir totalmente para una composición determinada de acero se llama "velocidad crítica". La Figura 71 muestra la temperatura de la formación de perlita en función de la velocidad de enfriamiento. Estos puntos de transformación dinámica se llaman Ar' . Desde la velocidad crítica V_C la temperatura de

transformación baja repentinamente: un nuevo mecanismo de transformación aparece: la formación de martensita en Ar'' .

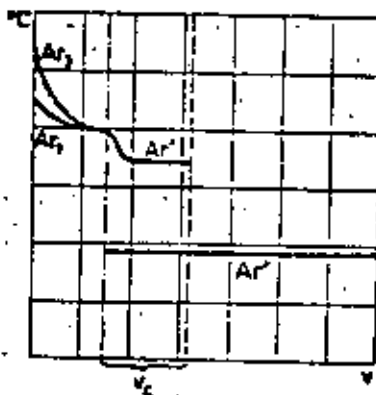


Figura 71 : Reducción de la temperatura del punto de transformación Ar_1 en función de la velocidad de enfriamiento

3.3.5 Martensita

La transformación perlítica es una reacción cuyo mecanismo está determinado por nucleación y crecimiento de los núcleos; la fase perlítica se desarrolla por el movimiento paulatino del frente de transformación, con una velocidad determinada principalmente por la difusión. El mecanismo de la formación de martensita (llamada según del metalurgista alemán Martens) es totalmente diferente: debido a la importante reducción de la temperatura de transformación, la difusión del carbono disminuye y al mismo tiempo aumenta la tendencia a la transformación, de modo que la transformación $\gamma - \alpha$ ocurre de una vez sin ninguna difusión de carbono, con un cambio brusco de la red cristalina.

En este mecanismo no se puede hablar del movimiento de un frente de reacción: llegando a una temperatura determinada (M_s = Martensita "Start" = comienzo) la transformación empieza al mismo tiempo en lugares diferentes, donde se forman partículas de martensita con aspecto de agujas, por medio de un cambio brusco de determinadas zonas de la austenita. Este

cambio brusco ocurre con una velocidad cercana a aquella de la velocidad del sonido en el acero. Únicamente bajando más la temperatura podrán transformarse otras partes de la austenita en martensita y la transformación total ocurre llegando a una temperatura mínima llamada M_f (final).

3.3.5.1 Influencia de la velocidad de enfriamiento y del contenido en carbono sobre la transformación martensítica

La Figura 72 muestra la posición de la temperatura del comienzo (M_s) y del final (M_f) de la transformación austenita-martensita en función del contenido en carbono. En esta figura se observa que la estabilidad de la austenita aumenta con el contenido en carbono y que por eso bajan los puntos M_s y M_f . Además, el intervalo M_s - M_f aumenta. Por otro lado, M_s y M_f casi no dependen de la velocidad de enfriamiento (Figura 71). Sin embargo, es preciso tener una velocidad de enfriamiento suficiente para llegar a la transformación martensítica sin formación precedente de perlita.

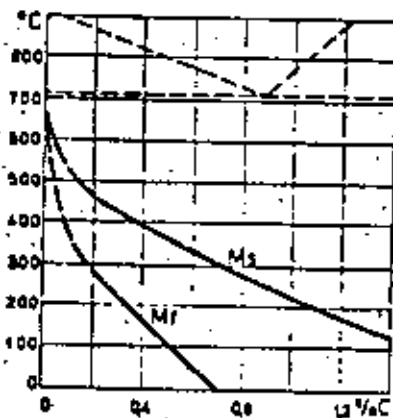


Figura 72 : Temperatura del inicio (M_s) y del fin (M_f) de la transformación martensítica en función del contenido en carbono

En relación con la Figura 72 hay que observar que la zona entre las líneas Ms y Mf no puede ser utilizada como una zona de segregación, en la cual se podría determinar con la posición de un punto, el porcentaje de cada fase según la regla de la palanca, ya que estas curvas no son líneas de equilibrio, sino que indican el comienzo y el final de un fenómeno dinámico.

3.3.5.2 La estructura de la martensita

El término "martensita" era anteriormente una denominación metalográfica para una determinada estructura de acero templado, de modo que hay que distinguir entre el término cristalográfico "martensita" que determina una solución supersaturada de carbono en hierro y el término metalográfico "estructura martensítica", ya que en dicha estructura pueden existir al mismo tiempo martensita, cementita, ferrita y sobre todo austenita residual.

Hubo muchas discusiones durante varios años en relación con la estructura cristalográfica de la martensita y su relación con el hierro - α . Mediciones exactas de los parámetros de la red por difracción de rayos X, resolvieron el problema. De la resistencia eléctrica elevada y de la densidad se pudo concluir que se trata de una solución sólida de carbono en hierro, mientras que las propiedades magnéticas demuestran una relación con el hierro - α . Se demostró en 1922 por Westgren y Phragmen, que los parámetros de aceros templados cambian mucho en función del contenido en carbono. Con aumento del contenido en carbono la red cúbica centrada en el cuerpo se transforma en una red tetragonal, con una arista (la arista "c") que aumenta linealmente con el contenido en carbono equivalente a la concentración eutectoide. Ya que la variación del parámetro "a" es relativamente pequeña, se da en general la relación c/a, la cual es una medida de la deformación de la red cúbica α (Figura 73).

En la Figura 74 se muestra la distorsión de Bain en el acero. En estos dibujos, las posiciones que ocupan los átomos de carbono se muestran por medio de puntos negros. Debe reconocerse, sin embargo, que realmen-

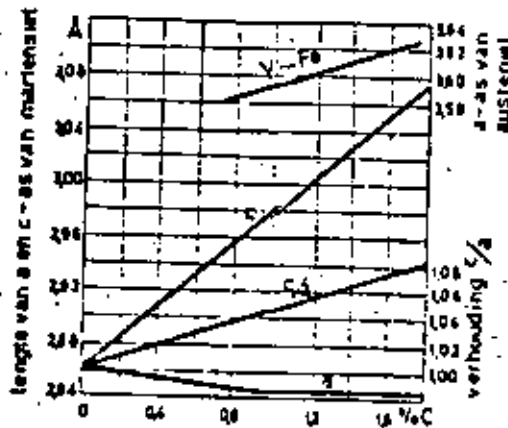


Figura 73 : Constantes de la red de la austenita y de la martensita tetragonal en función del contenido en carbono.

te en cualquier muestra de acero dada solamente está siempre lleno un pequeño porcentaje de las posiciones posibles. En la estructura cúbica centrada en las caras hay tantas posiciones posibles para los átomos de carbono como átomos de hierro. Esto significa que si se llenasen todas las posiciones, la aleación tendría una composición conteniendo 50% atómico de carbono. El máximo realmente observado es 8.9% atómico (2.06% en peso). La Figura 74A representa austenita cúbica centrada en las caras. En esta estructura, los átomos de carbono ocupan los puntos medios de las aristas del cubo y de los centros de los cubos. Estas son posiciones equivalentes, pues en cada caso un átomo de carbono se encuentra situado entre dos átomos de hierro a lo largo de una dirección $\langle 001 \rangle$. En la Figura 74B se muestran las posiciones equivalentes en la austenita, cuando se le considera una estructura tetragonal centrada en el cuerpo. Obsérvese que en esta celda las posiciones del carbono ocurren entre átomos de hierro a lo largo de las aristas de los ejes c y en los centros de las caras cuadradas en cada extremo de la celda prismática. Finalmente, en la Figura 74C se muestra la estructura martensítica. En este último caso, se reduce grandemente la tetragonalidad de la celda, pero los átomos

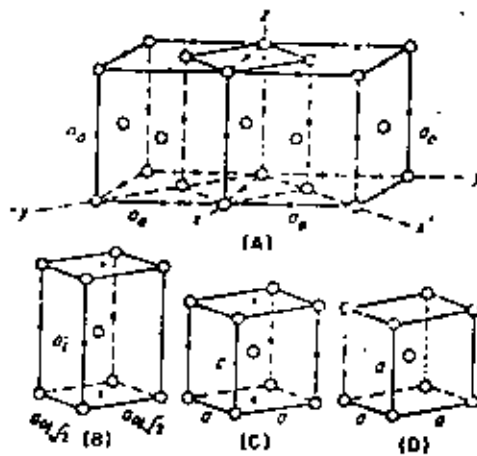


Figura 74 : Distorsión de Bain en la transformación martensítica de los aceros. Los puntos negros representan posiciones que pueden ocupar los átomos de carbono. Solamente una pequeña fracción está siempre llena. (A) Cúbica a caras centradas. (B) Representación tetragonal de la austenita. (C) Martensita tetragonal. (D) Cúbica a cuerpo centrado.

de carbono están todavía en las mismas posiciones relativas con respecto a sus vecinos átomos de hierro igual que en la celda unitaria austenítica. La estructura resultante es tetragonal únicamente porque los átomos de carbono son heredados de la austenita, y la transformación que normalmente continúa hasta la cúbica centrada en el cuerpo no es capaz de completarse. Puede considerarse que los átomos de carbono deforman la red a la configuración tetragonal y la extensión de la tetragonalidad que ocurre puede deducirse de la Figura 73. Nótese que los parámetros reticulares son graficados como una función del contenido en carbono tanto de la austenita como de la martensita, y, en cada caso, los parámetros varían linealmente con el contenido en carbono.

En la martensita un contenido de carbono en aumento, aumenta el parámetro del eje c, en tanto que disminuye el parámetro asociado con los dos ejes a. Al mismo tiempo, el parámetro cúbico de la austenita (a_0) crece con el aumento en el contenido de carbono. Estas relaciones se pueden expresar en términos de una simple ecuación en donde x es la concentración de carbono.

Parámetros martensíticos (Angstroms)

$$c = 2.861 + 0.116x$$

$$a = 2.861 - 0.013x$$

Parámetro de la austenita (Angstroms)

$$a_0 = 3.548 + 0.044x$$

Un simple cálculo de la relación c/a a 1.0% de carbono produce 1.045. Este número debe ser comparado a la relación correspondiente cuando se considera a la austenita cúbica centrada en las caras como una red tetragonal. Como se mencionó previamente, la relación es 1.414, de manera que en la mayoría de los aceros (con menos de 1.00% de carbono), la red martensítica es ciertamente mucho más próxima a la cúbica centrada en el cuerpo que a la cúbica centrada en las caras.

Como la martensita se forma por medio de una transformación brusca de la red austenítica, tiene que existir una relación de orientación entre ambas redes. Esto aparece claramente en la metalografía por la orientación recíproca de las agujas o laminillas de martensita: dentro de los límites de los granos de la austenita original, las agujas de martensita forman ángulos constantes, que tienen que ver con la red de la austenita. Siguiendo las investigaciones exactas con rayos X, existen dos posibilidades de orientación de la red martensítica en relación con la red original de la austenita, que están determinadas por la temperatura de formación de la martensita. Sin embargo, en la metalografía, no se puede observar esta diferencia cristalográfica.

Se puede preguntar ¿qué pasa con los átomos de carbono durante la transformación brusca de la red cristalina?. Un examen por medio de los ra-

Los X no permite determinar en qué parte de la red están ubicados los átomos de carbono. Tampoco los cálculos de los espacios disponibles ni del lugar de menor energía pudieron dar hasta ahora una solución a ese problema. Por esto, todavía no se sabe con seguridad si los átomos de carbono se encuentran en el centro de la celda unitaria como en la austenita α , como se acepta a veces, en solución sustitucional.

El problema de saber si la formación de la martensita es un fenómeno de nucleación tampoco tiene solución hasta ahora. Tal transformación, que ocurre sin difusión y sin dependencia del tiempo, normalmente no necesita nucleación, a pesar de que a veces en casos especiales, por ejemplo en la formación isotérmica de martensita desde austenita residual (véase 3.3.5.4), la transformación está influida por el tiempo, por lo cual es bastante probable la nucleación.

Se acepta generalmente que la formación de martensita independiente del tiempo no empieza con núcleos, sino con heterogeneidades de la red austenítica como distribución de carbono, tensiones, dislocaciones... Esto es además una explicación para la influencia de la temperatura de austenización y del tamaño del grano de la austenita sobre la posición del punto M_s y sobre el grado de fineza de la martensita formada.

3.3.5.3 Cambios dimensionales asociados con la formación de la martensita

Cuando la austenita se transforma a martensita, hay un cambio en volumen que puede ser calculado considerando la distorsión de Bain y los parámetros reticulares de la austenita y la martensita. Con referencia a la Figura 73 y considerando un acero con el 1% de carbono, el parámetro reticular de la austenita es

$$a_0 = 3.548 + 0.044 (1.0) = 3.592 \text{ \AA}$$

y el volumen de la celda unitaria de la austenita (forma tetragonal) es

$$V_A = a_0 \cdot \frac{a_0}{\sqrt{2}} \cdot \frac{a_0}{\sqrt{2}} = \frac{(3.592)^3}{\sqrt{4}} = 23.15 \text{ \AA}^3$$

En la martensita, los parámetros reticulares son:

$$a = 2.861 - 0.013(1.0) = 2.848 \text{ \AA}$$

$$c = 2.861 + 0.116(1.0) = 2.977 \text{ \AA}$$

El volumen de la celda unitaria de martensita es

$$V_M = c \times a \times a = 2.977(2.848)^2 = 24.14 \text{ \AA}^3$$

En consecuencia, el cambio en volumen será

$$\Delta V = V_M - V_A = 24.14 - 23.15 = 0.99 \text{ \AA}^3$$

y el cambio relativo en volumen, suponiendo que se forma la martensita desde la austenita a temperatura ambiente, es

$$\frac{\Delta V}{V_A} = \frac{0.99}{24.14} = 4.3\%$$

Cuando un acero con el 1% de carbono se transforma a martensita, hay un aumento en volumen de aproximadamente 4.3% que se puede considerar como un valor promedio, representativo de los aceros en general, que no varía mucho con el contenido en carbono. Esto es porque estamos transformando desde la austenita con una relación c/a que queda entre 1.0 y 1.090, correspondiente a la zona máxima de contenido en carbono (0 a 2% de C).

Debido a las numerosas orientaciones que las placas de martensita pueden tomar en un cristal de austenita simple, puede suponerse que la expansión en volumen es isotrópica en una muestra de tamaño suficiente. En consecuencia, se pueden utilizar los cambios en longitud para medir la deformación asociada con la reacción martensítica. A este respecto, como se muestra en los cálculos, un pequeño cambio isotrópico en la longitud es igual a un tercio del cambio en volumen correspondiente. Por tanto,

$$\frac{\Delta l}{l} = \frac{\Delta V}{3V} = \frac{4.3\%}{3} = 1.4\%$$

3.3.5.4 Austenita residual

Casi todas las aleaciones hierro-carbono contienen después del templado, e incluso, hasta temperaturas justamente debajo de M_f , además de la martensita, siempre una parte más o menos grande de austenita residual, cu-

ya transformación a martensita sólo ocurre a temperatura mucho más baja. Esta estabilidad excepcional de la austenita se debe sobre todo a la compresión ejercida sobre la austenita por la martensita, debido al aumento de volumen acompañando la transformación martensítica (ver 3.3.5.3).

Un fenómeno que está aparentemente en contradicción con esto, es el aumento de estabilidad de la austenita, que ocurre a temperatura constante en función del tiempo. Cuando se temple un acero hasta una temperatura entre M_s y M_f , de modo que se transforma únicamente una parte de la austenita y cuando se conserva el acero a esa temperatura durante un tiempo determinado, la austenita no transformada (residual) aumenta su estabilidad y sólo se transforma a martensita a una temperatura bastante inferior a M_f . Este efecto de estabilización aumenta cuando hubo más formación de martensita en la primera fase de transformación.

Se podría encontrar una explicación a este fenómeno de estabilización a temperatura constante por medio de la desaparición o del anclaje de dislocaciones en función del tiempo bajo la influencia de tensiones mecánicas residuales.

La austenita residual tiene dos efectos importantes sobre los fenómenos de endurecimiento del acero.

En primer lugar, esta austenita puede transformarse en condiciones determinadas isotérmicamente a temperatura ambiente a martensita, de modo que en un elemento de construcción de acero templado pueden aparecer tensiones y cambios de volumen. Esto ocurre naturalmente cuando tal acero se enfría durante su uso a temperaturas bajas. Además, deformación en frío y aún choques de partes templadas pueden provocar una transformación parcial de la austenita residual.

Por otro lado, esa austenita puede transformarse durante un calentamiento en uno de los constituyentes que se discutirán en 3.3.5.5, de modo que pueden aparecer heterogeneidades importantes en propiedades y estrutura.

En aceros al carbono (no aleados) el contenido en austenita residual depende sobre todo de la concentración en carbono. Con 0.4% C, la austenita residual puede ser de un máximo de 10%, con 1.3% C más o menos 40% y con 1.7% C de 80%.

Las propiedades mecánicas de un acero con estructura martensítica dependen en primer lugar de la relación martensita/austenita residual. En la Figura 75 observamos la dureza y el volumen específico de aceros martensíticos en relación con su contenido en carbono.

Debajo de 0.3% C la estructura martensítica tiene, además de la dureza máxima muy buenas propiedades de ductilidad y tenacidad a condición de calentar el material a 150-200°C para eliminar las tensiones mecánicas provocadas por el templeado anterior (recocido de alivio de esfuerzos).

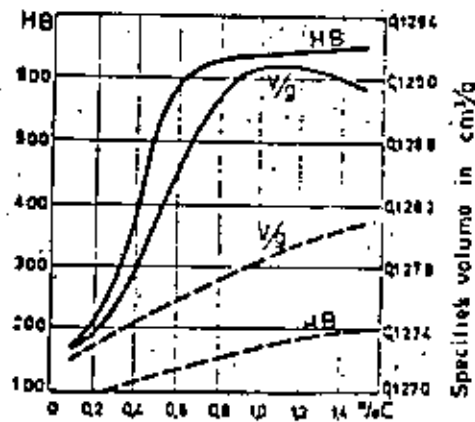


Figura 75 : Dureza y volumen específico en función del contenido en carbono para el estado martensítico (—) y el estado revenido (-----).

3.3.5.5 El revenido de la martensita

En los aceros, se usa el término "revenido" para el calentamiento de aceros templados a temperaturas entre la temperatura ambiente y la temperatura A_1 . Si la estructura no cambia por el tratamiento, como es el caso en la zona de bajas temperaturas, se habla únicamente de recocido de alivio de esfuerzos (stress relieving).

La transformación de la estructura durante el revenido es al mismo tiempo función del tiempo y de la temperatura. A temperatura ambiente, puede ocurrir una ligera modificación en la estructura martensítica después de un tiempo suficiente, a pesar de que las velocidades de difusión son muy bajas en esas condiciones. Lo que continúa sobre todo, es el aumento de estabilidad de la austenita. Sin embargo, no ocurre un cambio notable en la estructura metalográfica ni en las propiedades mecánicas.

Se distinguen cuatro pasos diferentes en el revenido de la martensita:

1°. En el primer paso, que se sitúa entre temperatura ambiente y $\pm 250^\circ\text{C}$, una precipitación de carbono elimina poco a poco la deformación tetragonal de la red cristalina, lo que puede ser observado con rayos X por la aparición de figuras de difracción de la red cúbica centrada en el cuerpo de la ferrita. La relación de los parámetros c/a resulta entonces igual a la unidad. Esa transformación se observa también metalográficamente: mientras que la martensita tetragonal no se colorea mucho en el ataque químico y forma agujas de color blanco hasta azul, la "martensita revenida" se vuelve café oscuro hasta negro, sin cambiar la forma de las agujas. Se ha llamado a menudo esa martensita revenida "martensita cúbica", porque se pensaba que en el primer paso del revenido el carbono se quedaba encerrado en la red cúbica, únicamente cambiando ligeramente su posición. Sin embargo, posteriormente se descubrió que en este primer paso de revenido, el carbono se precipita en forma de carburos de muy alta dispersión. Entonces se trata en realidad de una mezcla de ferrita y de carburos con distribución extremadamente fina.

Los primeros carburos formados son carburo- ϵ , Fe_2C , cuya composición puede diferir mucho de la composición estequiométrica debido a una gran zona de solubilidad. Se acepta que no todo el carbono se precipita, sino que la red α parcialmente deformada puede contener cantidades relativamente grandes de carbono (hasta un máximo de 0.25%) en solución.

Durante el primer paso de revenido, la austenita residual se conserva igual, pero su estabilidad aumenta con el tiempo y la temperatura.

2°. En el segundo paso del revenido, situado entre 230 y 280°C, la transformación de la austenita residual empieza. El mecanismo de esta disociación en ferrita y cementita es totalmente análogo a la formación de constituyentes intermedios y a la transformación isotérmica que se discutirán más adelante (véase 3.3.6 y 3.4).

3°. En el tercer paso del revenido, que se sitúa entre 260 y 360°C y que se traslapa parcialmente con el segundo paso, ocurre la transformación paulatina del carburo- ϵ a cementita. A partir de los carburos- ϵ hexagonales muy finos se forma en primer lugar el carburo Fe_3C romboédrico en forma de laminillas muy finas, las cuales a temperaturas más altas, debido al efecto de la tensión de superficie, tienden a coagularse en partículas más grandes y redondas de cementita. Es obvio que para esta transformación, se requiere la difusión de átomos de carbono pero también de átomos de hierro en la red cristalina. Esto explica por qué los elementos de aleación pueden ampliar el tercer paso de revenido y sobre todo subir las temperaturas de este tercer paso.

Finalmente, el carbono que todavía se encontraba en solución supersaturada dentro de la ferrita, (primer paso), se precipita en forma de cementita.

4°. A pesar de que el cuarto paso de revenido ocurre únicamente en los aceros aleados, es preciso describirlo aquí. Cuando un acero contiene elementos carburizantes, estos forman carburos o difunden en la cementita formando carburos complejos con hierro, a temperaturas que dependen mucho del tipo de elemento. La consecuencia de esto es un endurecimien-

to por precipitación que hace aumentar otra vez la dureza después de un tiempo determinado de revenido. Esto se llama "endurecimiento secundario".

Desde luego, los cambios en las propiedades mecánicas durante el revenido dependen mucho de la estructura de templado y sobre todo de la relación martensita-austenita residual. Esto se indica en la Figura 76 para aceros con diferentes contenidos en carbono y porcentajes diferentes de austenita residual, para diferentes temperaturas de revenido y en cada ocasión con un tiempo de revenido de una hora.

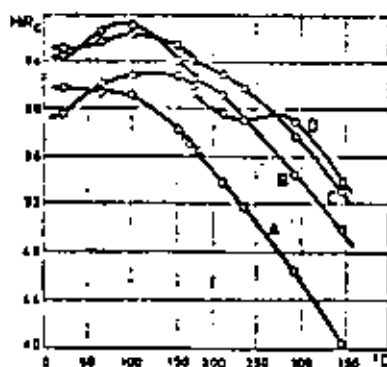


Figura 76 : Influencia del contenido en carbono y austenita residual sobre la curva de revenido :

	C %	Austenita residual
A	0.49	2
B	0.79	6
C	1.02	21 (1 h)
D	1.26	35

Además de los cambios de propiedades mecánicas por el revenido, ocurren, como en el templado, cambios importantes del volumen, que no sólo permiten la observación dilatométrica de la transformación, sino que hay que tenerlos en cuenta en el tratamiento térmico de los elementos de construcción, ya que pueden provocar agrietamientos del material y tensiones internas.

3.3.6 Constituyentes intermedios

La formación de la perlita se describió anteriormente como una transformación que ocurre casi en condiciones de equilibrio, porque las velocidades de enfriamiento en este caso son tan bajas que a pesar de que pueden ocurrir algunas desviaciones con respecto a la concentración, el mecanismo de transformación de hecho no varía. Al contrario, durante la formación de la martensita, la velocidad de enfriamiento es tan grande que la velocidad con la que la estructura cristalina cambia de la forma γ a la forma α sobrepasa la velocidad de difusión del carbono y del hierro. La diferencia principal entre la formación de la perlita y la martensita es que la perlita se forma en un procedimiento de nucleación y crecimiento, mientras que cada aguja martensítica se forma independientemente como ya se ha explicado, por un cambio brusco de la red.

Cuando se enfría un acero desde la zona austenítica con velocidades entre la velocidad máxima para la formación de la perlita y la mínima para formar martensita, se forman constituyentes intermedios cuyo mecanismo de transformación tiene semejanza con ambas transformaciones anteriores.

3.3.6.1 Trostita primaria (de templado)

Cuando la velocidad de enfriamiento es ligeramente inferior a la velocidad crítica, al principio la velocidad de difusión del carbono es suficiente para alcanzar la velocidad de transformación, mientras que la difusión del hierro ya está tan reducida, que la transformación $\gamma - \alpha$ ocurre con un cambio brusco de la red cristalina, o sea, de modo coherente con la red austenítica y no libremente como en condiciones de equilibrio. La consecuencia de esto es que en los constituyentes intermedios la ferrita se orienta según determinados planos cristalográficos de la austenita. En los constituyentes intermedios se nuclean primero la ferrita, mientras que la perlita siempre empieza con la cementita.

Por otro lado, existe una diferencia fundamental con la martensita, ya que el carbono no se queda en solución, sino que forma cementita, de modo que la red ferrítica no está deformada.

El constituyente que se forma por un templado con velocidades ligeramente inferiores a la velocidad crítica se llama trostita, según el metalurgista francés Troost. Aunque este constituyente, como los demás constituyentes intermedios, se compone de laminillas alternadas de ferrita y cementita, éstos no se pueden observar con el microscopio óptico. Debido al muy alto grado de dispersión, este constituyente se colorea rápidamente con el ataque químico después del pulido, y son muy raros los casos de probeta homogénea. En general; la trostita se presenta en forma de manchas negras de aspecto redondo o en abanico en una masa de perlita o martensita ligeramente coloreada.

3.3.6.2 Trostita secundaria (de revenido)

Este constituyente es cristalográficamente análogo al anterior, pero se forma durante el revenido de la martensita en el intervalo de temperatura correspondiendo al tercer paso de revenido. Aunque la trostita de revenido no se forma directamente de la austenita, la misma relación de orientación existe, como en la trostita de templado, ya que las agujas martensíticas tienen esa orientación con la austenita primaria.

La analogía entre la trostita de templado y de revenido consiste en la relación de orientación con la austenita y el grado de dispersión. Sin embargo, el aspecto metalográfico es totalmente diferente: durante el revenido de una aguja de martensita, la transformación empieza en el corazón de la aguja y se propaga hacia el límite.

3.3.6.3 Bainita

Una tercera posibilidad de formación de un constituyente intermedio es la transformación isotérmica de la austenita metaestable entre A_1 y M_s . La estabilidad de esa austenita depende mucho de la temperatura, como

se demostrará más adelante en la discusión de las transformaciones isotérmicas (3.4).

La transformación isotérmica de la austenita templada es totalmente análoga a la formación de la trostita de templado: la velocidad de difusión del carbono todavía es suficiente para permitir la precipitación de la cementita, mientras que la formación de la ferrita ocurre con un fenómeno brusco de cambio según las orientaciones preferenciales de la red. El aspecto metalográfico de la bainita, llamada según E.C. Bain, tiene mucha semejanza con la martensita, debido a la presencia de agujas ferríticas.

Desde el trabajo de investigación muy importante de E.C. Bain sobre transformaciones isotérmicas, existe la tendencia (sobre todo en la literatura anglosajona) de llamar todos los constituyentes intermedios "bainita", independientemente de su modo de formación.

3.4 Los diagramas TTT y CCT

Hasta este punto, hemos tratado de las transformaciones de la austenita a perlita, martensita o constituyentes intermedios a diferentes velocidades de enfriamiento sin definirlos exactamente. En esas condiciones, sólo se puede investigar poco sobre la velocidad de transformación o sobre su desarrollo en función del tiempo. Hasta antes de 1930, la investigación sobre las transformaciones del acero se limitó de hecho a los métodos empíricos del templado del acero.

Se debe principalmente a Bain y Davenport el inicio desde 1930 de la investigación científica y sistemática de las transformaciones del acero. El trabajo se basó en la siguiente constatación: con una velocidad de enfriamiento bastante elevada, la transformación martensítica no empieza antes de una temperatura determinada (M_s). Por consiguiente, en la zona de temperatura arriba del punto M_s , la austenita puede detenerse en estado metaestable si la velocidad de enfriamiento para alcanzar esta temperatura es bastante elevada. Bain y Davenport e independientemente ellos Wever y Engel, determinaron la velocidad de transformación de esta auste

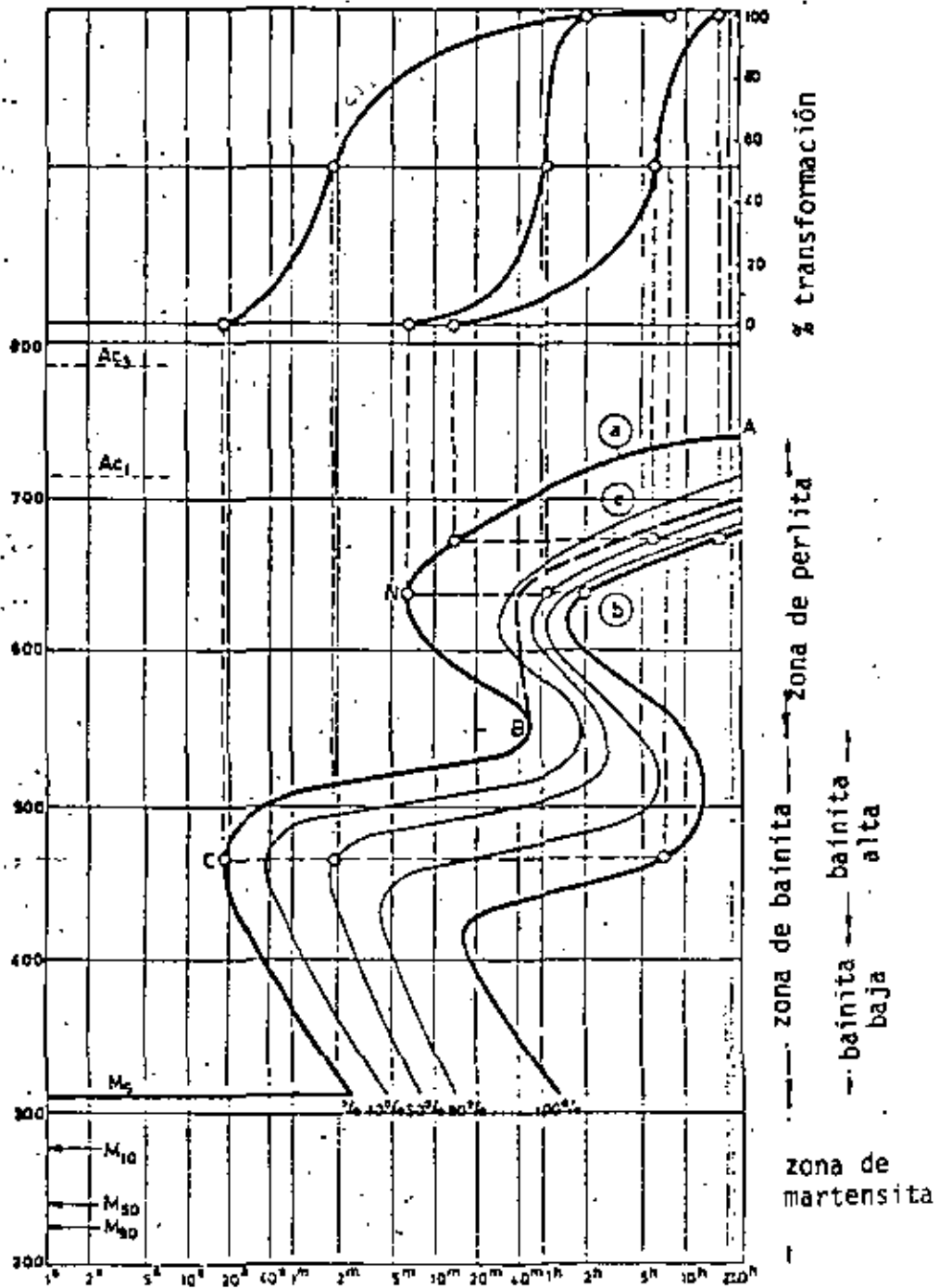


Figura 77 : Diagrama TTT o de transformación isotérmica de un acero de baja aleación (C=0.40, Mn=1.38, Ni=0.74, Cr=0.53, Mo=0.16) : a = comienzo de la transformación, c = línea de carburos, b = fin de transformación

nita metaestable a temperatura constante y además la estructura y las propiedades de los constituyentes que se forman de esta manera.

3.4.1 Diagrama TTT o de transformación isotérmica

Estas transformaciones isotérmicas se estudiaron sobre todo según los métodos diferentes: por metalografía y por dilatometría. En el primer método se templan pequeñas probetas de acero desde la temperatura de austenitización en un baño líquido de plomo o de sal a temperatura fija y constante entre A_1 y M_s . Después de tiempos diferentes, las probetas se sacan del baño y se templan a temperatura ambiente, de modo que la austenita todavía no transformada se convierte en martensita, lo que permite evaluar metalográficamente el porcentaje de austenita transformada en función del tiempo y de la temperatura.

En el método dilatómétrico, se determina el desarrollo de la transformación después de un templado en baño de sal o de plomo a temperatura constante, en función del tiempo se observa que la velocidad de transformación aumenta al principio y disminuye más tarde para alcanzar asintóticamente la velocidad cero. Cuando se representa el grado de transformación, o sea el porcentaje de austenita transformada, en una gráfica con escala logarítmica para el tiempo, se obtiene una curva clásica en forma de "S" (parte superior de la figura 77). El resultado global de todas estas curvas en "S" para diferentes temperaturas se representa en un sólo diagrama, el diagrama T.T.T., o diagrama Tiempo-Temperatura-Transformación. El tiempo se da siempre en una escala logarítmica y los puntos del comienzo y el fin de todas las transformaciones isotérmicas determinan las curvas de comienzo (izquierda) y fin (derecha) de la transformación. Del mismo modo se pueden representar curvas intermedias que reúnen puntos del mismo grado de transformación (Fig. 77). Para esta figura se utilizó un acero aleado para el carácter demostrativo del diagrama, ya que la posición de las diferentes curvas está muy influenciada por los elementos de la aleación, y para un acero no aleado (acero al carbono) la curva para el comienzo de la transformación se ubicaría a la izquierda del eje de la ordenada (1 segundo). Además es casi imposible determinar con precisión tiempos de comienzo de transformación menores de 1 segundo.

Es sobre todo debido al desarrollo de los diagramas TTT de los aceros aleados que se logró clasificar sistemáticamente los constituyentes de endurecimiento y distinguir las diferencias que existen entre los mecanismos de transformación.

3.4.1.1 Importancia de la forma de los diagramas TTT y del mecanismo de las transformaciones

Se observa en la parte superior AN de la curva (llamada "rodilla perlítica" N figura 77) que el inicio y el fin de la formación de la perlita ocurre con tiempos cada vez menores y más rápidamente. Varios fenómenos explican este efecto:

1°. La estabilidad de la austenita disminuye y la tendencia a la precipitación de carburo aumenta porque la diferencia en entalpía libre (ΔG) entre la austenita y la perlita aumenta, lo que provoca una reducción del tiempo de incubación (formación de núcleos).

2°. Como ya se discutió para la formación de la perlita, al aumentar la velocidad de enfriamiento, el sistema reacciona aumentando la tendencia a la precipitación con un grado de nucleación superior, disminuyendo la distancia entre las laminillas de cementita.

3°. Un tercer efecto acelerante es el aumento en frente de cristalización debido al crecimiento en abanico (estado final: bulbos de trostita). Sin embargo, estos efectos que aumentan la velocidad de transformación experimentan un efecto negativo por la movilidad reducida de los átomos que dificulta cada vez más la difusión. La difusión disminuye exponencialmente con un descenso de temperatura, y a temperaturas bastante bajas la reducción de difusión sobrepasa los efectos acelerantes: el tiempo de incubación alcanza un valor mínimo y la velocidad de transformación es máxima en la rodilla perlítica (llamada a veces "nariz perlítica").

La forma de la curva de comienzo de transformación también tiene que ver con el mecanismo de la transformación. Como ya se discutió con respecto a la formación de la perlita, esta reacción se nuclea por la cementita, ya que se observa durante el crecimiento lento de la perlita que las laminillas de cementita sobresalen del frente de transformación. Durante este mecanismo, la orientación cristalográfica de la ferrita depende sobre todo de la dirección de crecimiento.

La difusión se hace cada vez más difícil cuando baja la temperatura, lo que dificulta la formación de cementita y favorece la formación de ferrita. Como se estudió en la formación de constituyentes intermedios (3.3.6), la formación de ferrita ocurre en este caso de manera coherente con la red austenítica: la reacción continúa con nucleación y crecimiento de los núcleos, pero la orientación cristalográfica está determinada por la red austenítica original.

La diferencia entre la perlita laminar (formada arriba de la rodilla perlítica) y los constituyentes más finos como trostita (entre N y B) estriba sobre todo en la orientación de la ferrita.

En el diagrama TTT, de los aceros hipoeutectoides, se traza a menudo una línea de carburos (precipitación de carburos) en la zona de la perlita, ya que en estos casos la transformación empieza con la formación de ferrita proeutectoide. En estos casos, la curva de comienzo del diagrama TTT da el inicio de la formación de ferrita, mientras que la línea de carburo da el comienzo de la formación de perlita. La línea de carburo se desplaza hacia la izquierda con aumento en el contenido de carbono. Es obvio que esta línea se acerca más y más a la línea de comienzo de la transformación cuando baja la temperatura: de forma análoga como cuando aumenta la velocidad de enfriamiento, el punto eutectoide se desplaza hacia menores concentraciones en carbono y la perlita formada se vuelve más pobre en carbono, mientras que la cantidad de ferrita disminuye.

A partir del punto B, el tiempo de incubación disminuye nuevamente, como la velocidad de difusión disminuye siempre, este nuevo fenómeno sig-

nifica un cambio total en el mecanismo de transformación y de nucleación. Las investigaciones de Mehl y Kullgren demostraron que el producto de transformación obtenido, llamado "bainita" se nuclea por ferrita.

Esta ferrita (llamada ferrita probainítica) se forma mediante un mecanismo de cambio brusco de la red austenítica, mientras que se expulsa el carbono y la cementita se forma en segundo lugar. Debido a esto, el frente de transformación tiene una forma totalmente diferente que en la transformación perlítica: agujas de ferrita penetran según los planos octaédricos de la austenita y entre esas agujas ferríticas se precipitan pequeñas partículas de cementita. Bajando aún más la temperatura, se hace cada vez más difícil la precipitación del carbono, la ferrita se sobresatura y alcanzando la temperatura M_s el cambio brusco de la red austenítica ocurre sin difusión, formándose la red tetragonal de la martensita.

La relación entre los mecanismos de formación de la bainita y de la martensita aumenta cuando la transformación isotérmica ocurre a temperaturas más bajas. Según la teoría de Jellinghaus, basada en varios resultados experimentales, la ferrita bainítica se nuclearía por núcleos de martensita.

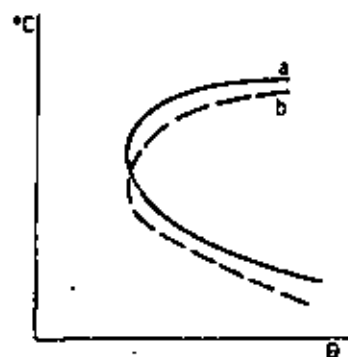


Figura 78 : Traslape de las curvas de inicio de transformación de la perlita (a) y de la bainita (b)

Como ya se mencionó la figura 77 representa un diagrama TTT de un acero aleado, porque en estos diagramas las zonas perlítica y bainítica están claramente separadas. Al contrario, en un acero no aleado (al carbono), las dos zonas se sobreponen en gran parte, ya que la rodilla bainítica sólo está ligeramente más baja que la rodilla perlítica. El resultado de la superposición de ambas transformaciones, es que el diagrama TTT muestra solamente una rodilla, que se denomina usualmente rodilla perlítica (figura 78).

3.4.1.2 Interpretación de los diagramas TTT.

a. Acero al carbono.

Consideremos como ejemplo la curva TTT de un acero al carbono, no aleado, tipo AISI 1055, correspondiendo a un XC 55 en norma francesa (figura 79).

Las líneas enteras indican el inicio y el fin de la transformación isotérmica: la de la izquierda corresponde a la aparición de los primeros granos de ferrita y/o de bainita, la de la derecha a 97-100% de austenita transformada. Tramos con líneas de puntos y trazos corresponden a zonas de determinación inexacta debido a la alta velocidad de transformación.

La línea de puntos finos corresponde aproximadamente a una transformación de 50%. Las líneas intermedias enteras representan la aparición de nuevos micro constituyentes con la siguiente abreviación:

A = austenita	F = ferrita
C = carburos (p.ej. cementita)	M = martensita

Estas líneas no indican necesariamente el límite de la zona de formación de algún constituyente obtenido anteriormente. Por ejemplo, en la zona de traslape de los dominios perlíticos y bainíticos, ambas reacciones pueden ocurrir simultáneamente.

Para entender mejor la utilización del diagrama TTT de la figura 79, sigamos por ejemplo la línea horizontal que corresponde a una permanencia

Composición del acero XC 55 estudiado

C %	Mn %	Si %	S %	P %	Ni %	Cr %	Mo %	Cu %	V %
0,53	0,70	0,35	0,010	0,020	0,24	0,09	< 0,10	0,52	< 0,03

Austenitización a 850 °C durante 15 min.

Tamaño de grano : 11

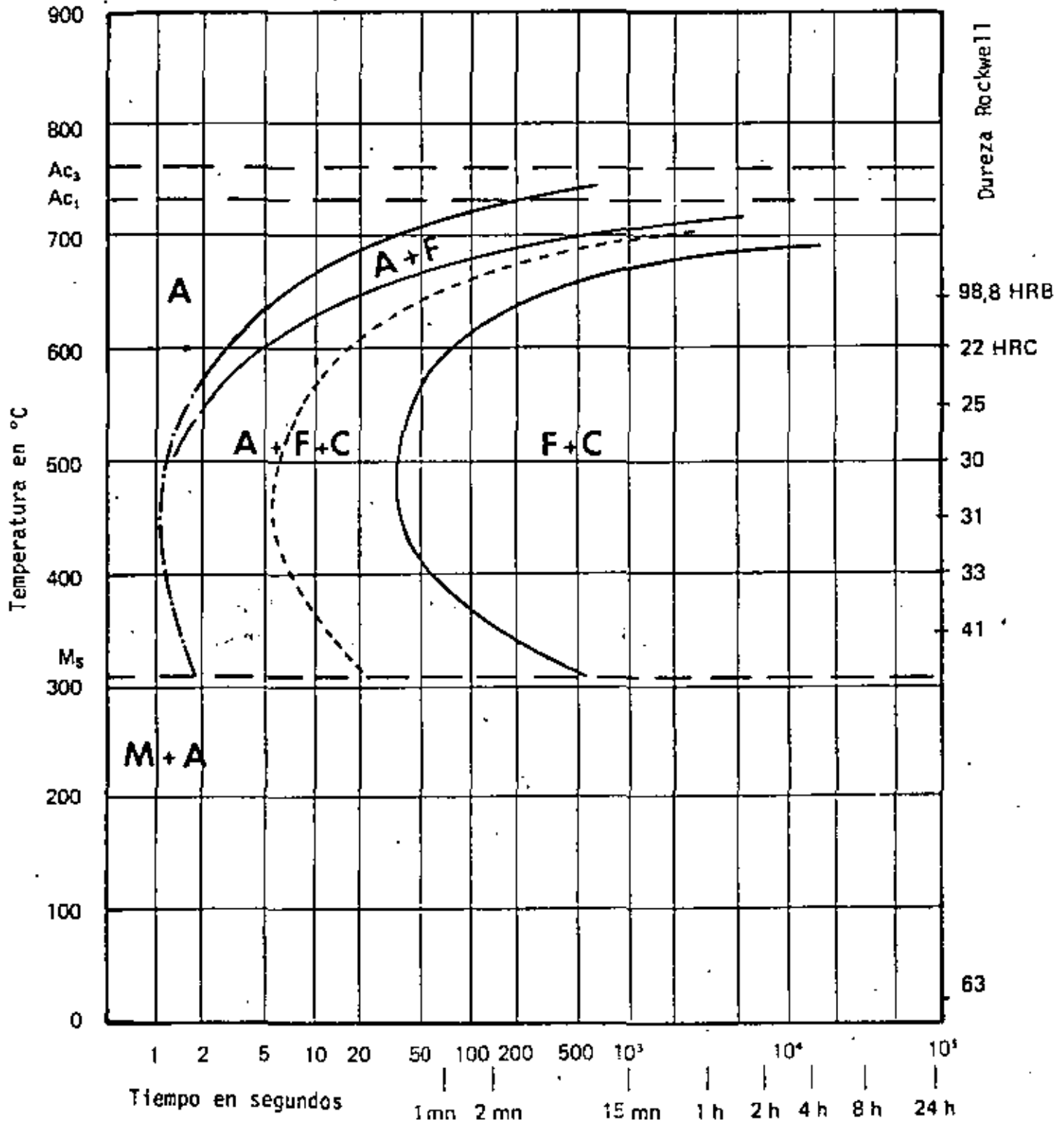


Figura 79 : Curva TTT o de transformación isotérmica de un acero XC 55 o 1055

isotérmica del material a 600°C después de una austenitización. Se observa lo siguiente:

- después de 3 segundos: aparición de los primeros granos de ferrita
- después de 5 segundos: aparición de las primeras zonas con carburos (perlita)
- después de 18 segundos: transformación de austenita superior a 50%
- después de 1 minuto: terminó la transformación; la dureza de la estructura formada, en este caso 22 DR_C, se indica a la derecha de la línea horizontal de 600°C.

Cuando disminuye la temperatura, el modo de transformación pasa progresivamente del tipo perlítico al tipo bainítico, mientras que se reduce la zona correspondiendo a la formación de la ferrita. Estos dos modos de transformación se distinguen esencialmente por el aspecto micrográfico de los constituyentes formados: los constituyentes de la zona perlítica (ferrita más perlita) tienen la forma de granos poligonales, iniciándose en los límites de grano de la austenita, mientras que en la zona bainítica se forman generalmente agujas (más o menos ramificadas según los aceros y la temperatura de reacción), las cuales aparecen en los granos de austenita con orientaciones cristalográficas determinadas. Generalmente, en el rango de temperatura comprendido entre 400 y 600°C, ambas zonas se traslapan.

La diferencia entre las características de las zonas perlítica y bainítica es mucho más pronunciada en los aceros aleados.

b. Acero aleado.

Consideremos por ejemplo la curva TTT de un acero tipo AISI 4135, correspondiendo a un 35 CD4 de la norma francesa NF (ver figura 80).

A temperatura alta, se forman únicamente constituyentes de tipo ferrita proeutectoide y después perlita.

Composición del acero estudiado

C %	Mn %	Si %	S %	P %	Ni %	Cr %	Mo %	Cu %
0,37	0,79	0,30	0,010	0,019	<0,17	1,00	0,18	0,10

Austenitización a 850 °C durante 15 minutos Tamaño de grano : 8 - 9

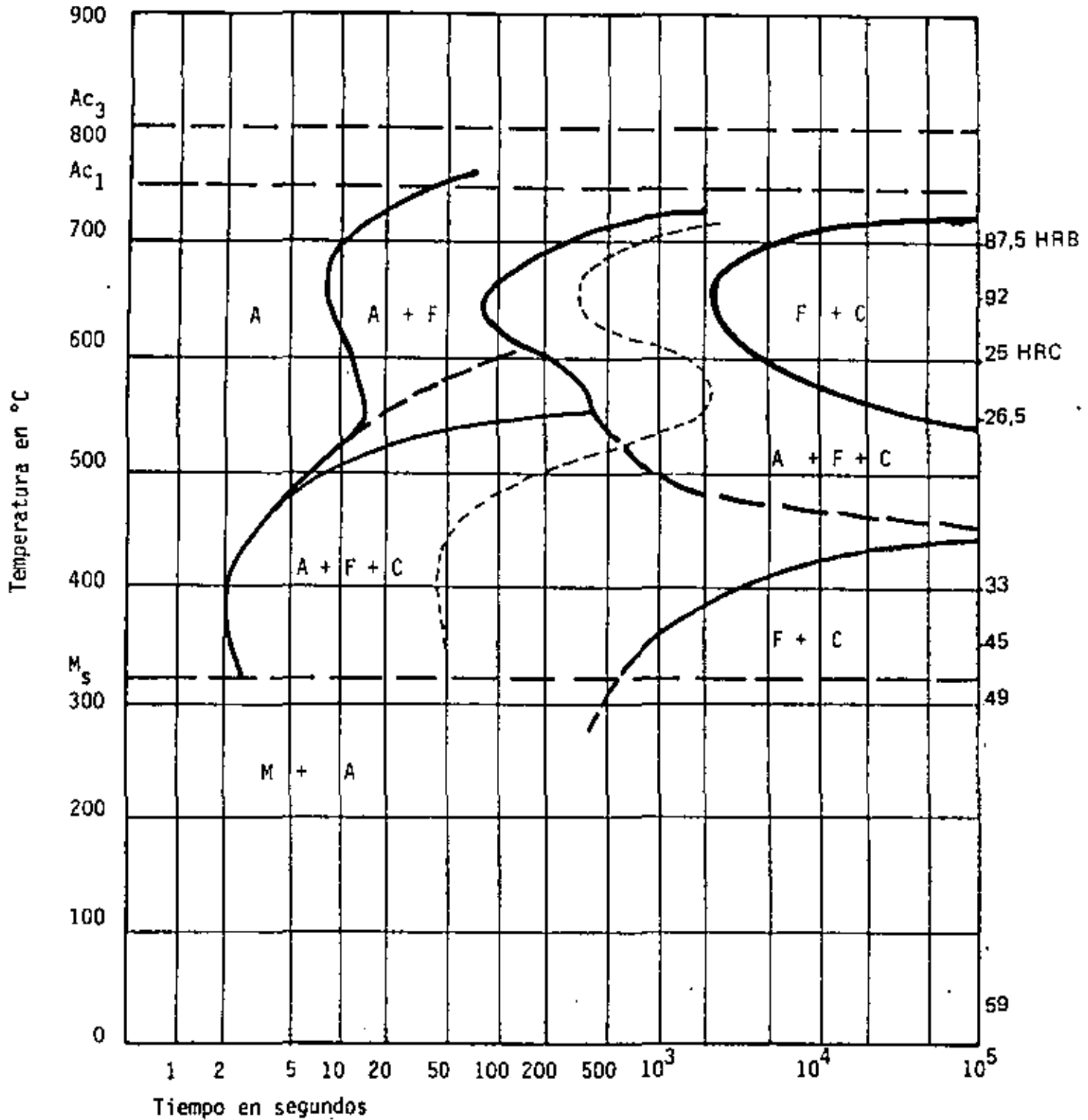


Figura 80 : Curva TTT o de transformación isotérmica de un acero 35 CD 4 o 4135

Las zonas de transformación perlítica y bainítica están separadas por una zona de estabilidad de la austenita alrededor de 550°C en donde la transformación $\gamma \rightarrow \alpha$ puede ocurrir según ambos modos de reacción.

Durante una permanencia isotérmica a 550°C después de una austenitización correcta, obtenemos sucesivamente:

- después de 15 segundos: inicio de la transformación con aparición de los primeros granos poligonales de ferrita pro-perlítica
- después de 20 segundos: aparición de granos con forma circular de ferrita probainítica (nota: el estudio de esta fase con microscopio electrónico, aumentando más de 10,000X, hace aparente la existencia de carburos muy finos en este constituyente probainítico de modo que algunos autores ya lo consideran como bainita)
- después de 350 segundos: aparición de las primeras zonas con carburos, tipo perlítico
- después de 2000 segundos: la cantidad de austenita transformada es superior a 50%
- después de 12 horas: fin de la transformación.

Las cantidades formadas de ferrita properlítica y de ferrita probainítica disminuyen con la reducción de temperatura. A 470°C, la transformación comienza con la formación directa de bainita y sólo después de varias horas de transformación, cuando la cantidad de austenita transformada ya sobrepasa claramente 50%, aparecen las primeras zonas con carburos de tipo perlítico. Debajo de 450°C, la transformación consiste únicamente en la formación de constituyentes de tipo bainítico.

c. Comparación esquemática entre diagramas TTT de aceros AISI 1040, 1080 y 10100.

La figura 81 representa esquemáticamente las diferencias entre los diagramas TTT de los siguientes aceros:

- AISI 1040: acero al carbono con aproximadamente 0.40% C, composición hipoeutectoide, estructura recocida: 50% ferrita proeutectoide y 50% perlita, aproximadamente

- AISI 1080: acero al carbono con aproximadamente 0.80% C, composición eutectoide, estructura recocida 100% perlita aproximadamente.

- AISI 10100: acero al carbono con aproximadamente 1.00% C, composición hipereutectoide, estructura recocida: 3.4% cementita properlítica y 96.6% perlita (según cálculo teórico).

Observando la figura 81, se notan 3 diferencias importantes entre los diagramas:

a. temperaturas críticas

- para 1040: las temperaturas A_3 y A_1 son de 815 y 723°C, respectivamente; entre estas dos temperaturas, la austenita se transforma parcialmente en ferrita properlítica, hasta alcanzar la relación γ/α de equilibrio para la temperatura de transformación isotérmica T , con $T_{A1} < T < T_{A3}$

- para 1080: las temperaturas A_3 y A_1 coinciden, ya que el acero es eutectoide: $T_{A3} = T_{A1} = 723^\circ\text{C}$; la austenita se transforma en ferrita + carburo desde el inicio de la transformación: la línea de los carburos coincide con la de inicio de transformación

- para 10100: existen las temperaturas A_{cm} (desaparición de los carburos) y $A_{3,1}$ (transformación $\gamma \rightarrow \alpha$), con valores de 800°C y 723°C, respectivamente; entre estas dos temperaturas, la austenita se transforma parcialmente en cementita proeutectoide, hasta alcanzar la relación γ/cm de equilibrio para la temperatura de transformación isotérmica T , con $A_{cm} < T < A_{3,1}$; en todos los casos, la cementita se forma primero ó, a baja temperatura, simultáneamente con la ferrita.

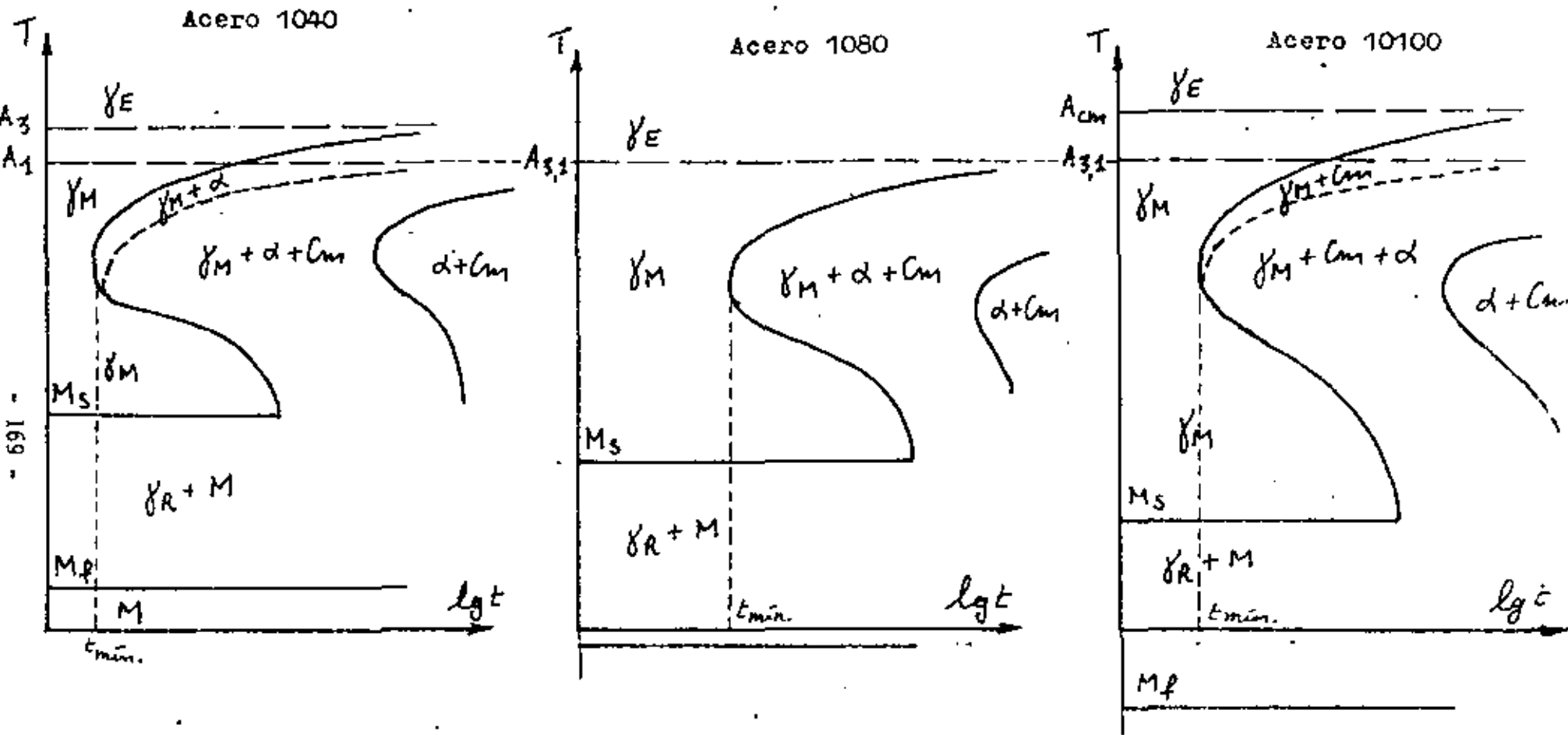


Figura 81 : Representación esquemática para fines de comparación de los diagramas TTT de los aceros 1040, 1080 y 10100

b. posición de la nariz perlítica.

El acero 1080 presenta la transformación más lenta (t_{\min} de varios segundos), mientras que tanto el acero 1040 como el 10100 se transforman más rápidamente ($t_{\min} < 1$ segundo). Explicación: el acero hipoeutectoide se transforma más rápidamente debido a la baja cantidad de carbono disuelto y el acero hipereutectoide por el alto potencial de nucleación debido a la gran cantidad de carbono disuelto y eventualmente por la precipitación previa de carburos.

c. temperaturas M_s y M_f de la transformación martensítica.

Como se representó en la figura 72, estas temperaturas dependen mucho del contenido en carbono y son, para los aceros mencionados:

Acero	M_s	M_f
1040	400°C	160°C
1080	280°C	-50°C
10100	220°C	-150°C

3.4.2 Curvas CCT o de enfriamiento continuo.

3.4.2.1. Introducción.

Como se discutirá más adelante referente a las aplicaciones de las curvas TTT, éstas solamente pueden ser utilizadas para el estudio de las transformaciones isotérmicas de los aceros, pero no proporcionan información correcta en el caso de enfriamiento continuo, como por ejemplo durante el enfriamiento al aire tranquilo cuando una muestra se saca del horno de recocido. Los tratamientos de enfriamiento continuo son mucho más usuales que los tratamientos isotérmicos y se plantea la necesidad de diagramas de transformación con enfriamiento continuo o curvas CCT (del inglés: continuous cooling transformation).

Se propusieron diferentes métodos para trazar estas curvas: algunos autores por ejemplo calcularon las curvas CCT a partir de los datos de las curvas TTT. Sin embargo, el método más usual y más directo para obtener

las curvas CCT, es por dilatometría.

La representación gráfica de las transformaciones en condición de enfriamiento continuo se hace en un diagrama temperatura/logaritmo del tiempo (análogo al diagrama TTT) en el cual aparece para cada velocidad de enfriamiento:

- la representación gráfica de la velocidad de enfriamiento de la muestra
- la indicación, sobre esta curva, de los puntos de inicio y fin de la transformación.

La curva CCT se obtiene por la unión de los puntos correspondientes de inicio, fin y eventualmente 50% de transformación. En general, un estudio metalográfico sirve de complemento al estudio dilatométrico para obtención de un diagrama CCT. Finalmente es usual determinar la dureza de la muestra al terminar su enfriamiento (temperatura ambiente) e indicar esta en el diagrama.

3.4.2.2. Interpretación de los diagramas CCT.

La figura 82 representa las diferentes velocidades de enfriamiento según las cuales se enfriaron muestras para obtener los diagramas CCT que discutiremos a continuación. En esta figura, las anotaciones corresponden a lo que sigue:

ATM análisis térmico y magnético

- 1 templado en agua
- 2 templado en aceite
- 3 enfriamiento en aire comprimido 1 kg/cm²
- 4 enfriamiento en aire comprimido 0.5 kg/cm²
- 5 enfriamiento al aire libre
- 6 enfriamiento en mufla # 2
- 7 enfriamiento en mufla # 3
- 8 enfriamiento en mufla # 5
- 9 enfriamiento en horno abierto con mufla # 2

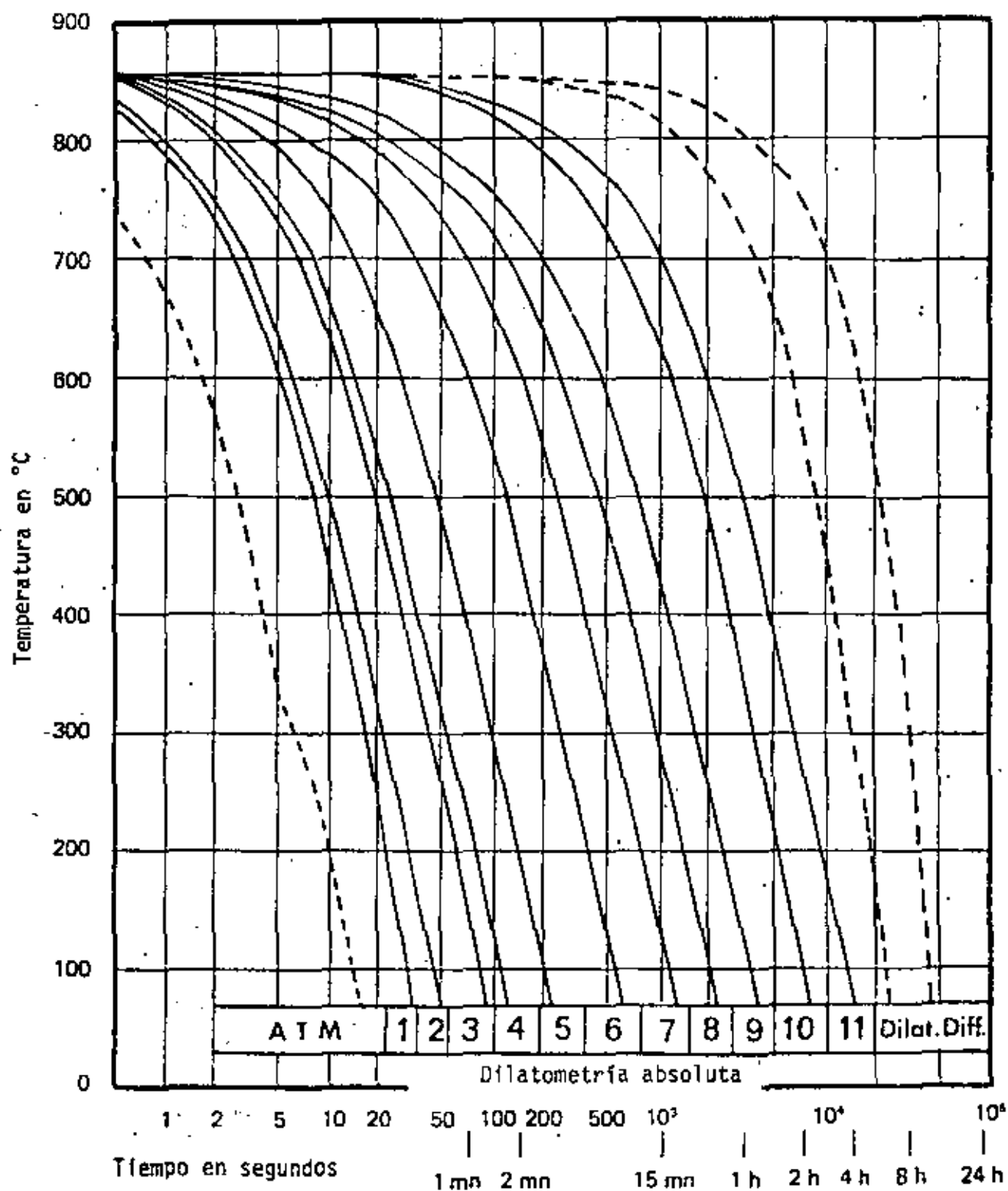


Figura 82 : Curvas de enfriamiento de las muestras utilizadas en IRSID para obtener las curvas CCT o de enfriamiento continuo (ver texto)

- 10. enfriamiento en horno medio abierto
- 11. enfriamiento en horno cerrado + mufla # 5

Dilat. Diff. enfriamiento con ciclo térmico impuesto.

Durante la determinación del diagrama CCT por medio de dilatomertría, se registran los cambios volumétricos de la muestra y se indican luego las fases formadas y su cantidad sobre las curvas de enfriamiento representadas en la figura 82.

Ejemplo detallado: curva CCT de un acero AISI 4134, norma francesa 35 CD 4.

La curva CCT del acero mencionado se representa en la figura 83 y se obtuvo por medio de una serie de pruebas dilatométricas. No cabe dentro del presente texto el estudio de los métodos de interpretación de las curvas de cambio volumétrico en función de la temperatura (ver referencias al fin de este texto).

Observemos ahora la curva CCT del acero 4135 representado en la figura 83. Las líneas enteras gruesas delimitan las zonas: A = austenita metaestable y eventualmente residual; F = ferrita properlítica o probainfítica (sin distinción); C = carburos, en general cementita pura o aleada (en aceros aleados); M = martensita. Líneas gruesas en trazos corresponden a zonas de incertidumbre en la ubicación exacta de las áreas de microconstituyentes mencionados, debido a dificultades experimentales. La línea delgada en trazos corresponde a una transformación de 50% de austenita. Los valores numéricos indicados en el diagrama corresponden a los porcentajes de formación de las fases de cada área, en función de la velocidad de enfriamiento y del tiempo transcurrido. El cuadro en la parte inferior del diagrama contiene los valores de dureza que se obtienen después de un enfriamiento hasta temperatura ambiente con la velocidad de enfriamiento cuya curva T-t termina arriba del valor indicado.

Ejemplo # 1: enfriamiento según curva # 1

- estructura final: aprox. 100% martensita (para determinar la cantidad de austenita residual, ver aplicaciones más adelante).

Composición química del acero estudiado

C %	Mn %	Si %	S %	P %	Ni %	Cr %	Mo %
0,36	0,77	0,28	0,010	0,019	0,16	0,96	0,28

Austenitizado a 850 °C durante 30 minutos

Tamaño de grano : 9

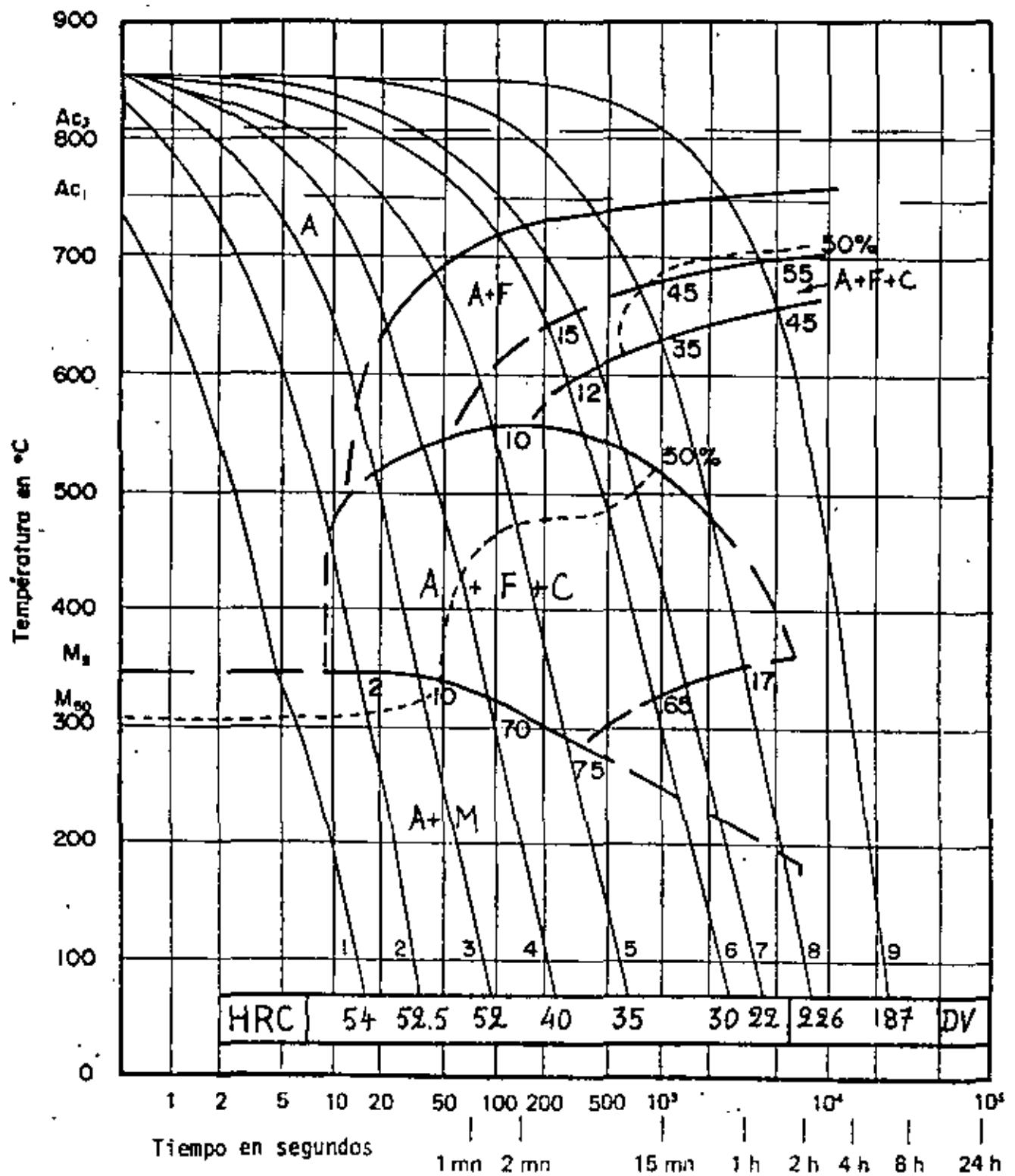


Figura 83 : Curva CCT o de enfriamiento continuo de un acero 35 CD 4, correspondiendo al 4135

- dureza alcanzada: 54 DR_C
- temperatura de inicio de transformación
 $M_s = 350^{\circ}\text{C}$
 $M_{50} = 310^{\circ}\text{C}$ (50% martensita, 50% austenita residual).

Ejemplo # 2: enfriamiento según curva # 4

- relación de estructuras formadas durante el enfriamiento:
- entre 850 y 640°C: la muestra no experimenta ninguna transformación
- entre 640 y 540°C: la muestra se encuentra en la zona marcada "A + F"; se forma ferrita properlítica en una cantidad de aproximadamente 5% (estimación)
- entre 540 y 330°C, se atraviesa la zona marcada "A + F + C", correspondiendo a la formación de bainita; a la temperatura de 430°C, el porcentaje de transformación es de 50% y la estructura se compone de: 50% bainita, 50% austenita metaestable; a la temperatura de 330°C el material entra en la zona de transformación martensítica; en este momento, la formación de bainita alcanzó 70% (ver diagrama) y la estructura es: 70% bainita, 30% austenita metaestable
- entre 330°C y temperatura ambiente: zona de transformación martensítica "A + M", estructura final: 70% bainita y hasta un máximo de 30% martensita; la cantidad de austenita residual se calcula según el procedimiento explicado más adelante.
- dureza alcanzada al fin del enfriamiento: 40 DR_C

Ejemplo # 3: enfriamiento según curva # 8

- relación de estructuras formadas durante el enfriamiento:
- entre 850 y 740°C: el material no experimenta ninguna transformación
- entre 740 y 675°C: el material se encuentra en la zona marcada "A + F"; se forma ferrita properlítica hasta un valor de 45% (ver diagrama) cuando se alcanza la temperatura de 675°C.
- entre 675 y 630°C: el material atraviesa la zona perlítica "A+F+C", unos grados debajo de 675°C, se corta la línea delgada de trazos (50% transformación), obteniéndose una estructura con 45% ferrita pro

perlítica, 5% perlita y 50% austenita metaestable; una vez alcanza da la temperatura de 630°C, el diagrama indica la formación de 35% de perlita; el material presenta entonces la siguiente estructura: 45% ferrita properlítica, 35% perlita y 20% de austenita metaestable;

- entre 630 y 480°C: el 20% de austenita metaestable existente en este momento en la muestra se conserva hasta 480°C sin ninguna transformación
- entre 480 y 360°C: el material pasa por la zona "A + F + C" de bainita: alcanzando los 360°C, se formó 17% (ver diagrama) de bainita, siendo la estructura ahora: 45% ferrita, 35% perlita, 17% bainita y 3% austenita metaestable
- entre 360 y 200°C (aproximadamente): no ocurre ninguna transformación del 3% de austenita metaestable presente en la muestra
- entre 200°C y temperatura ambiente: el 3% de austenita se transforma en martensita.
- Estructura final: 45% ferrita properlítica, 35% perlita, 17% bainita y 3% martensita (eventualmente una ligera cantidad de austenita residual)
- dureza alcanzada: 226 DV (Vickers)

-Ejemplo # 4: curva de enfriamiento # 9

- relación de estructuras formadas durante el enfriamiento:
- entre 750 y 700°C: desde una temperatura ligeramente superior a A_1 empieza la formación de ferrita properlítica, alcanzando 50% a 710°C y 55% a 700°C, cuando empieza a formarse la perlita.
- entre 700 y 660°C: formación de perlita, cantidad alcanzada a 660°C: 45%, de modo que se transformó ya la austenita en 100% y no ocurre ninguna otra transformación cuando sigue bajando la temperatura
- Estructura final: 55% ferrita properlítica y 45% perlita
- dureza alcanzada: 187. DV (Vickers)

3.5 La aplicación de los diagramas TTT y CCT.

3.5.1. Curvas de transformación isotérmica o diagrama TTT.

Se discutió en párrafos anteriores que la curva TTT de un acero permite tener una idea de la estabilidad de la austenita y de su cinética de descomposición en cada una de las zonas de descomposición. Además con excepción de los problemas ligados con la puesta a temperatura de la pieza (calentamiento o enfriamiento), los resultados obtenidos sobre muestras pequeñas de laboratorio son aproximadamente transferibles a los tratamientos isotérmicos de piezas grandes. Como se conoce muy bien la influencia de la micro-estructura sobre las propiedades mecánicas en frío y en caliente, las curvas TTT podrían servir de guía al usuario para los tratamientos térmicos.

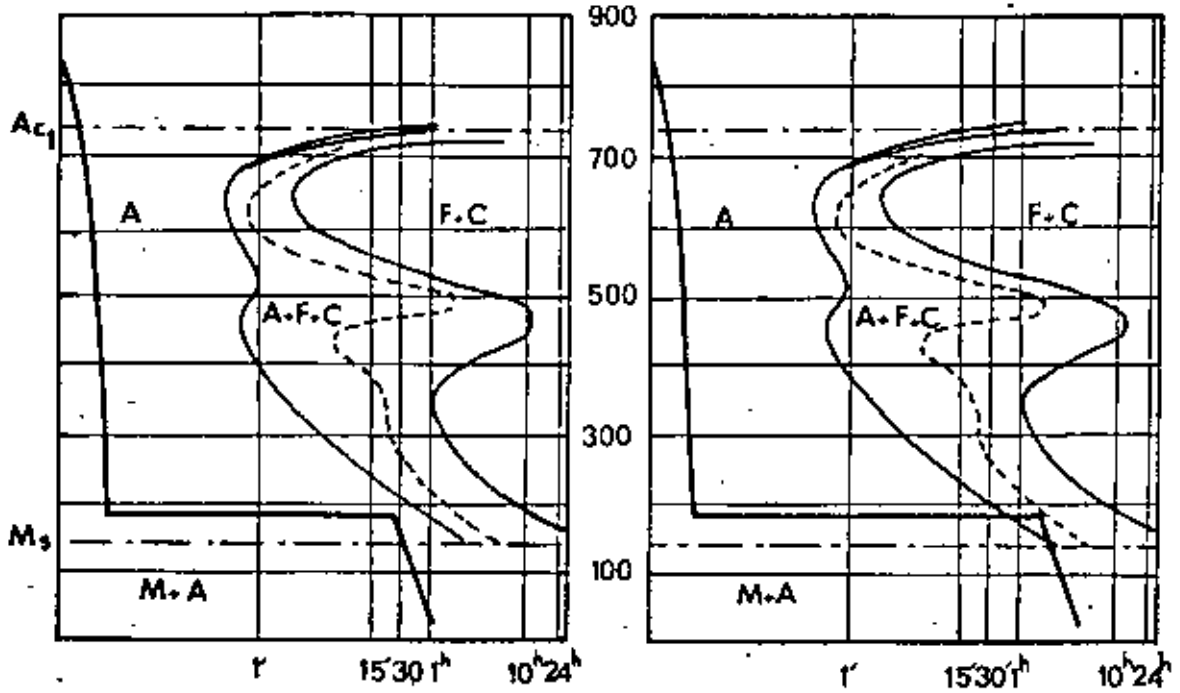
Desafortunadamente, los tratamientos térmicos industriales más clásicos consisten principalmente, por razones técnicas y económicas, de tratamientos con transformación en enfriamiento continuo. Conociendo la ley de enfriamiento del tratamiento, la curva TTT del acero considerado no puede entonces proporcionar más que indicaciones aproximadas, en la medida en la cual la curva de transformación con enfriamiento continuo se desplaza hacia la derecha y hacia abajo en relación con el diagrama CCT.

A pesar de estas restricciones, las aplicaciones industriales inmediatas de las curvas TTT a los tratamientos de tipo isotérmico pueden ser interesantes. Recordemos que los tratamientos térmicos industriales basados principalmente en un período isotérmico son esencialmente el templeado interrumpido o martempering, el templeado isotérmico bainítico o austempering y el recocido isotérmico (inglés: isothermal annealing) - de los cuales se representan los ciclos térmicos respectivos en la figura 84 en forma esquemática.

En lo que se refiere a los tratamientos de templeado interrumpidos, la presencia eventual en el diagrama TTT del acero considerado de una zona de estabilidad suficientemente larga de la austenita para temperaturas superiores a M_s , se garantiza la posibilidad de efectuar dicho tratamiento.

El templeado isotérmico bainítico supone que la curva TTT - -

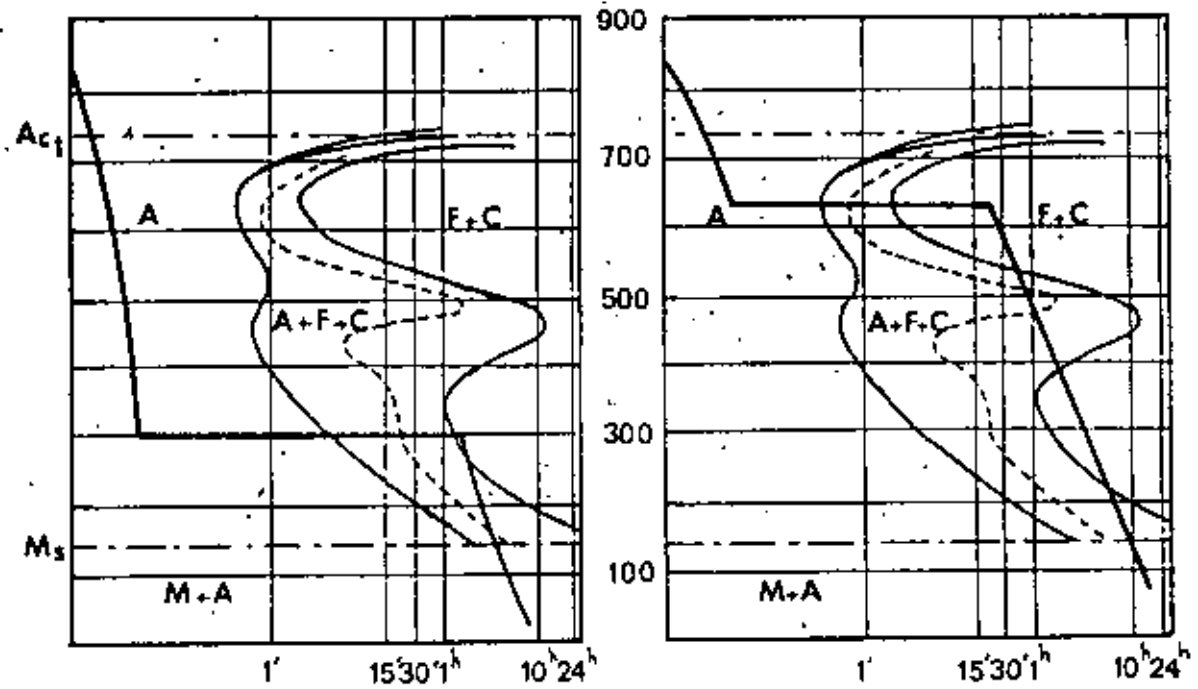
Temperatura en °C



a. martempering o templado interrumpido

b. templado interrumpido mixto

Temperatura en °C



c. austempering o templado isotérmico bainítico

d. recocido isotérmico

Figura 84 : Representación esquemática de diferentes ciclos aproximadamente isotérmicos, en los cuales se observa la utilización de las curvas TTT o de transformación isotérmica

presenta una zona bainítica bastante pronunciada. En general, será suficiente tener una temperatura de permanencia isotérmica suficientemente baja determinanda en el diagrama TTT para asegurar una transformación elevada de austenita a bainita.

Un caso particular interesante es el templado interrumpido de piezas comentadas o carbonitruradas. Por la consideración de las posiciones respectivas de las curvas TTT relativas, una para el corazón de la pieza, la otra para la capa superficial, es posible obtener una transformación total (principalmente a bainita) del corazón de la pieza y transformación de la capa cementada durante la permanencia a temperatura ya que esta última se transforma únicamente durante el enfriamiento posterior. Por medio de este procedimiento se obtienen características elevadas y esfuerzos residuales favorables, los cuales evitan deformaciones y grietas.

Por otra parte, la utilización del recocido isotérmico -- para aumentar la maquinabilidad supone que la curva TTT del acero presenta una nariz perlítica bastante pronunciada hacia la izquierda: Interesante para los aceros de baja aleación, este procedimiento no lo es, por ejemplo, en el caso de los aceros alto templeables.

El desarrollo de aceros soldables con características mecánicas elevadas también puede ser guiada por el aspecto de las curvas TTT: un dominio perlítico fuertemente desplazado hacia la derecha y un dominio bainítico fuertemente desplazado hacia la izquierda. Desde luego la curva TTT es esencial para el estudio de las condiciones de precipitación isotérmica de los carburos, carbonitruros, etc.

Finalmente una aplicación interesante del trazado de los diagramas TTT reside en el establecimiento de condiciones de elaboración de tratamientos termomecánicos (tratamientos termomecánicos a alta temperatura, formados por la austenita o ausforming, formado en la perlita o perlitforming, etc.) aunque estos tratamientos son bastante distintos de los tratamientos isotérmicos.

En conclusión se puede decir que si las curvas TTT propor-

cionan una representación de la estabilidad de un acero en estado austenítico en las diferentes zonas de temperatura y permiten así un análisis detallado de las estructuras de descomposición de este estado austenítico las curvas, sin embargo, no son válidas, en sentido exacto, más que en las condiciones en las cuales fueron establecidas. Entonces, el conocimiento de las curvas de transformación con enfriamiento continuo es mucho más interesante para todos los tratamientos industriales que no se efectúan en condiciones isotérmicas.

3.5.2. Utilización práctica de los diagramas CCT.

3.5.2.1. Apreciación de la templabilidad de un acero.

Es difícil caracterizar por un solo parámetro las condiciones de enfriamiento de una grieta grande. El enfriamiento en el corazón tiene un retraso con respecto a aquel de la superficie: los diferentes puntos de la pieza no siguen la misma ley de enfriamiento y aun pueden tener una temperatura inicial diferente (cuando no se logró homogeneidad térmica antes del enfriamiento). Para piezas grandes, es entonces necesario, en la práctica, considerar por lo menos leyes de enfriamiento extrema correspondiendo al corazón y a la superficie de la pieza.

Aún en un punto determinado, no es fácil caracterizar una ley de enfriamiento. Es posible hacer intervenir una rapidez de enfriamiento promedio durante un intervalo de temperatura determinado, suficientemente largo, de una parte, para reducir la fracción de anomalías durante el recalentamiento propio que acompaña la transformación isotérmica y por otra parte, para considerar aproximadamente los mecanismos de difusión entre A_1 y M_s . Para conservar su generalidad, este intervalo de temperatura tiene que considerar las temperaturas de austenitización más bajas y solo empezar cuando se hace posible definir una temperatura promedio de la pieza. Los dos criterios más frecuentemente utilizados son la duración del enfriamiento entre 800 y 500°C o bien entre 700 y 300°C (parámetro Δt_{300}^{700} utilizado en lo que sigue).

En algunos casos, en los cuales el valor en el corazón de -

tal parámetro Δt es suficiente para las aplicaciones de caracterizar el enfriamiento de una pieza determinada, se verificó que dicho parámetro -- podría ser relacionado a la relación volumen entre superficie de la pieza por medio de una ley de tipo:

$$\lg \Delta t = a + b \lg \frac{V}{S}$$

en donde a y b son constantes.

En general, se prefiere aproximar las leyes de enfriamiento de algunos puntos características de la pieza estudiada por medio de unas muestras suficientemente pequeñas (temperatura homogénea) las cuales sirvieron para establecer el diagrama con enfriamiento continuo.

Una vez aclarada la noción de velocidad de enfriamiento, es posible caracterizar la templeabilidad de un acero por medio de un determinado número de velocidades críticas correspondiendo a los límites de aparición de determinadas estructuras:

- Velocidad de enfriamiento más baja permitiendo obtener únicamente martensita (generalmente: velocidad crítica de templeado).
- Velocidad de enfriamiento más baja por la cual no existe formación de ferrita (valor inferior o igual al anterior).
- Velocidad de enfriamiento más elevada por la cual ocurre una transformación total de austenita en ferrita o perlita.

Para comparar la estabilidad de la austenita y apreciar la rapidez de la transformación en las diferentes zonas de temperatura, puede también ser interesante seguir en el diagrama CCT la curva de puntos correspondiendo a 50% de austenita transformada.

3.5.2.2: Aplicación a los tratamientos térmicos.

En la práctica el problema se puede poner de 2 maneras di-

ferentes.

- Selección de un tipo de acero permitiendo la obtención de una pieza con dimensiones determinadas, enfriada de manera determinada, con características mecánicas determinadas.

- Una pieza siendo fabricada con un tipo de acero determinado, estimar el tratamiento térmico necesario para obtener algunas características especiales.

La Curva CCT permite contestar estas preguntas a condición de conocer con suficientemente exactitud la curva de enfriamiento de la pieza (con eventualmente, para una pieza grande, las leyes de enfriamiento de algunos puntos característicos), durante cada uno de los tratamientos considerados y que esta curva se encuentre cercana a aquéllas de las muestras dilatométricas que sirvieron para establecer el diagrama.

Para resolver el primer problema puesto anteriormente, es suficiente superponer la curva de enfriamiento de la pieza sobre los diagramas CCT de diferentes tipos de acero hasta obtener en la parte inferior de esta curva la dureza deseada, o, eventualmente la estructura deseada.

Para el 2º problema, es suficiente determinar en el diagrama de transformación del tipo de acero considerado la curva de enfriamiento que permite obtener la estructura y las características deseadas: el tratamiento térmico elegido deberá someter el metal a una ley de enfriamiento cercana.

Más a menudo, se ponen sobre el diagrama CCT del tipo de acero en cuestión las curvas de enfriamiento que corresponden a las diferentes posibilidades de tratamiento térmico para seguir los efectos sobre la dureza que se lee debajo de cada una de estas curvas.

Desde luego, en ambos casos, hay que tomar en cuenta la evolución de las Propiedades de la estructura considerada durante el rev-

nido que se lleva generalmente a cabo después del primer tratamiento térmico de templado. Esta evolución se puede estimar con la ayuda de gráficas disponibles en la literatura.

De todos modos, no hay que esperar más que resultados aproximados, ya que en primer lugar, el diagrama CCT de determinado acero solo - representa aproximadamente su comportamiento (debido por ejemplo a ligeras variaciones en la composición química) sobre todo si la pieza fabricada, - es colada, grande y complicada, y, segundo, la ley de enfriamiento de las piezas estudiadas muchas veces no se conoce con mucha exactitud y puede -- ser notablemente diferente de aquélla de las muestras dilatométricas. Por ejemplo, el fuerte recalentamiento observado durante la aparición de la -- perlita fina en las muestras pequeñas puede provocar perturbaciones en piezas grandes por la evolución calorífica en zonas cercanas de metal que no experimentan el mismo enfriamiento.

Es interesante comparar las curvas de enfriamiento de muestras metalográficas con aquéllas de productos con forma sencilla tomados - como referencia en la práctica, o sea barras. Esta comparación, llevado - a cabo sobre un acero 35CD4 (ATSI 4135), permitió por un lado, determinar la curva CCT a partir de probetas dilatométricas obtenidas desde barras de 10 mm. ϕ , y por otro lado, de determinar las curvas en enfriamiento y -- las durezas en el corazón de barras de ϕ 20, 40, 60, 80, 120 mm. después de una austenitización idéntica y cada uno de los siguientes tratamientos: -- templado en agua, templado en aceite y enfriamiento al aire libre. Luego, estas diferentes curvas de enfriamiento se representaron sobre la curva -- CCT (figura 85, para templado en aceite) y las durezas fueron leídas o -- interpoladas en la parte inferior de la gráfica. La figura 86 representa, en función del diámetro del redondo, la comparación entre las durezas medidas directamente sobre los redondos y aquéllas leídas sobre el diagrama -- CCT: en este caso, la exactitud es muy satisfactoria. Esta exactitud es menor para el enfriamiento al aire y relativamente burda para el templado en agua. Como previsto, en este último caso (templado en agua) las curvas de enfriamiento de los redondos difieren más claramente de aquéllas de las muestras dilatométricas.

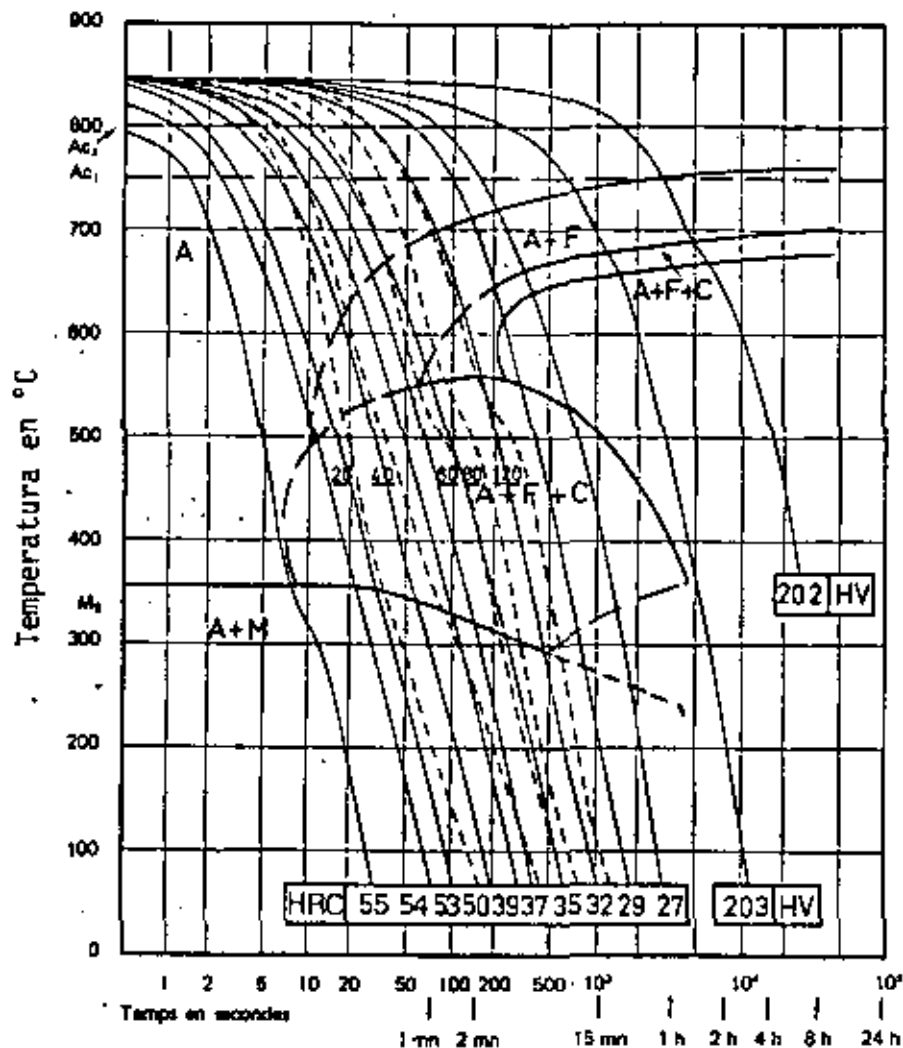


Figura 85 : Acero 35 CD 4 (4135) con : 0.34 % C, 0.76 % Mn, 0.92 % Cr y 0.22 % Mo. Curva CCT sobre la cual se reportaron las curvas de enfriamiento en el centro de barras redondas de diámetros de 20, 40, 60, 80 y 120 mm, templadas en aceite después de austenitización a 850 °C.

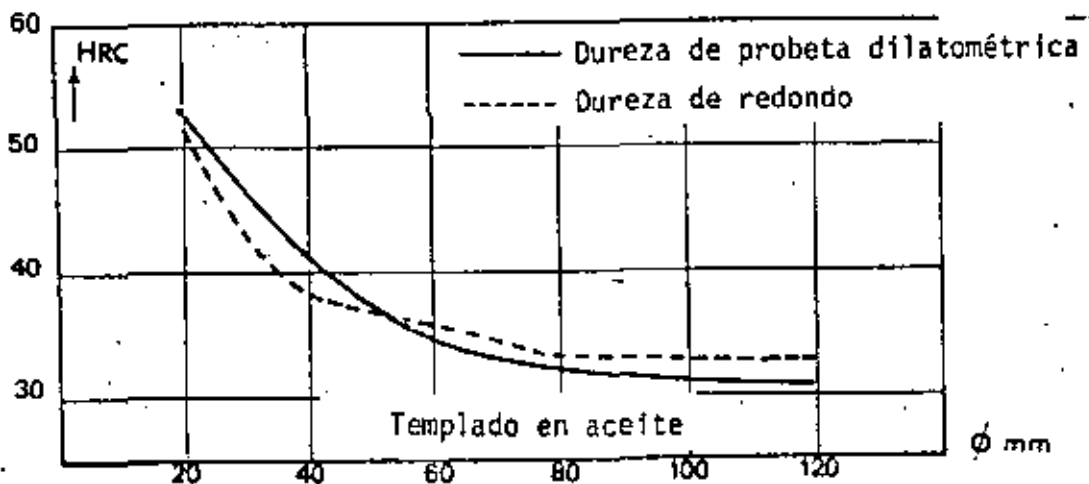


Figura 86 : Acero 35 CD 4 : comparación entre las durezas en el centro de redondos templados en aceite y valores obtenidos para muestras dilatométricas con enfriamientos parecidos

3.5.2.3 Utilización de curvas de enfriamiento trazadas sobre lámina transparente.

En el atlas de las curvas CCT y TTT elaborado por IRSID (Francia), se encuentran curvas de enfriamiento en el corazón y en la superficie de redondos con diferentes diámetros templados desde 850°C en agua, aceite o aire libre, respectivamente. Estas curvas se reproducen sobre láminas transparentes a la misma escala como los diagramas CCT del atlas.

Para evaluar la dureza final obtenida y la naturaleza de los constituyentes formados durante el enfriamiento desde 850°C de un redondo con un diámetro determinado se coloca la lámina transparente correspondiente al tratamiento sobre el diagrama CCT del acero en cuestión: las diferentes zonas por las cuales pasa la curva promedio de enfriamiento indican cuales constituyentes se formaron durante el tratamiento y su proporción final (como se explicó en párrafos anteriores, mientras que la dureza final de la estructura resultante se obtiene fácilmente en la parte inferior del diagrama.

Si la temperatura de austenitización del acero estudiado no coincide exactamente con la de 850°C, es suficiente desplazar la lámina transparente para que coincida la temperatura de inicio de enfriamiento con la verdadera temperatura de austenitización.

Desde luego, el mismo procedimiento puede ser utilizado para un producto de forma cualquiera, a condición de conocer su ley de enfriamiento. Además, las curvas de enfriamiento en el corazón, trazadas sobre transparentes y representadas a escala reducida en las figuras 87, 88 y 89, permiten establecer curvas como la de la figura 90, representando la variación del parámetro Δt_{700} en función del diámetro de redondos templados desde 850°C en diferentes medios. Estos valores pueden ser interesantes para establecer comparaciones, o fijar ordenes de tamaño.

3.5.2.4 Aplicación de las curvas CCT para prever el contenido en austenita residual de piezas templadas.

Como se discutió anteriormente, algunas variedades de acero pueden contener cantidades a veces considerables de austenita residual después de haber sido templado. Esta austenita puede afectar algunas propiedades

Modo de enfriamiento : AGUA

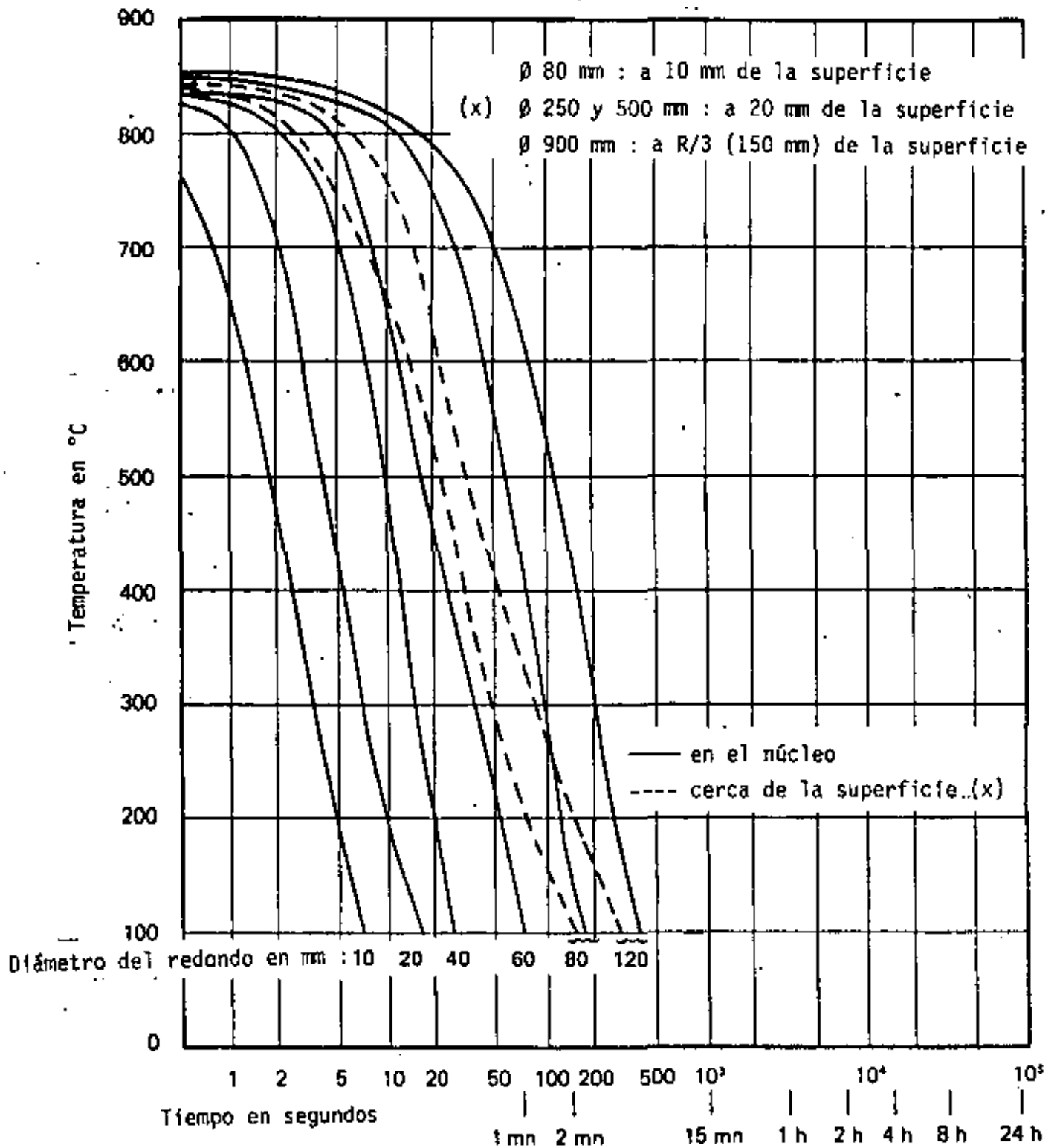


Figura 87 : Copia de las curvas de enfriamiento para templado en agua de redondos con diámetro variable, para determinación de dureza de templado y estructura final

Modo de enfriamiento : ACEITE

\varnothing 80 mm : a 10 mm de la superficie

(x) \varnothing 250 y 500 mm : a 20 mm de la superficie

\varnothing 900 mm : a R/3 (150 mm) de la superficie

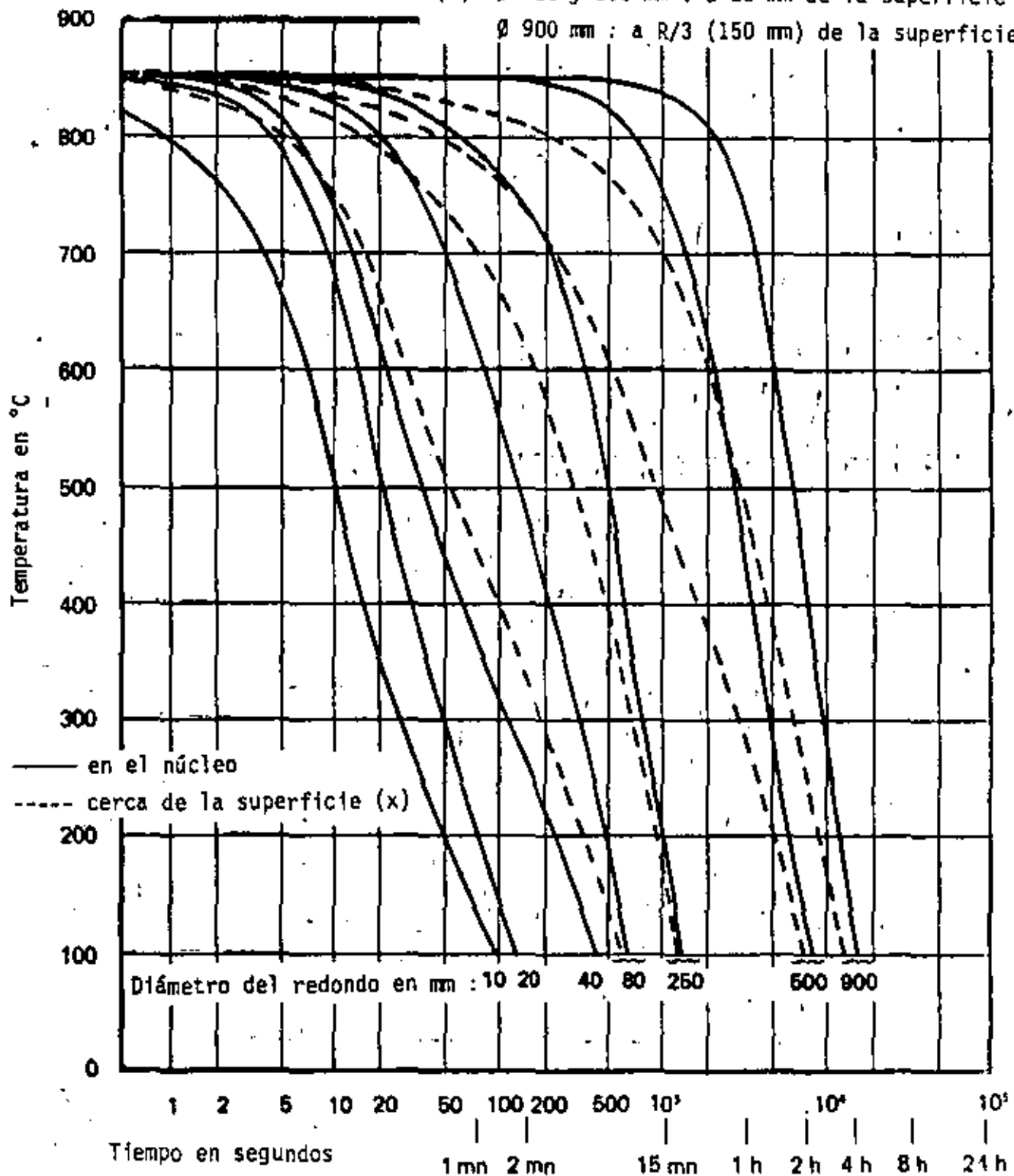


Figura 88 : Copia de las curvas de enfriamiento para el templado en aceite de redondos con diámetro variable, para determinación de datos de templado

\varnothing 80 mm : a 10 mm de la superficie
 Modo de enfriamiento : AIRE (x) \varnothing 250 y 500 mm : a 20 mm de la superficie
 \varnothing 900 mm : a R/3 (150 mm) de la superficie

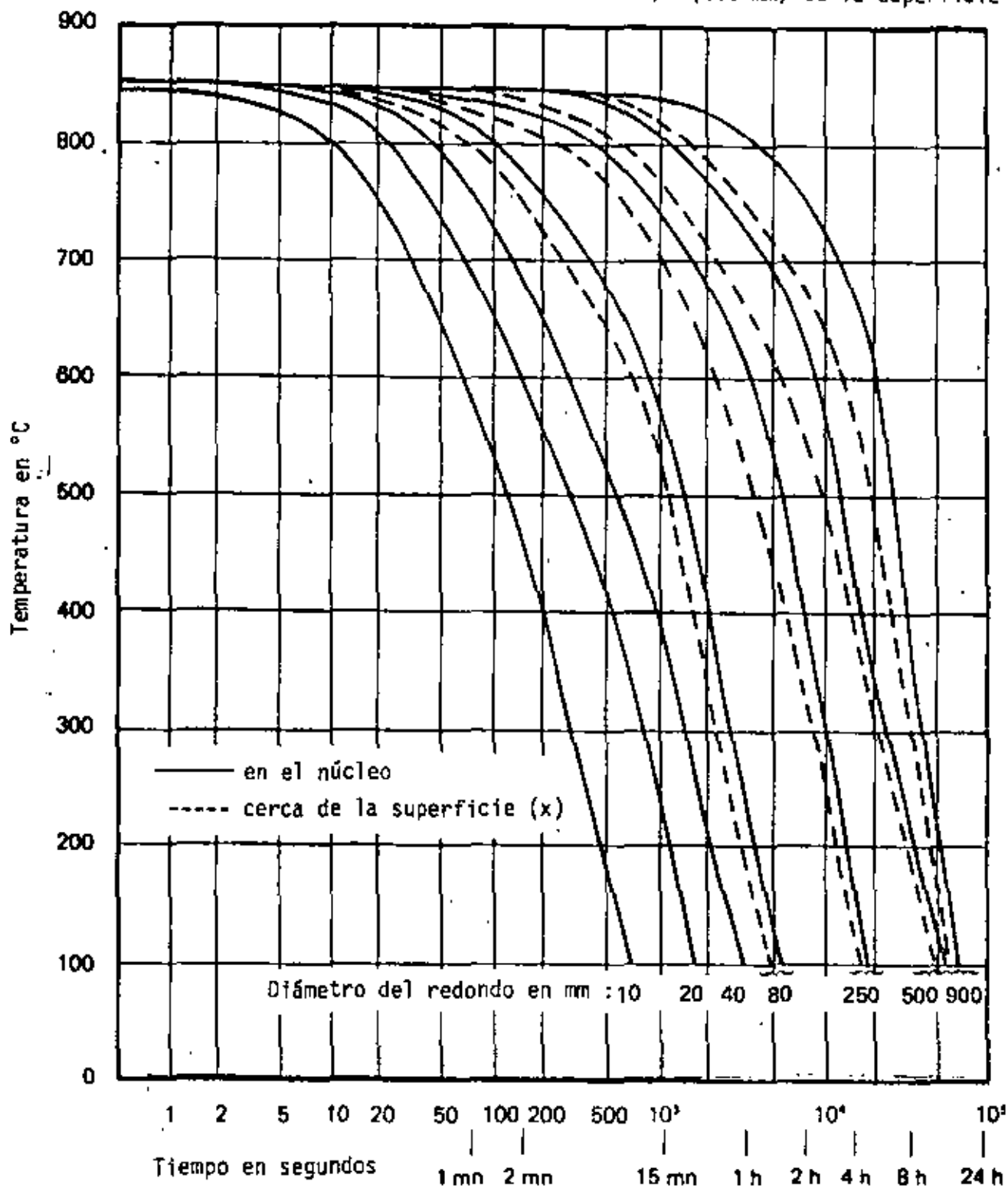


Figura 89 : Copia de las curvas de enfriamiento para el templado en aire de redondos con diámetro variable, para determinación de datos de templado

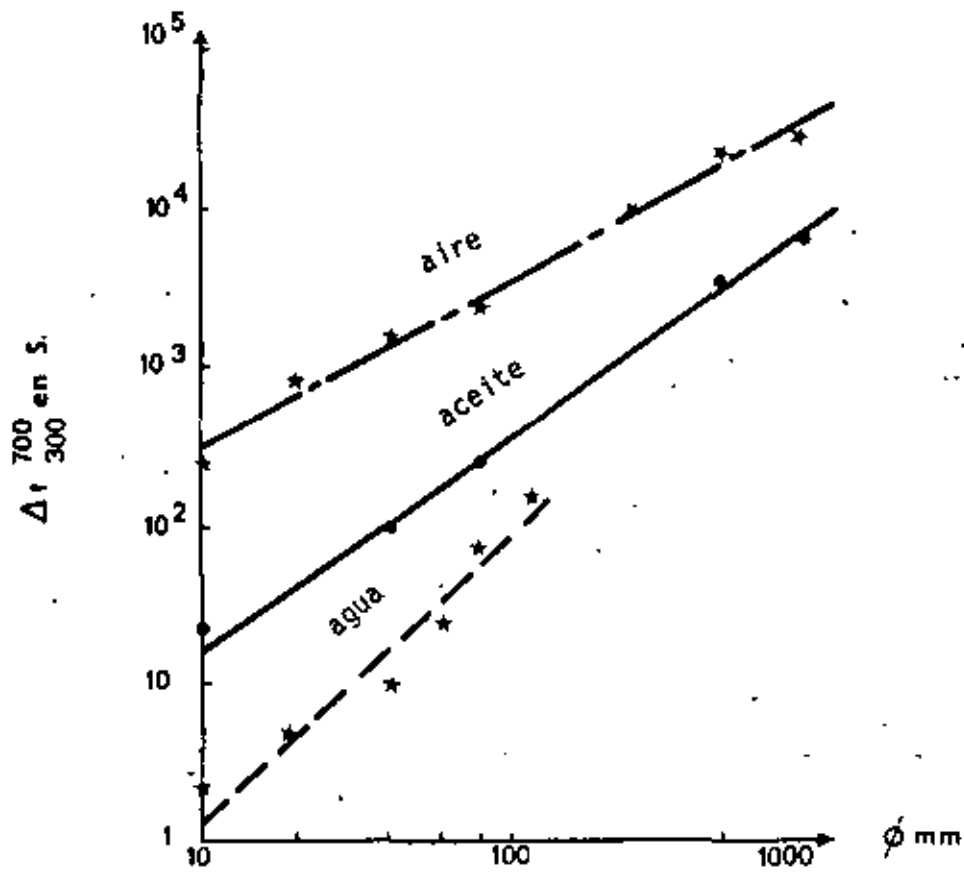


Figura 90 : Variación del parámetro Δt_{300}^{700} en función del diámetro de redondos templados en diferentes medios de temple desde 850 °C.

del acero considerado, como por ejemplo:

- Características mecánicas
- Comportamiento en fatiga.
- Estabilidad dimensional.

La posibilidad de prever la cantidad de austenita residual - - después de un determinado tratamiento térmico puede ayudar a los usuarios, sobre todo a aquéllos que no poseen métodos de determinación, como rayos X, micrografía cuantitativa, dilatométrica diferencial, etc. ...

La organización IRSID estableció un diagrama en base a una relación empírica determinada por los investigadores Koistinen y Marburger, la cual representa la cinética de la transformación martensítica de aceros al carbono, para el templeado rápido de acero de baja o media aleación y también válida para acero de herramientas. Para todos estos aceros, el contenido en austenita residual χ_R después de un templeado rápido hasta la temperatura final T de un acero caracterizado por una temperatura M_s se acerca a:

$$\chi_R = \exp[-0.011 (M_s - T)]$$

Para estos mismos aceros, es posible prever el efecto de un enfriamiento continuo más lento hasta la temperatura ambiente en la zona martensítica, introduciendo el tiempo de enfriamiento Δt de 700°C a 300°C en la relación anterior.

Incluso es posible generalizar la relación en el caso de la formación de una fracción X de otro constituyente (como perlita, bainita, ...) antes del inicio de la transformación martensítica. Si M'_s es la temperatura del inicio de la transformación de la austenita todavía no disociada, la cantidad de austenita residual a 20°C se da aproximadamente por la siguiente relación:

$$\chi_R = (1-X) \exp. [- 0.011 (M'_s - 20) (1 - \mu)]$$

en donde μ depende del criterio de enfriamiento $\Delta t \begin{matrix} 700 \\ 300 \end{matrix}$ ó Δt según la relación empírica:

$$\mu = 0.41 \left[1 - \exp. (- 0.03 \Delta t^{0.6}) \right].$$

El diagrama de la fig. 91 fue establecido para templados martensíticos hasta 20°C. Los datos necesarios para utilizar la gráfica son:

- En abscisa el criterio Δt de enfriamiento de la pieza.
- En ordenada la temperatura M_s del acero considerado.

En el caso de redondos, es posible utilizar la parte inferior de la gráfica para obtener el criterio de enfriamiento Δt , directamente en el abscisa correspondiente.

Si se formó bainita u otro constituyente antes de la transformación martensítica, será necesario determinar X y M_s' en el diagrama CCT correspondiente y efectuar las correcciones correspondientes como se indica en los ejemplos siguientes.

Ejemplos:

Consideremos el acero 50NC06 (aproximadamente equivalente a un 9850) cuya curva CCT se representa en la figura 92. Examinemos los siguientes enfriamientos:

- Pura transformación martensítica.
- Formación de 12% de bainita antes de la transformación martensítica.
- Formación de 91% de bainita antes de la transformación martensítica ($M_s' = 190^\circ\text{C}$)

El problema a resolver es el siguiente: ¿Cuál es el porcentaje de austenita residual probable en una barra cilíndrica de 80 mm. de diámetro templada en aceite desde 850°C. Frente al punto M de la gráfica de la figura 91 leemos un criterio de enfriamiento $\Delta t = 250$ seg. (enfriamiento # 2 de la figura 92) y frente al punto P, correspondiente a la -

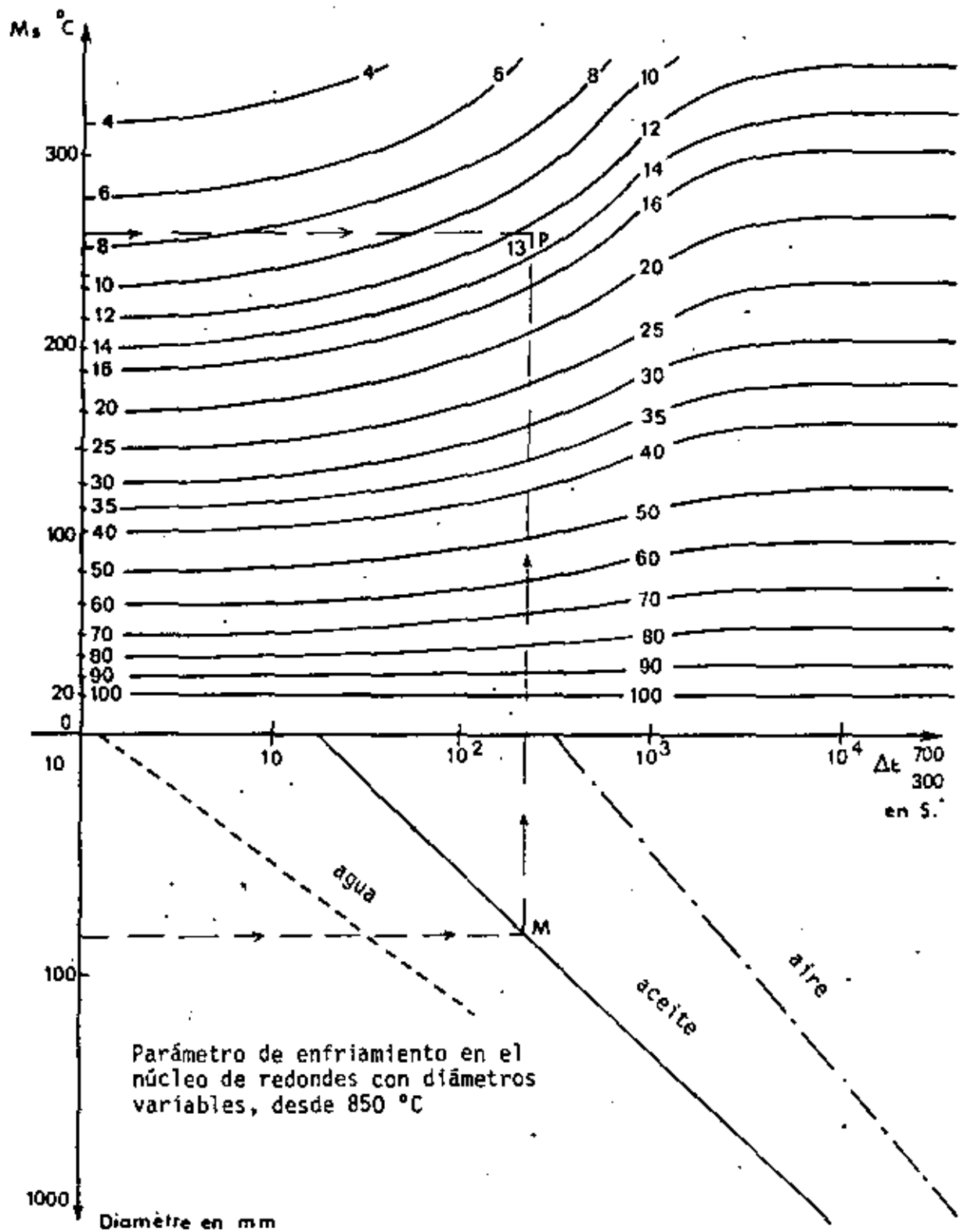


Figura 91 : Nomograma de previsión del porcentaje de austenita residual en piezas templadas

Composición del
acero del diagrama

C %	Mn %	Si %	S %	P %	Ni %	Cr %	Mo %	Cu %
0,49	0,57	0,26	0,012	0,011	1,62	0,83	0,24	0,13

Austenitizado a 850 °C durante 30 minutos

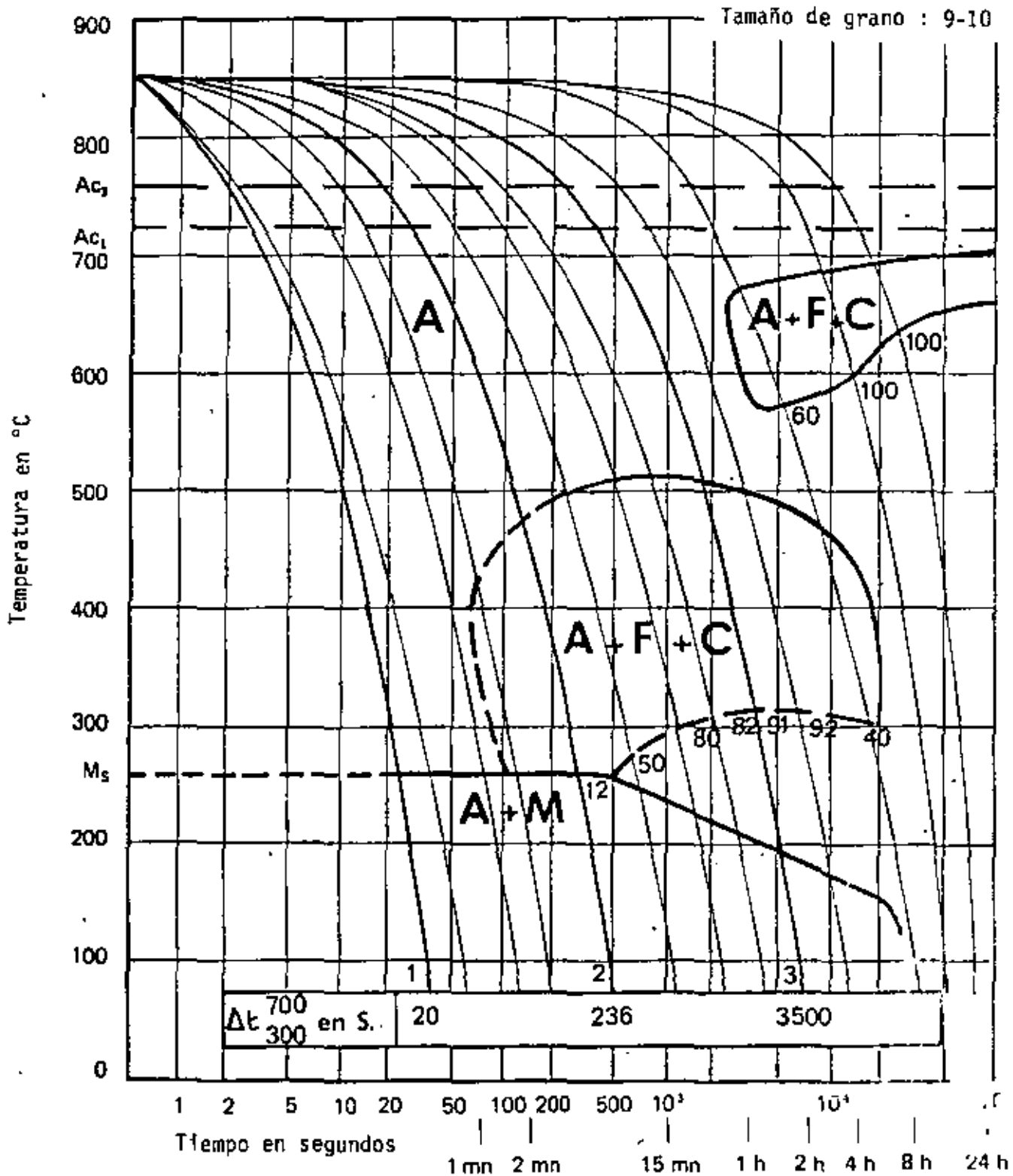


Figura 92 : Ejemplo de diagrama cct para utilización del nomograma de la figura 91 (acero 50 NCD 6)

temperatura M_s del acero 50 NCD 6, una cantidad ficticia $\gamma_R' = 13\%$. Como la de austenita en bainita, la cantidad de austenita residual final en la barra de 80 mm. es de aproximadamente $(\frac{100 - 12}{100}) \times 13 = 0.88 \times 13 = 11.5\%$.

La siguiente tabla indica las cantidades probables de austenita residual para los enfriamientos mencionados antes de un acero 50 CND 6 austenitizado a 850°C.

Número de referencia del enfriamiento	1	2	3
M_s o M_s' en °C	260	260	190
Δt en segundos	20	263	3500
Fracción y de austenita no transformada a M_s o M_s'	1	0.88	0.09
γ_R' según el nomograma de la figura 91 (%)	8	13	33
Porcentaje de austenita residual a 20 °C $\gamma_R = y\gamma_R'$	8	12	3

3.6. La influencia de los elementos de aleación.

3.6.1. Influencia de diferentes factores sobre la forma del diagrama-TTT.

3.6.1.1. Influencia de la composición química.

A reserva de estudiar con mayores detalles en párrafos posteriores la influencia de la composición química, discutiremos aquí algunos factores de primera importancia.

Uno de los papeles más esenciales que juegan los elementos de aleación es el de aumentar la templabilidad de los aceros, ya que todos, con excepción del cobalto, desplazan la curva TTT hacia la derecha. En general, su acción es tanto más pronunciada como el contenido de elementos en solución sólida austenítica es más elevado y depende -- entre otros del contenido en carbono.

Para el carbono, un aumento del contenido en carbono superior al valor eutectoide tiene en general un efecto inverso debido a la precipitación de carburos "secundarios" o "properlíticos" antes de la propia transformación $\gamma \rightarrow \alpha$. Además, los carburos primarios, no disueltos durante la austenitización reducen el efecto del contenido total de carbono.

Por su lado, el boro, sobre todo en presencia de molibdeno, desplaza claramente hacia la derecha la zona superior de los aceros de baja aleación con un contenido en boro de solo unas decenas de p.p.m. la profundidad de temple puede aumentar considerablemente.

También el fósforo puede aportar una contribución importante a la templabilidad (ver concepto más adelante) del acero, a pesar de su baja cantidad en el material.

Finalmente el azufre, ligado por el manganeso en forma de Sulfuro de manganeso (MnS) en los aceros con alto contenido en azu-

fre, reduce la cantidad de Mn en solución sólida y así la templabilidad del acero.

Los elementos de aleación que no tienden a formar carburos especiales y se disuelven principalmente en la ferrita (Si, Cu, Ni, Mn, ...) desplazan la curva TTT hacia la derecha sin modificar su forma de modo apreciable (aumento del tiempo de incubación y reducción de la velocidad de reacción bastante parecido en las zonas perlíticas y bainíticas).

Los elementos gamágenos, tales como el Ni y Mn, reducen las temperaturas Ac_1 y Ac_3 , mientras que el silicio, alfégeno, tiene el efecto inverso. El cobalto, aunque también gamágeno y sin tendencia a formar carburos, es una excepción, ya que desplaza la curva TTT hacia la izquierda.

Los elementos carburíferos son susceptibles según su afinidad para el carbono, la concentración de carbono en el acero y su propia concentración, de formar:

- o bien, cementita aleada, constituida de carburo Fe_3C en el cual una parte del hierro es reemplazada por el elemento de adición, conservándose la estructura ortorómbica de la cementita.

- o bien, carburos especiales.

El manganeso, solamente algo más carburífero que el hierro, forma casi exclusivamente cementita aleada.

Los principales elementos carburíferos, pueden ser clasificados, en primera aproximación, según la estabilidad de sus carburos: Cr, W, Mo, V, Ti, Zr, Ta, Nb (Cr menos y Nb más estable) y la tendencia a formar carburos especiales en los aceros se acentúa del cromo al niobio, aunque algunos autores prefieren dar el orden siguiente: Cr, Mo, W, Ta, V, Nb, Zr, Ti.

Estos elementos alfégenos en general aumentan las temperaturas Ac_1 y Ac_3 , desplazan la curva TTT hacia la derecha y hacen aparecer dos narices de la perlita y de la bainita, separadas por una zona de estabilidad de la austenita.

El cromo, hasta un valor de 1% aproximadamente, desplaza la curva TTT hacia la derecha tan activamente como el manganeso. -- Para mayores contenidos y para aceros de bajo carbono, el cromo desplaza principalmente el dominio bainítico hacia la derecha y hacia bajas temperaturas. Para los aceros de 13% Cr y 0.12-0.30% C, por ejemplo, el dominio bainítico ya no puede ser observado después de una permanencia isotérmica de 28 horas, de modo que la curva TTT se reduce entonces en el diagrama usual a sólo la zona perlítica.

El molibdeno, por otro lado, tiene como principal efecto el de desplazar fuertemente hacia la derecha el dominio ferrítico--perlítico, afectando poco la posición del dominio bainítico. Para un contenido del orden de 1%, su contribución a la templabilidad es más fuerte que aquélla del cromo o del Tungsteno. En los aceros de bajo carbono (sobre todo con menos de 0.1% C) la acción del molibdeno (para contenidos tan bajos como 0.3 - 0.5%) sobre el retraso en la aparición de ferrita poligonal es particularmente exaltada en presencia del boro (30-50 ppm.).

En la zona ferrítica-perlítica, la adición de un elemento carburfgeno (Mo, V, por ejemplo), no sólo modifica la cinética de descomposición isotérmica de la austenita, sino que también puede llevar a la formación, no de cementita, sino de un carburo aleado más estable (M_6C , Mo_2C ó V_4C_3 ...). Las morfologías de precipitación encontradas en microscopía electrónica se clasifican en dos categorías principales:

- Estructura de tipo fibroso (laminillas alternadas de ferrita y de carburo aleado), probablemente formada de la misma manera como la perlita de los aceros al carbono pero mucho más fina que esta-

última (velocidad de difusión muy baja de átomos en sustitución en la austenita) y en zonas que pueden ser extremadamente pequeñas y dispersas.

- Estructura en zonas paralelas de carburos muy finos (unas decenas de Å, por ejemplo), apareciendo en forma de hileras por un corte transversal, a menudo con mayor espacio según aumenta la temperatura de transformación y solamente visible en el microscopio electrónico en láminas delgadas con determinada orientación.

Finalmente, puede ser de gran interés conocer la influencia de los diversos elementos de aleación corriente sobre la temperatura eutectoide (temperatura mínima de formación de la austenita) y del contenido en carbono correspondiente. La figura 93 representa esta influencia en función del contenido en elemento de adición.

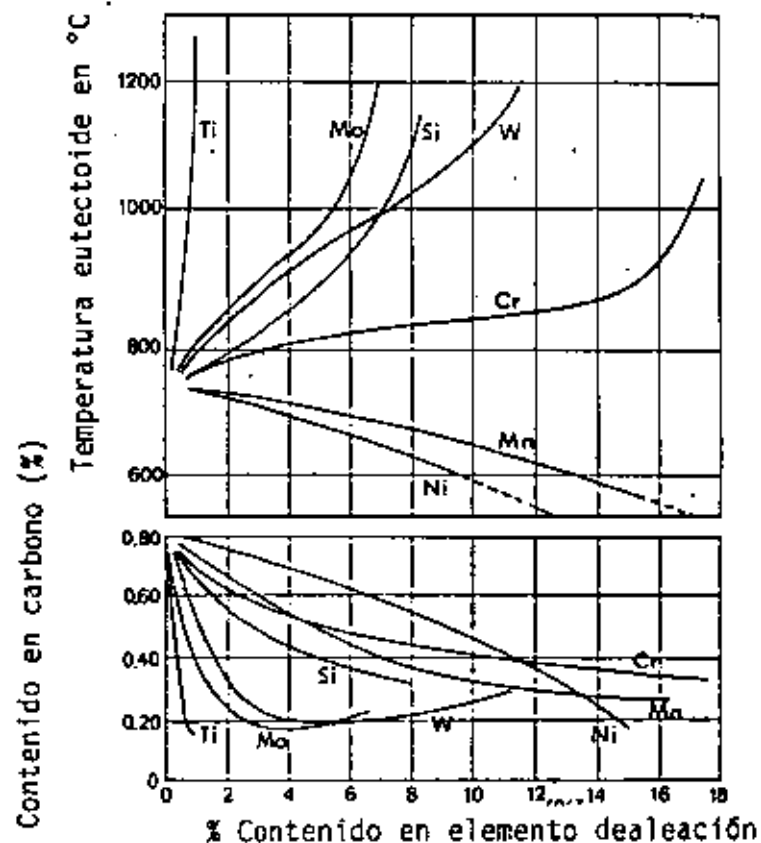


Figura 93 : Influencia del contenido en elemento de aleación sobre la composición eutectoide del acero y la temperatura eutectoide

Además, reproducimos aquí algunas fórmulas empíricas -- propuestas para calcular las temperaturas Ac_1 y Ac_3 de aceros con menos de 0.6% de carbono y menos de 5% de otros elementos de aleación.

$$Ac_1 = 723 - 10.7 \text{ Mn} - 16.9 \text{ Ni} + 29.1 \text{ Si} + 16.9 \text{ Cr} + 6.38 \text{ W} + 290 \text{ As.}$$

$$Ac_3 = 910 - 203 \text{ C} - 15.2 \text{ Ni} + 44.7 \text{ Si} + 104 \text{ V} + 31.5 \text{ Mo} + 13.1 \text{ W} \\ - 30 \text{ Mn} - 11 \text{ Cr} - 20 \text{ Cu} + (700 \text{ P} + 400 \text{ Al} + 120 \text{ As} + 400 \text{ Ti}).$$

(Los coeficientes de las últimas concentraciones son muy aproximativos).

Efecto sobre las temperaturas martensíticas.

Como ya se discutió anteriormente, la curva TTT de un acero está delimitado hacia abajo por las temperaturas de la zona de -- transformación martensítica. Sabemos ya que para un determinado acero, las temperaturas de inicio (M_s) y fin (M_f) de la transformación martensítica son en general independientes de la velocidad de enfriamiento, a menos que carburos precipitados antes de la transformación inicien la -- reacción a una temperatura más elevada que para enfriamiento más rápido, pero sin precipitación. Del mismo modo, la temperatura de austenitización casi no tiene ninguna influencia sobre las temperaturas M_s y M_f . -- con excepción del efecto físico-químico ligado a la variación de la comprobación de la solución sólida austenítica: una mejor disolución de -- los carburos se refleja en un mayor contenido en carbono y de elementos de aleación en la austenita, lo que reduce sensiblemente la temperatura M_s .

Cuando el templado termina a $T > M_f$, una permanencia -- isotérmica prolongada a esta temperatura puede transformar eventualmente la austenita residual en bainita, sobre todo si M_s es suficientemente alta y si la permanencia isotérmica se efectúa poco abajo de M_s .

Cierto número de fórmulas fueron propuestas, para el cálculo aproximado de la temperatura M_s de un acero a partir de su composi-

ción química. Desde luego, estas fórmulas sólo dan una buena aproximación para aceros de baja aleación y para condiciones normales de austenización ($A_{c_3} + 50$ a 100°C).

Fórmula de Nehrenberg:

$$M_s (^\circ\text{C}) = 500 - 300 \text{ C} - 33 \text{ Mn} - 17 \text{ Ni} - 22 \text{ Cr} - 11 \text{ Si} - 11 \text{ Mo}$$

Fórmula de Steven y Haynes:

$$M_s (^\circ\text{C}) = 561 - 474 \text{ C} - 33 \text{ Mn} - 17 \text{ Ni} - 17 \text{ Cr} - 21 \text{ Mo}$$

Fórmula de Andrews:

$$M_s (^\circ\text{C}) = 539 - 423 \text{ C} - 30.4 \text{ Mn} - 17.7 \text{ Ni} - 12.1 \text{ Cr} - 11 \text{ Si} - 7.5 \text{ Mo}$$

La última fórmula, más reciente, se aplica bien a los aceros con contenido de menos de 0.6% de carbono y de menos de 5% de cada elemento de aleación.

Como se puede observar, los elementos de aleación modifican mucho la forma del diagrama TTT. Se explica su influencia de diferentes modos: aumento de la estabilidad de la fase austenítica, resultando de ésto un desplazamiento de la curva inicial hacia la derecha; - reducción de la velocidad de difusión; formación de carburos complejos con influencia sobre la nucleación. Por lo tanto el papel de los elementos de aleación es muy complejo y sobre todo la combinación de varios elementos provoca efectos que no se pueden deducir a priori de la influencia de cada elemento por separado. Además, hay que insistir en el papel excepcional del carbono como elemento de aleación, ya que ningún otro elemento es capaz de aumentar tanto la estabilidad de la fase austenítica como el carbono.

La tabla siguiente representa esquemáticamente la influencia de los principales elementos de aleación sobre el diagrama TTT.

REPRESENTACION ESQUEMATICA DE LA INFLUENCIA DE LOS PRINCIPALES
ELEMENTOS DE ALEACION SOBRE EL DIAGRAMA T.T.T.

Elemento de aleación	Nariz perlítica			Nariz bainítica			Observaciones
	Inicio de la transformación	Velocidad	Temperatura	Inicio de la transformación	Velocidad	Temperatura	
C < 0.8 %	→	↗		→	↘		
C > 0.8 %	←	↗		→	↘		
Ni, Mn	→→	↗		→→	↘		
Cu, Si	→	↗		→	↘		Más débil que Ni y Mn
Co	←	↗		←	↘		Unico elemento con esta tendencia
Cr	→→	↗	↗	→→	↘	↘	
Mo	→→→	↘↘	↗↗	→→→	↘↘	↘↘	Provocan la separación entre zona perlítica y bainítica
V	→	↘↘		→	↘↘		
B	→→			→→			Contenido normal ± 0.003%
Grano grueso	→						Nucleación más lenta

Como ilustración del cambio importante de un diagrama TTT debido a la influencia de los elementos de aleación, se representan las figuras 94 y 95 con diagramas TTT de un acero Ni-Cr-Mo y de una fundición aleada.

La comparación de las Figs. 78 y 94 es especialmente significativa: desplazamiento por Mo y Ni de la rodilla de la curva perlítica hacia la derecha debido al aumento de la estabilidad de la austenita y separación total de las zonas perlítica y bainítica por el Mo. Aparece un intervalo de temperatura en el cual la austenita puede ser conservada bastante tiempo después del templeado sin transformación.

Una zona análoga también aparece en el diagrama TTT de la fundición aleada de la Figura 95, también con la influencia del Mo. Sin embargo, en este caso la rodilla perlítica está muy desplazada hacia la izquierda por el alto contenido en carbono. Este diagrama presenta un aspecto típico en la zona bainítica debido principalmente al alto contenido en carbono. La línea del fin de la transformación no significa en este caso que la transformación esté completa; sobre todo en la zona bainítica alta, la estabilidad de la austenita es grande cuando la temperatura es elevada, de modo que la transformación se para aún cuando existen altas concentraciones de austenita residual.

En estos diagramas también se observa claramente que las transformaciones perlítica y bainítica son totalmente diferentes. Aún en los diagramas en los cuales las zonas son continuas, en realidad, las reacciones son separadas. Sin embargo, pueden ocurrir simultáneamente, separadas en el tiempo o aún con una etapa entre los dos tipos de transformación.

3.6.1.2. Influencia de las condiciones de austenitización.

Una elevación de la temperatura de austenitización se refleja generalmente en un desplazamiento hacia la derecha de la curva TTT más pronunciado en la zona perlítica que bainítica. Esto es parti-

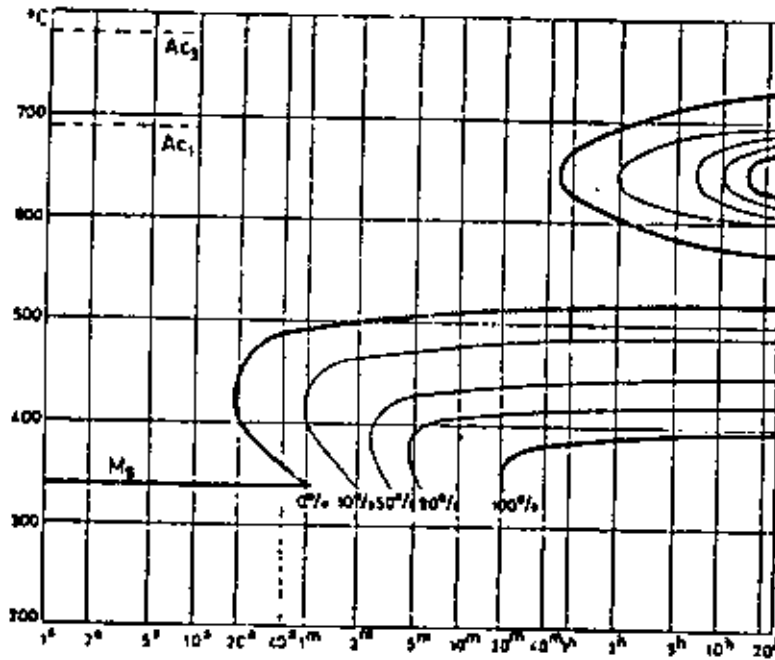


Figura 94 : Diagrama TTT de un acero Ni-Cr-Mo con : C=0.32, Ni=2.4, Cr=0.74 y Mo=0.5 %

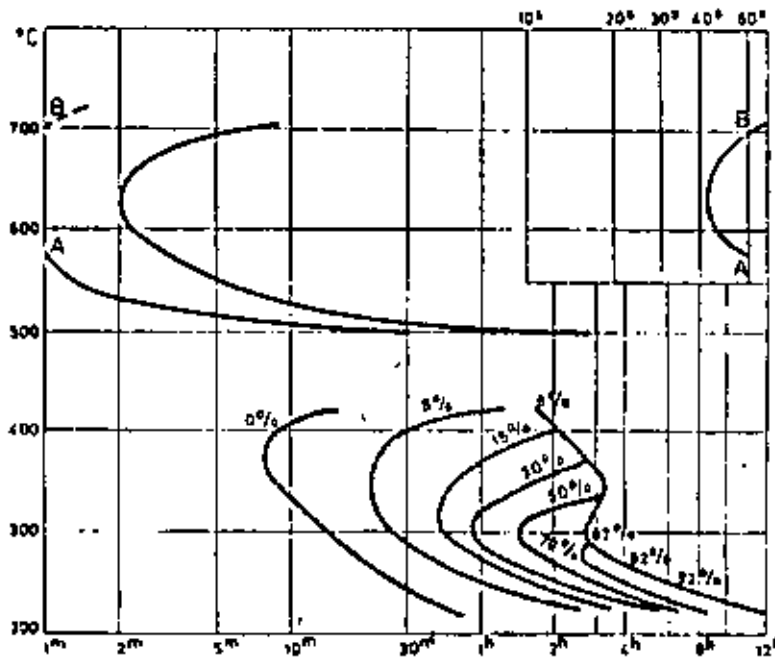


Figura 95 : Diagrama TTT de una fundición aleada con : C=3.01, Si=1.86, Mn=0.96, Mo=0.62, Cr=0.27 y Cu=2.02 %

cularmente claro en los aceros que contienen elementos de aleación carburizantes. En efecto, para estos aceros una elevación de la temperatura de austenitización y una austenitización prolongada favorecen la disolución de los carburos, lo que modifica particularmente la composición de la solución sólida austenítica.

En general, el aumento de templabilidad por la elevación de la temperatura de austenitización se debe en parte a la influencia del tamaño de grano austenítico sobre la nucleación de la transformación $\gamma \rightarrow \alpha$. En efecto, en la medida que los núcleos de transformación se forman principalmente en los límites del grano austenítico, sobre todo en la zona superior, la probabilidad de nucleación disminuye por una reducción de la superficie relativa de estos límites de grano, de modo que la reacción se vuelve más lenta.

Para altas temperaturas de austenitización, la zona bainítica, menos desplazada hacia la derecha que la zona perlítica, aumenta -- en temperatura hasta traslaparse con la perlítica. Estas modificaciones corresponden al carácter claramente más acicular de las estructuras obtenidas por sobrecalentamiento y explican, en otros para los aceros hipoeutectoides, la aparición de ferrita de tipo Widmannstätten presentando relaciones de orientación cristalográfica con la austenita madre y creciendo en ésta según interfases semicoherentes. Así, por ejemplo, para un acero hipereutectoide con 1.2% de carbono, una austenitización a --- 1 200 °C lleva a la formación de cementita acicular para temperaturas elevadas de permanencia isotérmica (700 - 750°C).

3.6.1.3. Influencia del tamaño del grano austenítico.

3.6.1.3.1. Generalidades.

Es una observación corriente que aceros de composición química semejante responden de manera muy diferente al tratamiento térmico y que las propiedades obtenidas por el mismo tratamiento térmico pueden también ser diferentes. Estas diferencias en comportamiento no se -- pueden atribuir satisfactoriamente a las pequeñas diferencias en la composición nominal, pero en general se las puede relacionar en cierta medida

con el tamaño de grano austenítico que se produce en esos aceros a las temperaturas empleadas en el tratamiento térmico y, en menor proporción, al tamaño de grano ferrítico a la temperatura ambiente.

Los granos de la austenita formada inicialmente durante la austenitización son pequeños con relación a los de ferrita o a las colonias de perlita existentes antes del tratamiento. Este tamaño inicial depende de varios factores, encontrándose entre los más importantes la composición química del acero, la forma en que se realizó la desoxidación en el proceso de fabricación y la estructura existente en el acero a la temperatura ambiente. Aunque a la temperatura de transformación los granos sean pequeños, al elevar la temperatura dentro del intervalo de estabilidad de la austenita se produce usualmente un crecimiento de ello que, en general, es tanto más rápido, cuanto más elevada es la temperatura, siendo también mayor el tamaño de grano final. Para un acero determinado se tiene a cada temperatura, dentro del intervalo austenítico, un tamaño de grano característico. El crecimiento también se produce si se mantiene el acero mucho tiempo a una temperatura fija, pero esta variación con el tiempo transcurre a velocidad de crecimiento y, por ello, desde el punto de vista práctico, se puede considerar que el crecimiento cesa después que se alcanza un determinado tamaño. El tamaño de grano austenítico alcanzada a una cierta temperatura máxima (supuesto que ha habido tiempo suficiente) puede permanecer prácticamente constante, y como es bien sabido, no se altera al enfriar a una velocidad cualquiera. Las propiedades mecánicas del acero, logradas por el tratamiento térmico posterior, reflejan en cierto grado el tamaño del grano austenítico alcanzado, aunque ese tratamiento sea un temple, un normalizado o un enfriamiento en el horno.

Todos los aceros presentan la tendencia al crecimiento de grano en la región austenítica, pero esa tendencia no es la misma para todos. Con la denominación de aceros de grano fino y aceros de grano basto se diferencian dos grandes grupos de aceros de comportamiento diferente. Un acero de grano fino resiste al crecimiento sobre un intervalo amplio de temperaturas dentro de la zona austenítica, mientras un acero de grano basto muestra un crecimiento progresivo y continuo a partir de temperaturas próximas a la de transformación.

Aunque los aceros de grano fino resisten el engrosamiento en una zona de temperaturas que es la de los tratamientos térmicos normales, cuando la temperatura se eleva llega un momento en que frecuentemente, presentan una tendencia pronunciada al crecimiento de sus granos. La temperatura a que tal ocurre suele denominarse Temperatura de engrosamiento del grano; tal temperatura sólo existe netamente en los aceros de grano fino, pero no es estrictamente característica de cada acero, sino que puede variar entre ciertos límites, dependiendo principalmente del tratamiento térmico anterior. Cuando con un acero de grano fino se sobrepasa la temperatura de engrosamiento, los granos suelen crecer más rápidamente y alcanzar mayores tamaños que en un acero de grano basto a la misma temperatura. A la temperatura de engrosamiento es también importante el tiempo de permanencia con relación a la uniformidad del tamaño final de los granos de austenita. En los aceros de grano basto la tendencia al crecimiento progresa de una manera más continua y no se puede definir en ellos a una temperatura de engrosamiento. (Ver fig. 96).

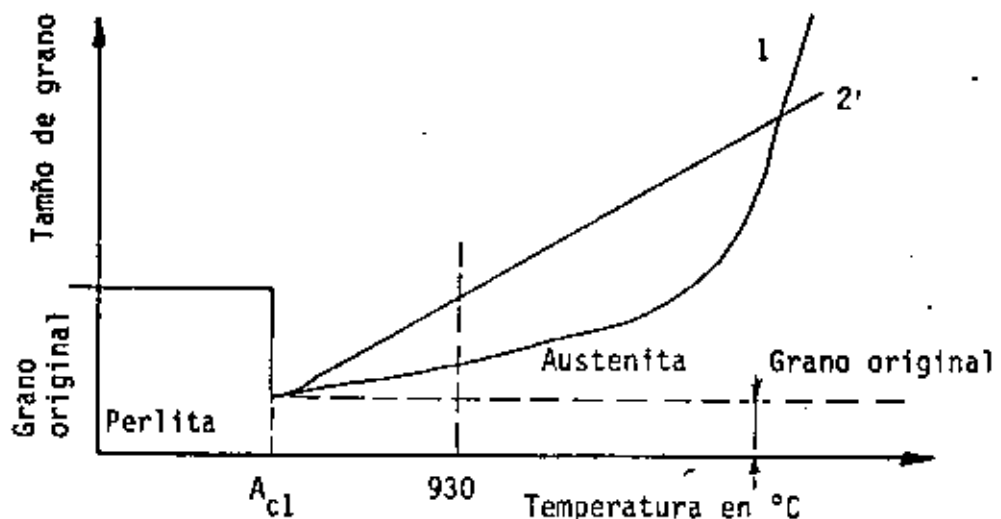


Figura 96 : Representación esquemática del crecimiento del grano austenítico en el acero de grano hereditariamente fino (1) y en el acero de grano hereditariamente basto (2)

Es evidente que el tamaño de grano austenítico de un determinado acero no es una característica inherente a él, sino una función de la temperatura a que se calienta y del tiempo que se mantiene a esta temperatura. Los datos referentes a tal tamaño de grano deben, por lo tanto, completarse siempre con la temperatura y tiempo a que se refieren. Sin embargo, se admite usualmente que si estos dos últimos datos no se dan explícitamente, el tamaño de grano se retiene a las condiciones normales en el tratamiento térmico del acero en cuestión.

La importancia que el tamaño del grano de la austenita tiene sobre algunas de las propiedades del acero tratado, pueden resumirse en la siguiente tabla:

Propiedad	Austenita en Grano	
	Fino	Basto
1. Al calentar ligeramente sobre la temperatura crítica	Se mantiene el grano fino.	Tiene a engrosar.
2. Templabilidad	Menor.	Mayor.
3. Austenita retenida	Menos.	Más.
4. Distorsión en el temple	Menos.	Más.
5. Tendencia a agrietarse en el temple	Menos.	Más.
6. Tensiones internas después del temple	Más bajas.	Más altas.
7. Tendencias a huellas blandas después del temple	Mayor.	Menor.
8. Comportamiento en la cementación	Capa menos profunda.	Capa más profunda.
9. Maquinabilidad después de normalizado	Inferior.	Mejor.
10. Fragilización por la deformación en frío	Menor.	Mayor.
11. Tenacidad	Mayor.	Menor.

Queda, pues, claro que la determinación del tamaño de grano austenítico, por los métodos que se describirán seguidamente, puede servir para prever muchos aspectos relativos al comportamiento de un acero en el tratamiento térmico y cuando se encuentra en servicio sometido a distintos tipos de esfuerzos.

3.6.1.3.2. Determinación del Tamaño de Grano Austenítico.

Puesto que la austenita existe normalmente solo sobre los puntos críticos, el problema es encontrar un tratamiento mediante el cual se puedan hacer observables sus granos a la temperatura ambiente. El tratamiento puede acarrear cambios en la composición química, como ocurre con los métodos de oxidación y cementación o no alterar la composición química. En la mayoría de los casos son preferibles los últimos métodos. Los granos austeníticos pueden hacerse observables a la temperatura ambiente por uno de los siguientes procedimientos que no entrañan cambios de composición:

1o. Por la segregación de ferrita o carburo en los bordes de los granos en los aceros respectivamente hipoeutectoides o hipereutectoides.

2o. Por la formación de un producto de descomposición en los bordes del grano, en el caso de los aceros próximos a la composición eutectoide.

3o. Por un ataque especial que establece diferencias de contraste, entre los agregados de martensita formados a partir de los granos de austenita, con los que guardan relaciones de orientación.

4o. Por métodos de ataque al calor.

Los dos primeros métodos exigen condiciones adecuadas de enfriamiento y permiten una delineación muy visible de los bordes de los granos de la austenita inicial, gracias a la separación en ellos de constituyentes con características de ataque muy diferentes. En los aceros hipoeutectoides e hipereutectoides, este constituyente es ferrita o carburo, respectivamente, que en los aceros ordinarios al carbono se separan en el enfriamiento lento a través del intervalo crítico; con condiciones adecuadas se obtiene una red casi completa del constituyente proeutectoide envolviendo al núcleo de los granos que se

transforman a perlita más atacable. Este método no se puede emplear - en los aceros cuya composición sea próxima a la eutectoide porque no - se separa, como es natural, tal tipo de constituyentes. Pero en este - caso, la transformación a perlita comienza esencialmente en los bordes - de grano y operando adecuadamente se consigue desarrollar una red de - perlita fina, templando en el momento adecuado para que la austenita - residual del centro de los granos se transforme directamente en martens - sita, que se ataca más difícilmente.

Métodos de enfriamiento.

Una vez que se ha establecido el tamaño de grano a la - temperatura que interesa, las condiciones de enfriamiento necesarias - para poner de manifiesto los bordes de sus granos, depende esencialmente - del contenido de carbono del acero ensayado. Seguidamente discutire- - mos las condiciones de enfriamiento adecuadas a cada caso.

a) Aceros al Carbono Hipereutectoides.-

Si los aceros contienen menos de unos 0.10 % de carbono, el tamaño de grano austenítico puede determinarse por el método de ata- que por el calor, descrito más adelante, o por el que describimos a con- tinuación. Una probeta delgada se calienta a la temperatura deseada -- durante un tiempo corto (para evitar la decarburación) y se temple en - mercurio, agua o salmuera. La estructura metalográfica que resulta es - martensita baja en carbono, probablemente, con una red de ferrita contor- neando los granos de la austenita inicial. La probeta templada se re- viene de 5 a 10 min. a unos 200°C, si se la desbasta y pule y se la ata- ca por inmersión en una solución acuosa al 5% de cloruro férrico. Este ataque pone de manifiesto los granos iniciales de austenita, porque apa- rece un contraste entre los agregados de martensita de diferente orien- tación. Este método, en realidad, no es sino un caso particular del mé- todo de ataque diferencial de la martensita, que se indicará más adelan- te.

En los aceros hipoeutectoides que contienen entre 0.25 -

y 0.55% de carbono el tamaño de grano austenítico se puede poner de manifiesto enfriando al aire una probeta apropiada desde la temperatura -- que interesa. El exceso de ferrita es segregado en los bordes de grano -- y, mediante un ataque adecuado, es fácil observar a la temperatura ambiente la red de ferrita, por el contraste con la masa perlítica de los granos, atacada más a fondo. Este método no se puede emplear con aceros -- que contienen menos de 0.25% de carbono porque el exceso de ferrita es -- muy grande y puede separarse en masas compactas en lugar de formar la -- red de bordes de grano; por el contrario, los aceros con más de 0.55% de carbono separan poco exceso de ferrita y no se obtiene una red completa.

Los aceros al carbono, que son solo ligeramente hipoeutectoides se pueden enfriar desde la temperatura de austenitización hasta -- unos 730°C; se los mantiene a esta temperatura 10 ó 15 min. (probetas de 10 ó 12 mm. de diámetro) y después se dejan enfriar hasta la temperatura ambiente. Mediante este tratamiento suele obtenerse una red de ferrita -- bien definida.

Otro método para observar el tamaño de grano austenítico -- en estos aceros es el temple en gradiente, mediante el que suele ser posible hacer tal observación en diferentes formas en distintos puntos de la probeta. La probeta debe tener, por lo menos, 40 mm. de longitud y -- 6 ó 7 de espesor. Se la calienta a la temperatura de austenitización de seada y luego se la extrae rápidamente del horno y se sumergen 10 ó 12 -- mm. de su longitud en un baño de salmuera, dejándola enfriar en estas -- condiciones hasta la temperatura ambiente. En una probeta dejada -- enfriar de esta forma se obtiene una gran variedad de estructuras desde la martensita, obtenida en el extremo templado en salmuera hasta los -- agregados uniformes de ferrita y perlita obtenidos en el extremo opuesto -- que ha enfriado mucho más lentamente. Si se corta la probeta longitudinalmente, se pule y ataca, se encuentra en la observación microscópica -- una zona, más o menos alejada del extremo templado, en la que aparece -- una red de perlita fina nodular bordeando la martensita a que se ha -- transformado el resto del grano. La perlita fina, que se ataca mucho -- más energicamente pone de manifiesto los bordes de grano de la austenita inicial. Cuando el grano es muy fino la estimación debe hacerse en la --

zona templada, totalmente martensítica, por el método de ataque diferencial que describiremos más adelante.

En zonas más alejadas de la templada, especialmente si el acero es suficientemente hipoeutectoide, pueden también observarse los contornos de grano austenítico por una red de ferrita envolviendo a la perlita de la masa de los granos. Si el acero es casi eutectoide y la Probeta de tamaño relativamente pequeño, no se obtiene la red de ferrita ni aún en las secciones más lentamente enfriadas.

b) Aceros al Carbono Eutectoides.

En estos aceros puede bastar con templar una probeta -- (12 a 25 mm. de diámetro) desde la temperatura deseada en un baño de -- salmuera. Si el acero no tiene una templabilidad excesiva este tratamiento produce una capa externa martensítica y una zona central perlítica y, entre ambas, aparece otra en que los bordes de grano aparecen delineados por una perlita fina nodular envolviendo a los núcleos de los granos -- transformados en martensita.

Los aceros eutectoides con más templabilidad se pueden estudiar por el método del temple en gradiente o mediante el ataque diferencial de la martensita que se indica más adelante. En el primer -- caso, entre las zonas totalmente martensítica y totalmente perlítica se encuentra aquella en que los nódulos de perlita fina contornean los granos martensíticos.

c) Aceros al Carbono Hipereutectoides.

En estos aceros, el mejor método es dejar enfriar al aire o en el horno una probeta adecuada, austenitizada a la temperatura en -- estudio. En estas condiciones se forma una red de la cementita primeramente separada, envolviendo al material del centro de los granos, transformado posteriormente a perlita y más atacable. Este método suele fallar si el contenido de carbono es inferior a 1.10% porque no se obtiene una red completa de cementita; en estos casos se puede emplear el temple en --

gradiente descrito para los aceros hipoeutectoides y eutectoides.

Otro método para estos aceros poco hipereutectoides, -- consiste en enfriar desde la temperatura de austenitización hasta justamente por encima de la temperatura crítica inferior (A_{r1}), mantenerlo a tal temperatura unos minutos y templar en agua. Después se reviene la probeta a unos 425°C y se deja enfriar al aire. El ataque permite la observación de los bordes de grano mediante la red de cementita que rodea la martensita revenida.

Ataque diferencial de la Martensita.

En un acero templado y completamente martensítico, o -- templado y revenido, el tamaño de grano se puede poner de manifiesto -- por el contraste que aparece en los distintos agregados martensíticos -- procedentes de distintos granos de austenita, con los cuales guardan relaciones de orientación, cuando se atacan con un reactivo especial descubierto por Vilella. (30 ml. de glicerina, 20 ml. HCl y 10 ml. HNO_3). Este reactivo es muy selectivo en su acción; los mejores resultados, se obtienen atacando después de revenir a 200 ó 300°C durante unos 15 min.

Ataque por el calor.

El ataque por el calor es un medio sencillo y rápido -- para determinar el tamaño de grano austenítico de cualquier tipo de acero y es particularmente útil para los que contienen menos de 0.10 % de carbono. Se basa en que cuando una probeta pulida se calienta a la temperatura de austenitización deseada en una atmósfera inerte, tal -- como hidrógeno purificado para hacer muy baja la presión de oxígeno, -- el metal de los bordes de grano se vaporiza preferencialmente, quedando esos bordes marcados en la superficie. Para evitar que la superficie se oxide y se manche después del ataque por el calor, se la templea en mercurio fuera del contacto del aire .

Manteniendo suficientemente baja la presión de oxígeno

en la atmósfera de hidrógeno no se altera, por oxidación, la composición química de la superficie y el tamaño de grano observado sobre ella es el característico de toda la masa de la Probeta. Si, por el contrario, se eleva demasiado la presión de oxígeno, pueden oxidarse algunos elementos tales como el aluminio y se obtiene en la superficie un grano más pequeño que en la masa de la probeta. Esto puede atribuirse al retardo provocado en el crecimiento de grano por los óxidos formados en la superficie y sus proximidades.

Examen de Fracturas.

El tamaño de grano austenítico puede determinarse rápida y efectivamente especialmente en aceros de contenido de carbono medio y alto, por un método de comparación de fracturas. El Procedimiento se basa en la existencia de una relación entre el aspecto de la fractura de un acero completamente martensítico y el tamaño de grano de la austenita que existía antes del temple.

Una probeta de tamaño adecuado y previamente entallada, se calienta a la temperatura de austenitización correspondiente, se la mantiene el tiempo adecuado y se la temple drásticamente en agua o salmuera. Después se rompe la probeta por la entalla y se compara la apariencia de la fractura con una serie de 10 fracturas patrón correspondientes a otros tantos tamaños de grano. Cuando el acero tiene poca templeabilidad hay que tener en cuenta que el núcleo puede ser perlítico y sólo se debe comparar la fractura de la zona externa completamente martensítica, porque la fractura de estructuras no martensíticas no siempre indica el tamaño de grano austenítico inicial.

En los Estados Unidos las fracturas patrones empleadas son las Shepherd. El aspecto de estas fracturas lleva números que van del 1, que corresponde a la de aspecto más grosero, al 10, correspondiente a una fractura de aspecto muy fino. Las intermedias tienen también aspectos intermedios.

En general, el examen y comparación de las fracturas requiere poca práctica. Está bien comprobado que el ojo tiene mayor sen-

sibilidad para observar pequeñas diferencias en el aspecto de las fracturas que las correspondientes pequeñas diferencias en el tamaño de -- grano observadas metalográficamente. Solamente se presentan dificultades cuando se presentan mezclados granos de distintos tamaños, porque el ojo no aprecia inmediatamente las facetas grandes y pequeñas que -- aparecen mezcladas en la fractura, a no ser que la fractura sea, en -- media, suficientemente grosera. Sin embargo, un observador experimentado identifica con sorprendente seguridad los tamaños de grano mezclados.

3.6.1.3.3. Métodos para expresar el tamaño de grano.

En los métodos que expondremos a continuación es preciso proyectar la imagen de la estructura sobre la pantalla de un equipo -- metalográfico o, en su caso, obtener una fotomicrografía. Las probetas, preparadas por los métodos clásicos de la metalografía se pulen y se -- atacan por un reactivo adecuado para provocar el contraste necesario.-

El tamaño de grano así observado se puede expresar de -- varias formas, siendo aceptables las que se dan a continuación, de las que las dos primeras son las más empleadas:

1a. Los números de tamaño de grano ASTM, arbitrariamente elegidos y relacionados exponencialmente con el número de granos -- por pulgada cuadrada en una proyección a 100 aumentos.

2a. Número medio de granos cortados por una línea de -- longitud definida (método de Graff-Snyder).

3a. Número medio de granos por milímetro cuadrado.

4a. Área media de los granos, en milímetros cuadrados.

El método ASTM.

Esta forma de expresar el tamaño de grano suele preferirse porque se puede hacer muy fácilmente la estimación del número representativo del tamaño de grano. Para ello se proyecta la imagen de la estructura de la probeta convenientemente tratada y preparada o se obtiene una fotomicrografía de ella, en ambos casos a 100 aumentos, y se realiza una comparación con una serie de gráficos correspondientes a los distintos tamaños de grano. El número del gráfico más parecido al aspecto de la probeta expresa el tamaño de grano. Cuando aparecen granos de varios tamaños el resultado suele expresarse con dos números, correspondientes a dos tamaños de grano, con la indicación del tanto por ciento existente de cada uno.

Los patrones de tamaño de grano ASTM se han elegido en forma que cubran los normalmente encontrados en el acero. Los gráficos llevan número del 1 al 8. El número del gráfico, representativo de un tamaño de grano, está relacionado con el número medio de ellos visibles a 100 aumentos por pulgada cuadrada de pantalla o fotomicrografía, mediante la relación.

$$\text{Número medio por pulgada cuadrada a 100 aumentos} = 2^{n-1}$$

siendo precisamente n el número ASTM.

Los aceros cuyo tamaño de grano está comprendido entre el 1 y el 5 se consideran como aceros de grano basto, y los comprendidos entre el 5 al 8, como de grano fino. Cuando el tamaño es precisamente el 5, se considera el acero de grano fino si los granos que no corresponden exactamente a este tamaño son más finos y como de grano grueso si estos pocos granos son mayores.

No es raro encontrar tamaños de grano austenítico que en la observación a 100 aumentos aparecen mayores que el núm. 1 ó menores que el núm. 8. Si los granos son mayores que los del núm. 1, se proyec

tan a 50 aumentos en lugar de a 100 y si entonces son comparables al gráfico correspondiente al núm. 2, se designan como de núm. 0, y si son comparables al gráfico núm. 1, como tamaño 00. Cuando los granos a 100 aumentos parecen más finos que los del gráfico núm. 8, se proyectan a 200 aumentos, y se designan como núms. 9 y 10 si en estas condiciones son comparables a los gráficos núms. 7 y 8, respectivamente. Los aceros tipo HSLA (Alta resistencia, baja aleación) presentan tamaños de grano de hasta 12-14 ASTM.

Ocular para medir el tamaño de grano ASTM.

Se puede realizar una determinación exacta y rápida del tamaño de grano ASTM, mediante un ocular especial, que evita la necesidad de proyectar la imagen o fotomicrografiar la estructura y comparar después con los patrones. Tal ocular tiene intercalado una placa revólver con ocho discos micrométricos de vidrio. En cada disco hay grabado un cuadrado cuyo tamaño corresponde a los tipos ASTM de 1, 2, 4, 8, 16, 32, 64 y 128 granos por pulgada cuadrada en la imagen de 100 aumentos. Los discos llevan además los núms. 1 a 8.

3.6.1.4. Influencia de las segregaciones.

Las microsegregaciones y macrosegregaciones que resultan de la solidificación del metal y que se atenúan pero sin desaparecer completamente, durante las transformaciones térmicas posteriores, pueden tener una influencia apreciable sobre la forma del diagrama TTT.

Las microsegregaciones son responsables de la aparición de estructuras en bandas en los aceros y el fósforo juega un papel importante en la formación de estructuras. Además, los elementos de aleación también son susceptibles de segregación y es posible establecer la siguiente clasificación según la importancia de las segregaciones: - As, P, Mo, Cr, Mn, Ni.

Las microsegregaciones intervienen sobre todo para el --

metal bruto de colada. Estas pueden aumentar considerablemente las -- duraciones de transformación, alargando los diagramas TTT por despla-- zamiento hacia la izquierda (inicio prematuro de transformación de las zonas empobrecidas en elementos de aleación) y sobre todo hacia la de-- recha (las zonas tardan en transformarse completamente).

Los productos forjados o laminados conservan en general trazos netos de las microsegregaciones, y solo es para valores muy al-- tos de conformado que disminuye la influencia de aquéllas sobre la des-- composición de la austenita.

Según la importancia de las microsegregaciones, dos mues-- tras de un acero, con la misma composición global, austenitizadas en las mismas condiciones, pueden entonces tener diagramas de transformación -- bastante diferentes. Sobre todo, hay que tener mucho cuidado cuando se quiere utilizar curvas TTT relativas a aceros laminados para el tratamien-- to de aceros moldeados.

Por otra parte, los elementos carburíferos difunden len-- tamente en la austenita y se oponen a la homogeneidad de la solución só-- lida.

Finalmente, en una sola pieza, sobre todo de dimensiones considerables, el metal puede presentar características de transformación bastante diferentes de un punto a otro por consecuencia de fenómenos de macrosegregación.

3.6.1.5. Influencia de las Inclusiones.

Determinadas partículas ajenas pueden fungir como centros de nucleación para la transformación perítica. La presencia de inclu-- siones puede tener una influencia sobre el tamaño del grano austenítico-- y modificar así la templabilidad del acero. Ciertas dispersiones finas-- de carburos o nitruros como AlN reducen notablemente el crecimiento de --

grano y pueden reducir así la templabilidad. Además, en aceros conteniendo vanadio o niobio, la presencia de carburos o de carbonitruros no disueltos empobrece la austenita en carbono y puede frenar el crecimiento de grano, disminuyendo así la templabilidad del acero para temperaturas de austenitización no muy elevadas.

3.6.1.5.1. Tipos de inclusiones.

Desde el punto de vista de su origen, las inclusiones se clasifican en:

- a) Inclusiones endógenas;
- b) Inclusiones exógenas.

Las inclusiones endógenas o naturales (fosfuros, óxidos, silicatos, alúmina, nitruros de hierro, etc.), se forman por reacción química (mientras que el metal líquido se enfría), por cristalización o durante la solidificación.

Las inclusiones exógenas o accidentales provienen por acción mecánica, arrastre accidental de escoria o refractario del revestimiento del horno durante la colada, adiciones de alto punto de fusión difíciles de disolver, material de las lingoteras, etc. Sus dimensiones son mayores que las endógenas.

Las inclusiones también pueden considerarse desde otro punto de vista y clasificarse en:

a) Inclusiones metálicas: sulfuro de manganeso (MnS), Sulfuro de Hierro (FeS), etc.;

b) Inclusiones no metálicas: óxido de hierro (FeO), -- óxido aluminio, alúmina (Al_2O_3), óxido de silicio, sílice (SiO_2), silicatos, etc.

El manganeso tiene una acción desoxidante y desulfurante

te que conduce a la formación de óxidos y sulfuros. El aluminio, por una acción desoxidante similar, da lugar a la alúmina, en tanto que -- el silicio, al oxidar, origina sílice y silicatos con otros elementos.

En general, todos estos compuestos tienen un peso específico menor que el metal, y por eso tienden a ascender hacia la parte superior del lingote. Es evidente que de acuerdo con su dimensión, va riará la posibilidad de su eliminación según el mecanismo descrito. - Las inclusiones más pequeñas son susceptibles de quedar incorporadas - a la masa del acero.

Los elementos agregados intencionalmente al acero forman también un tipo de inclusiones. Si bien los de menor tamaño suelen permanecer dentro de aquél puede suceder que la cantidad sea muy elevada, constituyendo un beneficio por la buena desoxidación lograda, pero un perjuicio por su alto contenido.

Los factores que mayor influencia tienen sobre el tipo o naturaleza de las inclusiones (tamaño, forma, cantidad y distribución) son:

1. Proceso de fabricación: comprende el tipo de horno, materia prima, marcha del proceso, ferroaleaciones, combustibles, etc.

2. Condición y forma en que se realiza la solidificación: Incluye el tiempo en que el acero se mantiene líquido antes de solidificar, condiciones de enfriamiento, sistema de colada, dimensiones de la pieza, etc.;

3. Tratamientos de deformación plástica: Comprenden - a los que sufre el acero antes de su utilización final.

3.6.1.5.2. Efecto general de las inclusiones.

En forma general, las inclusiones producen un efecto -- nocivo sobre las distintas características de los aceros.

a) Deformación plástica en caliente: algunas inclusiones tales como sulfuros de hierro y ciertos eutécticos, poseen bajo -- punto de fusión. Por ello, el trabajo mecánico en caliente (forja o laminado), se ve notablemente afectado por la reducción que dicha información confiere al acero. Por otra parte, si las inclusiones son duras e indeformables (como la sílice, la alúmina, etc.) disminuyen considerablemente la plasticidad del acero.

Cuando se somete el metal a un trabajo de deformación -- plástica a elevadas temperaturas (por ejemplo laminado), las inclusiones pueden presentar distinto comportamiento y aspecto.

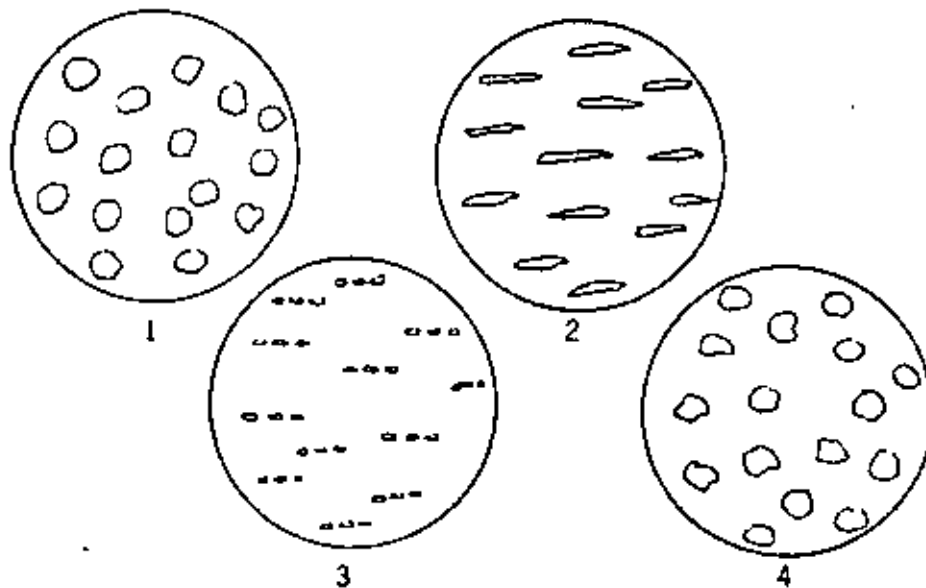


Figura 97 : Representación esquemática de la variación del aspecto de las inclusiones después de la deformación : 1. antes de la deformación, inclusiones no alteradas, 2. dúctiles y blandas, deformadas, 3. frágiles y rotas, 4. resistentes a la deformación

En la figura 97 se ha esquematizado la variación de aspecto que presentan las inclusiones luego que el metal ha sido deformado. En I se observa la forma de las inclusiones tal como se obtienen de fundición. En II las inclusiones blandas y dúctiles son capaces de sufrir la acción del trabajo mecánico en caliente y adquieren forma alargada cuando se las observa sobre secciones longitudinales y tangenciales.

En la sección transversal (normal al laminado) su forma es generalmente globular.

En III se observa la forma correspondiente a las inclusiones frágiles, pero susceptibles de deformación y rotura, y en IV, - el aspecto que presentan las inclusiones cuando son demasiado duras y resistentes y no sufren deformación alguna (como ocurre con la sílice y la alúmina, aunque el tamaño de ésta será menor al simbolizado en -- la figura).

b) Deformación en frío: cuando el acero debe ser laminado en frío o trefilado hasta pequeños espesores o diámetros, las inclusiones duras e indeformables obstaculizan considerablemente estos trabajos.

c) Características mecánicas: la estructura fibrosa da lugar a propiedades unidireccionales con lo que afecta grandemente las características del acero. Además, de acuerdo al tamaño, cantidad y distribución de las inclusiones se reduce la tenacidad. Teniendo en cuenta el efecto de entalladura y su ubicación con respecto a las sollicitaciones, favorecen el fallo del acero por el fenómeno de fatiga.

Si se tiene en cuenta que la red de inclusiones dirige la formación de la red de ferrita y constituye, por otra parte, las -- líneas de menor resistencia del metal, resulta justificado que, frente a acciones provenientes de deformaciones y choques, la propagación de las fisuras se produzcan a través de la citada red.

d) Grado de terminación superficial: el trabajo de -- corte de la herramienta, así como el grado de terminación, se ven muy afectados por la presencia de inclusiones. La herramienta encuentra -- un escollo en las inclusiones. Esto se traduce en un efecto abrasivo que, por consiguiente, acelera su desgaste y, además, conduce a una -- terminación deficiente (Ver curso de Maquinado).

El corte por golpe (según se efectúe en sentido longitudinal o transversal con respecto de las fibras y, por ende, a la ubica

ción de las inclusiones) se ve acrecentado por el desgaste prematuro de matrices y punzones.

La presencia de inclusiones reduce sustancialmente el -- rendimiento de los cojinetes a bolillas. En efecto, el contacto de la bolilla que actúa sobre las pistas con una presión específica elevada, puede producir el desprendimiento de las inclusiones e iniciar el deterioro del conjunto. El pasaje de la bolilla por el lugar donde se han desprendido las inclusiones produce un martilleo que genera calor y, -- por ende, da lugar a un fenómeno que oxida y ablanda el acero, precipitando de esta forma la destrucción del órgano. Por estas razones, el -- acero para rodamientos debe ser de alta pureza.

e) Resistencia a la corrosión: La presencia de inclusiones favorece la formación del par que, con un electrolito, produce la pila que conduce al deterioro del metal por corrosión (Ver curso de corrosión.).

Los aceros utilizados para rieles constituyen un caso -- típico de lo expuesto, pues en la superficie de trabajo el metal sufre el martilleo repetido y constante, a fuertes presiones, de las ruedas, produciendo en poco tiempo picaduras que se acrecientan por la acción -- corrosiva de la atmósfera.

3.6.1.5.3. Efectos sobre los tratamientos térmicos.

Las inclusiones dispersas en la masa de acero en forma de partículas pequeñas retardan el crecimiento del grano del acero. -- Las leyes que lo regulan dependen, en gran proporción, de la naturaleza y de la repartición de las inclusiones más finas. La presencia de inclusiones grandes, aunque son indeseables, ejercen una acción menos pronunciada sobre el crecimiento del grano.

Teniendo en cuenta la acción inhibidora que ejercen --

las inclusiones, es necesario y conveniente hacer notar la importancia de las mismas cuando se consideran los tratamientos térmicos (recocido, temple, etc.). La templabilidad o penetración del temple del acero -- está estrechamente vinculada a la granulometría del mismo, tal como se discutió en un párrafo anterior.

Ciertas partículas ajenas pueden fungir como centros de nucleación para la transformación de la austenita y modificar así la templabilidad.

3.6.1.5.4. Clasificación de las inclusiones según normas ASTM.

La clasificación de las inclusiones se realiza de acuerdo con lo establecido por la Asociación de Siderurgistas Suecos (adoptada por ASTM), que divide las inclusiones en cuatro grupos a saber:

- 1) A (Tipo sulfuros);
- 2) B (Tipo alúmina);
- 3) C (Tipo silicatos);
- 4) D (Tipo óxidos, globular).

Cada una de estas clases se subdivide en cinco grupos -- numerados del 1 al 5, según la cantidad de inclusiones que existen -- por unidad de superficie.

La número 1 designa una pequeña cantidad de inclusiones, mientras que la número 5 corresponde a la mayor cantidad. A fin de que resulten comparables, ambas se obtienen de una observación realizada -- con 100 aumentos. Cada grupo admite dos modalidades: inclusiones finas e inclusiones gruesas.

En forma general, las inclusiones de las aleaciones ferrosas se clasifican en tres clases: óxidos, sulfuros y silicatos.

A continuación se da una nómina de las inclusiones más -
frecuentes:

Oxidos	Sulfuros	Silicatos
Oxido de Hierro (FeO)	Sulfuro de Manganeso (MnS)	Silicato dicálcico (2CaO . SiO ₂)
Silíce (SiO ₂)	Sulfuro de Hierro (FeS)	Silicato tricálcico (3CaO . SiO ₂)
Alúmina (Al ₂ O ₃)	Sulfuro doble de Hierro y Manganeso (MnS-FeS)	Silicato de Hierro (FeO . SiO ₂)
Etcétera	Sulfuro de Aluminio (Al ₂ S ₃) Etcétera.	Etcétera

3.6.2 Influencia de diferentes factores sobre la forma de las curvas CCT.

3.6.2.1 Influencia de la composición química.

Como para las curvas CCT, la zona situada a la izquierda de la curva de transformación constituye el dominio de estabilidad de la austenita: cuanto más amplia la zona, mayor es la templabilidad del acero considerado.

Desde luego, todo lo que se mencionó referente a la influencia de los elementos de aleación sobre las transformaciones isotérmicas sigue válido para las transformaciones en enfriamiento continuo, con solamente unos desplazamientos a las líneas del diagrama.

De modo general, los elementos gamágenos como el níquel o el manganeso (con excepción del cobalto) desplazan la curva CCT hacia la derecha y hacia abajo. Los elementos alfégenos como el cromo, el molibdeno o el vanadio, tienen una influencia adicional específica sobre las dos zonas de transformación perlítica y bainítica.

Para tener una idea de la influencia de algunos de estos elementos de adición en el acero, se incluyen las curvas CCT de las variedades de acero : XC 42 (Figura 98), 35 M 5 (Figura 99), 32 C 4 (Figura 100), 35 NC 6 (Figura 101) y 35 CD 4 (Figura 102).

Para el acero al carbono XC38, la transformación se efectúa totalmente en la zona ferrítica-perlítica, aún para una velocidad de enfriamiento del orden de varias decenas de grados por segundo.

En comparación, el aumento de templabilidad por una adición de 0.69 a 1.12% de manganeso aparece en la curva del acero 35M5. La reducción de temperatura del dominio bainítico de esta última se distingue de la traslación realizada en esta misma zona por el cromo en la curva del acero 32C4.

Comparando las curvas CCT del 32C4 y del 35NC6 observamos que el cromo desplaza más fuertemente hacia la derecha la zona de la bainita que

Composición química del acero estudiado

C %	Mn %	Si %	S %	P %	Ni %	Cr %	Mo %
0,44	0,72	0,26	0,028	0,038	0,09	0,16	0,02

Austenitizado a 850 °C durante 30 minutos

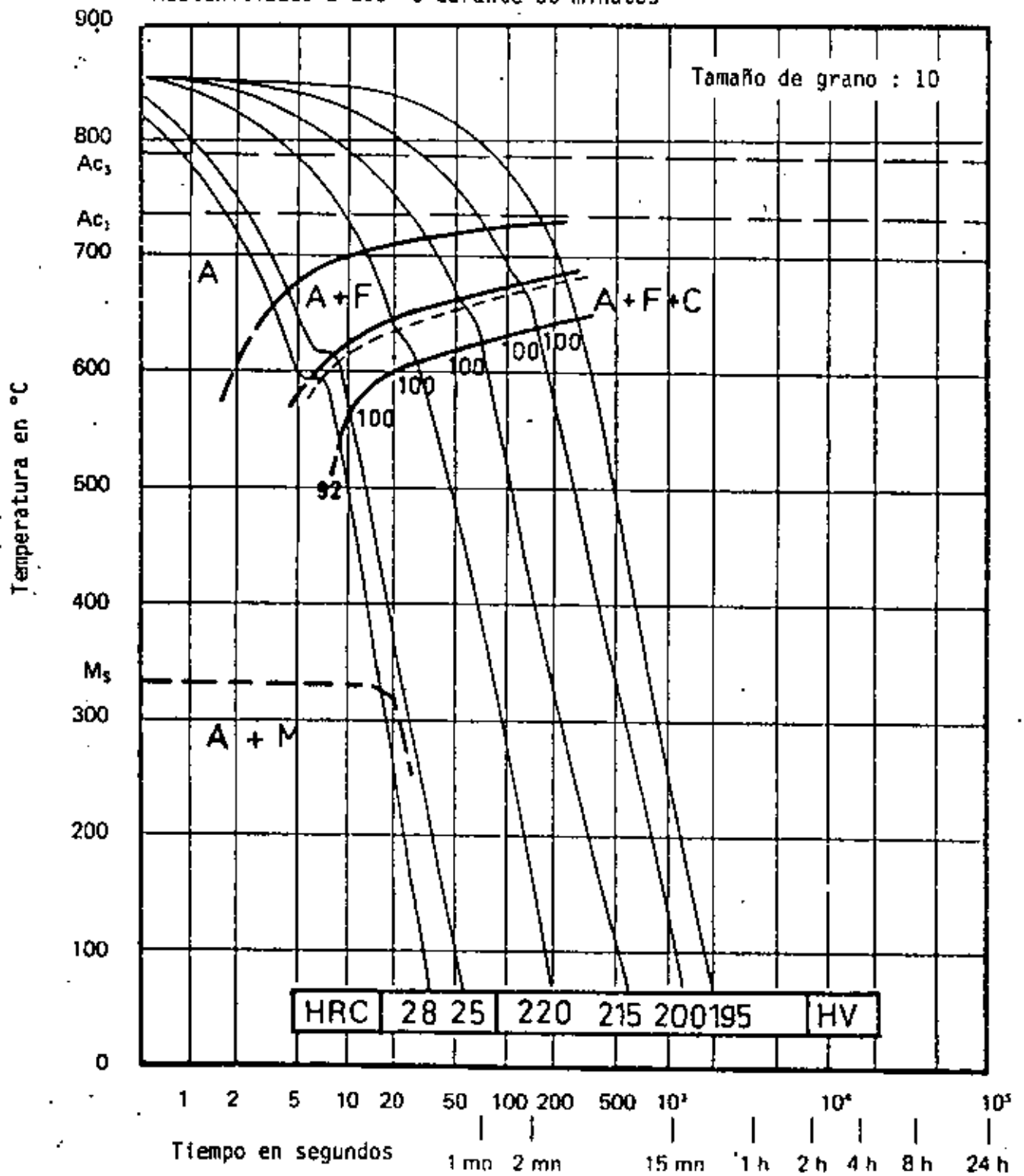


Figura 98 : Diagrama CCT o de enfriamiento continuo de un acero XC 42

composición química del acero estudiado

C %	Mn %	Si %	S %	P %	Ni %	Cr %	Mo %	Cu %	Al %
0,33	1,12	0,30	0,027	0,018	0,24	0,11	0,04	0,19	0,010

Austenitizado a 850 °C durante 1 hora

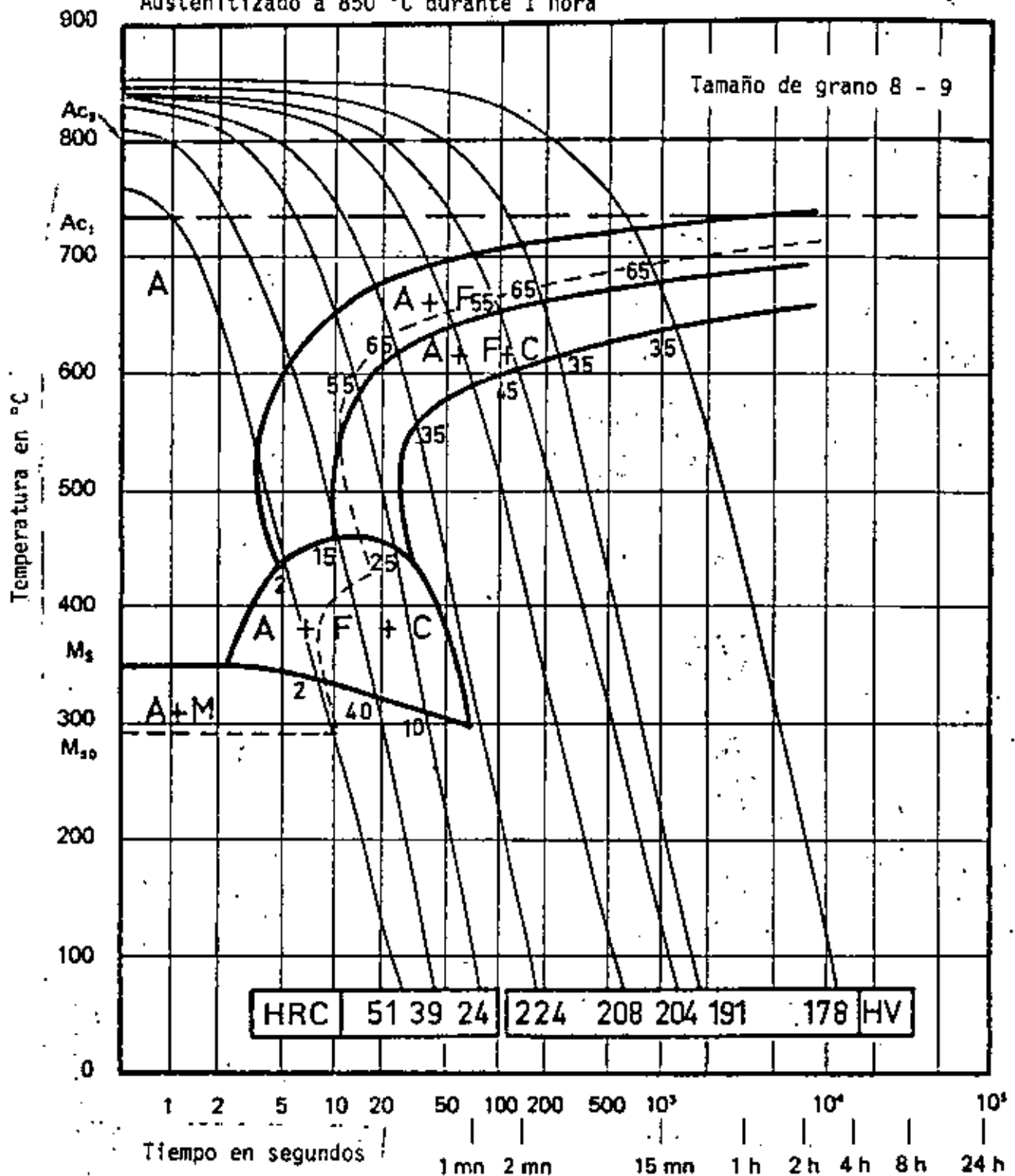


Figura 99 : Diagrama CCT o de enfriamiento continuo de un acero 35 M 5

C %	Mn %	Si %	S %	P %	Ni %	Cr %	Mo %	Cu %
0,32	0,76	0,30	0,010	0,021	0,26	1,08	0,02	0,17

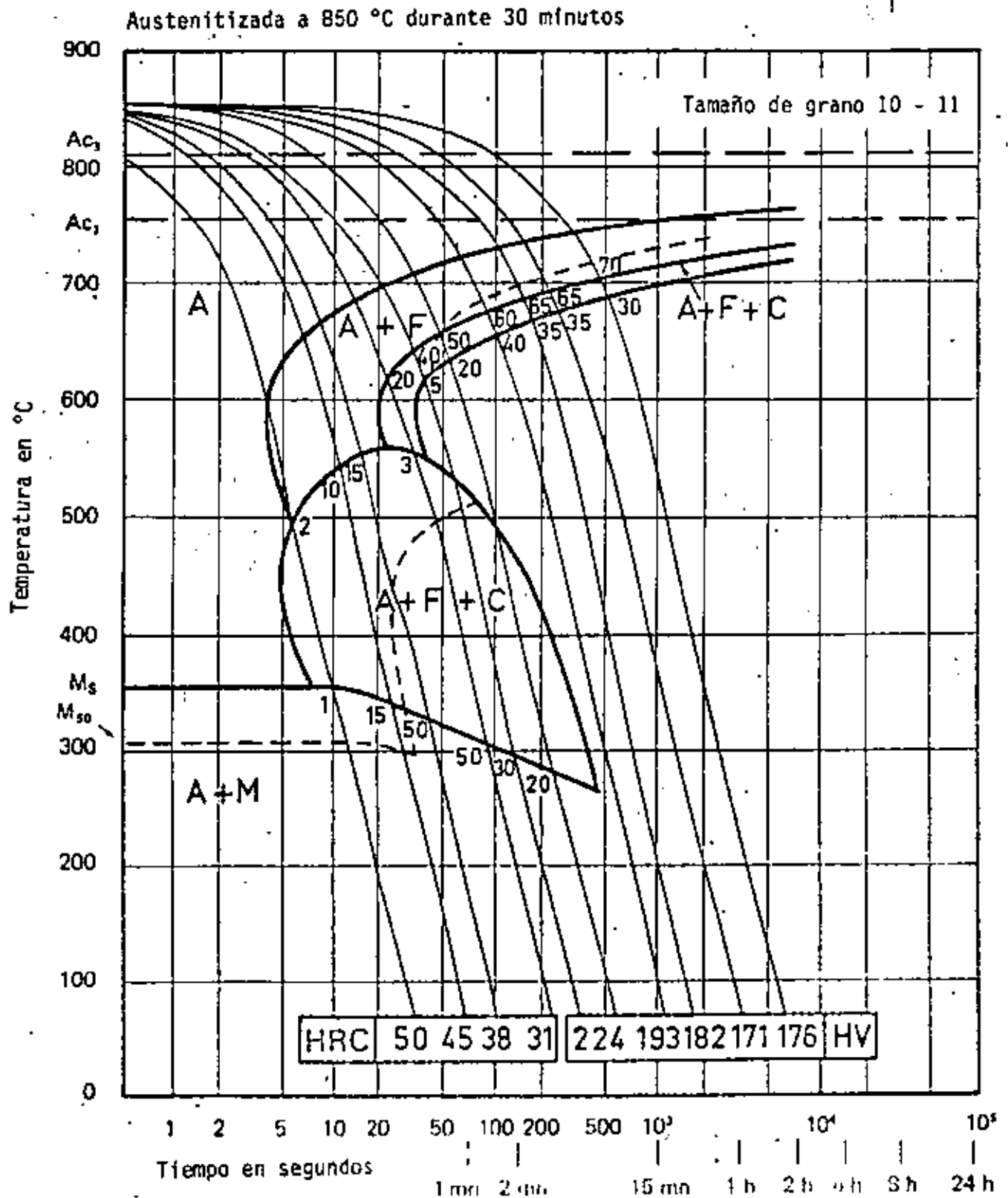


Figura 100 : Diagrama CCT o de enfriamiento continuo de un acero 32 C 4

Composición química del acero estudiado

C %	Mn %	Si %	S %	P %	Ni %	Cr %	Mo %	Cu %	V %
0,38	0,44	0,22	0,003	0,018	3,40	1,50	0,15	0,13	0,015

Austenitizado a 850 °C

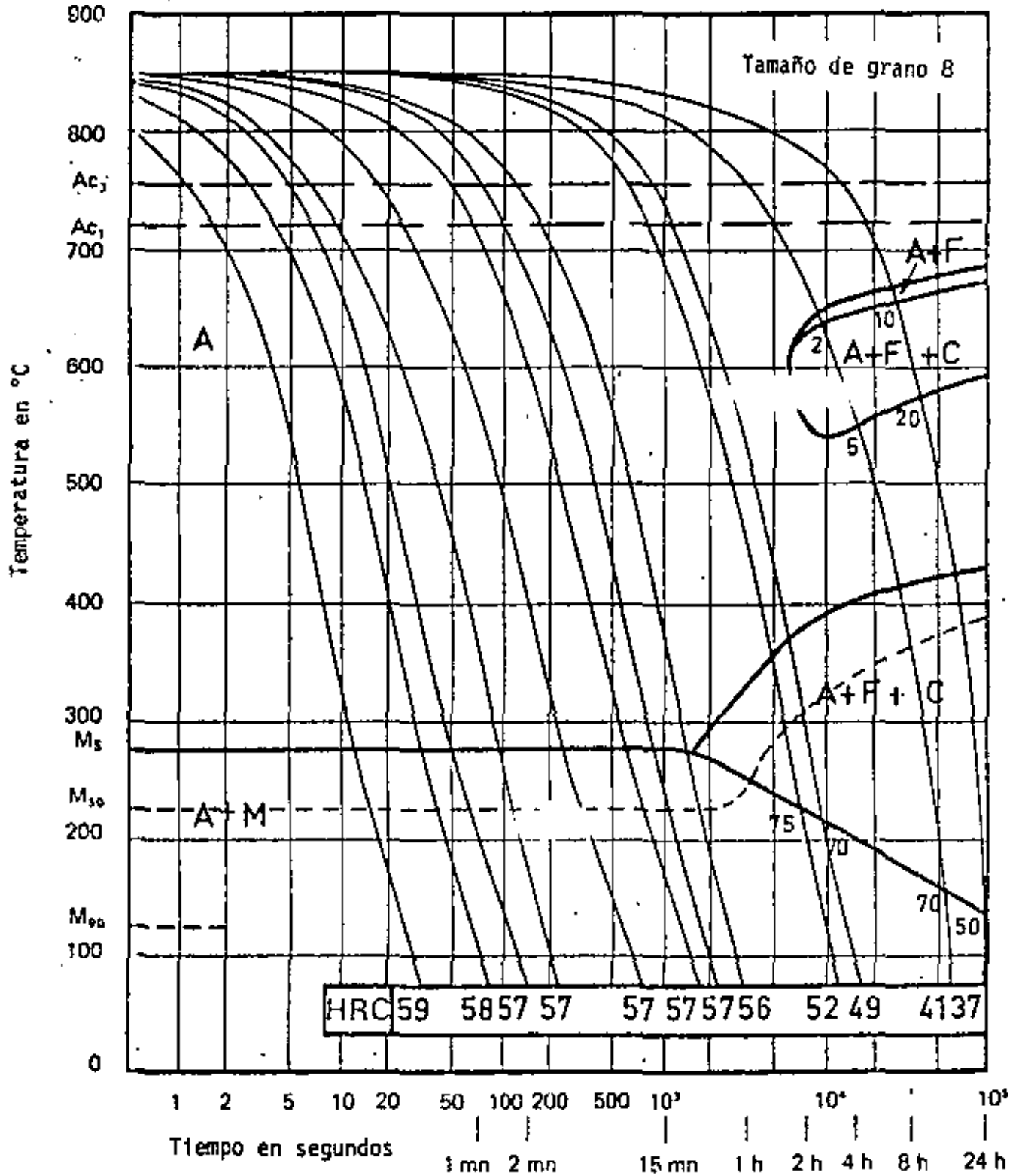


Figura 101 : Diagrama CCT o de enfriamiento continuo de un acero 35 NC 15

Composición química del acero estudiado

C %	Mn %	Si %	S %	P %	Ni %	Cr %	Mo %
0,36	0,77	0,28	0,010	0,019	0,16	0,96	0,28

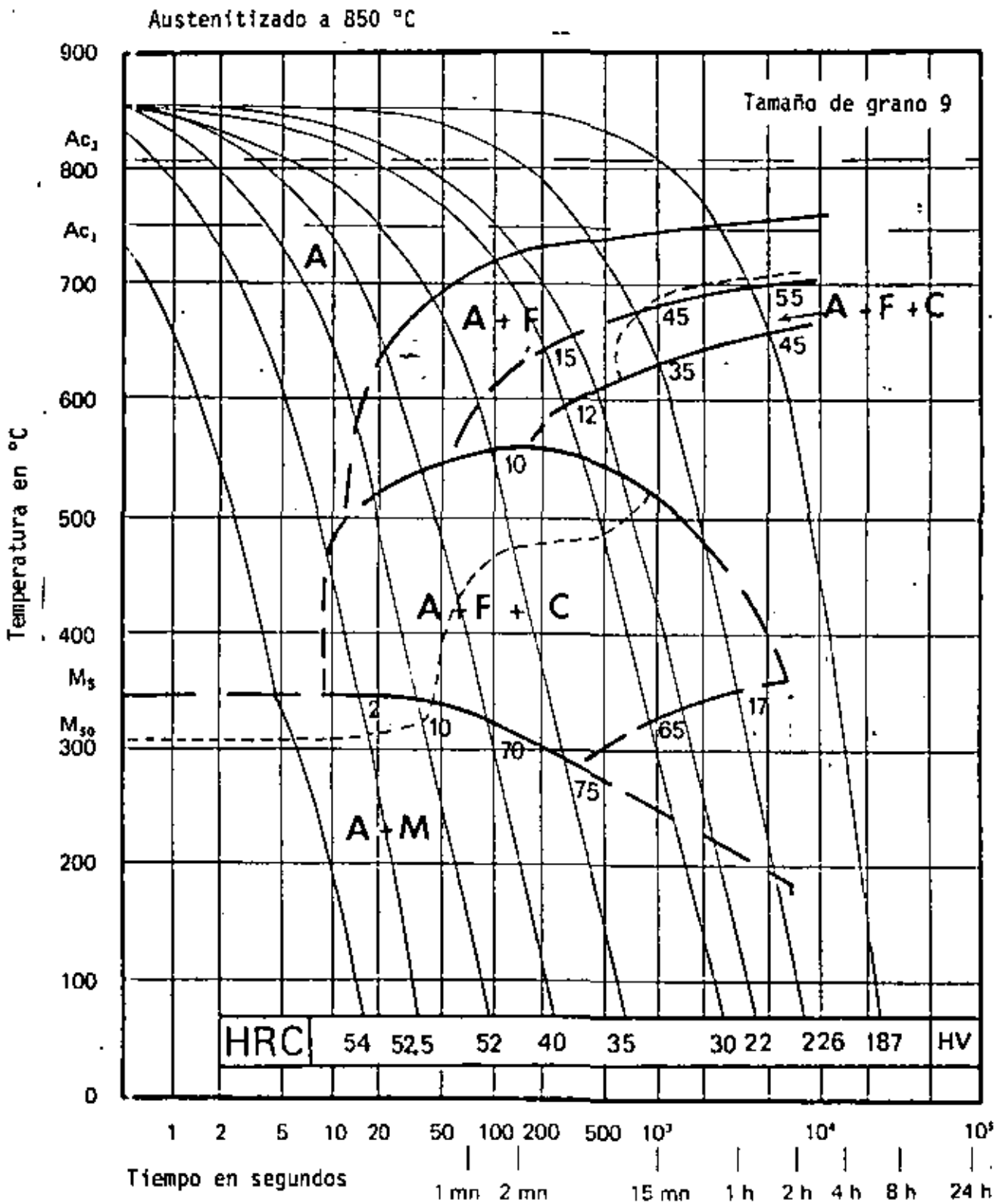


Figura 102 : Diagrama CCT o de enfriamiento continuo de un acero 35 CD 4

la zona superior, mientras que el níquel ejerce sobre éstos más o menos la misma traslación, sin embargo, con un ligero aplastamiento de la nariz ferrítica-perlítica (reducción de la temperatura de aparición de la ferrita).

La confrontación de las curvas del 3204 y del 350D4 pone particularmente en evidencia la influencia de menos de 0.2% de molibdeno sobre la templabilidad: fuerte traslación hacia la derecha y con menor cantidad -- hacia bajas temperaturas, acompañado de una acción claramente más fuerte en el dominio superior. Esto nos indica que el molibdeno es particularmente favorable para obtener estructuras bainíticas. Su influencia aparece aun más claramente en la curva CCT del acero 50CD4 (La zona de estabilidad de la austenita separando las zonas perlítica y bainítica del diagrama TTT se traduce aquí por una interrupción momentánea de la transformación) o también sobre la curva de un acero de bajo carbono con unos milésimos de por ciento de boro (curva superior del dominio bainítico particularmente prolongada y horizontal).

El endurecimiento acompañando las reacciones de precipitación y enfriamiento continuo de carburo y carbonitruros, utilizado desde hace mucho para mejorar las características mecánicas de determinados aceros de construcción, requiere de una disolución previa más o menos completa de los elementos endurecedores que puede afectar eventualmente la forma del diagrama CCT. Recordemos brevemente que el efecto endurecedor de pequeñas adiciones de niobio y vanadio (decenas de milésimas de por ciento), para citar solo los elementos de dispersión más utilizados, se atribuye a la precipitación interfase en la ferrita de carbonitruros muy finos, generalmente distribuidos en zonas con distancia en aumento cuando la rapidez de enfriamiento disminuye (como en el caso de una elevación de temperatura de transformación isotérmica en la zona ferrita-perlítica). Para un acero soldable con 40 milésimas de por ciento de niobio, austenitizado cerca de 1250°C y para determinadas velocidades de enfriamiento, la temperatura de transformación puede ser reducida varias decenas de grados respecto a un acero soldable sin niobio tratado en las mismas condiciones, contrariamente a lo que ocurra después de austenitización a 900°C (niobio no disuelto).

3.6.2.2 Influencia de las condiciones de austenitización y del tamaño del grano austenítico

La transformación de la austenita por nucleación y crecimiento

está favorecida por un aumento relativo de la superficie de los límites de grano y puede ser modificado por los carburos, nitruros, carbonitruros o carboboruros no disueltos durante la austenitización o bien precipitados durante la transformación.

En el caso de los aceros hipoeutectoides, una elevación de la temperatura de austenitización se traduce principalmente por una modificación eventual de la composición de la solución sólida (por ejemplo: disolución de los carburos, ...) y un crecimiento del grano austenítico más o menos frenado por la presencia de una fina dispersión de precipitado (carbonitruro de vanadio o de niobio, nitruro de aluminio ...) los cuales se disuelven progresivamente y pierden así su efecto cuando aumenta la temperatura. Una duración de austenitización prolongada puede contribuir al crecimiento del grano con además el riesgo de una descarburización superficial en la ausencia de una atmósfera protectora. El crecimiento del grano aumenta la estabilidad de la austenita con respecto a la transformación ferrita-perlita y favorece entonces la formación de constituyentes de tipo acicular durante el enfriamiento, reduciendo la velocidad crítica del templado.

En el caso de los aceros hipereutectoides o bien fuertemente aleados, una elevación de la temperatura de austenitización, la cual se traduce sobre todo por una disolución progresiva más completa de los carburos, puede aumentar sensiblemente la estabilidad de la austenita, y entonces desplazar fuertemente la curva de transformación hacia la derecha.

3.6.2.3 Influencia de las segregaciones

El efecto de las segregaciones sobre las transformaciones isotérmicas se observa también en el caso de las transformaciones en enfriamiento continuo. Las macrosegregaciones ponen el problema de la toma de una muestra representativa de la colada considerada. Las microsegregaciones pueden llevar a un alargamiento importante de la descomposición de la austenita y a unos traslapes de los dominios de transformación sucesiva.

Se pudo constatar, por ejemplo, anomalías de dilatación debidas a la transformación de la austenita en dos zonas sucesivas claramente diferentes en amplitud relativa, según la dirección de la toma de muestra --

(longitudinal o transversal) de muestras dilatómetricas de un acero 35CD4 con una estructura de bandas bastante pronunciadas.

3.6.2.4 Influencias diversas

Para una determinada variedad de acero, el método de elaboración y de desoxidación puede tener cierta influencia sobre la transformación. Es suficiente imaginarse los desplazamientos durante el transcurso de la transformación debido a las segregaciones y a las estructuras en bandas, al papel complejo de precipitaciones más o menos finamente dispersas o de adiciones de desoxidación en exceso. Desde luego tales influencias son muy difíciles de apreciar cuantitativamente.

Los esfuerzos residuales, a menudo difíciles de detectar y de calcular, también pueden jugar un papel en la transposición de los resultados obtenidos en las curvas de transformación al enfriamiento de piezas macizas. Para estas últimas, los esfuerzos formados debido a las variaciones locales en masa volumétrica, que acompañan la transformación, se combinan con los esfuerzos térmicos consecuencia de los gradientes de enfriamiento y modifican localmente la cinética de la reacción. Como las anomalías dilatómetricas son tanto más importantes, para un acero determinado como la transformación se efectúa a temperatura inferior, la estabilidad de la austenita tendría que ser particularmente afectada en la zona de bajas temperaturas del diagrama CCT en donde el metal es, además, menos maleable.

Debido a eso, varios autores trataron de simular, a través de esfuerzos externos, el efecto de las tensiones internas sobre las características de dilatación y de temperaturas de reacción de diferentes zonas de transformación. La influencia de los esfuerzos aplicados depende desde luego del sistema de estos esfuerzos y de su importancia.

En el dominio ferrítico-perlítico un esfuerzo de tracción ligero puede ser suficiente para aumentar al doble la amplitud de la anomalía de dilatación debido a la transformación sin que la temperatura de reacción tenga que modificarse significativamente. Por otro lado, una deformación plástica de la austenita, del orden de 20%, correspondiendo aproximadamente al último paso de laminación controlado de un acero soldable al niobio, provoca que la temperatura de inicio de transformación puede ser superior con

20 a 30°C a aquella determinada para una misma velocidad de enfriamiento después de austenitización a 1 250°C y sin deformación. En la zona bainítica, se observa también una aceleración de la transformación pasando a un nivel mínimo de esfuerzo, función de la temperatura. Finalmente, en la zona martensítica, la amplitud de la anomalía dilatométrica se modifica a partir de esfuerzos elásticos relativamente bajos y depende del sistema de esfuerzos aplicados. Se define, además, una temperatura M_D , superior a M_S , arriba de la cual la deformación plástica en fase austenítica ya no provoca la formación prematura de martensita y puede aún estabilizar la austenita.

Para los aceros hipoeutectoides, conviene subrayar la reducción de la temperatura M_S después de transformaciones anteriores incompletas de la austenita en bainita o ferrita-perlita. Este aumento de la estabilidad de la austenita todavía no transformada y enriquecida en carbono y elementos de aleación se manifiesta en los diagramas CCT.

Para los aceros hipereutectoides, una precipitación de carburos durante un enfriamiento bastante lento puede tener como efecto el aumento de la temperatura M_S .

En conclusión, los factores de influencia sobre el desarrollo de la reacción durante la transformación en enfriamiento continuo son más numerosos todavía para las transformaciones isotérmicas y sólo discutimos aquí los principales.

3.6.3 Influencia de los elementos de aleación en el hierro

Como se mencionó anteriormente, el acero es en principio una aleación hierro-carbono. Sin embargo, esta aleación contiene siempre manganeso y a menudo silicio como elementos de elaboración necesarios, y además siempre impurezas como fósforo y azufre y los elementos gaseosos en solución o ligados que también se consideran como impureza: oxígeno, nitrógeno e hidrógeno. En fin, se encuentran también trazas de los elementos: níquel, cromo, cobre, estaño, etc..., que provienen de la chatarra que se usa cada vez más en la industria siderúrgica.

Sin embargo, tal aleación compleja se llama "acero no aleado" o "acero al carbono", ya que los elementos adicionales no se añadieron intencionalmente y además porque están presentes sólo en concentraciones muy bajas o en trazas.

Por lo contrario, el "acero aleado" es una aleación hierro-carbono con sus elementos de elaboración, impurezas y elementos en trazas, a la cual se añadió intencionalmente uno o más elementos en concentraciones suficientes para provocar el efecto deseado. A menudo se denomina al "acero aleado" con el nombre de "acero especial" o también "acero noble", debido a las precauciones especiales que se toman para la selección de la materia prima y para la preparación del acero. Por las mismas razones se denomina "acero fino" un acero aleado o no aleado, preparado con mucha precaución y que tiene por lo tanto muy buena calidad.

Todas esas denominaciones, justificables o no, tienen un carácter más o menos comercial. Preferimos en este curso la denominación "acero aleado" recordándonos que se trata en general de un acero de buena o de máxima calidad al cual se añadieron intencionalmente elementos de aleación. Estos elementos de aleación, a menudo muy caros, se añaden para modificar la estructura, y por consiguiente, las propiedades del acero. Sin embargo, los efectos pueden ser muy complicados y aparecen a menudo sólo después de un tratamiento térmico, como veremos a continuación.

La clasificación más sistemática de los elementos de aleación en el hierro es seguramente aquella que se basa en su influencia sobre los puntos de transformación de ese metal, ya que el tratamiento térmico que se hace con la mayoría de los aceros aleados está determinado principalmente por la posición de los puntos de transformación.

Con respecto al metal Fe puro (sin adición de carbono), existen unos elementos que amplifican la zona γ y otros que al contrario la reducen. Los primeros son elementos estabilizadores de γ o gamágenos (γ - genos), los segundos son estabilizadores de α o alfágenos (α - genos). Además, existen elementos que provocan endurecimiento por precipitación y otros que forman carburos. Se tratará de éstos últimos en la discusión de la influencia de los elementos de aleación en el acero, ya que se precisa la existencia de carbono para formar carburos.

3.6.3.1 Elementos que aumentan la estabilidad de la austenita

Estos elementos se clasifican en dos grupos: el primer grupo comprende los elementos que demuestran una zona de solubilidad total con el hierro; son los elementos: Ni, Mn, Co, Pr, Pd, Ru, Rh, Os, Ir.

La figura 103 representa el diagrama del sistema Fe-Ni como ejemplo típico. En ese diagrama aparece muy claramente la ampliación de la zona γ por aumento de la temperatura A_4 y sobre todo por la reducción y finalmente la desaparición del punto A_3 .

El segundo grupo comprende los elementos que amplían la zona γ , o sea que suben el punto A_4 y bajan el punto A_3 , pero con solubilidad reducida en estado sólido. Son los elementos C, N, Cu, Au, Zn, ... El ejemplo más típico de este segundo grupo es el sistema Fe-C ilustrado en la figura 54. Como segundo ejemplo se muestra el sistema Fe-Cu de la figura 104.

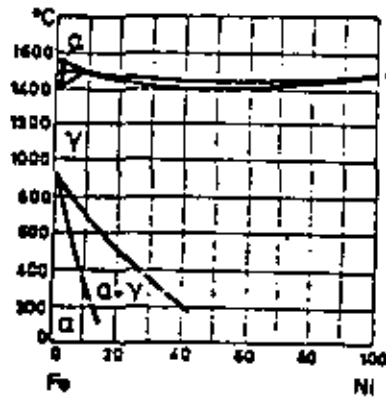


Figura 103 : Diagrama de fases Fe-Ni : aumento de la zona gama (austenita), solubilidad total (influencia de los elementos Ni, Mn, Co,...)

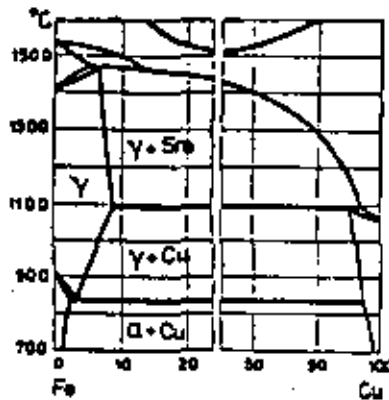


Figura 104 : Diagrama de fases Fe-Cu : aumento de la zona gama (austenita), solubilidad reducida (influencia de los elementos Cu, C, N,...)

3.6.3.2 Elementos que reducen la zona gama

Contrariamente a los elementos que se mencionaron antes y que son escasos, hay relativamente muchos elementos que elevan el punto A_3 y bajan el punto A_4 , reduciendo así la zona γ . Aquí se distinguen por un lado el grupo de los elementos que forman una zona γ cerrada (llamada a menudo bucle γ), encerrada por todos lados por una zona bifásica ($\alpha + \gamma$), a su vez encerrada por una zona homogénea α , y por otro lado el grupo de elementos formando una zona γ estrecha, limitada por una zona heterogénea en la cual no aparece la fase α .

Pertencen al primer grupo los elementos formando carburos: Cr, W, Mo, V y Ti, además Si, Al, P, Be, As, Sn, Sb. Como diagrama típico se da el sistema Fe-Si en la figura 105.

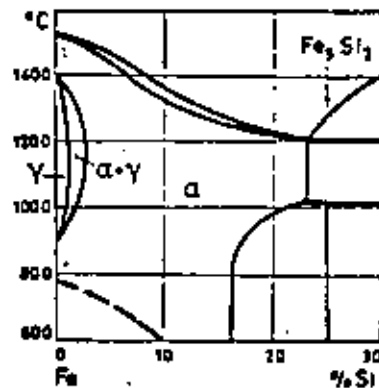


Figura 105 : Diagrama de fases Fe-Si : zona gama reducida y cerrada, limitada por zona bifásica alfa + gama, encerrada por zona monofásica alfa (influencia de los elementos Si, Cr, Al, W, Mo, V,...)

El segundo grupo comprende los elementos S, B, Zr, Ta, Nb y Ce, los cuales también reducen la zona γ , pero en este caso la zona γ está limitada por una zona heterogénea, compuesta de la fase γ mas un compuesto del elemento de aleación. Como ejemplo de ésto se dá el sistema Fe-S en la Fig. 106.

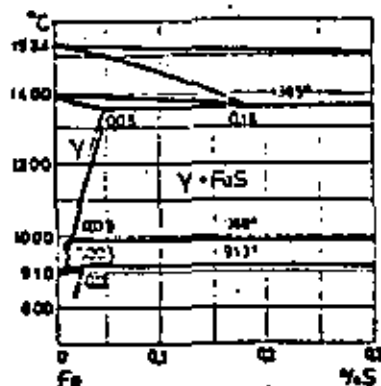


Figura 106 : Diagrama de fases Fe-S : zona gama reducida y cerrada, separada por zona heterogénea (influencia de los elementos Nb, Ta, Zr, Ce, S,....)

Refiriéndonos a la influencia de un elemento determinado sobre la estabilidad de la austenita hay que buscar la explicación de su comportamiento en la estructura cristalina de tal elemento. De hecho, la mayoría de los elementos que cristalizan en la red cúbica de caras centradas y por lo tanto de modo isomorfo con el hierro γ , o bien los que forman un compuesto isomorfo con el hierro aumentan la estabilidad de la austenita, lo que aparece en la ampliación de la zona γ .

Viceversa, todos los elementos solubles en el hierro α que reducen la zona γ y forman un bucle γ encerrado por una zona de solubilidad α tienen una red cúbica centrada en el cuerpo o forman un compuesto cúbico centrado en el cuerpo.

Sin embargo, hay que observar que esa regla, a menudo llamada regla isomórfica, sólo es aplicable en los casos de solubilidad suficiente, de modo que un elemento con una red cúbica centrada en el cuerpo no aumenta necesariamente la zona γ , y tampoco es seguro que un elemento con red cúbica centrada en las caras reduzca la zona γ .

Muchos elementos con radio atómico pequeño son muy solubles en hierro, mientras que elementos con radio atómico grande como Na, K, Ca, Sr, Cs, ... son poco solubles o insolubles.

3.6.3.3 Elementos que provocan endurecimiento por precipitación

Se trata de los elementos que presentan una zona de solubilidad sólida con el hierro, pero con solubilidad decreciente al disminuir la temperatura y limitada por una zona heterogénea.

El mecanismo del endurecimiento por precipitación se explica en cualquier curso de Metalurgia Física, siendo el ejemplo más conocido de este fenómeno el sistema Al-Cu (duraluminio).

La siguiente tabla presenta una comparación entre duraluminio y sistemas de endurecimiento por precipitación del hierro con algunos elementos de aleación.

SISTEMA	TEMPERATURA DE TEMPLADO °C	TEMPERATURA DE ENDURECIMIENTO POR PRECIPITACION °C
DURALUMINIO	500	20 - 150
Fe - N	500 - 600	20 - 150
Fe - C	680	50 - 150
Fe - Be	1100 - 1200	450 - 600
Fe - Ti	1100 - 1200	450 - 600
Fe - W	1300 - 1400	700 - 900

3.6.4 Influencia de los elementos de aleación en acero (aleación Fe-C).

Hay que considerar ahora primero la influencia del carbono y del elemento de aleación en el hierro y segundo la influencia recíproca del carbono y del elemento de aleación (formación de carburos).

3.6.4.1 Elementos formando carburos.

Esos elementos, llamados elementos carburígenos o carburizantes se caracterizan por su tendencia a la formación de carburos especialmente estables en las aleaciones Fe-C. Como también existe un carburo entre Fe y C (la cementita Fe_3C), se obtiene, según el elemento de aleación y la cantidad de aleación, un cristal mezclado de cementita, es decir Fe_3C en el cual una parte del hierro está substituida por el elemento X o sea $(Fe.X)_3C$, conservando la estructura ortorrómbica de la cementita; o bien la formación de carburos especiales.

Los principales elementos formando carburos, clasificados de izquierda hacia la derecha según aumenta la estabilidad de sus carburos son: Mn, Cr, W, Mo, V, Ti, Zr, Ta y Nb. Con excepción del Mn, todos los demás elementos pertenecen al grupo que reduce la zona γ del hierro.

En relación con la tendencia a formar carburos se puede decir que el Mn forma casi exclusivamente soluciones sólidas de cementita; -- el Cr también demuestra una fuerte tendencia a la formación de soluciones sólidas, el W y Mo ya mucho menos, mientras que los elementos siguientes -- forman sobre todo carburos especiales.

La formación de soluciones sólidas de cementita o de carburos especiales no depende únicamente de la tendencia a la formación de carburos, o sea de la afinidad del elemento con el carbono, sino también mucho de la concentración del elemento carburizante en la aleación en la cual el elemento Fe siempre es principal.

Así, por ejemplo, el Cr forma en presencia de suficiente carbono y con aumento del contenido en Cr, respectivamente:

- Solución sólida ortorrómbica en cementita: $(Fe.Cr)_3C$ que pueden contener hasta 15% de carbono.
- Un carburo especial-trigonal $(Cr.Fe)_7C_3$ con un contenido mínimo de 36% Cr.
- Un carburo especial cúbico $(Cr.Fe)_4C$ o más probablemente $(Cr.Fe)_{23}C_6$ con 70% Cr mínimo.

En aleaciones con 2 a 3% Cr se encuentran únicamente soluciones sólidas de cementita $(Fe.Cr)_3C$. Aumentando el contenido en Cromo y -- dependiendo del contenido en carbono, se forman respectivamente una mezcla de $(FeCr)_3C + (Cr.Fe)_7C_3$, una mezcla $(Cr.Fe)_7C_3 + (Cr.Fe)_{23}C_6$, $(Cr.Fe)_{23}C_6$ y finalmente con contenidos en Cr superior a 30%, una mezcla de $(Cr.Fe)_{23}C_6 + Fe.Cr$. (Fig. 107).

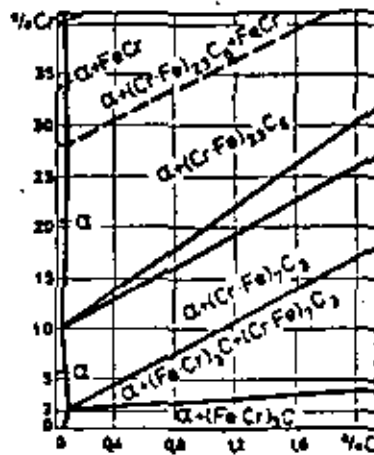


Figura 107 : Diagrama de fases del sistema Fe-Cr-C

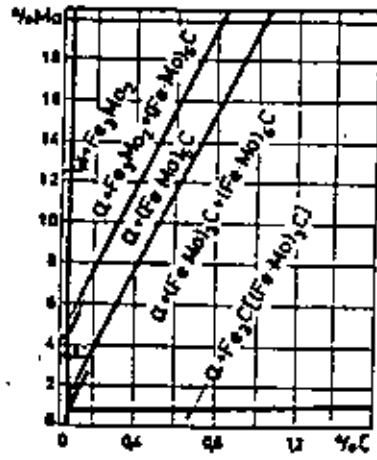


Figura 108 : Diagrama de fases del sistema Fe-Mo-C

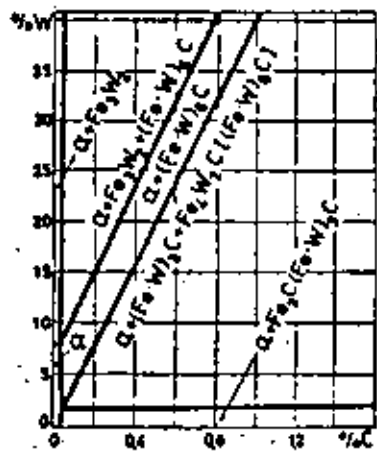


Figura 109 : Diagrama de fases del sistema Fe-W-C

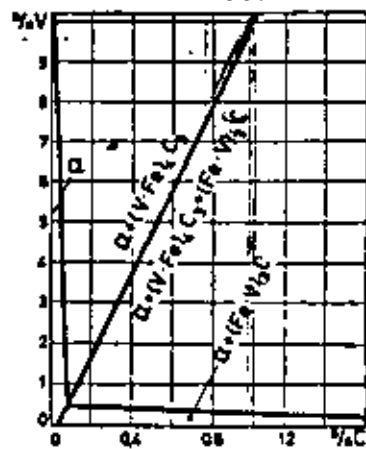


Figura 110 : Diagrama de fases del sistema Fe-V-C

También V en baja concentración (V 0.5%) forma soluciones sólidas en cementita $(Fe.V)_3C$ y con aumento de la concentración una mezcla de $(Fe.V)_3C$ con el carburo especial $(V.Fe)_4C_3$ y finalmente solo este último (Fig. 110).

En principio, todos los elementos carburizantes forman, con aumento de la concentración del elemento en cuestión, en primer lugar soluciones sólidas en cementita y después carburos especiales. Estos últimos aparecen más pronto cuando se trata de un elemento fuertemente carburizante.

3.6.4.2 Influencia de los elementos de aleación en el acero suavizado (recocido de suavización).

Para discutir la influencia de los elementos de aleación sobre las propiedades del acero en estado suavizado, hay que conocer en primer lugar en cual o cuales de las fases presentes se encuentran los elementos de aleación. En general, los elementos de aleación pueden distribuirse en el acero suavizado en cinco fases o grupos de fase, o sea:

- Ferrita: $Fe - \alpha$ + elementos de aleación disueltos.
- Carburos: en solución sólida de cementita y/o en carburos especiales.
- Inclusiones no metálicas: en óxidos, sulfuros, silicatos, etc.
- Compuesto como: $FeCr$, Fe_4N , ...
- Partículas de metal libre: pasando el límite de saturación: (Pb, Cu, ...)

Partículas libres de metal, como por ejemplo Pb en acero para maquina y compuestos solo aparecen en unos casos especiales. La presencia de elementos de aleación en inclusiones del tipo de óxidos, sulfuros y silicatos, etc., ... depende de la afinidad del elemento de aleación para el - -

oxígeno, azufre, etc., ... y solo tiene una influencia sobre las propiedades del acero a medida que su presencia altera la forma, distribución o plasticidad de las inclusiones. En general, esa influencia es pequeña y puede ser despreciada. Para la discusión de la influencia de los elementos de aleación sobre las propiedades del acero recocido, basta entonces considerar solamente la distribución de los elementos de aleación entre la fase ferrítica y los carburos.

¿Cómo se distribuyen los elementos entre esas dos fases?

Esto depende sobre todo del elemento en cuestión y del contenido en carbono. En principio, podemos decir que todos los elementos se distribuyen entre las dos fases, pero en proporciones muy diferentes, determinados por el coeficiente de distribución, definido por la relación entre la concentración del elemento en la fase de los carburos y su concentración en la fase ferrítica.

Según el valor del coeficiente de distribución, los elementos de aleación se clasifican en tres grupos:

1º. Si, Al, Ni, Cu, Co, ... los cuales tienen una tendencia nula o muy baja para formar carburos y se encuentran entonces principalmente en la fase ferrítica, con un coeficiente de distribución muy pequeño. Sin embargo, trazas de esos elementos se encuentran en la fase de carburos (cementita), reduciendo aún más su estabilidad. A temperatura y a concentración del elemento de aleación adecuada, se reduciría esa cementita a ferrita y grafito, si la influencia de estos elementos no se compensara por el efecto contrario del Mn y eventualmente de otros elementos carburizantes, así como por barreras de difusión.

2º. Mn, Cr, W, Mo: elementos de carburización débil (Mn) - hasta fuerte (W, Mo), con un coeficiente de distribución siempre superior a 1. Por ejemplo, la fase del carburo (o sea de la cementita) en acero recocido con 10% Mn y 1% C contiene 20 - 25% Mn, lo que corresponde a un coeficiente de distribución de 2.5. Este coeficiente vale únicamente para concentraciones promedio de 10% Mn y 1% C, o sea que el coeficiente de distribución de un determinado elemento de aleación depende de su concentración

propia, de la del carbono y de la de los demás elementos de aleación presentes.

No es posible desarrollar una fórmula que nos permita calcular el coeficiente de distribución. Por otro lado, hasta hace unos años, - tampoco era fácil la determinación experimental del coeficiente ya que era muy difícil realizar la separación de las fases por disolución de una fase, sin ningún ataque químico de la otra, aún por medio electrolítico. En los últimos años, merced al desarrollo del análisis por rayos X (microscanning), la determinación de los coeficientes de distribución se facilitó mucho en - varios casos.

3º. V, Ti, Zr, Ta, Nb: elementos muy carburizantes que se encuentran principalmente en los carburos, por lo menos en el estado recocido. Su coeficiente de distribución siempre es mucho mayor de 1 y forman carburos especiales a partir de concentraciones determinadas.

Ya que los elementos de aleación en un acero recocido siempre están distribuidos entre las fases ferrita y carburo (cementita), su influencia sobre las propiedades del acero recocido depende de la influencia sobre ambas fases y además de la influencia eventual sobre la estructura de la - mezcla de fases.

3.6.4.2.1 Influencia de los elementos de aleación sobre las propiedades de la ferrita.

Como ya sabemos, cualquier elemento disuelto en hierro o en ferrita provoca un endurecimiento según el mecanismo de "endurecimiento por solución sólida" (véase cursos de Metalurgia Física). La intensidad de efecto de endurecimiento es en función de la concentración del elemento de aleación y es diferente para cada elemento, dependiendo principalmente de la estructura atómica de los elementos. La Fig. ³¹¹ representa el efecto de endurecimiento de los principales elementos en hierro puro.

Conviene mencionar aquí que cantidades iguales de estos elementos no tienen la misma influencia sobre las propiedades de la fase ferr-

tica en acero recocido, ya que la concentración de los elementos en la ferrita no corresponde exactamente a la concentración del elemento en el acero.

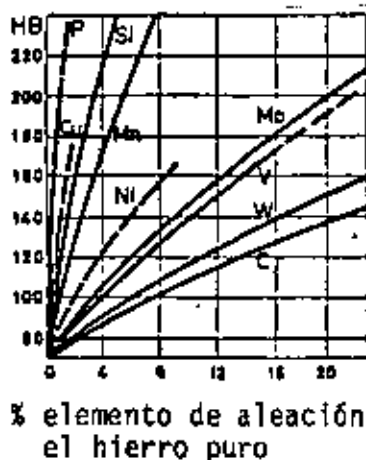


Figura 111 : Efecto de endurecimiento por solución sólida de los principales elementos de aleación en la ferrita

Para elementos que no forman carburos, como Cu, Si, Ni, ... y que se disuelven casi totalmente en la fase ferrítica, la diferencia no es muy grande, mientras que para los elementos carburizantes, la diferencia es mayor a medida que el acero contiene más carbono y por lo tanto más cementita. Además, la dureza de un acero recocido siempre es superior a la dureza de la fase ferrítica, debido a la presencia de la cementita dura. La fig. 112. representa por ejemplo el efecto de endurecimiento de los elementos Mn y Cr en un acero recocido con sólo 0.1% C, en comparación con su efecto de endurecimiento en hierro puro. Las curvas superiores muestran el efecto total de endurecimiento de los elementos Mn y Cr en acero recocido de 0.1% C.

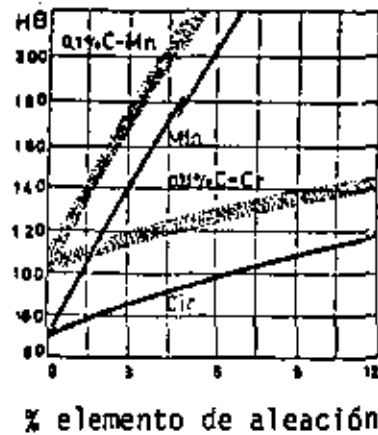


Figura 112 : Efecto de endurecimiento de los elementos de aleación Mn y Cr en acero suavizado con 0.1 % C y en hierro puro

3.6.4.2.2 Influencia de los elementos de aleación sobre las propiedades del carburo.

Todos los carburos que se encuentran en el acero son frágiles y duros y los elementos de aleación disueltos en los carburos solo pueden modificar su estabilidad (disminución por Si, Ni, ...: aumento por Cr, Mo, V, ...) y eventualmente su forma y dimensiones. Unos carburos especiales tienen mucha resistencia al desgaste y aumentan entonces la resistencia del acero a la abrasión. Sin embargo los carburos especiales forman solo en presencia de cantidades suficientemente altas de carbono (figura 107 a 110).

3.6.4.2.3 Propiedades del acero aleado en estado suavizado y en estado normal.

En general, refiriéndose a la influencia de los elementos de aleación sobre las propiedades del acero suavizado, o sea de la mezcla de las fases ferrita y cementita, se observa que las características de dureza y resistencia aumentan mientras que disminuyen las características de tenacidad y ductilidad, cuando aumentamos el porcentaje de elemento de aleación.

El mejoramiento de las características de resistencia mecánica del acero por la influencia de los elementos de aleación en estado suavizado, sobre todo en los elementos de construcción no es muy interesante. En estado normal, o sea con una estructura de perlita laminar, la influencia ya es mucho más importante porque la mayoría de los elementos de aleación afinan la perlita por la disminución del punto de transformación- A_1 y/o por la difusión reducida. Así ocurre un efecto de endurecimiento indirecto a veces incluso un verdadero templado con enfriamiento al aire, llamado por eso "templado al aire".

De hecho, el efecto global de endurecimiento de un elemento de aleación en acero con estructura perlítica laminar es el resultado de la influencia sobre la ferrita, sobre la cementita y sobre el constituyente perlita. Esto difiere mucho de un elemento a otro. Como ilustración del efecto global de la influencia del Mn en las características de un acero medio-duro con 0.55% C y estructura perlítica laminar, se da la Fig. 113. Sin embargo, los aceros aleados al Mn y muchos otros pierden mucho interés práctico porque no son soldables, ya que durante la soldadura se produce un endurecimiento por templado.

La principal ventaja de los aceros al níquel para aplicaciones a baja temperatura se debe a la disminución de la temperatura de transición de fractura frágil a dúctil por el níquel. El Ni es el único elemento de aleación que mejora la ductilidad del acero y aumenta además la zona de ductilidad hacia temperaturas más bajas.

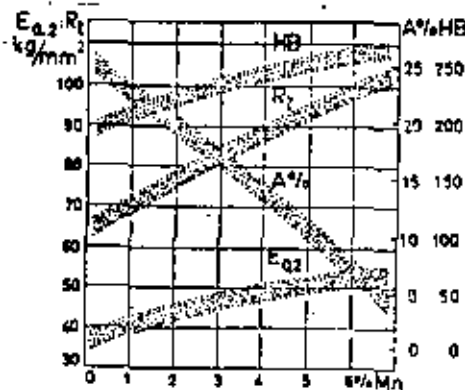


Figura 113 : Efecto global de Mn sobre las características de acero con 0.55 % C y estructura de perlita laminar

3.6.4.3 Influencia de los elementos de aleación sobre la austenitización.

Como ya se mencionó anteriormente, las aplicaciones de aceros aleados en estado suavizado se reducen a unos pocos casos excepcionales. Sin embargo, los aceros aleados con un tratamiento térmico tienen aplicaciones muy importantes en la construcción porque pueden presentar entonces características de alta resistencia en forma homogénea y no como en el caso del acero al carbono, solo en la capa superficial. Por eso, los tratamientos térmicos de los aceros aleados son de interés primordial y también la primera fase del tratamiento térmico o sea la austenitización.

Ya se discutió el mecanismo de la austenitización para acero al carbono. En principio, para acero aleado el mecanismo es semejante, pero hay unas diferencias cuantitativas con respecto a la composición, homogeneidad y tamaño del grano de la austenita.

3.6.4.3.1 Composición de la fase austenítica.

Como ya sabemos, unos elementos aumentan la estabilidad -- de la zona γ y del hierro puro y otros la reducen. El efecto de un elemento de aleación sobre la zona γ y en el acero depende de la presencia de carbono, pero por otro lado, la solubilidad del carbono en la fase γ depende de los elementos de aleación. La influencia total del elemento de aleación y del carbono sobre la zona γ difiere mucho según el elemento: si es gamágeno -- (estabilizador de austenita) o alfégeno (estabilizador de ferrita) y si es o no es un elemento de carburización. Las figuras 114 a 117 representan unos ejemplos de la influencia total del carbono por un lado y de los elementos Mn, Cr, Ti y Si por otro lado, sobre la posición y el tamaño de la zona γ , y entonces sobre la composición de la austenita en equilibrio. -- La Fig. 114 muestra cómo la zona de austenita se reduce poco a poco cuando aumenta la concentración del elemento alfégeno y no carburizante Si, y desa parece finalmente para concentraciones superiores a 8% Si. Además, se puede ver en la Fig. 114 que la zona γ se cierra totalmente a partir de un contenido en Si entre 2 y 4%. Es por ejemplo imposible formar austenita en una aleación de 4% Si y 0.2% C.

El elemento Mn es gamágeno, poco carburizante y sólo tiene poca influencia sobre la solubilidad del carbono en austenita (Fig. 115

Al contrario, el cromo reduce poco a poco la zona γ , la cual desaparece totalmente con aumento en la concentración de este elemento de aleación -- alfégeno y de carburización relativamente débil (Fig. 116).

La influencia de Ti, alfégeno y fuerte carburizante, aparece en la reducción rápida de la zona γ que desaparece ya a partir de concentraciones de 1% Ti (Fig. 117). Eso significa entonces que un acero con -- 1% Ti ya no puede disolver carbono o que la solubilidad máxima de carbono en austenita es de 0.5% para 0.7% Ti y solamente a la temperatura 1260°C. Si el acero contiene más carbono, este se precipitará en forma de carburos insolubles.

Resumiendo las observaciones anteriores, se concluye que los

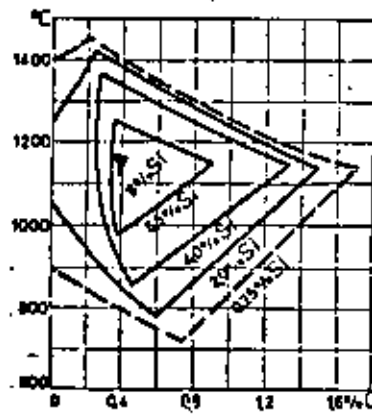


Figura 114 : Sistema Fe-C-Si : influencia de Si sobre la solubilidad de C en la austenita

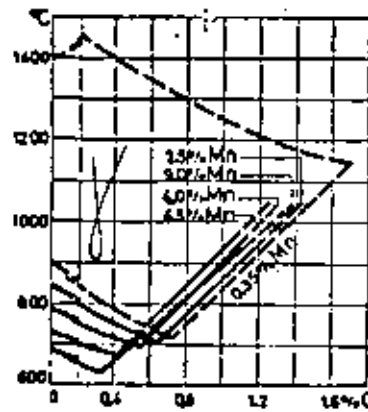


Figura 115 : Sistema Fe-C-Mn : influencia de Mn sobre la solubilidad de C en la austenita

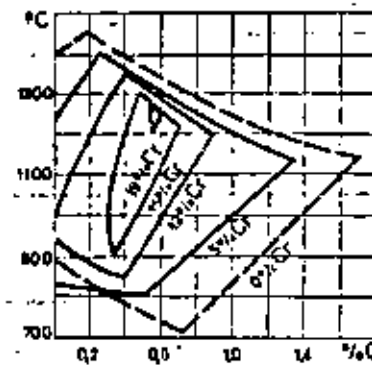


Figura 116 : Sistema Fe-C-Cr : influencia de Cr sobre la solubilidad de C en la austenita

elementos carburizantes reducen la solubilidad del carbon en la austenita, y eso cada vez más a medida que aumenta en poder carburizante del elemento. la consecuencia es que la templabilidad puede ser reducida bastante por concentraciones exageradas de unos elementos de aleación. En relación con la solubilidad de carbono en austenita, y entonces también con la templabilidad, la influencia de elementos análogos como Cr, Mo, V, Ti, ... es aditiva; la influencia de elementos gamágenos y alfégenos es contraria. La solubilidad reducida de carbono en austenita, provocada por elementos de aleación se manifiesta también en la concentración eutectoide. Como muestra la fig. 93 la concentración eutectoide de carbono está rebajada por los elementos de -aleación, y sobre todo por unos elementos muy carburizantes como W, Mo y Ti.

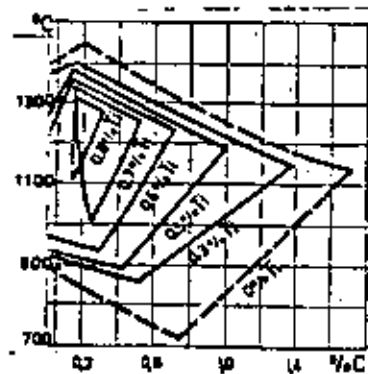


Figura 117 : Sistema Fe-C-Ti : influencia de Ti sobre la solubilidad de C en austenita

Los elementos gamágenos Ni, Mn y Cu (dentro del rango de solubilidad) rebajan la temperatura eutéctode, mientras que los elementos alfégenos pueden a veces aumentarla mucho.

3.6.4.3.2 Homogeneidad de la austenita

Para un acero normal, al carbono, la homogeneización total de la fase austenítica requiere ya relativamente mucho tiempo. El gradiente de carbono, con el cual la fuerza activante de la difusión en la aleación Fe-C es proporcional, disminuye paulatinamente y se reduce finalmente a 0.

En los aceros aleados la homogeneización de la austenita requiere en general un tiempo de recocido mucho más largo, porque la homogeneización no se aplica al átomo de carbono, que difunde rápidamente, sino desde luego también a los átomos más grandes de los elementos de la aleación presentes, que difunden mucho más lentamente.

Para obtener una austenita bastante homogénea, es entonces necesario calentar durante un tiempo suficientemente largo y a la temperatura máxima.

Ahora bien, esas condiciones son tan estrictas, que en la práctica la austenitización total se obtiene muy raramente o tal vez nunca. Se logra solamente una aproximación de la homogeneización, y eso explica porque el tratamiento térmico de una variedad de acero con determinada composición -- puede llevar a valores muy diferentes para las propiedades mecánicas.

En relación con el tiempo y la temperatura necesarios para la austenitización, hay que insistir en la influencia del tamaño de las partículas individuales del carburo y de su forma más o menos regular, ya que carburos grandes, por lo tanto con distancias relativamente grandes entre ellos, -- significan distancias de difusión superiores y desde luego más tiempo y difusión.

Finalmente, hay que insistir en el hecho que la disolución de los últimos carburos en aceros aleados ocurre muy lentamente, ya que el corazón de los carburos complejos siempre es más rico en elementos de aleación --

formadores de carburos, debido a los fenómenos de microsegregación durante el enfriamiento ulterior.

3.6.4.3.3 Crecimiento y tamaño del grano austenítico.

Tanto los carburos no son disueltos como las inclusiones no solubles, son obstáculos al crecimiento del grano, que ocurre siempre -- cuando se queda una probeta mucho tiempo a temperaturas elevadas, como es necesario para la austenitización de aceros aleados. Durante la austenitización, la observación general es que la austenita no empieza a crecer antes de que los últimos carburos sean disueltos. Tenemos entonces una posibilidad para evitar el crecimiento del grano de la fase austenítica, eligiendo la composición y el tratamiento de la austenita de modo adecuado para obtener así, después del tratamiento, un grano fino con las Propiedades favorables correspondientes.

El efecto de las inclusiones no metálicas para impedir el crecimiento del grano, en acero normal (al carbono) o en acero aleado, es solamente de importancia cuando esas inclusiones se encuentran en distribución muy fina. Inclusiones de SiO_2 y sobre todo Al_2O_3 son muy eficaces. - El acero ácido Siemens-Martin, por ejemplo, que contiene siempre inclusiones muy dispersas de SiO_2 como producto natural de desoxidación, no es muy sensible al crecimiento del grano austenítico. Sin embargo, aumentando la temperatura del tratamiento de austenitización, el grano crece casi proporcionalmente al aumento de la temperatura, hasta que finalmente desaparece el efecto de las inclusiones de SiO_2 . Un acero desoxidado al aluminio es aun mucho menos sensible al crecimiento del grano austenítico, sobre todo con el contenido residual óptimo de 0.03% Al; hasta 930°C y en unos casos aun hasta - - - 1000 ó 1100°C, la fase austenítica resiste totalmente al crecimiento del grano. Eso se debe seguramente a la distribución muy fina de las inclusiones no metálicas, en este caso del producto de desoxidación Al_2O_3 .

Contenidos residuales en el aluminio superiores al óptimo de 0.03% provocan crecimiento local de granos, lo que se presenta después del enfriamiento como una estructura mezclada de grano fino y de grano grueso. Este

fenómeno se explica por la presencia local de partículas de Al_2O_3 en distribución muy fina y en forma de inclusiones más grandes en otras partes del acero.

3.6.4.4 Influencia de los elementos de aleación sobre la templabilidad.

Es posible obtener una dureza determinada en un acero al carbono con contenido en carbono conocido según los dos métodos siguientes:

1º. Directamente por la transformación de la austenita en sus productos de descomposición ferrita y cementita a una temperatura determinada que es función de la velocidad de enfriamiento;

2º. Indirectamente por el templeado a martensita seguido por un revenido a temperatura adecuada.

El acero obtenido según el segundo método tiene en general las mejores propiedades de resistencia, ductilidad y tenacidad.

Debido a la profundidad bastante reducida del templeado (2 a 3 mm.) de un acero al carbono, se aplica el segundo método únicamente para las piezas con paredes de espesor pequeño, como por ejemplo alambre de 5 a 6 mm. de diámetro. Para obtener una estructura homogénea en toda la masa de un acero no aleado, la misma restricción de tamaño y espesor vale para el primer método.

3.6.4.4.1 Concepto de Templabilidad.

En general, los elementos de aleación reducen la velocidad crítica de enfriamiento, o sea la velocidad de enfriamiento necesaria para formar martensita. De eso se deriva que para la misma velocidad de enfriamiento la profundidad de templeado (formación de martensita), es superior en un acero aleado que en un acero no aleado. La profundidad de templeado para una velocidad de enfriamiento determinada desde la zona austenítica, es una medida para la templabilidad. Sin embargo, no es fácil dar una definición cuantitativa y siempre válida de la templabilidad, pues: ¿Que se

entiende por profundidad de templado?, ¿Cuál es la velocidad de enfriamiento que hay que utilizar en una prueba de templabilidad?, ¿Cuáles son las condiciones válidas para todas las variedades de aceros y probetas de tamaños diferentes?

Como criterio de profundidad, se acepta muchas veces la distancia entre la superficie y el límite medio martensítico, basándose en el hecho de que el cambio en dureza en la zona de transición entre la martensita y la perlita es la más pronunciada entre 60 y 40% de martensita. Según este criterio se llega entonces a una templabilidad total cuando el centro contiene un mínimo de 50% de martensita. El método normal para determinar la templabilidad es la medición de la profundidad de templado en una probeta redonda.

Sin embargo, si el acero tiene una profundidad de templado superior al radio de la probeta, la templabilidad según el método que acabamos de describir ya no puede ser determinada. Un método muy convincente en este caso es la prueba de punta templada según Jominy. En esta prueba una barra redonda de tamaño especificado (4" , ϕ 1") es calentada para formar austenita y después la punta es templada con un chorro de agua de velocidad y presión especificada. Los valores de la dureza a lo largo del gradiente de rapidez de enfriamiento son determinadas en un probador de dureza Rockwell y se traza una "curva de templabilidad". Como medida de la templabilidad se utiliza también la distancia entre la punta templada y el límite semimartensítico.

Aceros de buena templabilidad no tienen necesariamente la dureza martensítica máxima en estado templado. Al contrario la dureza martensítica de aceros bien templables siempre es inferior a la dureza de un acero eutectoide templado correctamente, ya que:

- 1) Aceros aleados con C inferior a 0.55% siempre contiene austenita residual en la zona templada o martensítica y;
- 2) El contenido en C es generalmente más bajo.

De todos los elementos, el carbono es el principal para elevar la dureza martensítica; así, templando una aleación de 10% Cr y 0.02% C se obtiene una martensita casi libre de carbono con una dureza de 35 Rc, contra 50 Rc para un acero al carbono de 0.35% C.

El carbono es el elemento por excelencia para obtener una dureza muy alta, mientras que los elementos de aleación, en el primer lugar el cromo, son elementos de templabilidad. Con unos elementos de aleación o sus combinaciones como Ni-Cr ó Ni-Cr-Mo es posible obtener un endurecimiento martensítico por enfriamiento al aire.

En resumen se puede concluir que la profundidad de penetración de templado martensítico con un enfriamiento relativamente rápido (por ejm: en aceite) y la dureza martensítica que todavía puede obtenerse con un enfriamiento relativamente lento (por ejem: en aire) son los criterios para la templabilidad, y no la dureza intrínseca del constituyente martensítico.

3.6.4.4.2 Factores de influencia sobre la templabilidad.

El principal factor de influencia es sin duda la composición de la fase austenítica en el momento del comienzo del enfriamiento. Además son factores de influencia sobre la templabilidad: La homogeneidad de la austenita, el tamaño del grano austenítico, los carburos, los nitruros no disueltos, las inclusiones no metálicas. Una composición heterogénea de la austenita significa estabilidad diferente en la austenita y más probabilidad de descomposición en la zona A_{r1} de las zonas austeníticas menos estables.

Como ya se mencionó antes, el tamaño del grano austenítico en el momento del templado es un factor importante, ya que la disociación final de austenita en perlita se nuclea por medio de los núcleos de cementita que se forman en la zona A_{r1} o que ya existen, de preferencia en los límites de grano, ya que la energía de superficie a proporcionar es más baja allí.

Para iguales composiciones de acero y de la austenita en el -

momento del templado, el acero con el grano austenítico superior tendrá la mayor templabilidad. La diferencia en templabilidad debido al grano austenítico puede ser muy importante.

De manera análoga, la templabilidad disminuye por inclusiones no metálicas y constituyentes no disueltos como carburos o nitruros; - esas últimas partículas tienen un efecto doble y hasta triple:

1º. Forman siempre una superficie y facilitan entonces la nucleación de la cementita,

2º. Pueden servir eventualmente de núcleos, lo que sobre todo es el caso para los carburos, y

3º. Reducen el crecimiento del grano austenítico

Los tres efectos provocan una pérdida de templabilidad.

3.6.4.4.3 Influencia específica de los elementos de aleación.

Para comparar entre sí la influencia específica de los elementos de aleación, hay que considerar su concentración disuelta en la austenita, para un tamaño de grano austenítico igual y con inclusiones en la misma cantidad, clase, forma, tamaño y distribución. Con excepción del cobalto, todos los elementos disueltos en la austenita aumentan su templabilidad, pero con efecto muy diferente.

El efecto único del cobalto es muy extraño y no se ha podido explicar hasta ahora.

Los principales elementos para la templabilidad son seguramente: Ni, Mn, Cr, Mo y V. Los primeros dos son elementos que aumentan mucho la estabilidad de la austenita y su acción se debe sobre todo a la reducción de la temperatura de transformación $\gamma - \alpha$. Con un contenido suficiente el Ni o Mn es posible incluso reprimir totalmente la transformación, de modo

que la austenita se queda metaestable hasta temperatura ambiente. Sin embargo el Ni solo, o sea sin elementos de la serie de formadores de carburos como Cr, Mo, V, tiene poco efecto sobre la templabilidad. El desplazamiento de la rodilla periférica hacia la derecha en el diagrama TTT es relativamente pequeño en comparación con el desplazamiento provocado por bajas concentraciones en Mo (0.5 a 1%).

Mo, Cr y V son elementos de templabilidad muy profunda pero relativamente poco solubles en la austenita. El efecto del cromo sobre la templabilidad aumenta bastante regularmente con el aumento en contenido en Cr; el efecto del Mo es en principio muy fuerte, mucho más fuerte que el Cr, pero disminuye mucho arriba de 1%.

La fig. 118 muestra el efecto de diferentes concentraciones de Cr y de Mo sobre la templabilidad de un acero con 0.35% C.

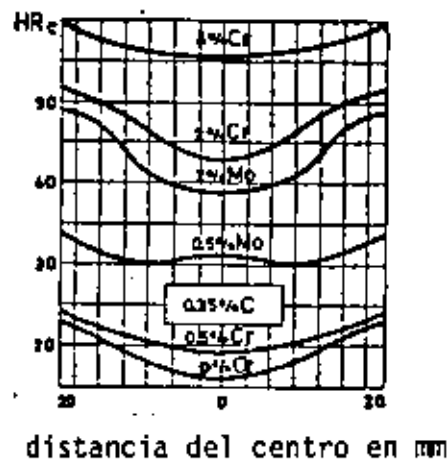


Figura 118 : Influencia de los elementos Cr y Mo sobre la templabilidad (endurecibilidad) de acero con 0.35 % C (ϕ 40 mm, templado en aceite)

Sin embargo, se obtiene la mejor templabilidad por medio de combinaciones de Ni con uno o varios de los elementos de la serie Cr, Mo y V. Así es posible llegar a un templado total en una barra de 100 mm. de diámetro por enfriamiento en aceite de un acero al Cr-Ni con Cr = 1.50%, Ni = 3.50% y C = 0.42% (nivel de dureza Rc = 57-55, superficie: 57-Rc y --

corazón de la barra Rc = 55).

En relación con la influencia de los elementos muy carburizantes Cr, W, Mo, V ... sobre la templabilidad del acero, hay que tener en cuenta la solubilidad de los carburos en la austenita: aunque esos elementos son de templabilidad muy profunda, solamente pueden funcionar como tal si están en solución en la austenita en el momento del templado. Los mismos elementos, en forma de carburos no disueltos, tienen al contrario un efecto negativo sobre la templabilidad, debido al crecimiento reducido del grano austenítico y al efecto de nucleación y de superficie. Además, esos elementos retiran una parte del carbono de la austenita, de modo que en su forma de carburos no disueltos, no solo reducen la templabilidad, sino además la dureza martensítica. Esto significa que los factores tiempo y temperatura son de importancia primordial durante la austenitización que antecede al templado, o sea en endurecimiento del acero.

3.6.4.5 Influencia de los elementos de aleación sobre el revenido del acero.

No es usual utilizar el acero en el estado de templado total, o sea sin ningún revenido. La fragilidad de la martensita no revenida y el estado de tensiones como consecuencia del enfriamiento brusco y por eso irregular de la pieza representan un peligro de fractura tan grande, que el revenido se aplica siempre, aún en los casos en los cuales se desea la dureza máxima para una determinada aplicación. El objetivo del revenido casi nunca es bajar la dureza (Lo que ocurre inevitablemente) sino más bien reducir el estado de tensiones internas y mejorar las propiedades de tenacidad y ductilidad del acero.

La suavización de un acero templado se realiza paulatinamente con el aumento en temperatura y tiempo por la precipitación y el crecimiento paulatino de las partículas precipitadas. La suavización que lo acompaña se representa en la figura 119.

Aceros aleados con contenidos regulares de elementos no carburizantes como Ni y Si, o del elemento de ligera carburización Mn, tienen curvas de revenido análogas a las representadas en la figura 119 y 120

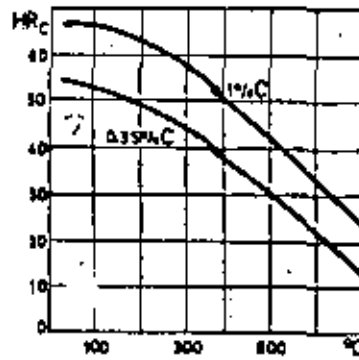


Figura 119 : Ablandamiento de acero templado, en función de la temperatura de revenido, para tiempo de revenido constante (1 hora)

para un acero normal al carbono con 0.35% C.

En esta última figura, la influencia de tiempos de revenido muy largos a diferentes temperaturas aparece en la suavización provocada por la coagulación progresiva de las partículas de carburo.

Contrariamente al transcurso de las curvas de revenido mostrado en las figuras 119 y 120, las curvas de revenido de la mayoría de los aceros aleados presentan anomalías de revenido, las cuales son de interés primordial en relación con su tratamiento térmico y especialmente con tratamiento de revenido

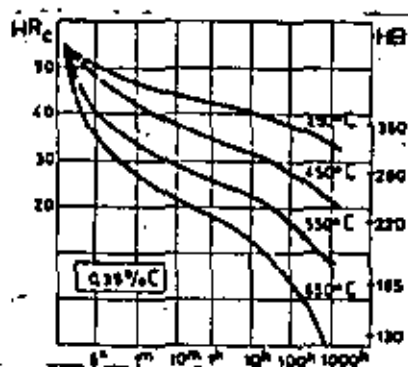


Figura 120 : Influencia del tiempo de revenido, para diferentes temperaturas de revenido, sobre el ablandamiento de un acero con 0.35 % C

Según su composición, los aceros aleados pueden contener austenita residual después del templeado, o una tendencia especial a formar carburos especiales. En ambos casos, pero especialmente en el segundo, la forma de la curva de revenido se modifica bastante.

3.6.4.5.1 Relación entre los elementos de aleación y endurecimiento secundario.

Mientras ocurre una suavización progresiva durante el revenido de un acero normal al carbono, varios aceros aleados presentan un fenómeno de endurecimiento a una determinada temperatura de revenido. Ese fenómeno se denomina "endurecimiento secundario".

Durante el templeado de variedades de acero con alto carbono, especialmente aquéllos que contienen además Ni, o un contenido en Mn superior al normal, la transformación $\gamma - \alpha$ no termina totalmente, sino que además de la transformación de la martensita, se conserva austenita residual. Cantidades de austenita residual de 10 a 25% ocurren muy a menudo en tales aceros y la dureza, o mejor, la dureza media, no depende mucho de la presencia de la austenita más suave.

Eso se explica en parte por la transformación de la austenita residual a martensita debido a la deformación en frío durante la medición de la dureza.

Durante el revenido, la austenita residual se transforma primero en bainita, y a temperaturas de revenido más altas en los productos de disociación ferrita y perlita, como también ocurre con la martensita.

Se pensaba originalmente que el denominado endurecimiento secundario que ocurre en unos aceros templados, se deba a la transformación de la austenita residual. Parece que eso no es el caso, ya que por un revenido breve de la martensita a temperatura relativamente baja, como por ejemplo --150°C, se manifiesta una suavización, mientras que la austenita residual se queda prácticamente invariables durante un revenido breve debajo de 200°C.

Es a partir de temperaturas superiores, entre 240 y 300°C, que la austenita residual se transforma, como se puede verificar fácilmente por el aumento de volumen que acompaña esa transformación.

Sin embargo, en general la curva de revenido no tiene la anomalía correspondiente con excepción del caso de aceros altamente aliados, que

se quedaron austeníticos después del templeado desde temperaturas muy elevadas (Fig. 121).

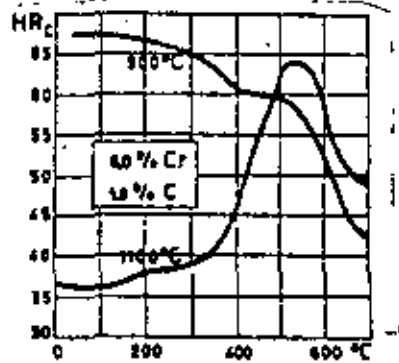


Figura 121 : Curvas de revenido de acero con 1.8 % C y 6 y 6 % Cr, templado a 900 y 1100 °C, resp.

Hay que observar que no ocurre un ablandamiento debajo de 500°C durante el revenido de este acero al cromo de alto carbono y de relativamente alta aleación, que se templó desde 1100 grados centígrados y se quedó por eso principalmente austenítica.

Sin embargo, el endurecimiento secundario ocurre también sin la presencia de austenita residual . Esto se observa en las curvas de revenido de aceros aleados con un contenido bajo o mediano en carbono, los cuales solo contienen trazas o nada en lo absoluto de austenita residual. La fig. 122 representa las curvas de revenido de aceros al cromo con contenidos diferentes en cromo y un contenido en carbono de 0.35%.

La inclinación de las curvas de revenido muestra claramente que a partir de 2% Cr un endurecimiento secundario aparece en la zona de temperatura de 350 a 450°C. Sin embargo, las curvas siguen disminuyendo por el traslape de dos efectos: Ablandamiento y Endurecimiento Secundario se vuelve más importante. Sin embargo, el acero con 12% Cr, muy utilizado

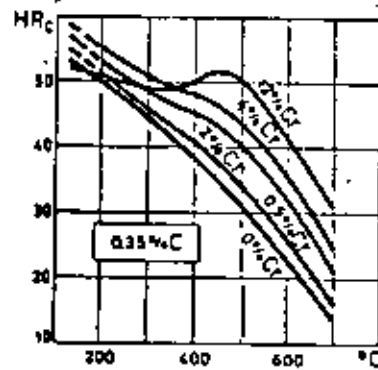


Figura 122 : Curvas de revenido y de endurecimiento secundario de aceros al cromo con 0.35 % C

para la producción de cuchillos, contiene austenita residual después del templado, como se puede deducir de la dureza inicial inferior a la de los demás aceros de la serie.

Los elementos formando carburos y llevando una templabilidad profunda, no retienen tanta austenita residual y provocan un endurecimiento secundario, el cual aumenta conforme lo hace el carácter carburizante de los elementos de aleación, como aparece en la comparación de la influencia del Cr y del Mo (Figs. 122 y 123).

Se observa que el Mo, teniendo más fuerza de carburización que el Cr, no solo es más efectivo que el Cr, sino que además provoca un endurecimiento secundario a temperaturas superiores, lo que es muy importante para varias aplicaciones.

El efecto simultáneo de Mo y Cr es bastante extraño - -

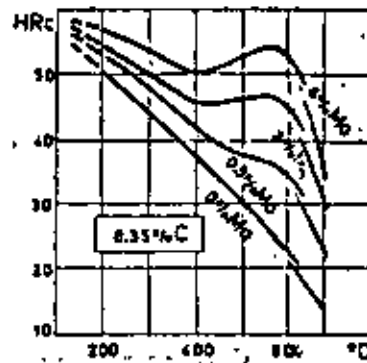


Figura 123 : Curvas de revenido y de endurecimiento secundario de aceros al Mo con 0.35 % C

(Fig. 124) : Aceros al Cr-Mo, con aproximadamente 4% de Cr, conservan parcialmente su dureza y una resistencia excepcional, casi en proporción con el contenido en Mo, y eso en una zona de temperatura hasta más de 500°C.

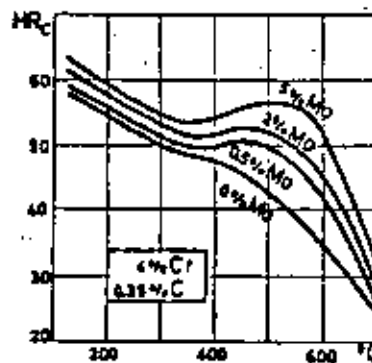


Figura 124 : Curvas de revenido y de endurecimiento secundario de aceros al Cr y Mo con 4 % Cr y 0.35 % C

Vanadio, elemento aun más carburizante que el Mo, proporciona, en contenidos análogos, aun más resistencia al ablandamiento por revenido. Eso aparece en la fig. 125, en la cual el efecto de 0.27% V ya se ve claramente cerca de 550°C. Desde luego, para llegar a dicho efecto, es preciso que el elemento Vanadio se disuelva durante el tratamiento de austenitización que antecede al templado. La fig. 125 muestra además la influencia de 6% V y, para comparación, la curva de revenido del acero clásico 18-4-1 para herramienta de corte rápido, (18% W, 4% Cr, 1% V).

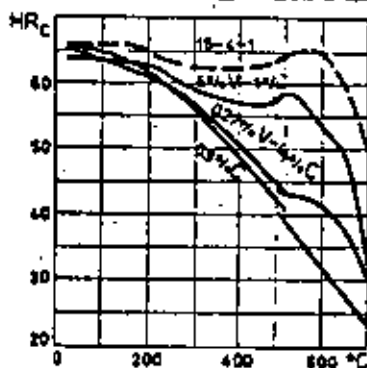


Figura 125 : Influencia de V sobre las curvas de revenido de acero de alto carbono, curvas de revenido de acero rápido para herramienta, tipo 18-4-1

3.6.4.5.2 Mecanismo del endurecimiento secundario.

El pequeño átomo de carbono puede difundir rápidamente a temperaturas cerca de 350°C, temperatura a la cual la dureza de un acero eutectoide templado disminuye de 10 a 15 Rockwell C en unas horas. Tal ablandamiento es la consecuencia de la formación y del crecimiento de las Partículas de Fe_3C , necesitando solamente una difusión de C por distancias relativamente pequeñas. Durante el crecimiento de determinadas partículas hasta dimensiones todavía debajo de la posible observación con microscopio óptico desaparecen otras partículas irreversiblemente. Ese proceso sigue con el aumento de la temperatura de revenido, para llegar finalmente al estado de recocido de suavización, con una estructura de matriz ferrítica con partículas más o menos globulares de cementita en número reducido pero de tamaño superior en comparación con el estado a 350°C.

En presencia de una concentración suficiente de elementos de

aleación formando carburos se reduce mucho el ablandamiento por revenido e incluso puede ocurrir un endurecimiento. Sin embargo, a mayor temperatura ocurre finalmente un ablandamiento considerable. Se trata aquí sin duda de un fenómeno complejo de endurecimiento por precipitación, provocado por la dispersión crítica de las partículas de carburo de los elementos de aleación carburizantes. La difusión por corta distancia de esos elementos solo empieza cerca de 500°C y su difusión es necesaria para la formación de las partículas de carburos. Esa descripción del fenómeno explica también porque es necesario que los elementos estén casi totalmente disueltos en la matriz austenítica, antes de que puedan provocar un endurecimiento por dispersión. Por otro lado se puede constatar que, como para cada proceso de endurecimiento por dispersión, ambos factores, temperatura y tiempo tienen una importante influencia recíproca. Desde determinadas temperaturas, en función del tipo de aleación un envejecimiento con duración exagerada y alta temperatura provoca finalmente un sobre-envejecimiento. La fig. 126 muestra que el sobre-envejecimiento, o sea el comienzo de ablandamiento final, es alcanzado después de unos minutos a 650°C, de unas horas a 550°C y tal vez nunca a 450°C, caso en el cual el máximo del endurecimiento secundario solo aparece después de 1000 horas. Tales aceros tienen entonces una buena resistencia a la termofluencia a temperaturas debajo de la del sobre-envejecimiento para el período de tiempo considerado.

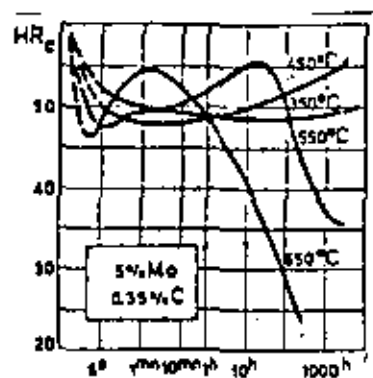


Figura 126 : Sobreendurecimiento en función del tiempo para diferentes temperaturas, revenido isotérmico de acero templado 0.35 % C - 5 % Mo

3.7 Transformaciones y propiedades mecánicas de la ferrita.

Todas las transformaciones de las aleaciones Fe-C tratadas hasta ahora se relacionaban con la transformación $\gamma - \alpha$. Los aceros extra suaves que son totalmente ferríticos a temperatura ambiente eran excluidos a priori. Sin embargo, también en la solución sólida pueden ocurrir ciertas transformaciones debajo de la temperatura A_1 , las cuales dependen del contenido en carbono y pueden influir en las propiedades mecánicas. A pesar de su solubilidad limitada, el carbono puede modificar las propiedades de la ferrita de tres maneras:

- Endurecimiento por solución sólida
- Endurecimiento por precipitación
- Precipitación de Fe_3C como cementita en límites de grano.

La formación de cementita en límites de grano ya se discutió anteriormente.

3.7.1 La influencia del carbono disuelto.

La solubilidad del carbono en hierro α no sólo es mucho menor que el hierro γ , sino que además el espacio disponible en la red es mucho menos propicio. Para un elemento en solución intersticial en una red cúbica centrada en el cuerpo solamente hay un lugar en el centro de los planos cúbicos y de las aristas cúbicas, de modo que la red ya se forma con bajas concentraciones en carbono. Esto aparece en forma de una deformación de la red, la cual es análoga, pero mucho menos importante que la de la martensita tetragonal, mientras que el parámetro de la red aumenta ligeramente (0.025% con 0.015% C). Sin embargo, el endurecimiento por solución sólida es muy débil, ya que la solubilidad del carbono en ferrita a temperatura ambiente es muy reducida, pero una consecuencia indirecta de la dificultad de la solución de átomos de carbono en la red es que el carbono se ubica de preferencia en los puntos de defectos de la red o en las zonas en tensión cercada de las dislocaciones, lo que aumenta mucho el efecto de pequeñas adiciones de carbono sobre las propiedades mecánicas. Esta distribución heterogénea de carbono puede ser considerada como aglomeración que forma la transición a la precipitación.

3.7.2 Aglomeraciones y fenómenos de precipitación.

3.7.2.1 Influencia sobre el límite elástico (σ_E)

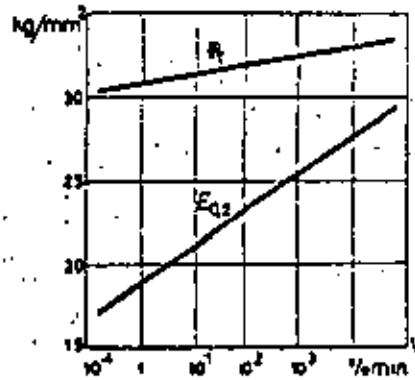


Figura 127 : Resistencia a la ruptura y a la fluencia de un acero extra-suave (0.06 % C) en relación con la velocidad de deformación (% / min)

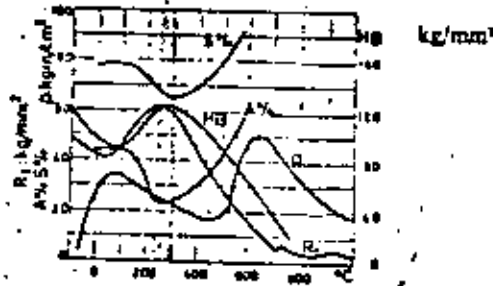


Figura 128 : Fenómeno de envejecimiento después de la deformación en frío

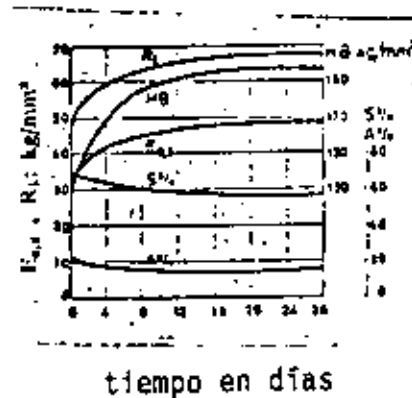


Figura 129 : Variación de las propiedades mecánicas de acero ferrítico por envejecimiento a temperatura ambiente después de un enfriamiento rápido (templado) desde 680 °C

El anclaje de las dislocaciones por las aglomeraciones de átomos de carbono aparece sobre todo en el límite elástico, o sea en la resistencia a la deformación plástica. Mientras que en el hierro puro y demás aceros en los que el carbono está ligado por elementos formando carburos, no aparece un límite elástico muy pronunciado (por esto se usa $\sigma_{0.2}$ = tensión para una deformación plástica de 0.2%), un límite agudo ocurre en la ferrita de grano fino y saturada en carbono.

Además, el valor del límite elástico y en menor grado el valor de la resistencia a la ruptura dependen de la velocidad de deformación (Fig. 127). Esto se explica por el hecho de que el desplazamiento de las dislocaciones está determinado por la difusión de los átomos de carbono y depende entonces del tiempo.

A mayores temperaturas, la difusión del carbono puede seguir más fácilmente la deformación, de modo que el endurecimiento y el límite elástico agudo solo aparecen con grandes velocidades de deformación.

3.7.2.2 Envejecimiento después de templado.

Durante el enfriamiento lento de la ferrita saturada en carbono, se precipita cementita según la línea PQ del diagrama de equilibrio Fe-Fe₃C en forma de cementita de límites de grano. Esta precipitación se evita templando en agua, obteniendo así una solución sobresaturada de carbono en hierro. Sin embargo, la velocidad de difusión del carbono a temperatura ambiente aun es suficiente para provocar una precipitación lenta de carburos submicroscópicos, que aumentan la dureza, la resistencia a la ruptura y el límite elástico, mientras que la elongación, la estricción y la tenacidad se reducen. (Fig.128).

Esta precipitación se acelera a temperatura más elevada, de modo que a 50°C los mismos valores como en la figura 128 se alcanzan después de unas horas. Cambios en la mayoría de las propiedades físicas acompañan esas precipitaciones: Conductividad eléctrica y térmica, amortiguamiento, propiedades magnéticas, etc.

3.7.2.3 Envejecimiento por deformación en frío.

Igual como ocurre para la recristalización, el envejecimiento después del templado es mucho más rápido después de una deformación en frío.

Aun el acero no templado conteniendo carbono (o nitrógeno, que es totalmente análogo debido a la formación de Fe_4N) demuestra importantes fenómenos de envejecimiento después de una deformación en frío, los cuales dependen mucho de la temperatura. Mientras que en el hierro puro - el límite elástico y la resistencia a la ruptura disminuyen en forma continua cuando la temperatura aumenta, estos valores para aceros sensibles al envejecimiento aumentan desde $+ 50^{\circ}C$ hasta $250-300^{\circ}C$ y disminuyen después. En la zona de temperatura cerca de $300^{\circ}C$, las propiedades de ductilidad - presentan un mínimo, lo que lleva a la denominación "fragilización azul" debido al color azul típico del acero calentado a esa temperatura (formación de capa delgada de óxido), figura 129.

A pesar de que el mecanismo de interacción con el carbono y el nitrógeno durante el envejecimiento y la fragilización azul son análogos, la influencia del nitrógeno es más importante que la del carbono, debido a la mayor solubilidad (0.10% de nitrógeno; 0.018% de carbono) y de la mayor velocidad de difusión a temperatura ambiente.

Se puede reducir el efecto del Nitrógeno en el acero añadiendo Al que forma nitruros estables. Por otro lado en la producción de acero se trata esencialmente de producir acero extra suave con contenido en nitrógeno muy bajo utilizando procedimientos especiales (O_2-H_2O ; BOF, etc. ...). Con estos aceros se hacen diferentes pruebas de envejecimiento, por ejemplo se comparan las propiedades mecánicas después de un templado a $650^{\circ}C$, las propiedades después de un templado desde la misma temperatura seguido por una determinada deformación en frío (por ej: 10%) y un envejecimiento artificial de media hora a $250^{\circ}C$.

Además, la temperatura de transición de ruptura dúctil a frágil aumenta por envejecimiento de modo que su determinación después de un envejecimiento artificial también puede servir de medida para la sensibilidad al envejecimiento de un determinado acero.



centro de educación continua
división de estudios de posgrado
facultad de ingeniería unam



LA PROBLEMATICA DE LOS MATERIALES METALICOS

INGENIERIA DE CORROSION

DR. YVAN HOUBAERT IRMEN

JULIO, 1980

...

...

INGENIERIA DE CORROSION: Teoría y aplicaciones

CAPITULO I : INTRODUCCION

1.1 Costo de la corrosión

Se estima que en E.S.UU. el costo anual en corrosión es de unos 5×10^9 U.S. \$ (1968). La corrosión ocurre casi en cualquier caso de utilización de materiales metálicos u otros: p.ej. una planta puede gastar 2×10^6 U.S. \$ anuales en pintura (sobre todo mano de obra); se cambian anualmente unos 3 millones de calentadores domésticos de agua, etc...

Aunque la corrosión es termodinámicamente inevitable, es posible reducir mucho los costos: p.ej. un ánodo sacrificado de Mg aumenta al doble la vida útil de un calentador, un buen programa de pintura y mantenimiento es muy costeable, ... El papel principal del ingeniero en corrosión será de combatir la corrosión.

La corrosión también está consumiendo valiosa materia prima y así reduciendo nuestros recursos naturales.

1.2 Ingeniería de corrosión

La ingeniería de corrosión es la aplicación del arte y 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 co

rosión; 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.

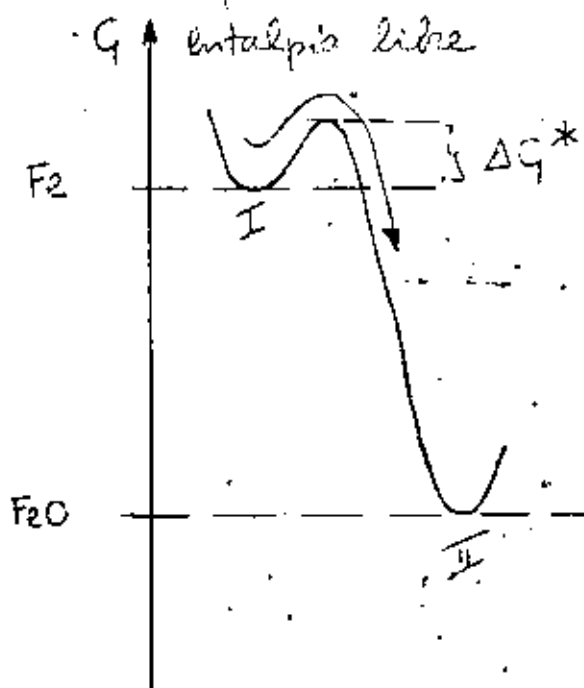
1.3 Definición de la corrosión

a) destrucción o deterioración de un material por reacción con su medio ambiente.

b) destrucción de materiales por otros medios que los directamente mecánicos.

c) metalurgia extractiva al revés (fig. 1-1)

La reacción química $\text{FeO} \rightarrow \text{Fe}$ 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: ver figura siguiente:



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 anterior 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 algo corrosivos: ej.: aire y humedad; agua pura, salina, destilada; atmósfera rural, urbana, industrial; vapor y otros gases; etc. En regla general, los medios anorgánicos son más corrosivos que los orgánicos. Temperaturas y presiones superiores provocan mayor corrosión.

1.5 Daños por corrosión

Algunas veces se efectúa una 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 ^{cerca} ~~corrosión~~ y equipos de acero, por que una superficie corroída tiene aspecto desagradable. En

muchos casos sería más 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. ej.: una protección catódica de tubería enterrada disminuye los gastos de reparación.

Hay que aconsejar mucho una estrecha colaboración entre el personal de proceso y de diseño y el ingeniero de corrosión, ya 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 a veces el uso de material más barato.

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 ma

5

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 producto de mucho valor.

Nunca se puede 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...

Uno problema es a veces la contaminación de agua potable por productos que se perdieron a través de fallas por corrosión.

1.6 Clasificación de la corrosión

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. condensada), mientras que la corrosión seca ocurre en contacto con gases incluyendo también vapor seco.

CAPITULO 2 : PRINCIPIOS DE CORROSION

2.1 Introducción

La selección de un material depende de varios factores: fig. 2-1. Hay que fijarse en el hecho que una resistencia casi completa a la corrosión en cualquier medio corrosivo puede ser logrado por el uso de vidrio o platino. Sin embargo, esa 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 los campos indicados por la fig. 2-2: metalurgia física y química, electroquímica, termodinámica y fisicoquímica.

2.2 Expresiones para la velocidad de corrosión

El propósito de los estudios de corrosión de los materiales es 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 da unos comentarios:

<u>Expresión</u>	<u>Comentario</u>
pérdida de peso, g o mg	muy pobre, ya que el tiempo y la forma de la probeta tienen mucha influencia sobre el resultado.
porcentaje de cambio	
en peso	

miligramos por dm^2 y por día
 (mdd)
 gramos por dm^2 y por día
 gramos por cm^2 y por hora
 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 gra
 do 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 pene
 tración en números enteros
 y pequeños (en la práctica
 de 0 a 200 mpy)

La fórmula siguiente da la conversión de datos a mpy:

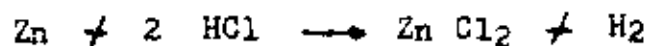
$$\text{mpy} = \frac{534 W}{\text{DAT}}$$

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

ASPECTOS ELECTROQUIMICOS

2.3 Reacciones electroquímicas

Cuando se echa Zn en HCl diluido ocurre una reacción
 química de disolución del Zn y de desprendimiento de hidrógeno
 (burbujas de H_2). La reacción es:

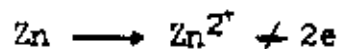


o. Ya que el ácido clorhídrico y el cloruro de cinc se ionizan (disocian) en el agua, tenemos mejor:



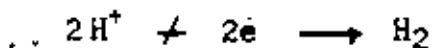
Vemos entonces que los iones Cl^- no intervienen en el proceso y que en realidad la valencia del cinc subió de 0 a +2, mientras que la valencia del ión de hidrógeno H^+ bajó de +1 a 0. Las reacciones parciales son entonces

a) oxidación del cinc (aumento en valencia) según:



b) reducción del hidrógeno (disminución de la valencia)

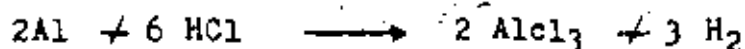
según:



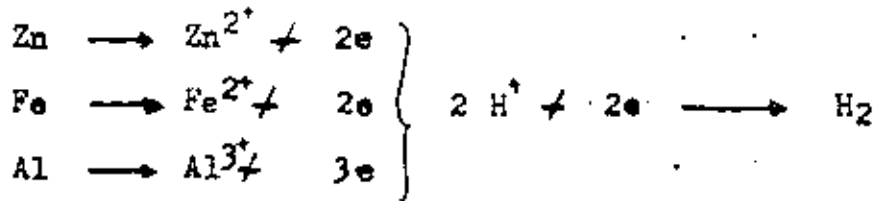
La oxidación produce electrones, los cuales se consumen luego en la reducción: durante la corrosión metálica, la velocidad de oxidación (corrosión) es siempre igual a la velocidad de reducción.

La figura 2-3 muestra la corrosión de Zn en HCl. Esta reacción es electroquímica: se puede dividir en dos reacciones parciales con producción y consumo de electrones.

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

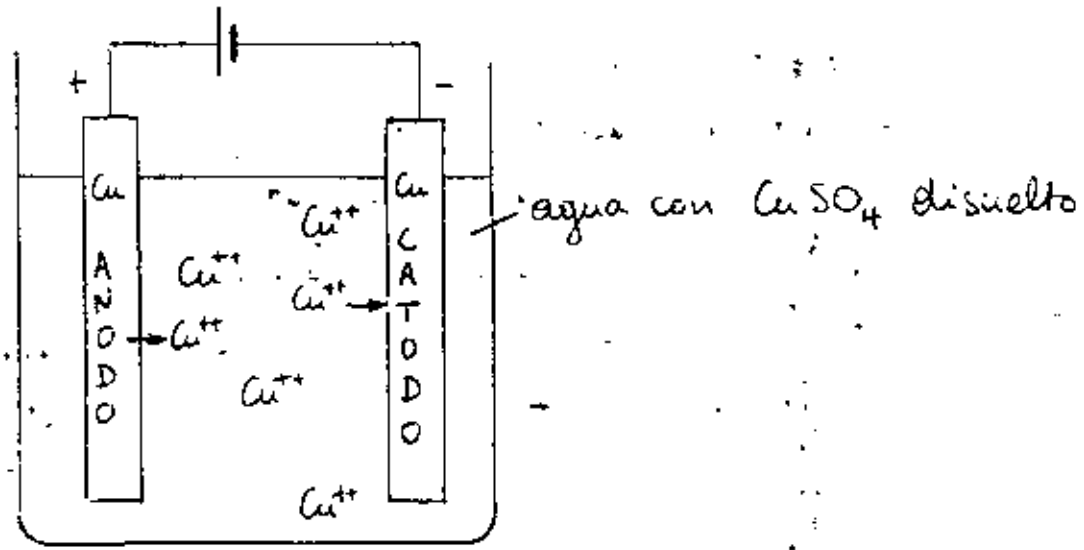


puede parecer diferente a primera vista, pero considerando las reacciones parciales:



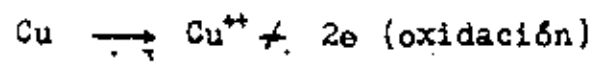
vemos que las 3 reacciones son electroquímicas y muy parecidas: todas llevan a una reducción del H_2 con desprendimiento y el metal se oxida a su forma iónica, disolviéndose.

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



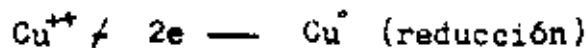
En un vaso disolvemos CuSO_4 en agua y colocamos dos barras (electrodos) de cobre, las cuales conectamos a una pila (= bomba de electrones).

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):



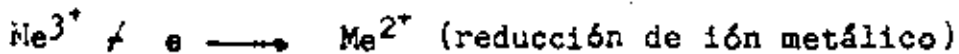
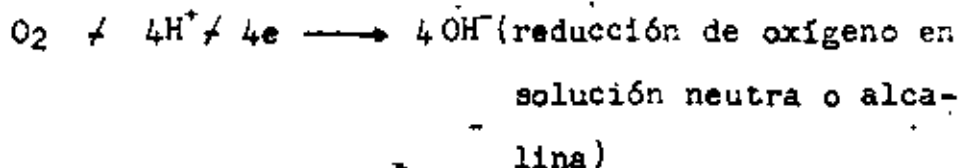
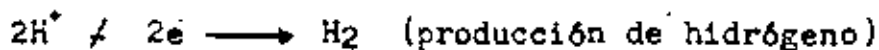
Conclusión : la corrosión es una reacción anódica (ocurre en el ánodo) que produce electrones, los cuales se consumen en el cátodo en una reacción catódica (de reducción de algún producto, p. ej. H^+ en un ácido). Los iones de cloruro Cl^- , de sulfato SO_4^{2-} , de nitrato NO_3^- , etc... no intervienen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

En forma general tenemos:

- reacción anódica:



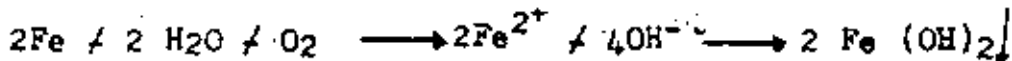
- reacciones catódicas (más usuales).



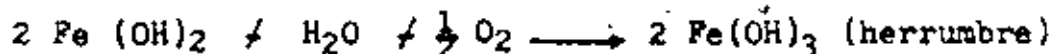
Ejemplo: corrosión de Fe en agua (atmósfera húmeda):



reacción total:



el hidróxido ferroso precipita (ver /) 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. 2-4 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 entonces 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



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 una de las dos reacciones. Por ejemplo en el caso anterior de 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 metal y medio corrosivo: no ocurrirá ninguna reacción electroquímica. Un inhibidor de 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 electrolito (medio corrosivo). Entonces, lógicamente, agua muy pura será menos corrosiva que agua salina.

2.4 Polarización

En los capítulos 9 y 10 se entrará con más detalle a las polarizaciones. Sin embargo, la polarización es un fenómeno básico para la comprensión de la corrosión y se describirá brevemente en lo que sigue.

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. 2-5 muestra esquemáticamente los diferentes pasos para la reducción de hidrógeno sobre el metal:

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 resul

ta 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. 2-6).

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.

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 aumentará 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.

Se puede describir la pasivación de un metal en diagramas "poder oxidante del medio corrosivo/ velocidad de corrosión", p. ej. fig. 2-7 y 2-8.

En la fig. 2-7, vemos que cuando aumenta el poder oxidante de la solución, se hace más rápida 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. 2-4).

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 semi-logarítmico, sale una línea recta (fig. 2-7). En los capítulos 9 y 10 se describirá que el poder oxidante puede ser definido por el potencial electroquímico E .

Ahora, la fig. 2-8 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 se 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.

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 oxígeno y de los oxidantes

La fig. 2-9 muestra esquemáticamente el efecto del oxígeno o de los oxidantes sobre la velocidad de corrosión. La forma de la curva de la fig. 2-9 es muy parecida a la forma de la fig. 2-8.

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. 2-8).

Los ejemplos dados para la zona 1 en la figura 2-9 son Monel (aleación Ni-Cu) en HCl diluido; Cu en H_2SO_4 diluido, dos 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.

Los materiales en la zona 1-2 son acero inoxidable 304 (18 Cr - 8 Ni) en H_2SO_4 con Fe^{3+} y Ti en $HCl + Cu^{2+}$. Si el poder oxidante del medio corrosivo es suficiente, estos materiales pasarán a la zona 2 (pasiva) y se reducirá muchísimo su corrosión.

En la pura zona 2, los materiales 18 Cr - 8 Ni en HNO_3 y Hastelloy C (56 Ni - 15 Cr - 17 Mo) en $FeCl_3$ 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 Cr_2O_7 .

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. 2-9 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 depende de las características del metal y del medio corrosivo.

La figura 2-10 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 representado en la zona 1 de la curva A. Esto ocurre generalmente cuando un oxidante está presente en baja concentración: Fe en $H_2O \neq O_2$; Cu en $H_2O \neq O_2$.

Si en el mismo caso el metal es fácilmente pasivable, entonces se observará la curva A entera (zona 1 \neq 2), lo que significa que a mayor agitación se logrará la formación de la película pasivadora. Materiales muy pasivables como 304 en $H_2SO_4 \neq Fe^{3+}$ y Ti en $HCl \neq Cu^{2+}$ 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 como 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 2-11 representa dos observaciones 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.

2.9 Efecto de la concentración del medio corrosivo

Este efecto se representa esquemáticamente en la fig. 2-12. En la curva A se observan las zonas 1 y 2. Si el metal es pasivo, casi no le afecta la concentración (A1). En algunos casos, un aumento de la concentración puede destruir (p. Ej. disolver) la capa protectora: curva A 1-2. En el caso del plomo en H_2SO_4 , la capa de PbSO_4 se disuelve en el ácido concentrado.

Curvas del tipo B son típicas para ácidos solubles en cualquier concentración: al principio, cuando aumenta la concentración del ácido, la corrosión aumenta debido a la mayor concentración de iones de hidrógeno H^+ . Si la concentra-

ción 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 ácidos comunes como el sulfúrico, acético, hidrofúrico 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. 2-13 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:

a) aumenta la superficie sobre la cual se reducen los iones de hidrógeno a H_2 .

b) como la formación de gas H_2 sobre Pt es más fácil que sobre Zn, aumenta la velocidad de reacción catódica.

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

Metales y aleaciones son sólidos cristalinos. Sus principales tipos de estructura cristalina se muestran en la fig. 2-14: fierro y acero convencional son cúbicos a cuerpo centrado (CCuC); los aceros inoxidable austeníticos, el plomo, el cobre, el aluminio, ... son cúbicos a caras centradas (CCaC) y el cinc, 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).

Los metales tecnológicos (usuales) se componen de un conjunto de muy gran cantidad de pequeños cristales (granos) de superficie irregular y de orientación al azar. Tal material se llama "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. 2-15) 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 18G-8Ni (304): el Fe, Ni, G y C se disolvieron totalmente uno en otro, formando una sola fase sólida. En las aleaciones heterogéneas aparecen diferentes fases, ya que se sobrepasó el límite de solubilidad y ocurrió una precipitación de una segunda fase. Un acero al carbono 1040 se compone por ejemplo de dos "constituyentes": ferrita o hierro- α (CCuC) y perlita, la cual se compone de dos fases: ferrita y cementita o carburo de hierro (Fe_3C).

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

Quando 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. Corrosión 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 metalúrgica en el tubo, como p.ej. 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 la 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 plantas, máquinas y herramientas.

CORROSION GALVANICA O BIMETALICA

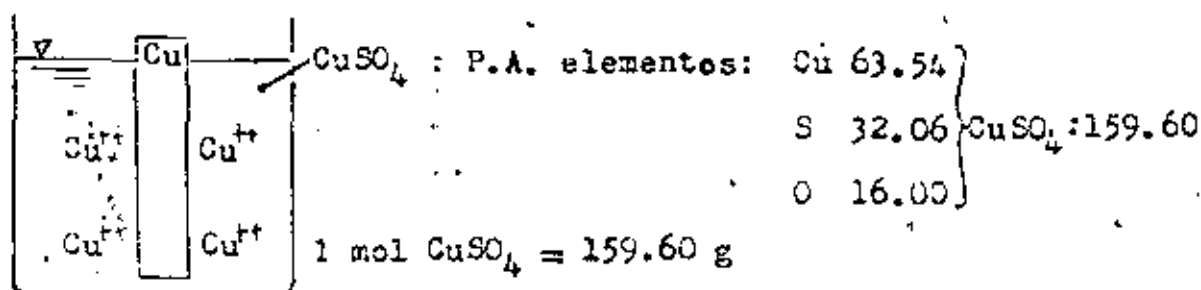
Normalmente, cuando se sumergen dos materiales diferentes en una solución corrosiva o conductora, se establece un potencial eléctrico entre los dos, una corriente de electrones fluye y causa una corrosión en el ánodo (ver cap. 2).

La fuerza activante (driving force) para la corriente eléctrica y para la corrosión es la diferencia de potencial entre los metales. La fig. 3-2 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.

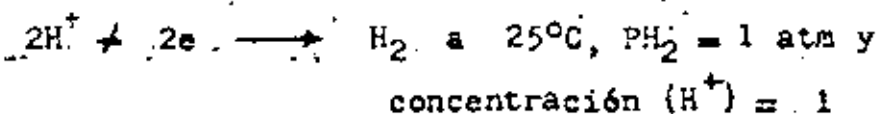
3-1 Fuerza electromotriz y serie galvánica

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 siguiente, 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 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.

Table 3-1 Standard EMF Series of Metals

	Metal-metal ion equilibrium (unit activity)	Electrode potential vs. normal hydrogen electrode at 25°C, volts
	Au-Au ³⁺	+1.498
	Pt-Pt ²⁺	+1.2
Noble or cathodic	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
	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⁺	-0.741
	Zn-Zn ²⁺	-0.763
Active or anodic	Al-Al ³⁺	-1.662
	Mg-Mg ²⁺	-2.363
	Na-Na ⁺	-2.714
	K-K ⁺	-2.925

SOURCE: A. J. de Bethune and N. A. S. Loud, "Standard Aqueous Electrode Potentials and Temperature Coefficients at 25°C," Clifford A. Hampel, Skokie, Ill., 1964. See also Table 9-1.

Vemos p. ej. que el potencial de equilibrio entre Cu y Zn es de 1.1 Volt. También vemos en la tabla cuál metal de una celda será el metal 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, me

dados en agua marina pura por la International Nickel Company.

Table 3-2. Galvanic Series of Some Commercial Metals and Alloys in Seawater

Noble or cathodic	Platinum
	Gold
	Graphite
	Titanium
	Silver
	[Chlorimet 3 (62 Ni, 18 Cr, 18 Mo)
	[Hastelloy C (62 Ni, 17 Cr, 15 Mo)
	[18-8 Mo stainless steel (passive)
	[18-8 stainless steel (passive)
	[Chromium stainless steel 11-30% Cr (passive)
	[Inconel (passive) (60 Ni, 13 Cr, 7 Fe)
	[Nickel (passive)
	Silver solder
	[Monel (70 Ni, 30 Cu)
	Cupronickels (60-90 Cu, 40-10 Ni)
	Bronzes (Cu-Sn)
	Copper
	Brasses (Cu-Zn)
	[Chlorimet 2 (66 Ni, 32 Mo, 1 Fe)
	[Hastelloy B (60 Ni, 30 Mo, 6 Fe, 1 Mn)
[Inconel (active)	
[Nickel (active)	
Tin	
Lead	
Lead-tin solders	
[18-8 Mo stainless steel (active)	
[18-8 stainless steel (active)	
Ni-Resist (high Ni cast iron)	
Chromium stainless steel, 13% Cr (active)	
[Cast iron	
[Steel or iron	
2024 aluminum (4.5 Cu, 1.5 Mg, 0.6 Mn)	
Cadmium	
Commercially pure aluminum (1100)	
Zinc	
Magnesium and magnesium alloys	
Active or anodic	

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.

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 cáscara de Monel y remaches de acero se hizo rápidamente inutilizable 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 conectados a tubería de cobre; emboles de bombas y ejes de válvulas en acero o en otro material más resistente presentan fuerte corrosión galvánica en contacto con grafito de cojinetes o empaques.

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 vinil, sin contenido en elementos metálicos.

Estos ejemplos demuestran que uno de los papeles del ingeniero de corrosión será de 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 servirá más tiempo.

El potencial electroquímico entre metales diferentes cambia 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 los 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 vice-versa: ver tabla 3-3

Table 3-3 Change in Weight of Coupled and Uncoupled Steel and Zinc, g

Environment	Uncoupled		Coupled	
	Zinc	Steel	Zinc	Steel
0.05 M $MgSO_4$	0.00	-0.04	-0.05	+0.02
0.05 M Na_2SO_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

Cinc y acero se corroen cada uno cuando 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 100 mA/pie²

a 265°C. El tantalio es catódico con hierro a alto silicio (duriron), pero la corriente baja rápidamente hacia cero.

A $T > 145^{\circ}\text{C}$, 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 mucho.

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, Ni y Sn siempre son catódicos. Si la atmósfera es seca no hay efectos galvánicos por falta de electrolito (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 área

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 con placas de cobre fijadas con remaches de acero. En el primer caso, se corroen 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 3-4 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 eso, se utilizó un acero recubierto de inoxidable para el fondo del tanque, pero sin recubrirlo, ya que es inoxidable. Después de un corto tiempo de 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.

Conclusión general: si hay que pintar sólo uno de dos metales diferentes que están en contacto, hay que pintar el metal más noble, o sea, 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 posiblemente total entre materiales diferentes: fig. 3-5
- d. aplicar bien los recubrimientos, sobre todo el recubrimiento sobre el ánodo
- e. añadir inhibidores para disminuir la agresividad del medio
- f. evitar juntar con rosca para materiales muy separados en la serie galvánica; mucho mejor es 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 Aplicaciones beneficiosas

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

a. Protección catódica

El principio de la protección catódica es 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 el acero (ver tabla 3-3 y fig.3-6). Se habla de un "ánodo sacrificado". Por otro lado, el estaño que es más noble que el acero, solo lo protege si existe en forma de cápsula sellada. Una rayadura de la cápsula 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 voltaje aplicado y electrodo inerte.

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 a cada limpieza 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 electrolito 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 corrosion) 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

Depósitos 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 y telas 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 lugar 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 corrosión en empaque.

3-8º Mecanismo

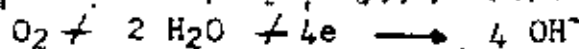
En muchos libros de texto sobre corrosión se explica que la corrosión en grietas se debe a una aireación diferencial, a veces llamada pila o celda de Evans. Este tipo de celda galvánica es una de diferencia de concentración. Actualmente, ya no se acepta la teoría de aireación diferencial, aunque sí hay 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 3-9 que representa una sección de dos láminas juntadas por medio de un remache en una agua marina aireada (pH = 7). Las reacciones generales son:

a) oxidación de metal (ánodo local)



b) reducción de oxígeno (cátodo local)

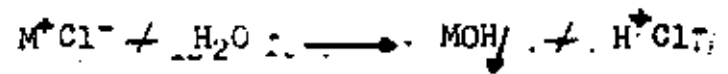


Al principio, esta reacción ocurre sobre toda la superficie del material, incluso en el interior de la grieta. Se conserva el equilibrio de carga debido a la compensación entre los iones M^+ y OH^- . Después de algún tiempo, el porcentaje de O_2 disuelto en la grieta disminuye, debido a la falta de convección, 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 no se reduce la reacción anódica.

El campo eléctrico que se estableció ahora atrae iones negativos hacia la zona de la grieta. Estos iones pueden ser Cl⁻ ó 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 un hidrólisis en agua según:



La consecuencia de esta reacción es un aumento de la concentración de M⁺ 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 M⁺ y el proceso de corrosión se hace autoacelerante (proceso autocatalítico). Experimentos demuestran 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 O₂ 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 una velocidad incrementando.

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 existiendo en el equipo por medio de recubrimientos o soldadura

c. diseñar tanques para drenaje completo, evitar codos agudos y áreas con líquido estancado; un drenaje completo facilita la limpieza y previene el depósito en el fondo del recipiente.

d. inspeccionar regularmente el equipo y retirar a menudo los depósitos.

e. eliminar los sólidos en suspensión del proceso, cuando eso es posible.

f. remover los empaques húmedos durante un paro prolongado de la planta.

g. proporcionar un ambiente homogéneo, p.ej. cuando se entierra un tubo en el suelo.

h. utilizar empaques sólidos que no absorben agua, p. ej. Teflón.

i. soldar tubos en lugar de enrollarlos.

3-10 Corrosión 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 sobre 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, laca. Esta corrosión no destruye mucho material metálico, pero causa mucho daño a la apariencia del producto: no afecta p.ej. al contenido de latas de alimentos, pero sí disminuye la venta de esas latas 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 3-11. 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 ión del hierro: ión ferroso Fe^{2+} , color verde-azul; ión férrico Fe^{3+} , color rojo-café.

La figura 3-12 muestra los interesantes y extraños fenómenos de interacción que ocurren entre los filamentos durante el crecimiento. Las flechas indican la dirección de cre

cimiento de los filamentos: se observan reflexiones, disociaciones, asociaciones y la "trampa de muerte" en d.

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:

Efecto de la humedad sobre la corrosión filiforme de acero recubierto de esmalte

Humedad relativa (%)	Aspecto
0 - 65	no hay corrosión
65 - 80	filamentos muy delgados
80 - 90	filamentos gruesos
93	filamentos muy gruesos
95	ampellas y filamentos deformados
100	ampellas

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 copa 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 3-13 se muestra esquemáticamente como 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 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.3-12).

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 películas de muy baja permeabilidad al agua.

CORROSION EN PICADURAS (PITTING)

La corrosión en picaduras (inglés = pitting, alemán = Lochfrass) 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 puede 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 pi-

caduras 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 una velocidad aumentando. 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 3-17: 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 C 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. 3-20, más adelante).

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 3-19, 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 ~~que~~ ^{de} la corrosión en grietas: la falta de convección de O_2 hacia la picadura aumenta en ésta la concentración en M^+ , creando así un campo eléctrico, resultando eso 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 3-19 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 me-

taestable: 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.

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 3-20 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.

3-13 Composición de la solución

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 eso se debe a la tendencia a hidrólisis de muchos clor^{uros} 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 cloruros son muy agresivos para picadura, sobre todo los iones cúpricos, férricos y mercurícos. Hasta las mejores aleaciones inoxidables pueden obtener 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 siste-

ma 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 sólo presentaría picadura si no ~~se~~ trabajara; en el uso no se formarían picaduras.

3-15 Variables metalúrgicas

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

elemento	efecto sobre resistencia a la picadura
romo	aumento
níquel	aumento
molibdeno	aumento
silicio	disminución; aumento cuando junto con molibdeno
titanio y columbio	disminución en $FeCl_3$; en otros medios sin efecto
azufre y selenio	disminución
carbono	disminución, sobre todo si el acero está sensibilizado
nitrógeno	aumento

La sensibilización de inoxidable 304 y 316 es un calentamiento en el rango de 950 a 1450°F. La mejor resistencia a la picadura para un acero inoxidable austenítico se logra 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 $FeCl_3$. A menudo se observan picaduras sobre las esquinas de productos deformados en 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 3-22. El promedio de la profundidad da poca información, ya que la picadura más profunda será sola responsable para la falla.

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 3-23 indica la probabilidad relativa para encontrar una picadura con profundidad relativa en función del área expuesta. Vemos por ejemplo que si la probabilidad de encontrar una picadura de profundidad d sobre una probeta de área unitaria es 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 3-23 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 ^{com}parar el comportamiento de varios materiales en pruebas de laboratorio.

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 o 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, como se dá en la tabla siguiente:

mayor resistencia a las picaduras ↓	acero inoxidable 304
	acero inoxidable 316
	Hastelloy F, Nionel, Durimet 20
	Hastelloy C, Clorimet 3
	Titanio

La mejor solución al problema de las picaduras es de 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 beneficioso, pero eso es peligroso si el ataque no está totalmente parado, ya que en otro caso, 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 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 austeníticos 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 950 a 1450°F. Por ejemplo, se usa a veces un calentamiento de 1h a 1200°F para sensibilizar intencionalmente.

La teoría siguiente para explicar la corrosión intercrystalina de los aceros inoxidables 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 le 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_23C_6 no son solubles en el acero y se precipitan si el contenido en C es superior a unos 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 3-24. El efecto total es de un ánodo (el límite de grano) pequeño y un cátodo (el grano, todavía rico en cromo) grande.

La figura 3-25 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 harranca 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.

3-19 Efecto de la soldadura

Antes de que se conozca 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 3-26 muestra una serie de perfiles de temperatura-distancia

cia paralelas y con distancia aumentando hacia la línea de la soldadura (línea negra gruesa). 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 seniles marcados con pequeñas cruces son aquellos que causaron una sensibilización.

La figura 3-4 representa el mismo fenómeno en un diagrama ligeramente diferente. Se colocaron termopares en los puntos A, B y C 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 esos 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 en X de una lámina más gruesa requerirá el doble de tiempo y dará una mayor tendencia a la corrosión intergranular.

Estos efectos de tiempo y de temperatura explican porqué se prefiere la soldadura por arco eléctrico para los aceros inoxidable, 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 equipo para alimentos, equipo de cocina, partes de automóviles, elementos arquitectónicos, etc... A pesar de eso, siempre es mejor tener todo el material en su mejor resistencia a la corrosión para las aplicaciones en medios más corrosivos.

3-25 Control para los aceros inoxidables austeníticos

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-quen-ched"

b. adición de elementos con fuerte tendencia a formar carburos (llamados "estabilizadores")

c. bajando el nivel de carbono debajo de 0.03%.

El tratamiento térmico comercial consiste en un calentamiento a temperaturas de 1950 a 2050^oF seguido por un templado 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

aceros se sueldan durante algún proceso de fabricación habrá que templar 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 templado, y además, a veces hay que efectuar ~~repara-~~^{repa-}ciones 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 muy carb^unizantes (alta tendencia a formar carburos) columbio (niobio), columbio 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 ó 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 304 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 hierro-cromo de bajo carbono.

Los aceros inoxidables austeníticos en estado líquido tienen una muy alta solubilidad para 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 inoxidables 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)

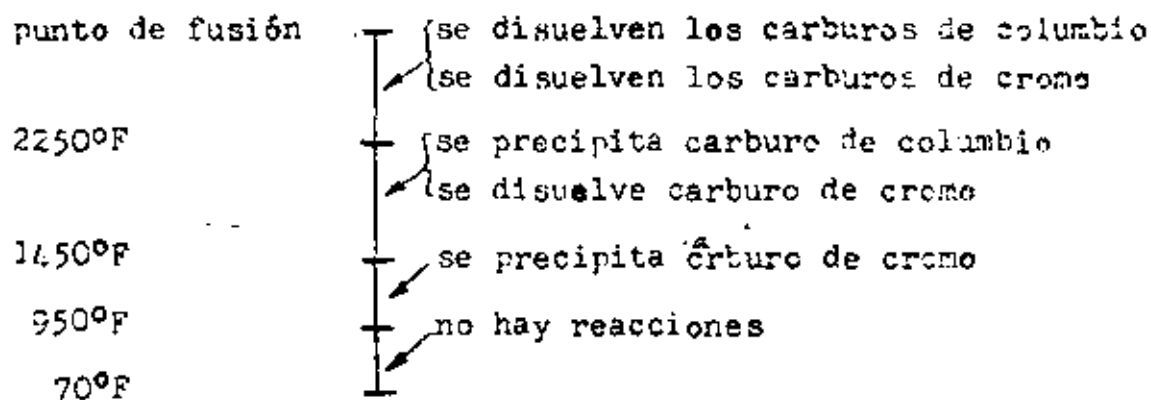
c. las variaciones térmicas del material fueron diferentes.

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 temple 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 3000°F). El metal adyacente en contacto con la fusión se calienta mucho, hasta inmediatamente debajo del punto de fusión, o sea unos

2600-2700°F. El gradiente de temperatura es muy fuerte en el acero 304 debido a su conductividad térmica relativamente baja (en comparación p.ej. con el acero ordinario).

Se explica más fácilmente el fenómeno con la figura siguiente:



El acero inoxidable estabilizado que vende la planta productora contiene su carbono en forma de carburos de columbio precipitados durante un tratamiento térmico de templado desde 1950°F. Durante la soldadura posterior de este material, una zona estrecha cercana a la soldadura se calentó hasta unos 2600°F y se enfrió rápidamente. Vemos en la figura anterior que 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 950 a 1400°F 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 fué el tratamiento de recocido.

Para evitar la corrosión KLA en acero estabilizado, hay que calentar toda la estructura después de la soldadura a la temperatura de 1950°F: el carburo de cromo se disolverá y se precipitará el carburo de columbio. El enfriamiento después del recocido a 1950°F no afecta el comportamiento.

El mismo fenómeno ocurre en los aceros 321, estabilizados con titanio. Los aceros 304 L son mucho mejor en los casos de peligro de corrosión tipo corte de navaja.

3-37 Corrosión intercrystalina en otras aleaciones

Las aleaciones de aluminio de alta resistencia mecánica dependen de fases precipitadas y son susceptibles a la corrosión intergranular, p.ej. el Duraluminio (Al-Cu) precipita CuAl_2 , dejando zonas pobres en Cu con una diferencia de potenciales electroquímico con respecto al grano normal. Si no se precipita el compuesto CuAl_2 , la aleación resiste muy bien a la corrosión intergranular, pero es muy débil. La precipitación de FeAl_3 , Mg_3Al_2 , Mg_2Si , MgZn_2 y MnAl_6 también reduce la resistencia a la corrosión intergranular, aunque menos drásticamente.

Aleaciones de cinc conteniendo aluminio presentan a veces una corrosión intercrystalina en atmósfera marina y de vapor.

DISOLUCION SELECTIVA

La disolución selectiva es el proceso de corrosión en el cual uno de los elementos de una solución sólida (aleación) se disuelve preferentemente. El ejemplo más común es la disolución selectiva del cinc de latón, llamada "deцинquificación". Procesos similares ocurren en otros tipos de aleación, en las cuales se disuelven los elementos aluminio, hierro, cobalto, cromo y otros elementos.

3-23 Características de la deцинquificación

El latón amarillo común es una aleación de 70% Cu con unos 30% Zn. A menudo es posible observar una deцинquificación del latón sin ayuda del microscopio porque la aleación se hace más roja, o sea color del cobre, y contrasta claramente con el latón original de color amarillo.

En principio, se distinguen 2 tipos de deцинquificación: la uniforme o de capas y la local. En el primer caso, la capa de latón en contacto con el medio corrosivo perdió su cinc hasta una profundidad* del medio corrosivo. En el segundo caso sólo hay una reacción local con deцинquificación. Si la zona deцинquificada fuera un cobre puro de buena resistencia mecánica, no habría problema. Desafortunadamente, la sección deцинquificada siempre es débil; permeable y muy porosa: el material es frágil y tiene una resistencia mecánica muy baja, lo que a menudo causa una falla mecánica de equipo trabajando con presiones en el interior: la zona deцинquificada es expulsada.

* determinada en función del tiempo y de la agresividad

En forma general, una adición de cinc al cobre reduce la resistencia a la corrosión del cobre.

La deciniquificación 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 deciniquificación, sobre todo si el material está recubierto de polvo, lodo o productos de corrosión.

Usualmente, la deciniquificación uniforme o de capas ocurre en latones de alto contenido en cinc y en medios claramente ácidos. La deciniquificación local es más típica para latones de bajo cinc y medio neutros, alcalinos o sólo ligeramente ácidos. Sin embargo, hay muchas excepciones a esa 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 $\alpha + \beta$ (estructura duplex) y puede ocasionar una corrosión local primero de la fase β , más rica en cinc y más reactiva. A veces, la deciniquificación empieza sobre la fase β y se extiende luego sobre toda la matriz α .

La figura 3-37 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" contiene 37% Zn y el "Muntz metal" contiene 40% Zn. Se midió la pérdida de resistencia mecánica como factor de corrosión.

3-24 Mecanismo de la deciniquificación

Se propusieron dos teorías 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 ($\text{Cu} \neq \text{Zn}$)
- 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 deciniquificación

Es posible disminuir la deciniquificación reduciendo el poder agresivo del medio corrosivo, p.ej. eliminando el oxígeno 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 decinquificación (fig. 3-37).

Así se desarrollaron nuevas aleaciones de latón por la adición de 1% estaño a latón 70-30 ("Admiralty Metal"). Algunos elementos de aleación funcionan como inhibidores: arsénico, antimonio y fósforo. Por ejemplo, el Admiralty Metal arsénico 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 decinquificación, 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 ya contenía grafito desde su cristalización. Lo que ocurre en el caso presente es que el hierro o acero se disuelve de preferencia al grafito (celdas galvánicas), dejando solo una red porosa de laminillas de grafito y de herrumbre ($Fe(OH)_3$). 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 de armazón de grafito. En la fundición blanca, no hay carbono libre (grafito) y no ocurre ninguna grafitización.

3-27 Otros sistemas de aleación

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

Quando se expone un acero inoxidable a una oxidación a alta temperatura (p.ej. 1800°F), 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 bajo 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

La corrosión-erosión es la aceleración del ataque corrosivo de un metal debido al movimiento relativo entre el medio corrosivo y la superficie del metal. Generalmente, cuando este movimiento es bastante rápido y ocurre un efecto de desgaste mecánico o de abrasión: se disuelve metal en forma de iones o se forman productos de corrosión, los cuales son llevados por el flujo líquido. En algunos casos, el movimiento del medio corrosivo disminuye la corrosión, por ejemplo, cuando un ataque local (picadura) se forma en condiciones estancadas.

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 3-39. En muchas 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 de algún 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

te 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 película 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 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 3-40 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 3-41 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 3-42 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= 3 o 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 ca

pa 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 250°F 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 recubre con una capa amarilla-café de $CuCl_2$, mientras que el latón se recubre con CuO gris con mayor estabilidad, 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 localiente 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 película 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 3-40 y 3-41 el aumento rápido de la corrosión con la velocidad. La fig. 3-42 indica que no se pueden 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.

Table 3-6 Corrosion of Metals by Seawater Moving at Different Velocities

Material	Typical corrosion rates, mdd		
	1 ft/sec*	4 ft/sec†	27 ft/sec‡
Carbon steel	34	72	254
Cast iron	45	—	270
Silicon bronze	1	2	343
Admiralty brass	2	20	170
Hydraulic bronze	4	1	339
G bronze	7	2	280
Al bronze (10% Al)	3	—	236
Aluminum brass	2	—	103
90-10 Cu Ni (0.8% Fe)	3	—	99
70-30 Cu Ni (0.05% Fe)	2	—	199
70-30 Cu Ni (0.5% Fe)	<1	<1	39
Monel	<1	<1	4
Stainless steel type 316	1	0	<1
Hasrelloy C	<1	—	3
Titanium	0	—	0

* Immersed in tidal current.
† Immersed in seawater flowing.
‡ Attached to immersed rotating disk.
Source: International Nickel Co.

Generalmenté; 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 1 a 4 pies/seg, pero que el ataque es muy destructivo a 27pies/seg.

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 inoxidable 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 dióxido 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 de alta velocidad.

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

Estudios interesantes de la corrosión-erosión de aluminio y de aceros inoxidable en ácido nítrico fumante, se representan en las figuras 3-43- y 3-44. 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 106°F. 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 vaya 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. 3-44). 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 inoxidables 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.

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 e 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... disturban 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 tees 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 galvánicos

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 3-48 muestra que el ataque de un acero 316 en ácido sulfúrico de alta velocidad fué 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 3-42 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 e 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 aleación

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 y tendrá probablemente un mejor comportamiento en 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 cobreníquel 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.

La resistencia de acero y de aleaciones 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 (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 inoxidables depende de sus composiciones: el Duri-

met 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 son 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 ($\approx 14.5\%$ 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 inoxidables 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

Se usan los cinco métodos de reducción o prevención de corrosión-erosión siguientes, 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 y más flujo laminar.
- diseñar perfiles hidrodinámicos para evitar efectos de turbulencia y de impacto
- aumentar el espesor de las partes de 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 refacción 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 cavitación

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 hélice 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 60,000 lbs/pulg². 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 otros equipos sujetos 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 cavi-

tación. 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 3-49, 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. 3-49) 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.

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.

Table 3-7 Relative Resistance of Metals to Cavitation Damage by the Vibratory Test Method

Nonferrous	Form	Composition, %									Weight lost at 25°C for Last 60 min exposure, mg/hr			
		Cu	Sn	Zn	Mn	Si	Ni	Fe	Pb	Al	Freshwater	Seawater		
Bronze (Cu, Zn, Sn)	Rolled	60	1	39	69.3	63.2		
Brass (Cu, Zn)	Rolled	60	40	77.8	68.7		
Brass (Cu, Zn)	Rolled	85	15	115.2	101.3		
Brass (Cu, Zn)	Rolled	90	10	134.9	122.8		
Bronze (Cu, Al)	Cast	89	10	13.3	14.3		
Bronze (Cu, Sn, Ni)	Cast	87.5	11	1.5	54.6	62.4		
Bronze (Cu, Sn, Pb)	Cast	88	10	2	60.4	48.5		
Bronze (Cu, Si)	Cast	92-94	3-4	42.6	40.4		
Bronze (Cu, Si, Mn)	Cast	94	1	3	52.4	34.3		
Bronze (Cu, Zn, Al, Mn)	Forged	60-70	20-30	19.2	19.9		
Bronze (Cu, Zn, Fe, Mn)	Cast	58	40	1	33.0	33.4		
Bronze (Cu, Sn, Zn)	Cast	88	10	2	65.8	37.4		
Nickel (Cu, Fe, Si)	Cast	32-33	4	62-63	2	20.0	21.4		
Nickel (Cu, Fe, Mn)	Drawn	29	1	68	1	33.3	33.2		
Nickel (Cu)	Rolled	70	30	86.2	87.6		
Iron	Cast	3.1	2.3	0.12	0.07	0.75	30.1	80.9		
Iron	Cast	3.4	1.3	0.08	0.25	0.75	69.8	113.3		
Iron	Cast	3.4	2.3	0.39	89.7	100.2		
Iron (Cu, Ni, Cr, Si)	Cast	3.0	1.9	6.0	4.0	14.4	41.6	31.4		
Iron (Mo)	Cast	3.3	1.3	0.40	0.51	34.1	63.9		
Iron (Mn, Cu, Ni, Ce)	Cast	3.0	1-2	6.0	0.10	0.04	1.0	1-3	12-15	85.3	93.3		
Steel	Rolled	0.33	0.45	0.62	34.2	39.6		
Steel	Rolled	0.27	0.40	0.45	0.48	68.3	77.8		
Steel	Rolled	0.20	0.03	0.02	0.30	78.2	82.4		
Steel	Cast	0.37	0.31	0.04	0.04	1.10	43.8	33.6		
Steel	Cast	0.26	0.32	0.01	0.01	0.60	72.9	80.9		
Steel (Ni, Cr)	Rolled	0.31	0.20	0.03	0.02	0.52	0.60	20.0	22.0	
Steel (Ni)	0.19	0.02	0.02	0.60	61.3	61.0	
Stainless steel (Cr)	Rolled	0.08	0.37	0.02	0.03	0.47	17.2	0.34	11.8	10.8
Stainless steel (Cr)	Rolled	0.09	0.38	0.02	0.02	0.43	12.2	0.32	20.6	23.0
Stainless steel (Cr, Ni)	Cast	0.13	0.30	0.30	16-20	0-12	13.3	13.4
Stainless steel (Cr, Ni)	Rolled	0.07	0.47	0.14	0.19	0.48	18.4	0.7	16.1	15.3

* 1.0% max. present, but not determined analytically.
SOURCE: *Trans. ASME*, 59 (1937).

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
- 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 Corrosión-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 deslizamientos: 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 a la atmósfera en lugar de en condiciones acuosas.

La corrosión-desgaste es muy deteriorosa debido a la destrucción de componentes metálicos y a la producción de óxi-

dos, lo que puede llevar a una pérdida de tolerancia y a un aflojamiento de partes metidas a presión. Además, la corrosión-desgaste puede iniciar una fractura por fatiga ya que el aflojamiento de las partes puede aumentar las deformaciones y las picaduras actúan como concentradores de esfuerzo. La figura 3-50 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.

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: unos pocos Å ($\approx 10^{-8}$ cm) ya son suficientes. La corrosión-desgaste no ocurre sobre superficies en movimiento continuo como los cojinetes de la fig. 3-50, 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 fenó-

meno de la corrosión-desgaste, los cuales se representan en la figura 3-51: desgaste-oxidación y en la figura 3-52: oxidación-desgaste. El mecanismo de "desgaste-oxidación" está basado en el concepto de soldadura en frío o fusión 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.

La figura 3-52, 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 repite. En esta teoría, se supone que ocurre una oxidación acelerada por efecto de fricción.

De todos modos, la consecuencia de ambos mecanismos es 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 funcionan 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 siguiente, en la cual se nota que los materiales duros resisten más que los blandos. Un aumento de la dureza superficial p.ej. por perfitado también aumenta la resistencia a la corrosión desgaste.

Table 3-8 Fretting Resistance of Various Materials

Peer	Average	Good
Aluminum on cast iron	Cast iron on cast iron	Laminated plastic on gold plate
Aluminum on stainless steel	Copper on cast iron	Hard tool steel on tool steel
Magnesium on cast iron	Brass on cast iron	Cold-rolled steel on cold-rolled steel
Cast iron on chrome plate	Zinc on cast iron	Cast iron on cast iron with phosphate coating
Laminated plastic on cast iron	Cast iron on silver plate	Cast iron on cast iron with coating of rubber cement
Bakelite on cast iron	Cast iron on copper plate	Cast iron on cast iron with coating of tungsten sulfide
Hard tool steel on stainless steel	Cast iron on amalgamated copper plate	Cast iron on cast iron with rubber gasket
Chrome plate on chrome plate	Cast iron on cast iron with rough surface	Cast iron on cast iron with Molykote lubricant
Cast iron on tin plate	Magnesium on copper plate	Cast iron on stainless with Molykote lubricant
Cast iron on cast iron with coating of shellac	Zirconium on zirconium	

SOURCE: J. R. McDowell, *ASTM Special Technical Publication No. 144*, p. 24, American Society for Testing Materials, Philadelphia, 1952.

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; 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-corrosión cracking, SCC) es un fenómeno que ocurre cuando hay presencia simultánea de esfuerzos de tensión 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 acercó el esfuerzo aplicado al esfuerzo permitido normalmente en el uso sin efectos corrosivos. En la tabla siguiente (fig.3-54) 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°C) reduce la resistencia del 304 a aquella del material a la temperatura de 1200°F ($=650^\circ\text{C}$).

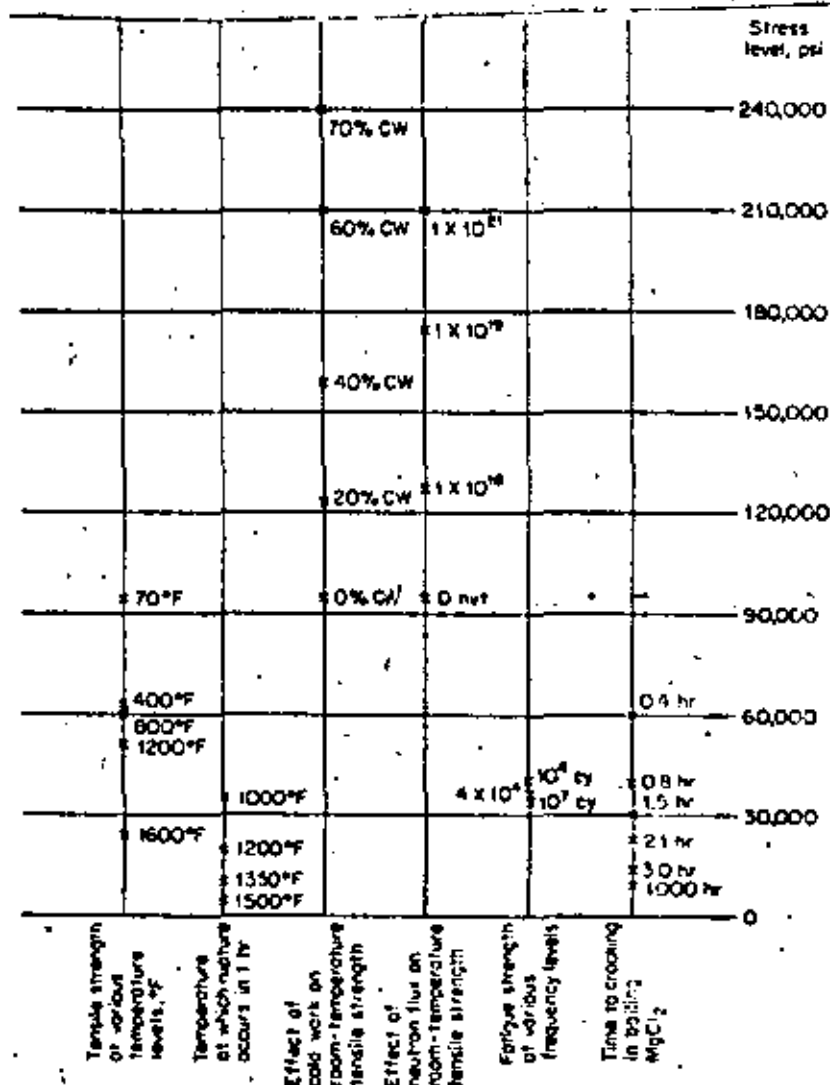


Fig. 3-54. Comparison of fracture stresses by various techniques compared with stress-corrosion cracking. Material: type 304 stainless. (Courtesy Dr. R. W. Staehle, Ohio State University.)

Des casos clásicos 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 desin-

tegración 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 provocaron deformaciones en frío del acero y tensiones residuales, las cuales llevaron a un ACBT. Se encontró un depósito de NaOH en esas zonas y de allá vino el término "fragilidad cáustica".

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_4^+ , mientras que el comportamiento de 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- Morfología 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 intercrystalina (entre los granos o cristales) y trans

91

cristalina (a través de los granos o cristales). A veces aparecen las dos formas de grieta en el mismo material, dependiendo de 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 semi-esférica de un tanque de alta presión puede presentar grietas con orientación diferente, debido a la diferente repartición 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 mecánico

La figura 3-59 muestra que un aumento del esfuerzo aplicado reduce el tiempo para agrietamiento. Se observa además que para valores inferiores a un esfuerzo mínimo, no ocurre nunca el agrietamiento. Este 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 em

barge, 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

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 3-61 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.

La figura 3-62 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.

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 anorgánicos no-acuosos.

A menudo, la presencia de oxidantes tiene una influencia importante sobre la tendencia al agrietamiento. En la figura 3-63 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 siguiente dá una serie de sistemas 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).

Table 3-9 Environments That May Cause Stress Corrosion of Metals and Alloys

<i>Material</i>	<i>Environment</i>	<i>Material</i>	<i>Environment</i>
Aluminum alloys	NaCl-H ₂ O ₂ solutions NaCl solutions Seawater Air, water vapor	Ordinary steels	NaOH solutions NaOH-Na ₂ SiO ₃ solutions Calcium, ammonium, and sodium nitrate solutions Mixed acids (H ₂ SO ₄ , HNO ₃) HCN solutions Acidic H ₂ S solutions Seawater
Copper alloys	Ammonia vapors and solutions Amines Water, water vapor		Molten Na-Pb alloys Acid chloride solutions such as MgCl ₂ and BaCl ₂ NaCl-H ₂ O ₂ solutions Seawater H ₂ S NaOH-H ₂ S solutions Condensing steam from chloride waters
Gold alloys	FeCl ₃ solutions Acetic acid-salt solutions		
Inconel	Caustic soda solutions		
Lead	Lead acetate solutions	Stainless steels	
Magnesium alloys	NaCl-K ₂ CrO ₇ solutions Rural and coastal atmospheres Distilled water		
Monel	Fused caustic soda Hydrofluoric acid Hydrofluosilicic acid		
Nickel	Fused caustic soda	Titanium alloys	Red fuming nitric acid, seawater, N ₂ O ₄ , methanol-HCl

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 3-64 representa el efecto de la temperatura sobre el agrietamiento de aceros inoxidable. La figura 3-65 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 resistentes usualmente más que si estuvieran expuestas a medios intermitentes, como por ejemplo en condiciones intermitentes húmedo/seco.

El autoclave de la figura 4-10 (ver capítulo 4) se usa por ejemplo para pruebas de corrosión bajo tensión, simulando condiciones de condensación de vapor de agua conteniendo cloruros a 400°F. 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 sodio NaCl está presente en la fase de vapor. Bajo estas condiciones, un ACBT de acero 304 ocurre en 2 horas con un esfuerzo aplicado de 2000 lb/plg², 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 3-68 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.

3-42 Factores metalúrgicos

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 3-69 (adición de níquel a aleaciones de Fe + 16% Cr) y 3-70 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 $Cu-(NH_3)_2^+$ (ión complejo). A menudo, el uso de metales puros evita el ACBT, pero no es una regla general y existen excepciones.

Aleaciones de aluminio de alta resistencia mecánica presentan una susceptibilidad al ACBT mucho mayor en dirección

perpendicular a la dirección del laminado que en la dirección ~~que en la dirección~~ del laminado, lo que se debe a la distribución diferente de la precipitación durante el proceso de ~~estado~~ laminación.

La figura 3-71 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.

3-43 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 de 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 ^{muchísimo cuando el radio de curvatura aumenta.} aumenta. Se observó ya muchas veces que grietas por CBT 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 (investigación acústica).

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 éste 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 aparición 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 e 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 Métodos de prevención

Como se conoce bien el mecanismo de la corrosión bajo tensión, los métodos de prevención de este tipo de corro-

ción 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 hace a unos 1100-1200°F para acero al carbono y a unos 1500 a 1700°F para los inoxidable 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 este 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, de modo que a veces un acero ordinario puede salir más satisfactorio en su uso que un acero inoxidable, p.ej. 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 sacrificado. Sin embargo, sólo hay que usar una protección catódica si se sabe con absoluta certidumbre que la fractura se da por ACBT y no por fragilización por hidrógeno, ya que en estos casos la corriente catódica causaría aún más daño (ver 2-50).

5. adición de inhibidores como fosfatos y otros tipos inorgánicos y orgánicos se utilizan ~~en~~ con éxito para reducir

el AGBT 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 Corrosión-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. 3-72 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 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 efectúan ~~por~~ sometiendo probetas a esfuerzos cíclicos de amplitud varia

ble 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 3-73. 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 (notched steel), el límite de fatiga disminuye considerablemente: la resistencia a la fatiga depende directamente de la agudez de la entalladura y entonces también de otros factores superficiales, como: pulido, acabado superficial, dureza superficial, estructura metalográfica de la superficie, etc...

Los metales y las aleaciones no ferrosos no presentan ningún verdadero límite de fatiga, como se aprecia en la fig. 3-73. 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 (aplicaciones del esfuerzo).

La corrosión-fatiga se define como la reducción de la resistencia (o límite) a la fatiga debido a la presencia de algún medio corrosivo, • sea, la corrosión fatiga no se define en términos de corrosión, sino en términos de propiedades mecánicas. La figura 3-72 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 produc-

tes 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 inoxidable 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 30-40% de su valor normal.

Mecanismo

No se estudió a fondo el mecanismo de la corrosión-fatiga; sin embargo, se entiende bien la razón por la cual ocurre una corrosión-fatiga. Ensayos de corrosión-fatiga de hierro o de aleaciones a base de hierro mostraron que sus curvas de fatiga, parecen a las $S-N$ 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. 3-73).

La fractura por corrosión-fatiga es usualmente transgranular y sin ramificación. El último paso de la falla es una fractura puramente mecánica del resto de la sección efectiva.

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 resisten

cia 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 por un perdigonado de la superficie, induciendo así esfuerzos de compresión. 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 tensión en la capa superficial y que no carguen hidrógeno en el metal.

3-46 Características

El término "daño por hidrógeno" se refiere al daño mecánico causado a un material por la presencia e 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 formación 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 del ión al átomo y después asociación de dos átomos para formar una molécula, de modo que la corrosión y la aplicación de protección catódica, electro-depósito y otros procesos son mayores fuentes de hidrógeno en los metales. Además, algunas sustancias como óxido de sulfuro, fósforo y compuestos de arsénico reducen la velocidad de reducción de hidrógeno, disminuyendo la rapidez de recombinación de átomos a moléculas de hidrógeno. Estos productos aumentarán entonces la concentración de hidrógeno atómico en la superficie metálica.

3-48 Ampollas de hidrógeno

La figura 3-75 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 electrolito ácido y el exterior está expuesto a la atmósfera (aire). La reacción catódica sobre la superficie metálica en contacto con el electrolito produce hidrógeno molecular que se desprende en forma de burbujas e hidrógeno atómico que difunde hacia 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 atómico difunde en defectos de la estructura (límites, con-

107

densaciones 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 Fragilización por hidrógeno

No se conoce perfectamente el mecanismo de la fragilización por hidrógeno. Básicamente, se trata aquí de la penetración de hidrógeno atómico 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 conoce 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 3-76 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 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 3-77. 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 fué 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 o 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 la probeta más anódica y acelera el agrietamiento, se trata de un caso de corrosión bajo tensión, ya que el proceso de disolución anódica de metal contribuye al agrietamiento. 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 3-78.

3-50 Prevención

Es posible prevenir las ampollas de hidrógeno con uno o más de los métodos siguientes:

1) usar aceros "limpios": el acero efervescente tiene muchas macrovacancias y la sustitución por acero calmado aumenta mucho la resistencia a la formación de ampollas porque no tiene esta porosidad.

2) utilizar recubrimientos metálicos inorgánicos y orgánicos impermeables para la penetración de hidrógeno y resistentes al medio corrosivo del tanque; a veces se usa acero recubierto con una capa de inoxidable o de níquel, o capas de hu-

le, plástico o cerámica.

3) utilizar inhibidores para reducir la velocidad de corrosión y la reducción de iones de hidrógeno.

4) eliminar venenos responsables para la acumulación de átomos de hidrógeno en la superficie del metal (como ya se discutió antes) : sulfuros, compuestos de arsénico, cianuros e iones conteniendo fósforo; varios de estos venenos se encuentran en procesos petroleros, lo que explica la ocurrencia frecuente de ampollas de hidrógeno en la industria petrolera.

5) sustituir la aleación: los aceros al níquel y las aleaciones a base de níquel presentan una difusión muy baja para el hidrógeno, lo que reduce esencialmente el peligro de formación de ampollas.

Aunque la fragilización por hidrógeno, al igual que la formación de ampollas resulta de la penetración de hidrógeno en el material metálico, se usan métodos algo diferentes para evitar o reducir la fragilización: por ejemplo, la presencia de porosidad no tiene influencia sobre la fragilidad por hidrógeno, la cual se previene por las siguientes medidas:

1) reducción de la velocidad de corrosión: la fragilización por hidrógeno ocurre a menudo durante operaciones de decapado; una adición adecuada de inhibidor puede reducir la corrosión del metal de base y disminuir así el desprendimiento de hidrógeno.

2) modificar las condiciones de plateado: es posible controlar la absorción de hidrógeno en un proceso de plateado por la selección apropiada de los baños de plateado y por el control

exacto de la corriente de plateado

3) recocido: como la fragilización por hidrógeno es un proceso reversible, un recocido de eliminación de hidrógeno (p.ej. a 200 - 300°F) es muy usual para los aceros y permite recuperar las propiedades anteriores (ver figura 3-77).

4) sustituir la aleación: se mencionó anteriormente que los materiales más sensibles son los de alta resistencia mecánica; una adición de níquel o molibdeno reduce la susceptibilidad.

5) efectuar buenas soldaduras: si la fragilización por hidrógeno es un problema, hay que usar electrodos de bajo contenido en hidrógeno y conservar condiciones secas durante el proceso de soldadura, ya que agua y vapor son fuentes de hidrógeno durante la soldadura.

Capítulo 4: Pruebas de Corrosión.

4.1 Introducción.

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 todas 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 la más exactamente como posible las condiciones de la planta en la cual se utilizará el material.

4.2 Clasificación.

Es posible clasificar las pruebas de corrosión en cuatro categorías.

1. pruebas de laboratorio
2. pruebas a escala de 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 de laboratorio sólo sirven para una primera selección de materiales. A veces se construye equipo a base de esos 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 en escala reducida. 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, pero 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 cuales 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 metales y aleaciones ^{nuevos} 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 de 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 materiales así como se utilizará, aunque la diferencia en resistencia a la corrosión no es muy grande entre el estado colado y 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 $2 \times 1 \times \frac{1}{16}$ a $\frac{1}{4}$ de pulgada. Cuando se trata de material conformado, es deseable trabajar

altas relaciones de ~~esta~~ área conformada sobre 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 Preparación 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 uso 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 nº 120 ó 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 es frío serán más reactivas que el material de 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 Medición 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 Técnicas de exposición

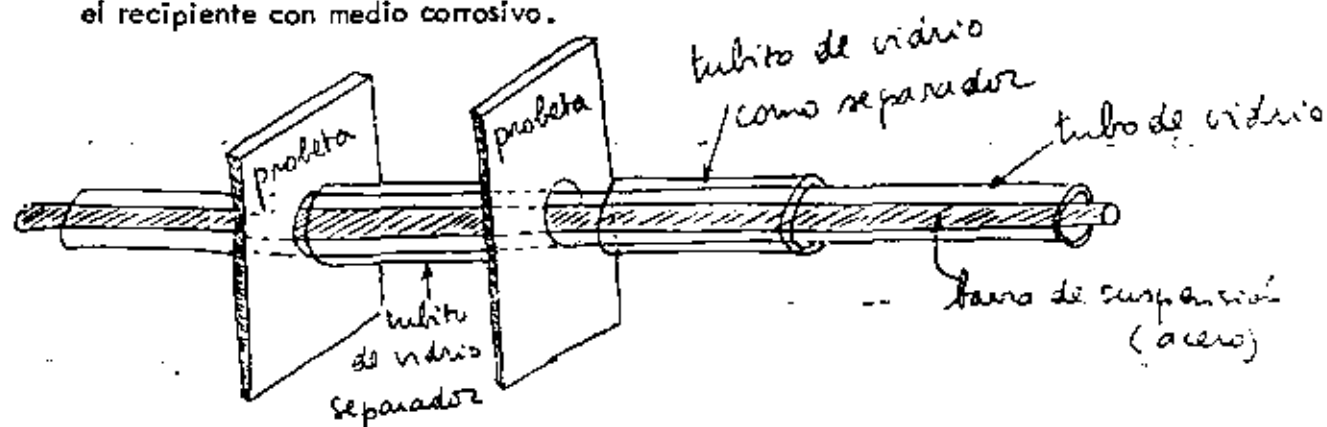
Las siguientes consideraciones son importantes para los métodos de exposición del material al medio corrosivo:

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 hirviendo, 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 metales diferentes.

La figura siguiente muestra una instalación de muestras para prueba de planta-piloto: se coloca un tubo de vidrio sobre una barra de metal y se espacian las probetas por medio de

tubitos de vidrio con mayor diámetro. La barra con muestras se coloca después en el recipiente con medio corrosivo.



4-8 Duración 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. A menudo se efectúan pruebas de corrosión en el laboratorio con una renovación del medio corrosivo cada 48 horas, para juzgar variaciones de corrosión y agresividad con el tiempo.

Una regla general pero muy tosca para chequear el resultado de la prueba con el tiempo de exposición es:

$$\frac{2000}{\text{mpy}} = \text{horas de duración de la prueba}$$

Por ejemplo, si una probeta presenta una corrosión de 10 mpy (mili-pulgadas por año), el tiempo de un 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) tardan 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.

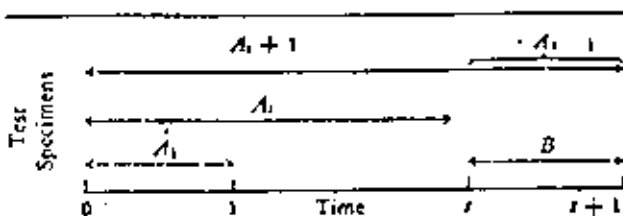
ver tablas 4-1 y 4-2 página 118

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 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.

Table 4-1 Planned-internal Test



Identical specimens placed in same corrosive fluid; imposed conditions of test constant for entire time (t + 1); A₁, A₁, A₁ + 1, B, represent corrosion damage experienced by each test specimen; A₂ is calculated by subtracting A₁ from A₁ + 1.

Occurrences during corrosion test

Liquid corrosiveness	Criteria	Metal corrosibility	Criteria
Unchanged	A ₁ = B	Unchanged	A ₁ = B
Decreased	B < A ₁	Decreased	A ₁ < B
Increased	A ₁ < B	Increased	B < A ₁

Combinations of situations

Liquid corrosiveness	Metal corrosibility	Criteria
1. Unchanged	Unchanged	A ₁ = A ₂ = B
2. Unchanged	Decreased	A ₂ < A ₁ = B
3. Unchanged	Increased	A ₁ = B < A ₂
4. Decreased	Unchanged	A ₂ = B < A ₁
5. Decreased	Decreased	A ₂ < B < A ₁
6. Decreased	Increased*	A ₁ > B < A ₂
7. Increased	Unchanged	A ₁ < A ₂ = B
8. Increased	Decreased	A ₁ < B > A ₂
9. Increased	Increased	A ₁ < B < A ₂

Table 4-3 Weight Loss Due to Electrolytic Cleaning

Material	Loss, mg/in. ²
Aluminum 2S	0.10
Admiralty brass	0.013
Red brass	0.00
Yellow brass	0.026
3% tin bronze	0.00
Copper	0.013
Monel	0.00
Steel	0.051
18-8 stainless steel	0.00
Chemical lead	0.39
Nickel	0.14
Tin	0.014
Zinc	Too high

Table 4-2 Planned-internal Corrosion Test*

	Interval, days	Weight loss, mg	Penetration, mil	Apparent corrosion rate, %/y
A ₁	0-1	1080	1.69	620
A ₁	0-3	1430	2.24	270
A ₁ + 1	0-4	1460	2.29	210
B	3-4	70	0.11	40
A ₂	calc. 3-4	30	0.05	18

A₂ < B < A₁
0.05 < 0.11 < 1.69

* Conditions: Duplicate strips of low-carbon steel, 1/2 X 3 in., immersed in 200 ml of 50% AlCl₃-90% SbCl₃ mixture through which dried HCl gas was slowly bubbled at atm pressure, 90°C. Liquid markedly decreased in corrosiveness during test, and formation of partially protective scale on the steel was indicated.

Table 4-4 Effect of Temperature on Corrosion of 18-8S by 65% Nitric Acid

Temperature, °F	Corrosion, mpy
Up to 250	Less than 20
260	100
280	200
320	500
330	1000
370	5000

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 chequear 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.

4-10 Aireación.

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} ~~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.

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 poca corrosión si están completamente sumergidas en agua, mientras que en semi-sumergión 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} se cierra perfectamente. La presencia de oxígeno disuelto puede provocar corrosión en grietas, 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 después de la exposición.

Se trata aquí de uno de los pasos más importantes en la prueba de corrosión. Antes de lim-

piar la probeta, conviene examinar la capa del 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 fáciles 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 de base; en lo que sigue se darán algunos ejemplos específicos para determinados metales.

c) Métodos electroquímicos: 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	:	165 °F
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.

ver tabla 4-3 pagina 118

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 1 A/plg² 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 1 mg/plg².

Aluminio y sus aleaciones

Se recomienda un tratamiento alternado de sumersión en HNO₃ (70%) a temperatura am-

biente 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 H_2SO_4 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 H_2SO_4 20% caliente con inhibidores orgánicos. 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 inoxidable.

Ya se describieron los métodos electrolíticos en solución acuosa y sales fundidas. También se usan los tratamientos NaOH+Zn y HNO_3 (70%) caliente.

Plomo y sus aleaciones.

Se limpian por sumersión en ácido acético 1% en ebullición o en acetato de amoniaco 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 de primer importancia 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 la corrosión de aleaciones de cobre. En la mayoría de los casos, la corrosión aumenta rápidamente con la temperatura como se muestra por ejemplo en la tabla siguiente para acero 18-85.

Ver tabla 4-4 pág. 118

A menudo, se efectúan las pruebas de corrosión en baños de agua o de aceite a temperatura controlada con $\pm 2^\circ F$. 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 calentadores, la diferencia puede ser muy grande. En cursos de transmisión de calor se describen los métodos para calcular la verdadera temperatura superficial.

4-13 Expresiones estándar de la velocidad de corrosión.

Como generalmente lo que interesa el 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} ~~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, lo cual se calcula con la fórmula siguiente:

$$\text{mpy} = \frac{534 W}{DAT} \quad \text{con } W = \text{pérdida de peso (mg)}$$

$D = \text{densidad (g/cm}^3\text{)}$

$A = \text{área (plg}^2\text{)}$

$T = \text{tiempo (horas)}$

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/dm ² día (mdd)	1.44/densidad

4-14 Corrosión galvánica

La figura 4-8 muestra un buen método para llevar a cabo pruebas de corrosión galvánica, evitando la corrosión en grietas.

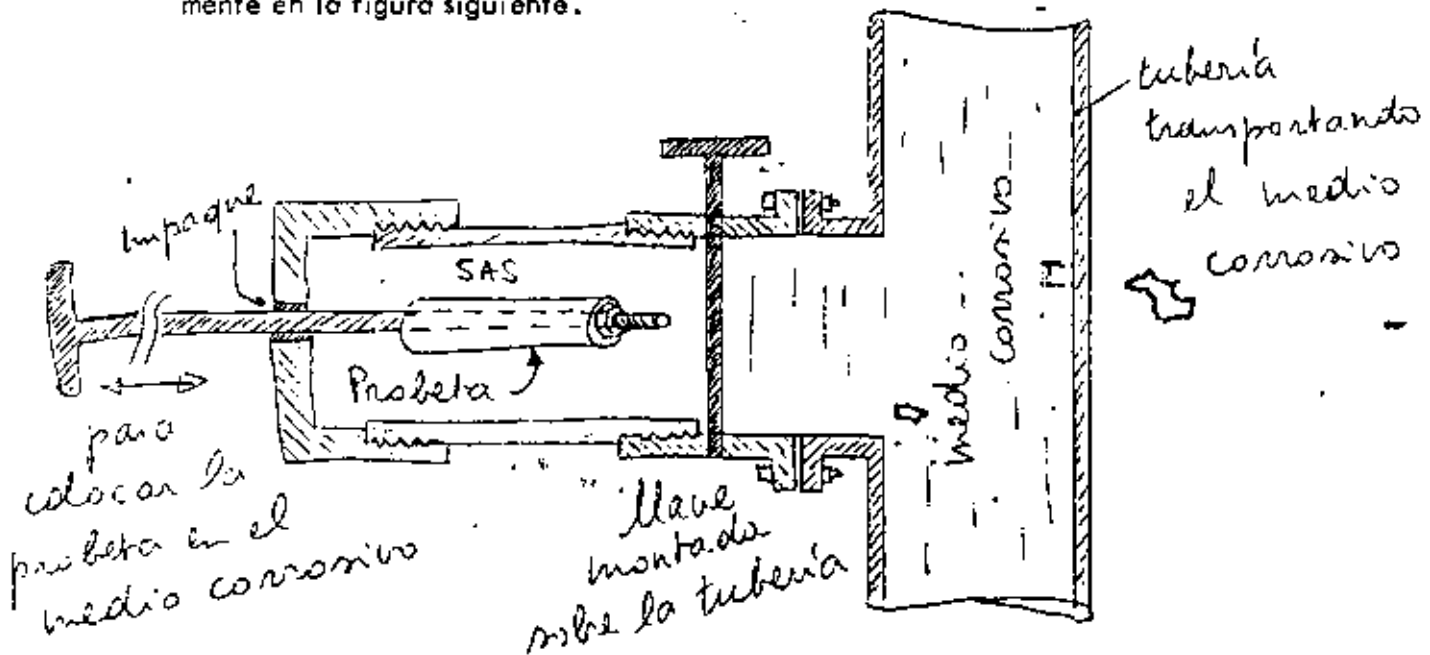
Para estudiar el efecto de área es posible simular la celda compuesta de una tubería de latón con remache de acero con llave de acero por una lámina de latón.

4-15 Altas temperaturas y presiones.

Se efectúan a menudo pruebas de alta temperatura y alta presión en autoclaves como representado en la figura 4-10, 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 ~~bajo tensión~~ (ver capítulo 3).

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 T y P por medio de un sistema de "sas", como se muestra esquemáticamente en la figura siguiente.



4-16 Corrosión-erosión.

La figura 4-14 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 llevo 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.

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

La figura 4-17 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 Corrosión 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, aumentando 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.

4-18 Corrosión intergranular (intercristalina)

Después de cualquier ensayo de corrosión hay que observar la superficie de la muestra para detectar eventuales ataques locales como 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 HNO_3 65% en ebullición durante 5 períodos de ⁴⁸~~18~~ 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-8 (304 de colada) y 24 mpy para el 304 L, después de una sensibilización de 1 hora a 1250 °F.

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 acero 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/cm^2 . Finalmente se observa la superficie con un aumento de 250 a 500 veces. Un vaso de 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 L (con M_0) pone algunos problemas especiales en conexión con el ensayo Huey debido a la formación de una fase sigma durante una sensibilización de 1 h a 1250 °F, 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 % HNO_3 + 3 % HF 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" (1 h a 1250 °F) 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 delictiva para 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 (por lo menos varias pulgadas cuadradas) 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 Corrosión bajo tensión

El autoclave de la figura 4-10 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 strain-gages 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 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:

$$\sigma = \frac{\pi^2 E h y}{2 L^2} \quad \text{con } \sigma = \text{esfuerzo en lb/plg.}^2$$

E = módulo elástico en lb/plg.²

L = longitud de la muestra en plg.

h = espesor de la muestra en plg.

y = deformación (flecha) de la muestra en el centro, en plg.

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 $\sqrt{\sigma_E}$. 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 2400 °F ó 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} "gravimetría". La prueba puede ser discontinua o continua, siendo el método continua preferible por ser más exacto y proporcionar mayor información. La figura 4-23 muestra esquemáticamente un equipo de gravimetría continua con una balanza semiautomática de cadena.

4-25 Otras pruebas para materiales metálicos.

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 alam

bre, se reduce su sección conductora y aumenta la resistencia eléctrica. Las ventajas principales de esta prueba son que es sencilla y continua.

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 proporcionar 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 de su apariencia y otros factores.

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 4-27. 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} para 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 equipo sobre esquinas después de 6 meses, la superficie resistirá unos 30 meses.

4-27 Estaciones de prueba de la INCO

La International Nickel Company tiene varias estaciones de prueba de corrosión 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 tienen bastidores para ensayos de corrosión atmosférica sobre probetas pintadas o recubiertas a 80 y 800 pies de la costa.

4-28 Presentación y resumen de los datos

Se usan un sinnúmero 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. Se

utilizarán a continuación mapas de isocorrosión 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 "Corrosión Data Survey" ^{por} George Nelson de la Shell Development Co, el cual se puede ~~conseguir~~ ^{conseguir} en la National Association of Corrosion Engineers (NACE), Houston, Tex. 77002. La figura 4-30 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

En el "Corrosión 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} ~~alemán~~ se usa el mismo sistema.

4-29 Nomograma para velocidades de corrosión.

La figura 4-31 da un nomograma para la transformación de las unidades de la velocidad de corrosión de mpy a pulgadas/año, pulgadas/mes 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/cm^3 . La velocidad de la corrosión se encuentra sobre la escala C si se unen por una línea recta el valor en mpy (ó ipy, ó 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.

Literatura.

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

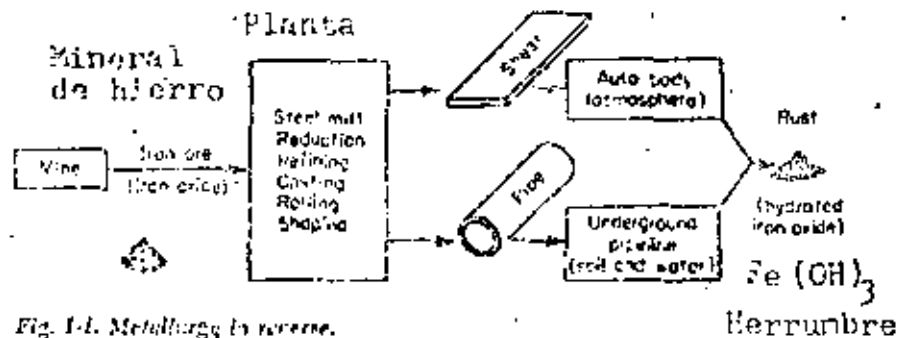


Fig. 1-1. Metallurgy to reverse.
Metalurgia al revés

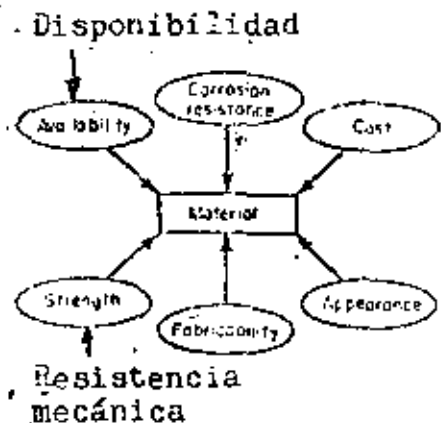


Fig. 2-1. Factors affecting choice of an engineering material.
Factores de influencia para la selección de un material de ingeniería.

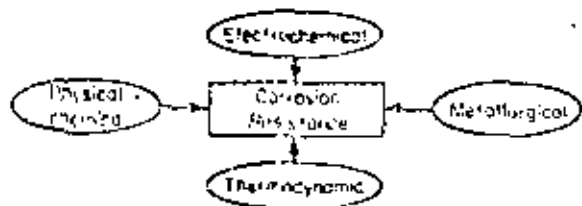


Fig. 2-2. Factors affecting corrosion resistance of a metal.
Factores de influencia sobre la resistencia a la corrosión de un metal.

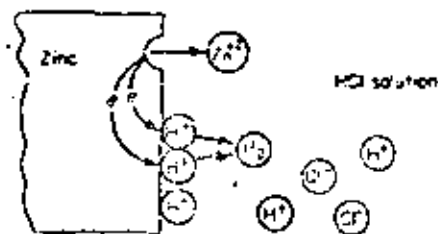


Fig. 2-3. Electrochemical reactions occurring during corrosion of zinc in air-free hydrochloric acid.
Reacciones electroquímicas durante la corrosión de zinc en ácido clorhídrico sin aire.

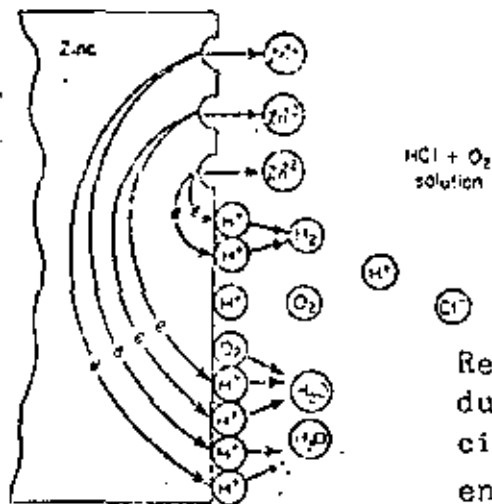
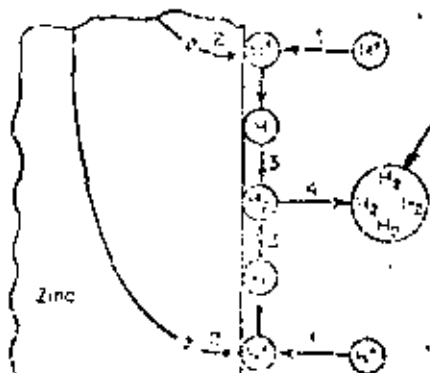


Fig. 2-4. Electrochemical reactions occurring during corrosion of zinc in acetic hydrochloric acid.

Reacciones electroquímicas durante la corrosión de zinc en ácido clorhídrico en presencia de aire..



burbuja

Fig. 2-5. Hydrogen-reduction reaction under activation control (simplified).
Representación simplificada de la reducción de hidrógeno con control por activación.

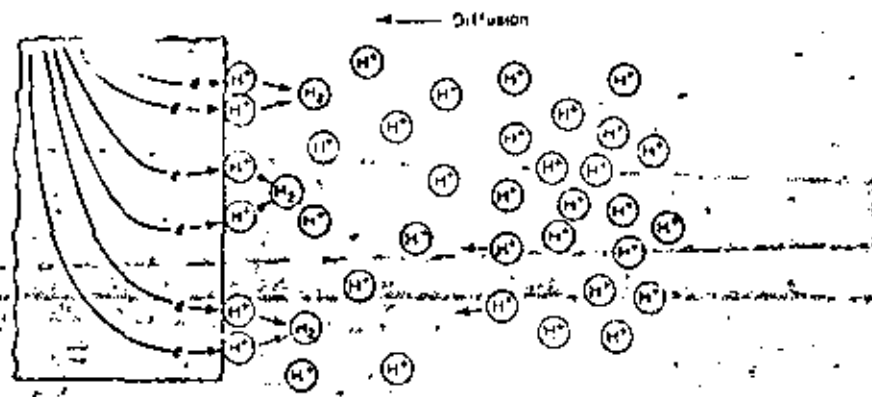


Fig. 2-6. Concentration polarization during hydrogen reduction.

Polarización por concentración durante la reducción de hidrógeno

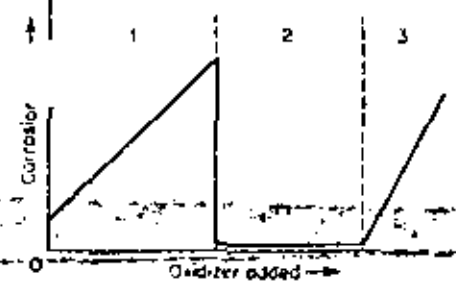


Fig. 2-9. Effect of oxidizers and aeration on corrosion rate.

Efecto de oxidantes y de la aeración sobre la velocidad de corrosión

- Examples
- 1: Monel in HCl + O₂
 - Cu in H₂SO₄ + O₂
 - Fe in H₂O + O₂
 - 1-2: 18Cr-8Ni in H₂SO₄ + Fe³⁺
 - Ti in HCl + Cu²⁺
 - 2: 18Cr-8Ni in HNO₃
 - Hastelloy C in FeCl₃
 - 2-3: 18Cr-8Ti in HNO₃ + Cr₂O₃
 - 1-2-3: 18Cr-8Ni in concentrated H₂SO₄ + HNO₃ mixtures at elevated temperatures

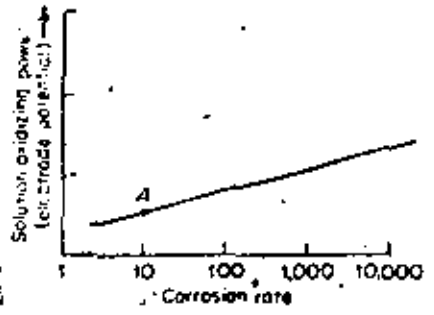


Fig. 3-7. Corrosion rate of a metal as a function of solution oxidizing power (electrode potential).

Velocidad de corrosión de un metal en función del poder oxidante de la solución

velocidad de corrosión

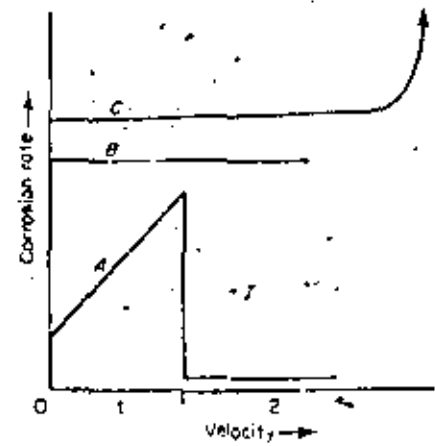
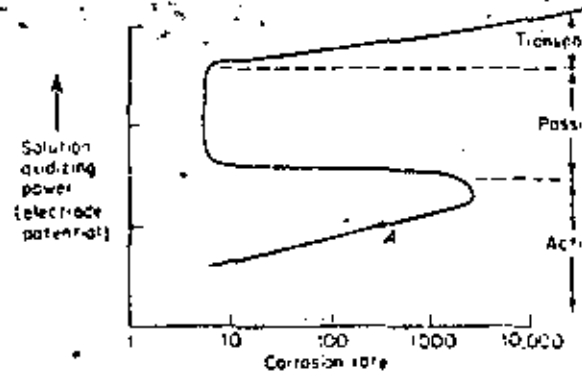


Fig. 2-10. Effect of velocity on corrosion rate.

Efecto de la velocidad de flujo del medio corrosivo sobre la velocidad de corrosión.

- Examples
- Curve A:
 - 1: Fe in H₂O + O₂
 - Cu in H₂O + O₂
 - 1-2: 18Cr-8Ni in H₂SO₄ + Fe³⁺
 - Ti in HCl + Cu²⁺
 - Curve B: Fe in dilute HCl
 - 18Cr-8Ni in H₂SO₄
 - Curve C: Pb in dilute H₂SO₄
 - Fe in concentrated H₂SO₄



Características de la corrosión de un metal activo-pasivo en función del poder oxidante de la solución.

Fig. 2-8. Corrosion characteristics of an active-passive metal as a function of solution oxidizing power (electrode potential).

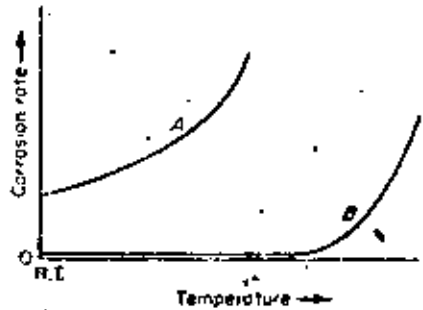


Fig. 2-11. Effect of temperature on corrosion rate.

Efecto de la temperatura sobre la velocidad de corrosión.

- Examples**
- Curve A:** 18Cr-8Ni in H_2SO_4
Ni in HCl
Fe in HF
- Curve B:** 18Cr-8Ni in HNO_3
Monel in HF
Ni in NaOH

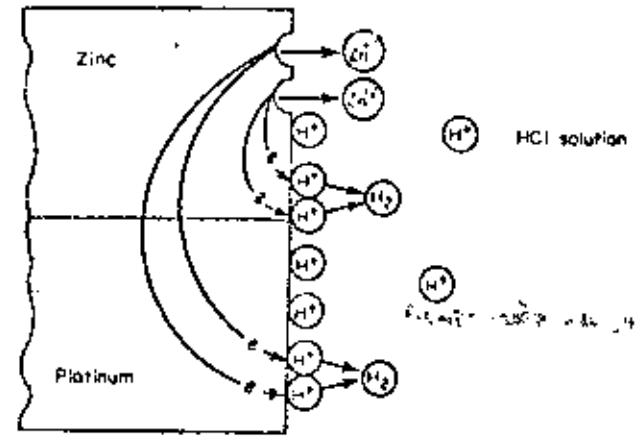


Fig. 2-13. Electrochemical reactions occurring on galvanic couple of zinc and platinum.

Reacciones electroquímicas sobre la celda galvánica cinc-platino.

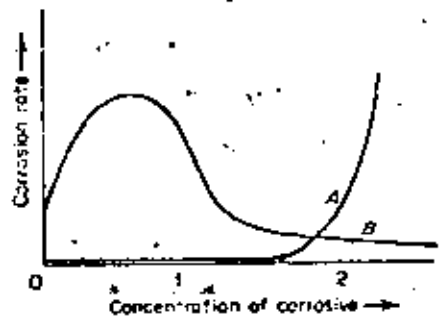
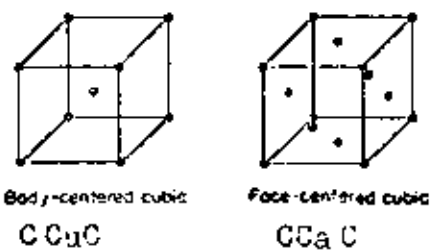


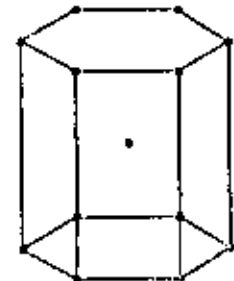
Fig. 2-12. Effect of corrosive concentration on corrosion rate.

Efecto de la concentración del medio corrosivo sobre la velocidad de corrosión.

- Examples**
- Curve A:**
1: Ni in NaOH
18Cr-8Ni in HNO_3
Hastelloy B in HCl
Ta in HCl
- 1-2: Monel in HCl
Pb in H_2SO_4
- Curve B:**
Al in acetic acid and HNO_3
18Cr-8Ni in H_2SO_4
Fe in H_2SO_4



Body-centered cubic $CCuC$ Face-centered cubic $CCaC$



Hexagonal close packed
hexagonal compact (hc)

Fig. 2-14. Metallic crystal structures.
Estructuras cristalinas de los metales

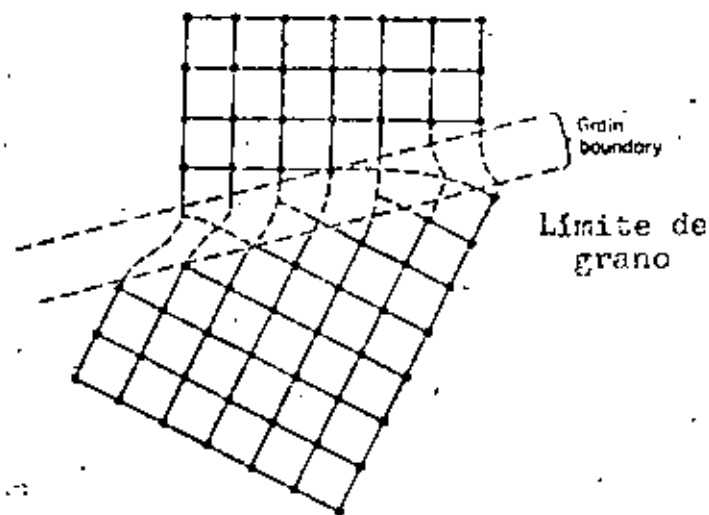


Fig. 2-15. Grain boundary in a polycrystalline metal (two-dimensional representation).

Límite de grano en metal policristalino (esquemáticamente)

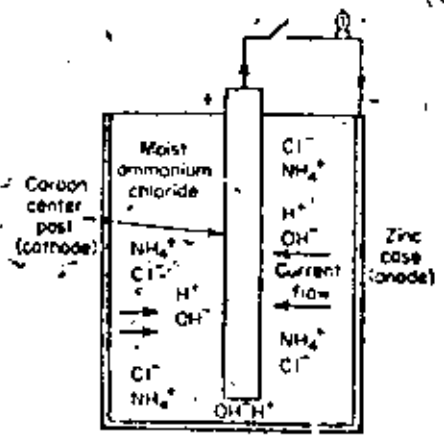


Fig. 3-2. Section of dry-cell battery.
Sección de una pila clásica (Leclanché)

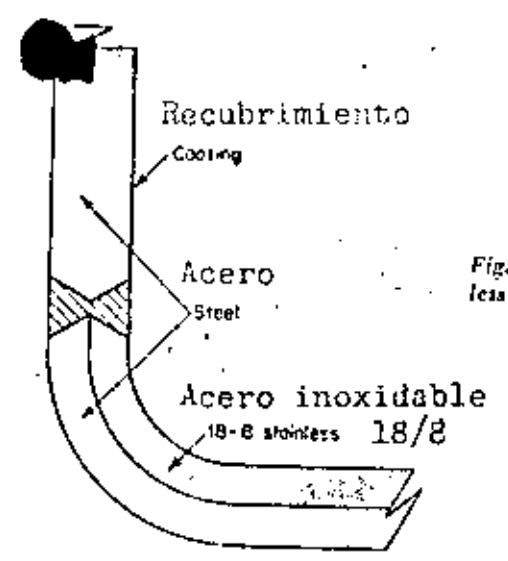
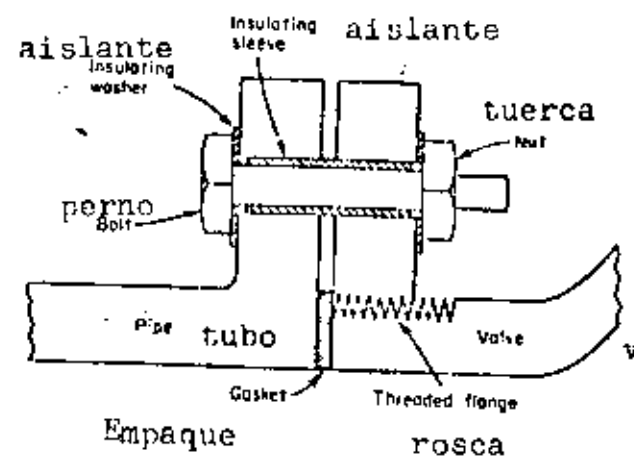


Fig. 3-4. Detail of welded steel and stainless clad tank construction.

Detalle de un tanque soldado de acero y acero recubierto con inoxidable.



Aislamiento adecuado para una junta
Fig. 3-5. Proper insulation of a flanged joint.

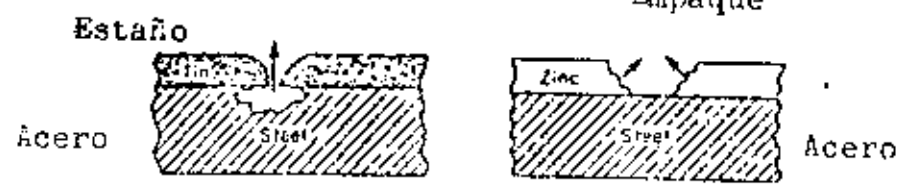


Fig. 3-6. Galvanic corrosion at perforation in tin- and zinc-coated steel. Arrows indicate corrosive attack.

Corrosión galvánica en una raya en acero recubierto con estaño o con zinc. Las flechas indican el ataque corrosivo.

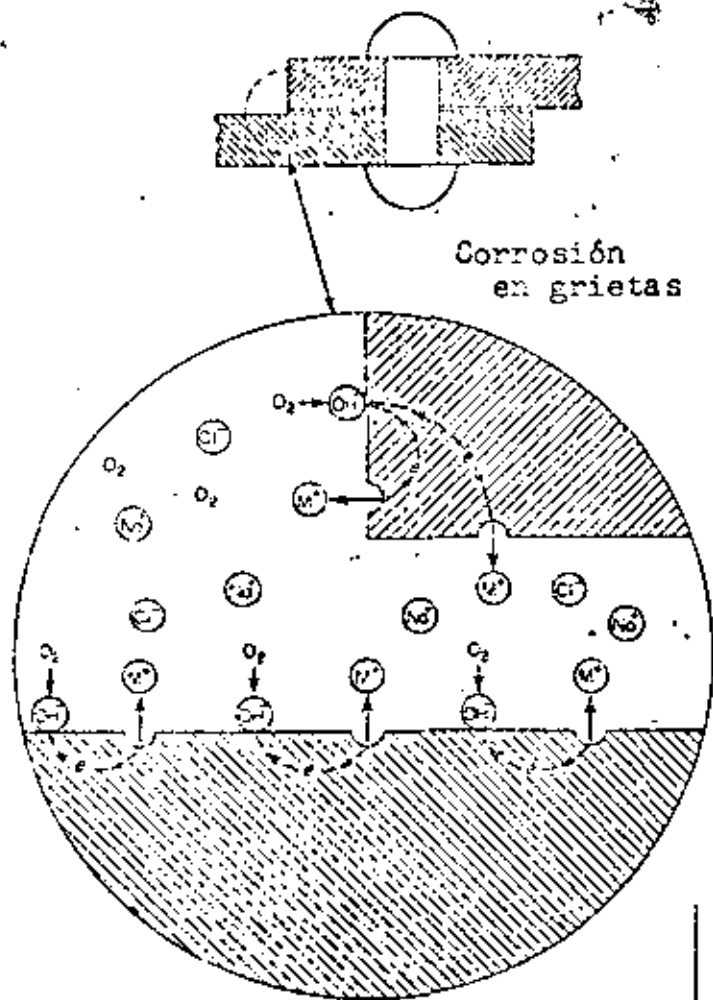


Fig. 3-9. Crevice corrosion—initial stage.
estadio inicial

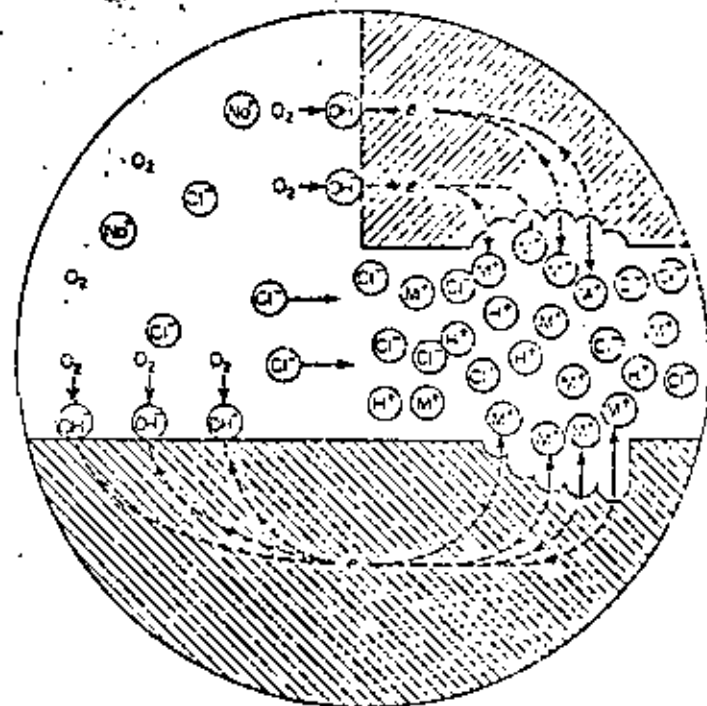


Fig. 3-10. Crevice corrosion—later stage.
estadio avanzado

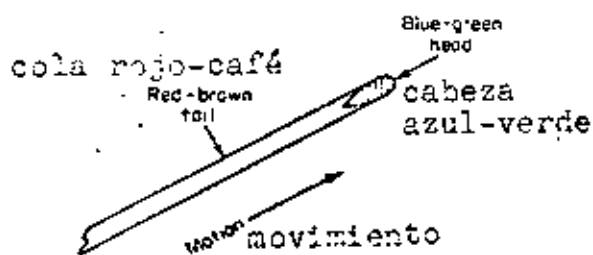


Fig. 3-11. Schematic diagram of a corrosion filament growing on an iron surface (magnified).

Diagrama esquemático y amplificado de un filamento de corrosión sobre hierro.

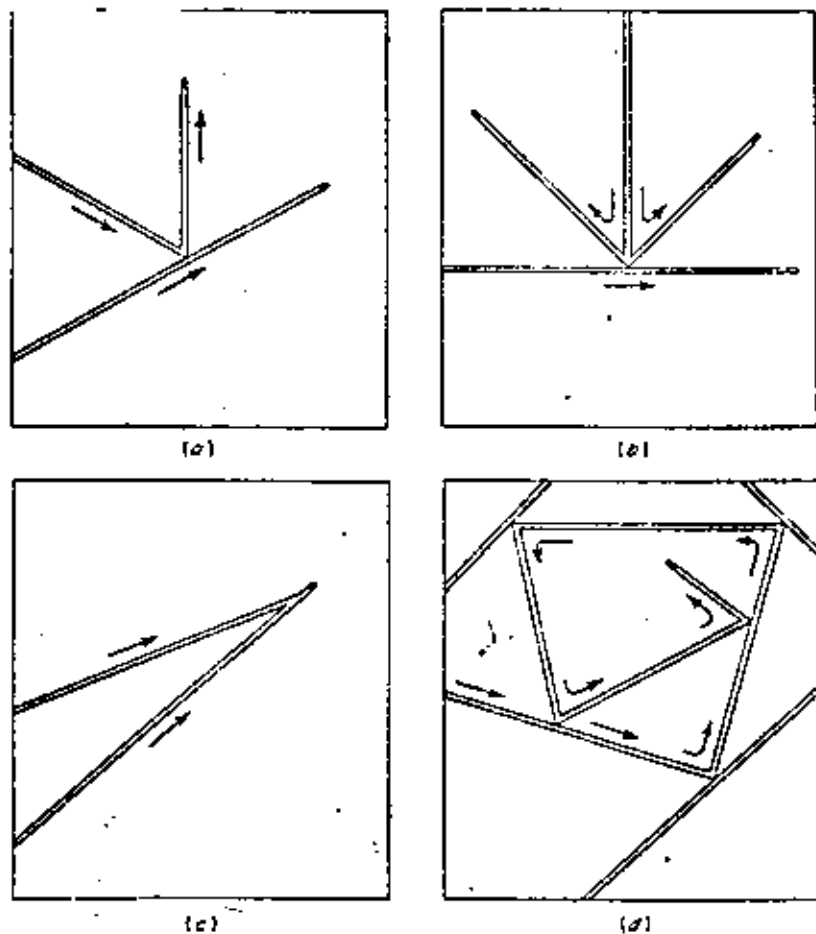


Fig. 3-12. Schematic diagrams illustrating the interaction between corrosion filaments. (a) Reflection of a corrosion filament; (b) splitting of a corrosion filament; (c) joining of corrosion filaments; (d) "death trap."

Interacción entre filamentos:
a. reflexión; b. separación;
c. unión; d. "trampa muerta".

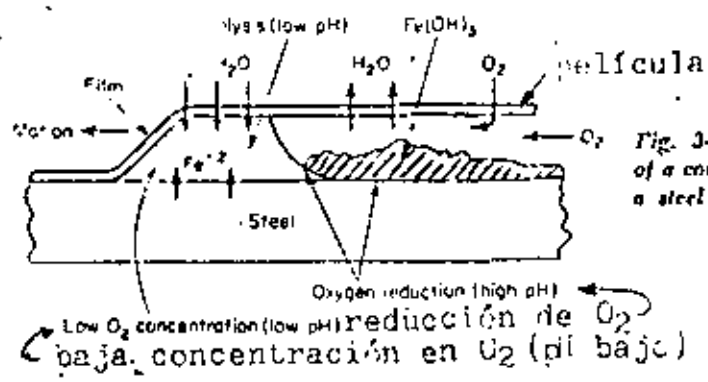


Fig. 3-13. Cross section of a corrosion filament on a steel surface.

Sección transversal de filamento de corrosión sobre acero

reducción de O_2 (pH bajo)
 baja concentración en O_2 (pH bajo)

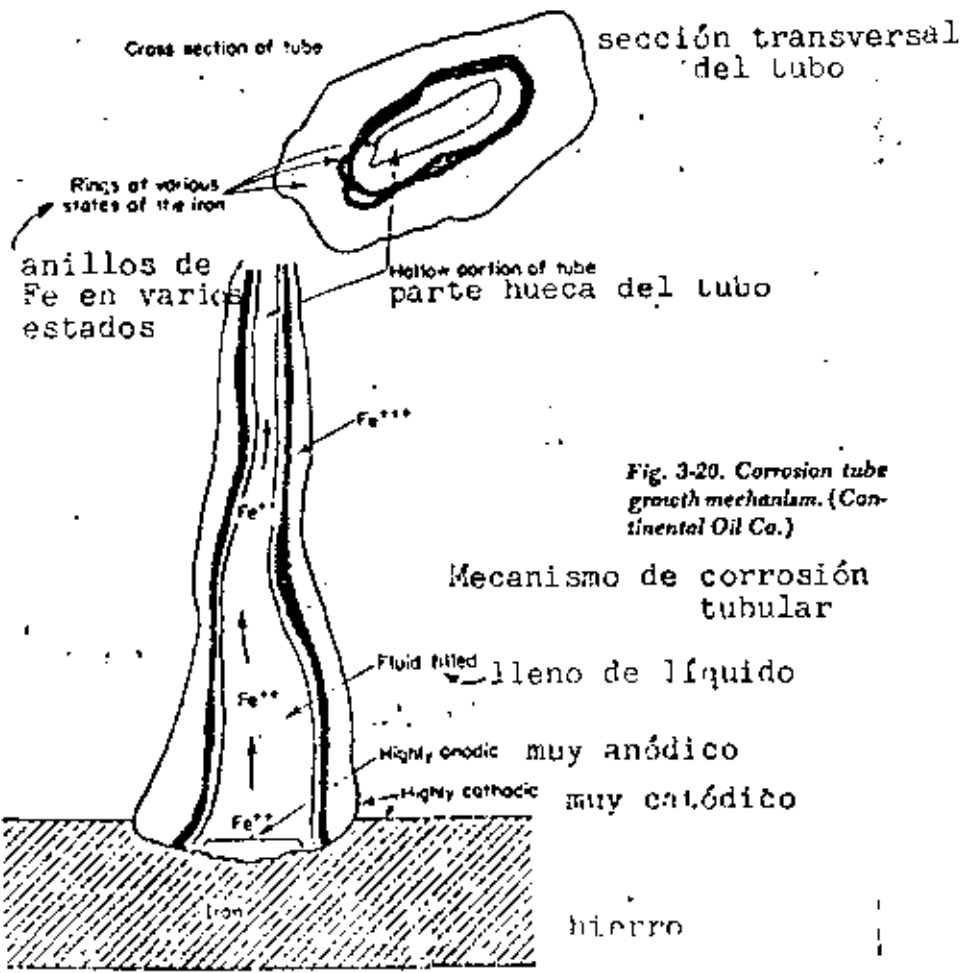


Fig. 3-20. Corrosion tube growth mechanism. (Continental Oil Co.)

Mecanismo de corrosión tubular

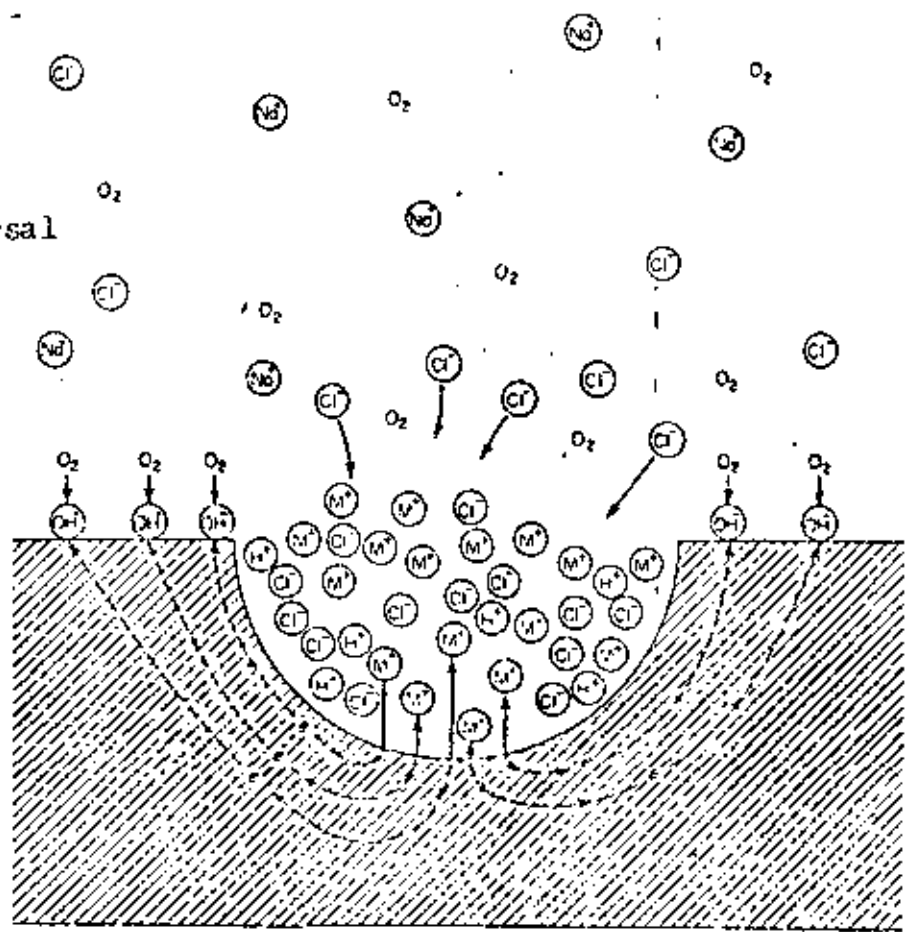


Fig. 3-19. Autocatalytic processes occurring in a corrosion pit.

Procesos autocatalíticos de corrosión ocurriendo en una picadura

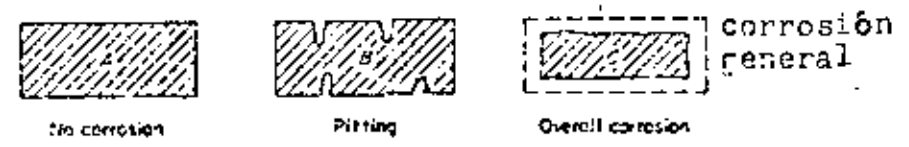


Fig. 3-17. Diagrammatic representation of pitting corrosion as an intermediate stage.

La corrosión por picaduras como estado intermedio (oscurométicamente)

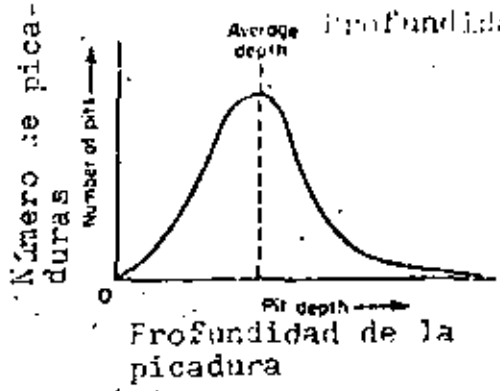
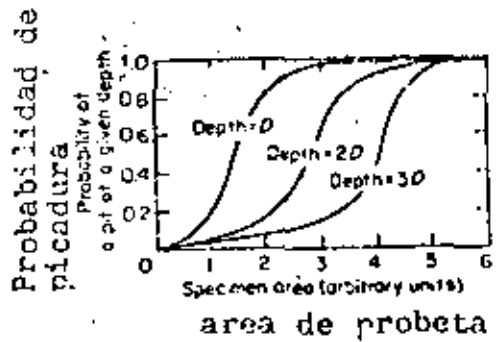


Fig. 3-22. Relationship between pit depth and the number of pits appearing on a corroded surface.
Relación entre la profundidad de la picadura y el número de picaduras sobre una superficie corroida.



depth = profundidad
Fig. 3-23. Pit depth as a function of exposed area.
Profundidad de la picadura en función del área expuesta.

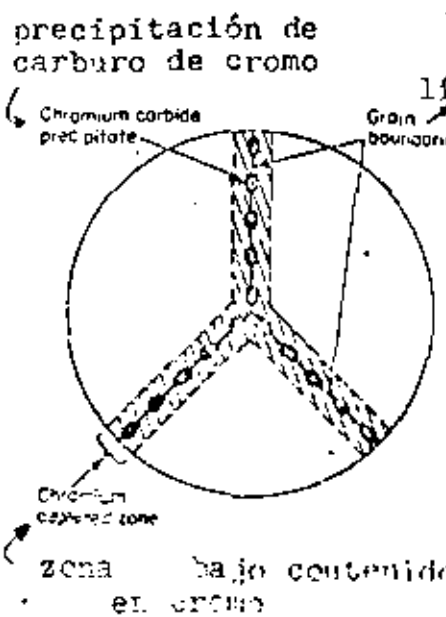


Fig. 3-24. Diagrammatic representation of a grain boundary in sensitized type 304 stainless steel.
Representación esquemática del límite de grano de un acero inoxidable 304 sensibilizado.

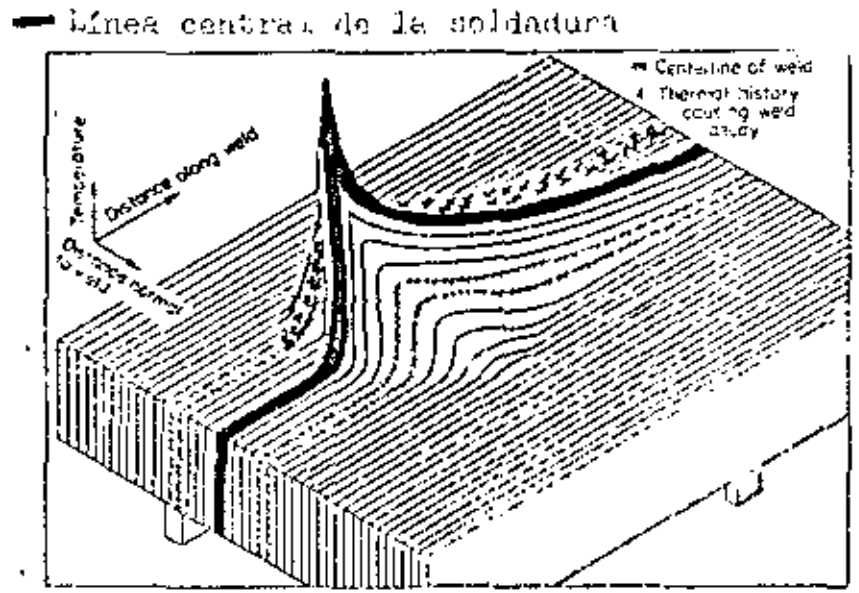


Fig. 3-25. Tablecloth analogy of heat flow and temperatures during welding. Visualize a mountainlike block being sliced beneath an elastic striped tablecloth. The rise and fall of each stripe represents the rise and fall of temperature in a welded plate. (DuPont Company.)
Representación de los perfiles de temperatura durante un proceso de soldadura.

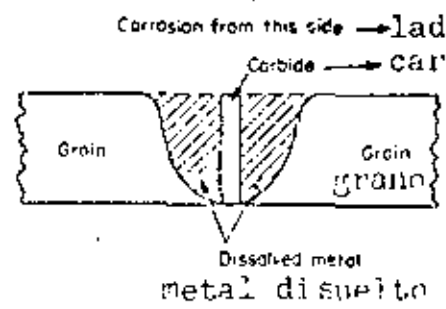


Fig. 3-25. Cross section of area shown in Fig. 3-24.
Sección transversal del área indicada en la fig. 3-24.

relación
temperatura-tiempo
Temperature-time relationship

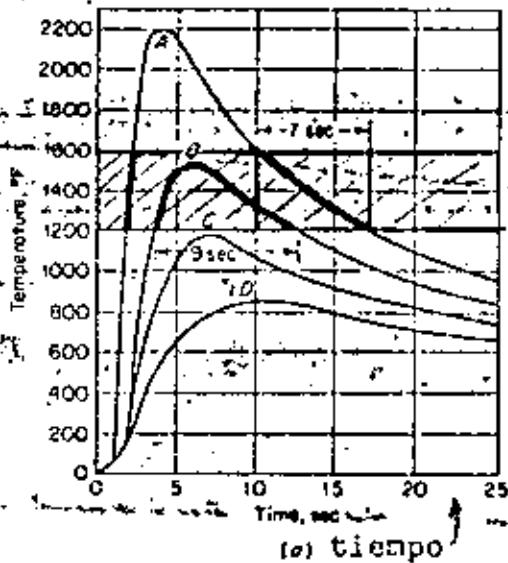
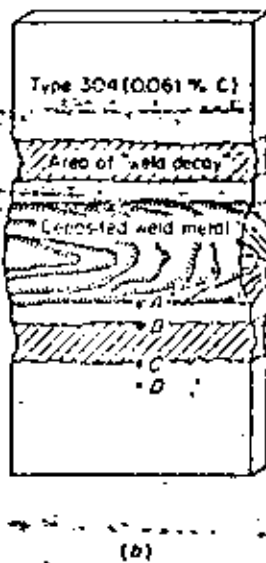


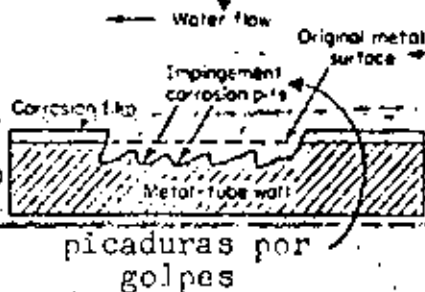
Fig. 3-29. Temperatures during electric-arc welding of type 304 stainless steel. (DuPont Company.)
Temperaturas durante la soldadura por arco eléctrico de acero inoxidable 304.

ubicación de termopila
Location of thermocouples



deterioro
metal
soldado

flujo de agua
Water flow



superficie original
del metal

Fig. 3-39. Erosion corrosion of condenser tube wall

Corrosión-erosión de la pared de un tubo de condensador.

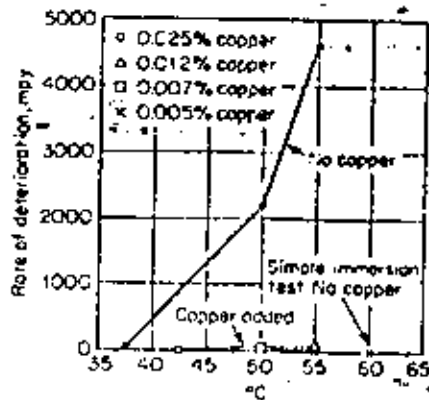


Fig. 3-40. Effect of temperature and copper-ion addition on erosion corrosion of type 316 by sulfuric acid slurry (velocity, 39 ft/sec).

Efecto de la temperatura de una adición de iones de cobre sobre la corrosión de acero 316 en ácido sulfúrico con lodo (velocidad: 39 pies/seg)

Effect of temperature on corrosion of several brasses in 2N NaCl solutions (249 mpy water-line tests)

en solución 2N NaCl

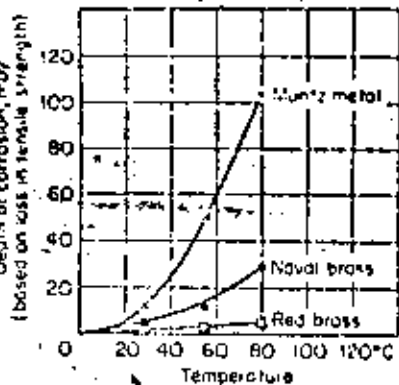


Fig. 3-37. Effect of temperature on corrosion of three brasses.
Efecto de la temperatura sobre la corrosión de 3 bronce.

velocidad de deterioro

velocidad de penetración

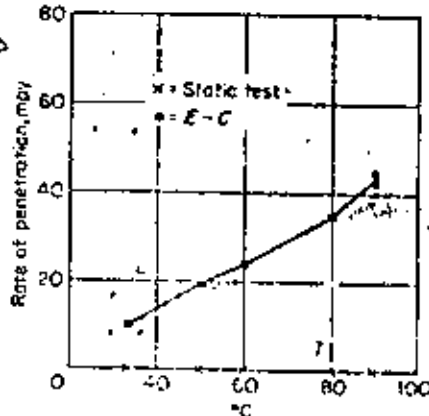
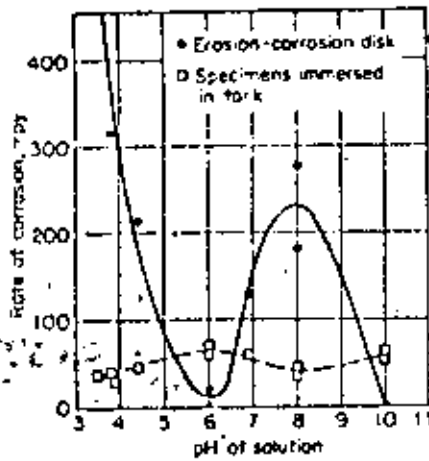


Fig. 3-41. Erosion corrosion of hard lead by 10% sulfuric acid (velocity, 39 ft/sec).

Corrosión-erosión de plomo duro en 10% ácido sulfúrico (velocidad: 39 pies/seg)

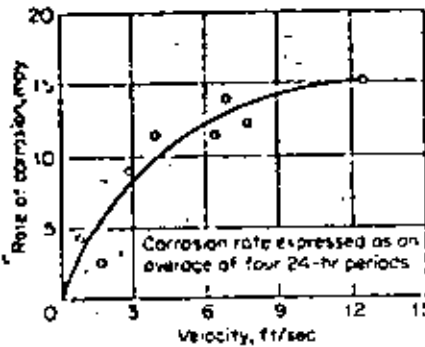
Profundidad de la corrosión (mpy) en pérdida de resistencia mecánica. (based on loss in tensile strength)

velocidad de corrosión



● disco en corrosión-erosión
□ probetas sumergidas en tanque

Fig. 3-42. Effect of pH of distilled water on erosion corrosion of carbon steel at 50°C (velocity, 39 ft/sec).
Efecto del pH del agua destilada, sobre la corrosión-erosión de acero al carbono a 50°C (vel. 39 pies/seg)



Corrosión-erosión de aluminio 3003 en ácido nítrico fumante a 108°F

Fig. 3-43. Erosion corrosion of 3003 aluminum by white fuming nitric acid at 108°F.
Velocidad de corrosión expresada como promedio de 4 períodos de 24 horas

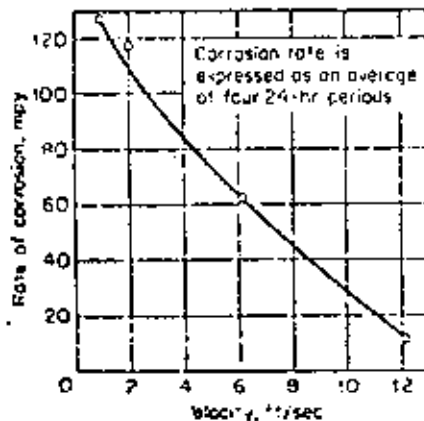


Fig. 3-44. Erosion corrosion of type 317 stainless steel by white fuming nitric acid at 108°F.

Corrosión-erosión de acero inoxidable tipo 317 en ácido nítrico fumante a 108°F

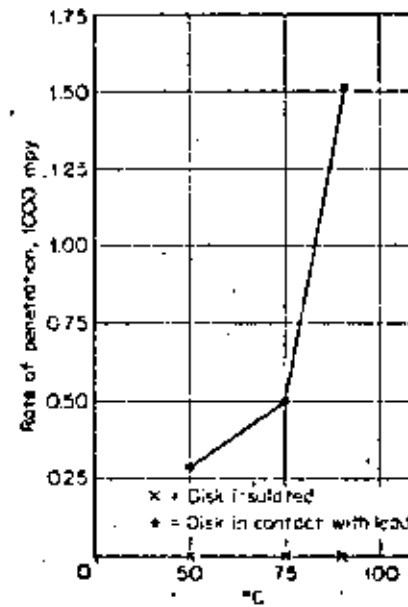


Fig. 3-45. Effect of contact with lead on erosion corrosion of type 316 by 10% sulfuric acid (velocity, 39 ft/sec).
Efecto del contacto con plomo sobre la corrosión-erosión de 316 en ácido sulfúrico de 10% (velocidad 39 pies/seg)

× disco aislado
● disco en contacto con plomo

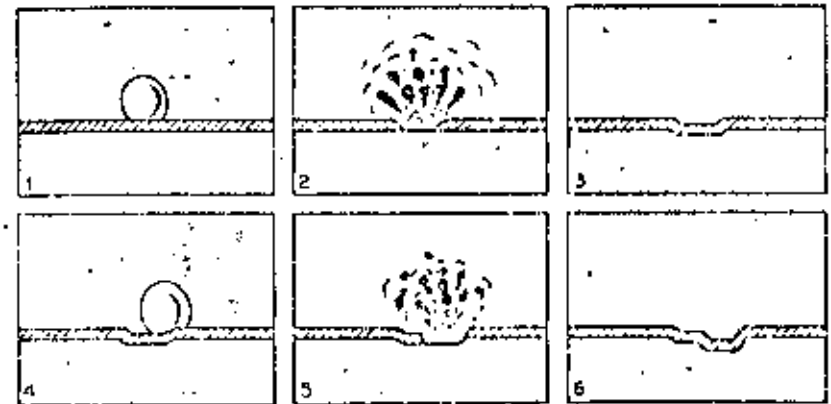


Fig. 3-49. Schematic representation of steps in cavitation. (R. W. Henke.)

Representación esquemática del mecanismo de la corrosión-cavitación.

Desgaste en ajustes apretados sujetos a vibración

Fretting at tight fits subject to vibration

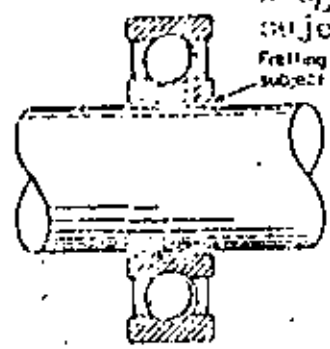


Fig. 3-50. Example of typical fretting corrosion location.
Ejemplo de ubicación típica de corrosión-desgaste.

Resistencia relativa a la corrosión bajo tensión de aceros inoxidables comerciales

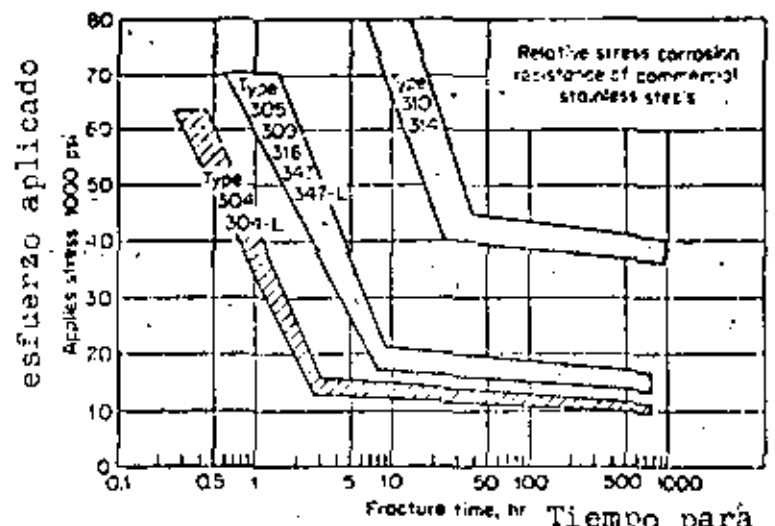


Fig. 3-50. Composite curves illustrating the relative stress-corrosion-cracking resistance for commercial stainless steels in boiling 42% magnesium chloride.
en solución hirviendo de 42% de cloruro de magnesio

Soldadura en frío

antes Before

punto de contacto Contact point

después After

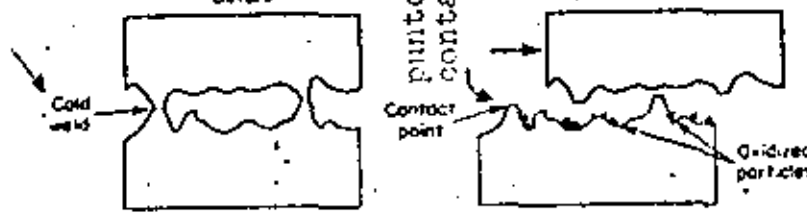


Fig. 3-51. Schematic illustration of the wear-oxidation theory of fretting corrosion.
Ilustración esquemática de la teoría "desgaste-oxidación"

películas de óxido

antes Before

después After

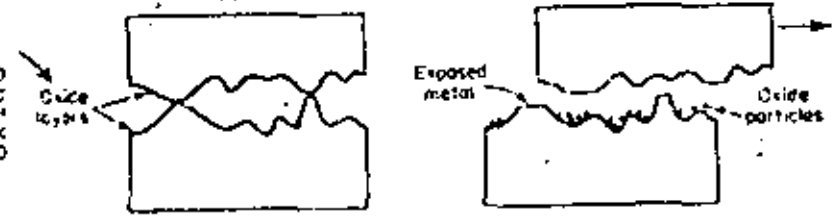


Fig. 3-52. Schematic illustration of the oxidation-wear theory of fretting corrosion.
teoría "oxidación-desgaste"

Velocidad de propagación de una grieta de corrosión bajo tensión en función de la profundidad de la grieta.

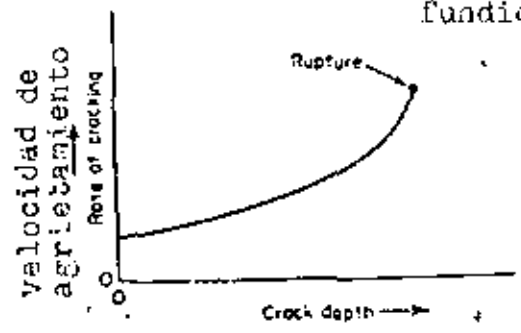
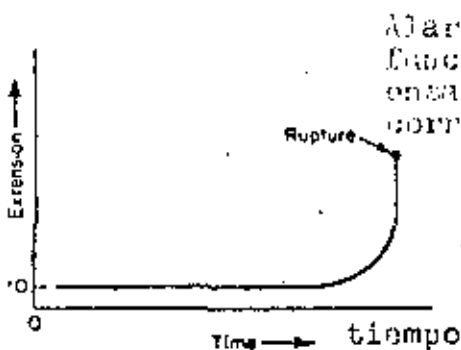


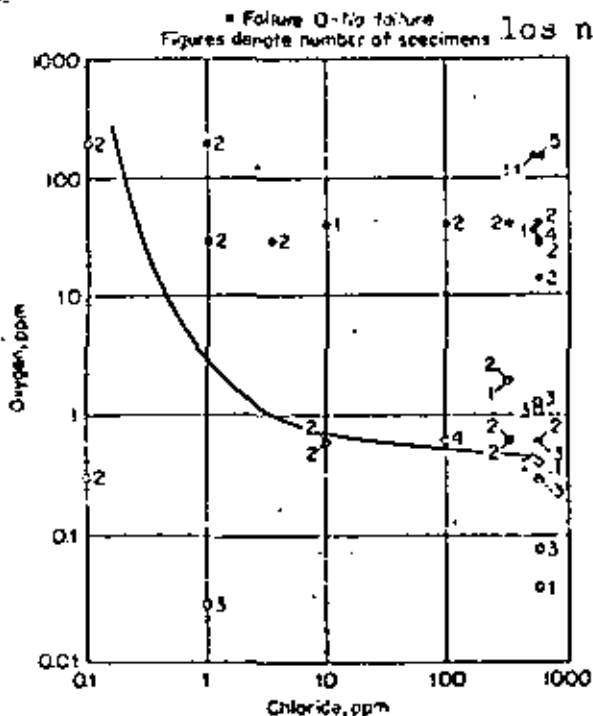
Fig. 3-51. Rate of stress-corrosion crack propagation as a function of crack depth during tensile loading.



Alargamiento de la probeta en función del tiempo durante un ensayo de carga constante de corrosión bajo tensión.

Fig. 3-62. Specimen extension as a function of time during constant-load stress-corrosion cracking test.

• falla ○ intacto



los números indican el número de muestras

Fig. 3-63. Proposed relationship between chloride and oxygen content of alkaline-phosphate-treated boiler water, and susceptibility to stress-corrosion cracking of austenitic stainless steel exposed to the steam phase with intermittent wetting. [W. Lee Williams, *Corrosion*, 13:539, (August, 1957).]

Proposición de relación entre contenido en cloruro y oxígeno de agua de caldera tratada con fosfatos alcalinos y susceptibilidad a fractura por corrosión bajo tensión de acero inoxidable expuesto a vapor intermitente.

cracking = agrietamiento

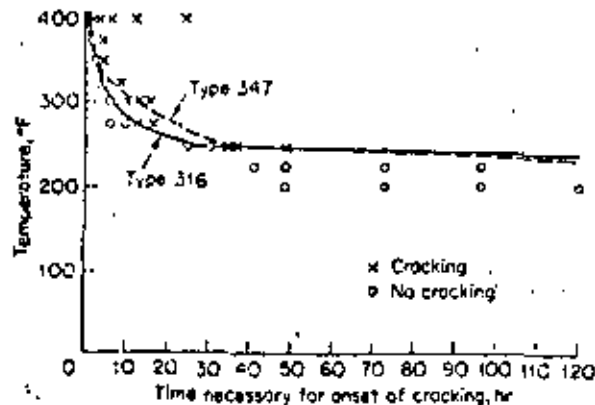


Fig. 3-64. Effect of temperature on time for crack initiation in types 316 and 347 stainless steels in water containing 875 ppm NaCl. [W. W. Kirk, F. H. Beck, M. G. Fontana, *Stress Corrosion Cracking of Austenitic Stainless Steels in High Temperature Chloride Waters*, in T. Roshin (ed.), "Physical Metallurgy of Stress Corrosion Fracture," Interscience Publishers, Inc., New York, 1959.]

Tiempo para inicio del agrietamiento.

Efecto de la temperatura sobre el tiempo para inicio de agrietamiento de aceros inoxidable 316 y 347 en agua con 875 ppm NaCl.

• intacto
x falla

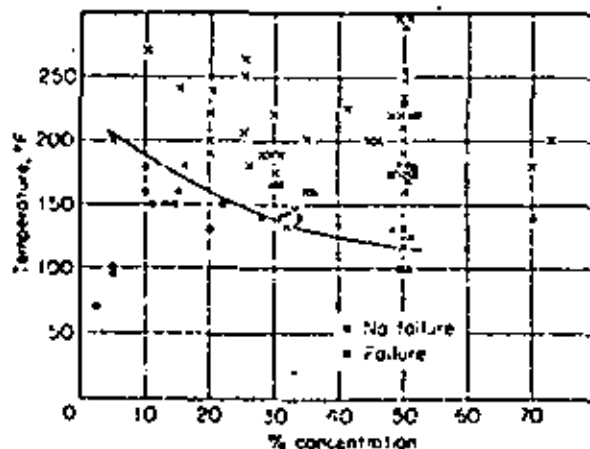
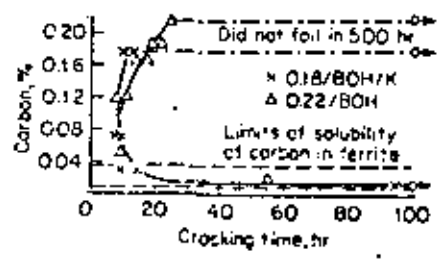
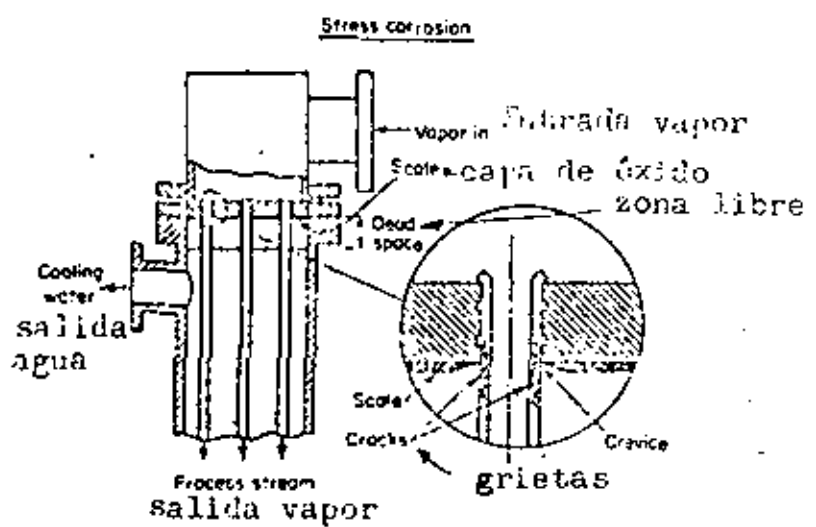


Fig. 3-65. Effects of temperature and concentration on the cracking of arc-welded carbon steel in sodium hydroxide based on service experience. [H. W. Schmidt, P. J. Geger, C. Heinemann, C. F. Pascoe, and E. C. Wyche, *Corrosion*, 7:295-302 (1951).]

Efectos de la temperatura y de la concentración sobre el agrietamiento de acero al carbono soldado (sin TT) en NaOH.

sin falla en 500 h

sin falla en 500 h



Límites de solubilidad de C

Fig. 3-70. Effect of carbon content on the cracking time of mild steel exposed to boiling calcium ammonium nitrate. (R. N. Parkins)

Efecto del contenido en carbono sobre el tiempo para agrietamiento de acero suave expuesto a nitrato de calcio-amonio en ebullición.

Fig. 3-69. Cracking of type 316 tubes in dead space area. (J. A. Collins.)

Agrietamiento de tubos de 316 en la zona libre

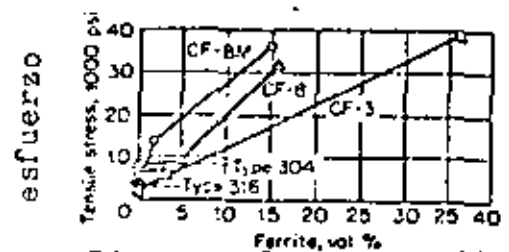
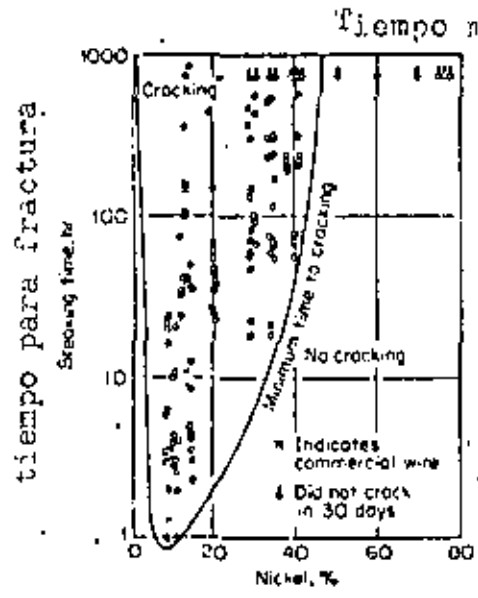


Fig. 3-71. Effect of ferrite on stress required to induce stress-corrosion cracking in several cast stainless alloys. Type 304 and 316 with zero ferrite also plotted. Specimens exposed 8 hr in condensate from 875 ppm chlorite water at 400°F. [M. G. Fontana, F. H. Beck, J. W. Flowers, Metal Progr., 86-99 (December, 1961).]

Efecto del porcentaje de ferrita sobre la tensión requerida para inducir agrietamiento por corrosión bajo tensión, en acero inoxidable colado (8 h en condensación de agua + 875 ppm NaCl a 400° F)



Tiempo mínimo para agrietamiento

Fig. 3-68. Stress-corrosion cracking of iron-chromium-nickel wires in boiling 42% magnesium chloride. [H. R. Copson, Effect of Composition on Stress Corrosion Cracking of Some Alloys Containing Nickel, in T. Rhodin (ed.), "Physical Metallurgy of Stress Corrosion Fracture," Interscience Publishers, Inc., New York, 1959.]

x=alambre comercial/sin grieta 30 días
o Did not crack in 30 days

Corrosión bajo tensión de alambres de Fe-Cr-Ni en cloruro de magnesio 42% en ebullición.

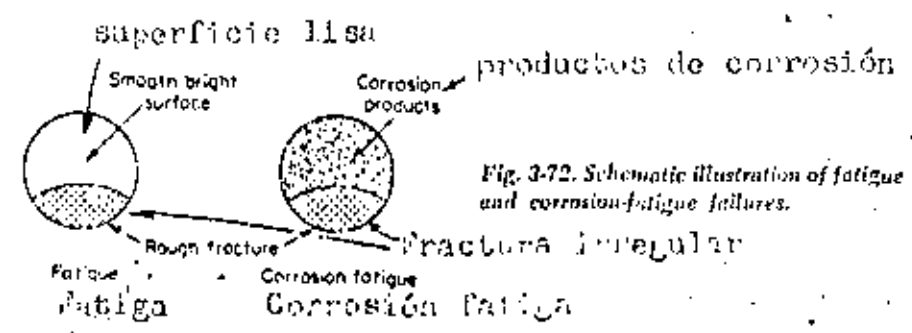


Fig. 3-72. Schematic illustration of fatigue and corrosion-fatigue failures.

Ilustración esquemática de fallas por fatiga y por corrosión-fatiga.

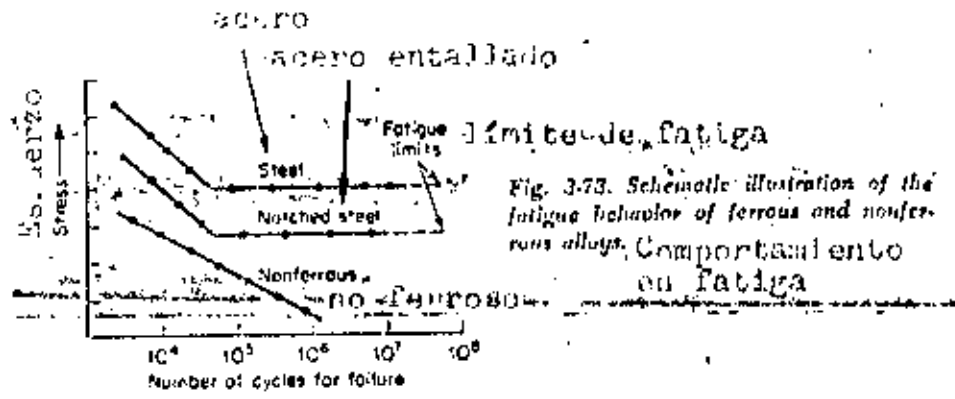


Fig. 3-73. Schematic illustration of the fatigue behavior of ferrous and nonferrous alloys. Comportamiento en fatiga

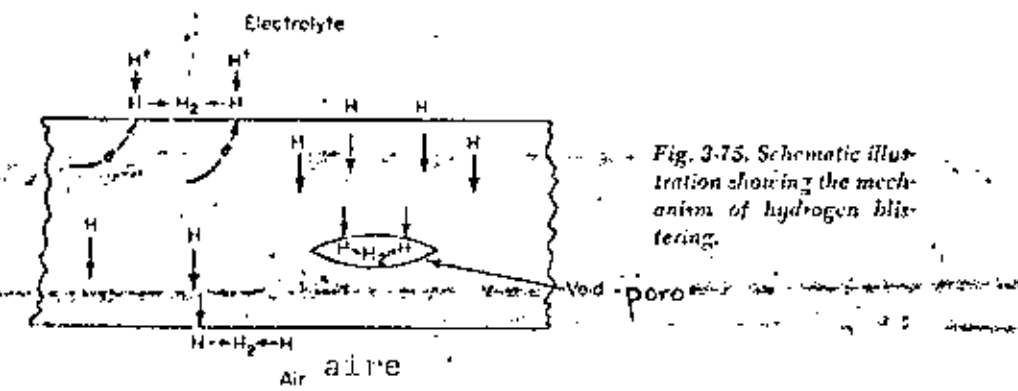


Fig. 3-75. Schematic illustration showing the mechanism of hydrogen blistering.

Mecanismo esquemático de la formación de ampollas de hidrógeno.

Número de ciclos para fractura

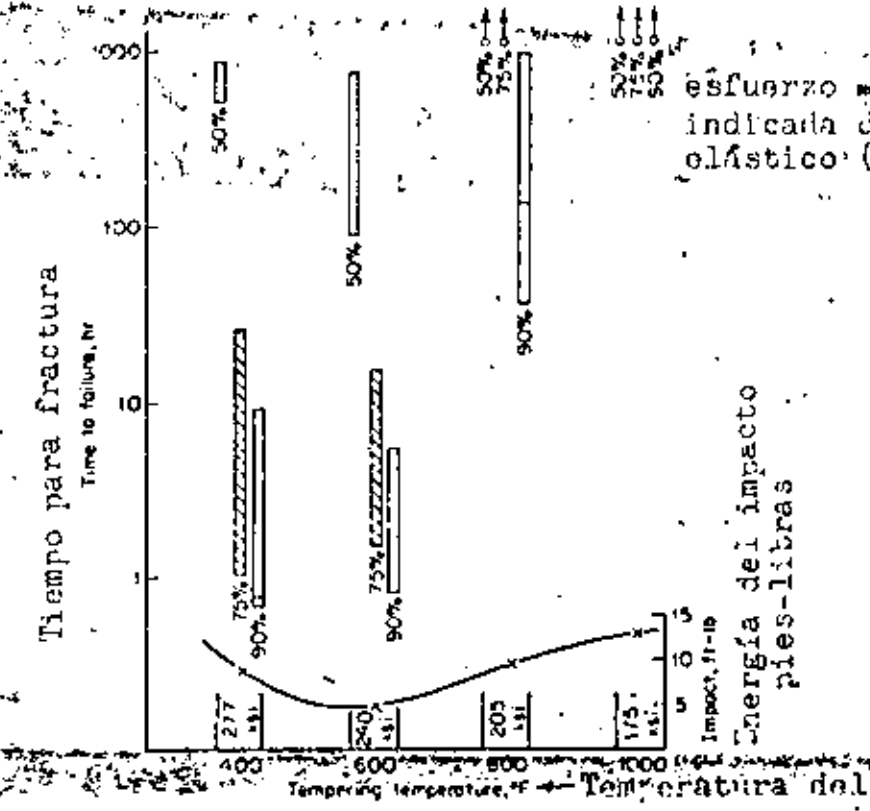


Fig. 3-76. Time to failure vs. tempering temperature for 4340 steel at stress levels of 50, 75, and 90% of the yield stress. Specimens exposed to wetting and drying 3.5% NaCl solution at room temperature.

Nuestras expuestas a NaCl (3.5%) a temperatura ambiente y atmósfera intermitente.

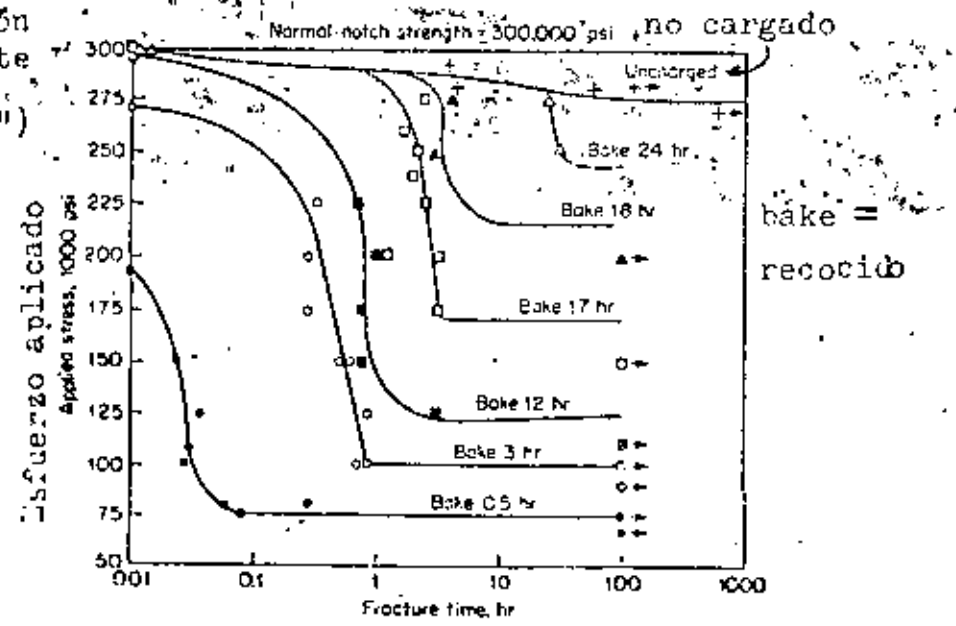


Fig. 3-77. Static fatigue curves for various hydrogen concentrations obtained by baking 4340 steel different times at 300° F. Curvas estáticas de fatiga para varios porcentajes de hidrógeno, obtenidos por recocido de acero 4340 cargado durante tiempos variables a 300° F.

Dirección del avance de la grieta en el metal

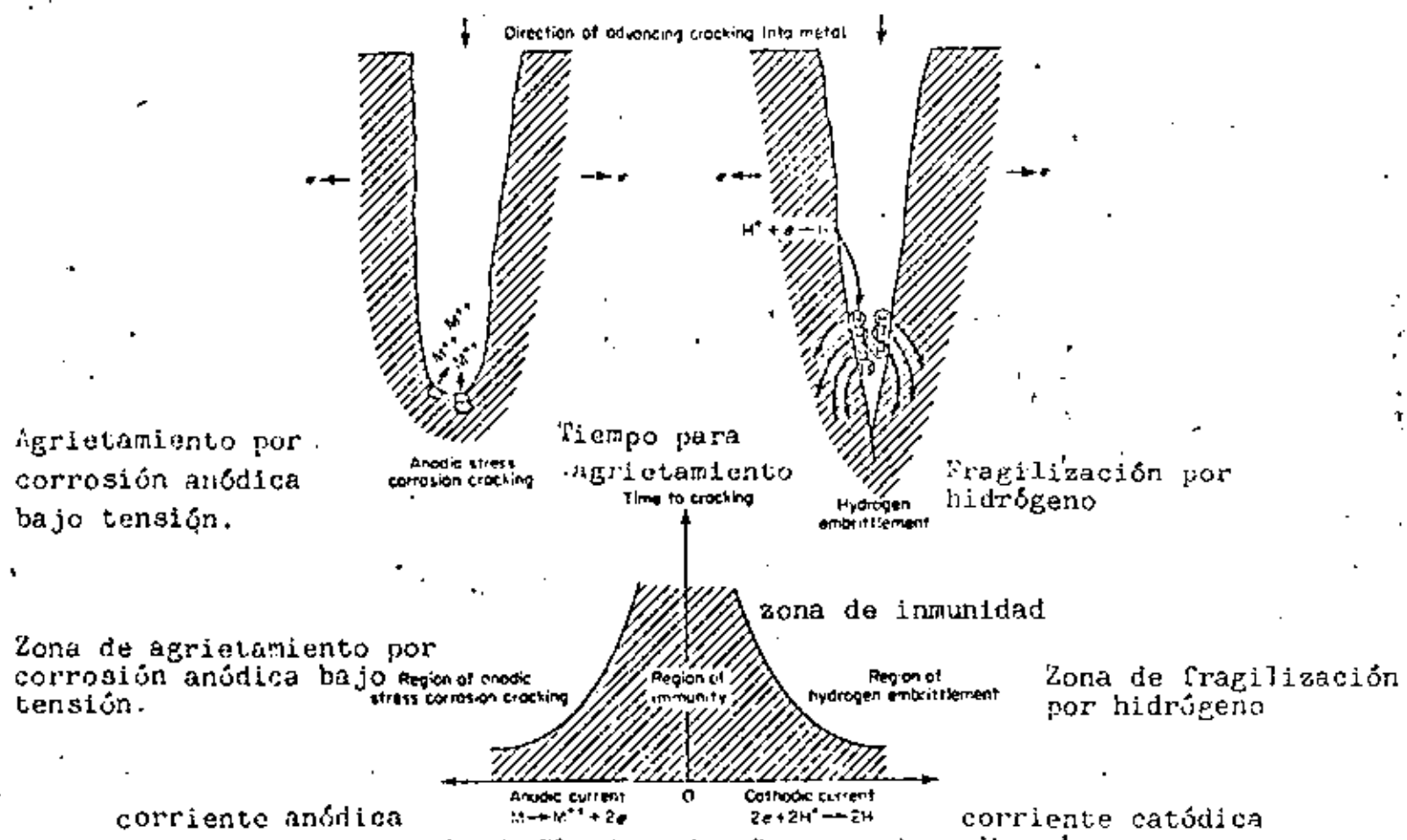


Fig. 3-78. Schematic differentiation of anodic stress-corrosion cracking and cathodically sensitive hydrogen embrittlement. (R. W. Staehle.)

Diferencia esquemática entre el agrietamiento por corrosión anódica bajo tensión y la fragilización por hidrógeno, sensible a corrientes catódicas.

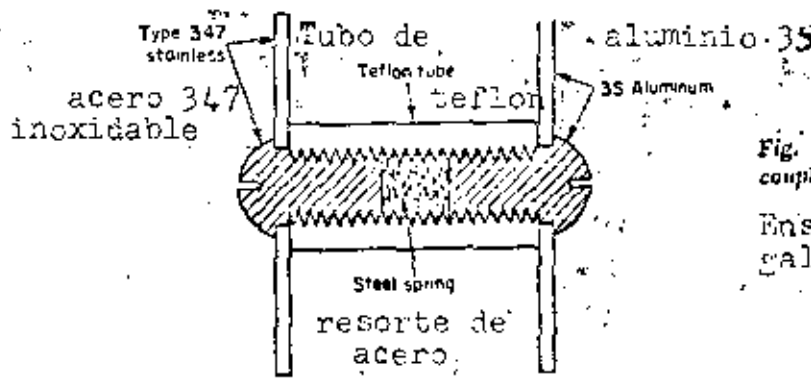


Fig. 4-5. Galvanic test couple assembly.
Ensayo de célula galvánica

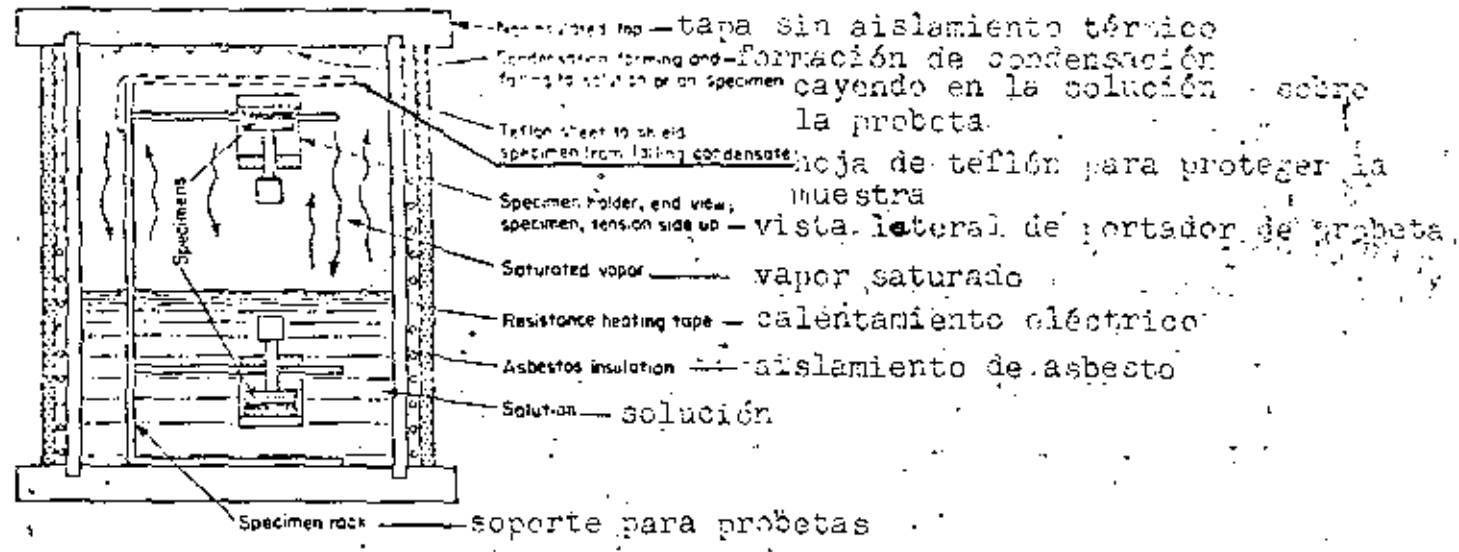


Fig. 4-10. Schematic cross section of autoclave for stress-corrosion tests in chloride-containing waters at high temperatures.

Sección esquemática de autoclave para pruebas de corrosión bajo tensión en aguas calientes conteniendo iones de cloro.

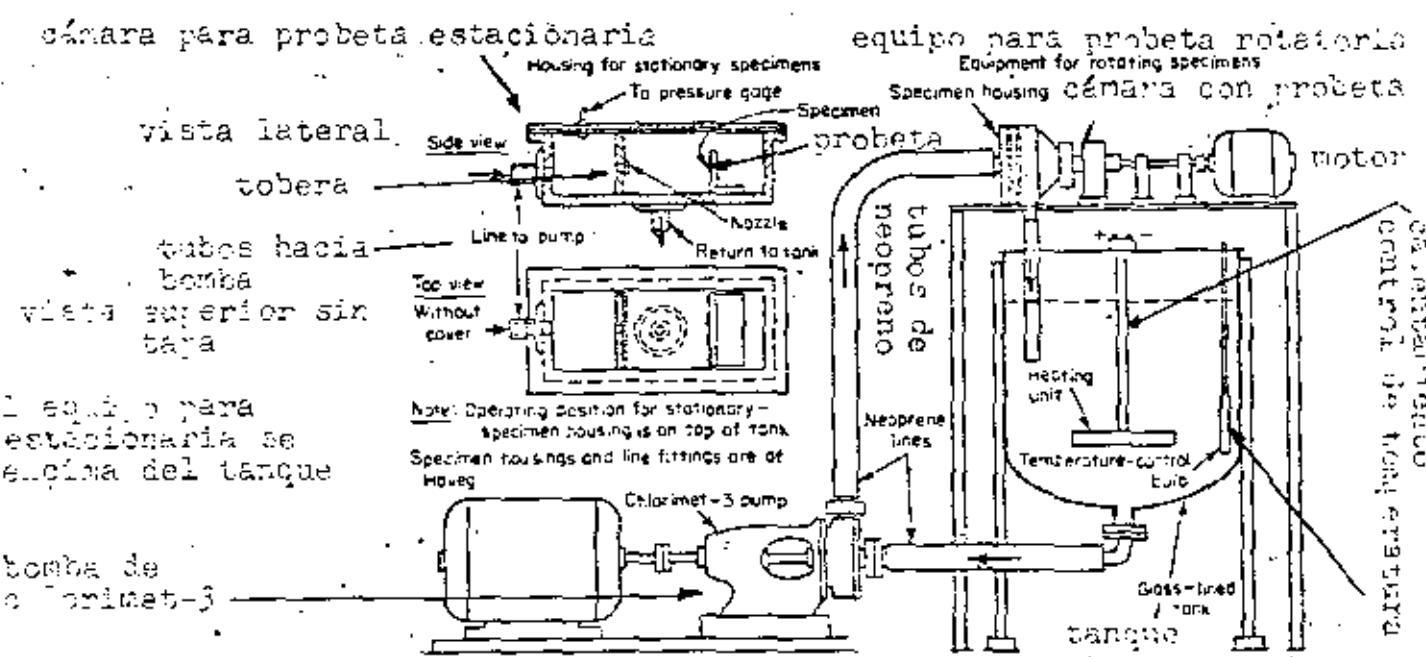


Fig. 4-11. Details of equipment shown in Fig. 4-13.
Equipo de medición de corrosión-erosión

Nota: el equipo para prueba estacionaria se sitúa encima del tanque

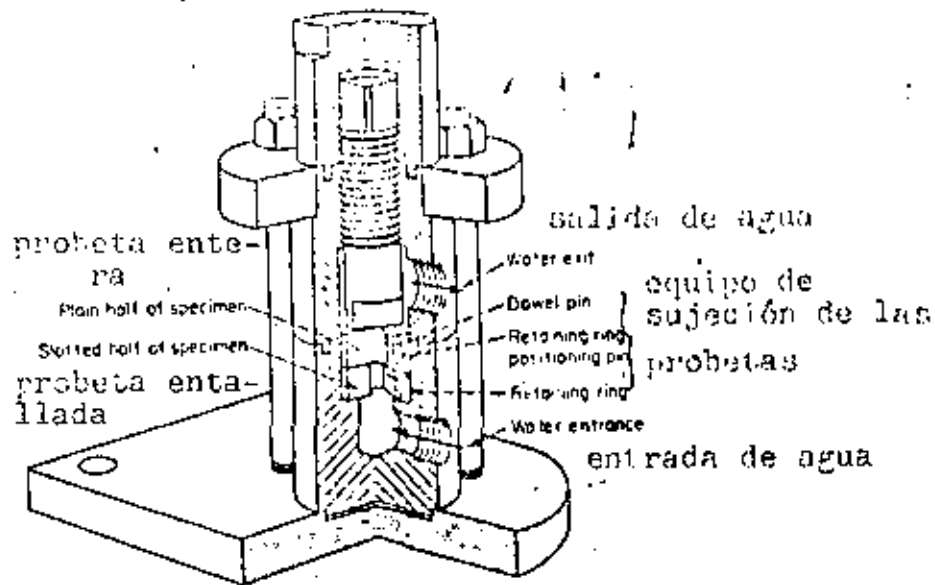


Fig. 4-17. Sectional view of test unit for boiler feed-water.
Corte de unidad de ensayo para agua de caldera.

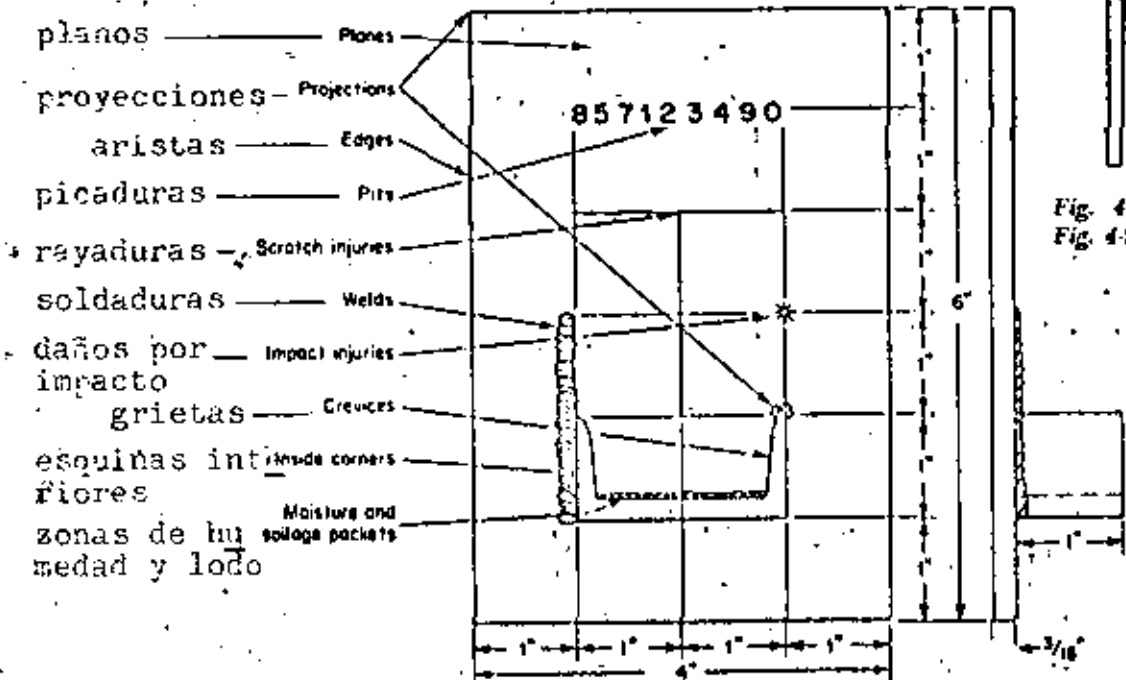


Fig. 4-27. KTA coating test panel. Placa para ensayo de recubrimiento KTA

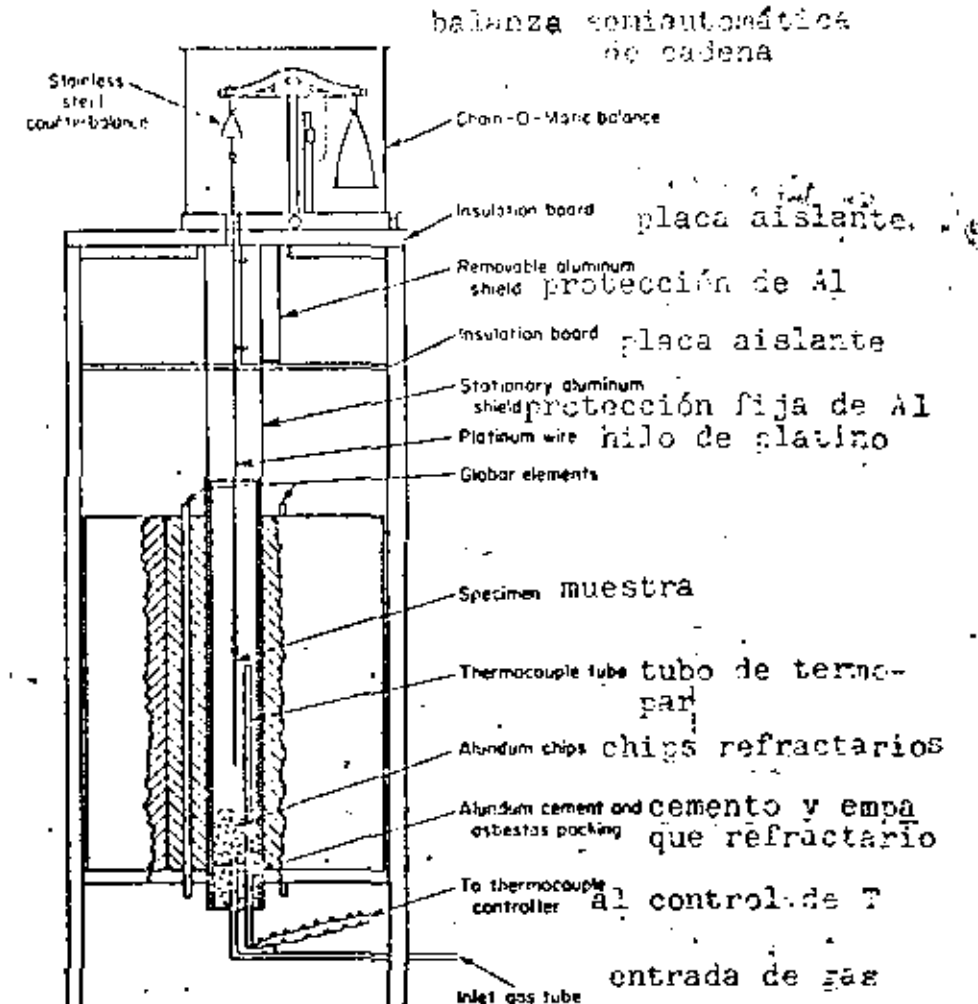
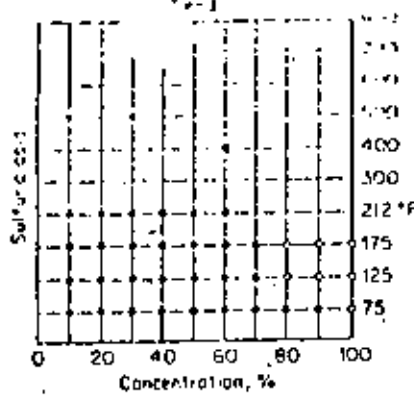


Fig. 4-23. Schematic diagram of furnace and balance in Fig. 4-22.
Diagrama esquemático de horno y balanza para medición de oxidación.

ácido sulfúrico



plomo

Fig. 4-30. Nelson's method for summarizing corrosion data.

Método de Nelson para la recopilación de datos de corrosión.

Corrosion rate			
mpy	ipy	ipm	mdd
100.0	0.10	0.003	1000
83.0	0.08	0.002	800
70.0	0.07	0.006	600
60.0	0.06	0.005	500
50.0	0.05	0.004	400
40.0	0.04	0.003	300
30.0	0.03	0.0025	200
20.0	0.02	0.002	100
18.0	0.018	0.0015	80
10.0	0.010	0.0010	60
8.0	0.008	0.0008	50
7.0	0.007	0.0006	40
6.0	0.006	0.0005	30
5.0	0.005	0.0004	20
4.0	0.004	0.0003	10
3.0	0.003	0.0002	8
2.0	0.002	0.0001	6
1.0	0.0010	0.00008	5
0.8	0.0008	0.00007	4
0.7	0.0007	0.00006	3
0.6	0.0006	0.00005	2
0.5	0.0005	0.00004	1.0
0.4	0.0004	0.00003	0.8
0.3	0.0003	0.00002	0.6
0.2	0.0002	0.00001	0.5
0.1	0.0001	0.000008	0.4

KEY
A+B+C

CORROSION RATES
 mpy = Penetration in mils per year
 ipy = Penetration in inches per year
 ipm = Penetration in inches per month
 mdd = Weight loss in milligrams per square decimeter per day

Density given in grams per cubic centimeter

Conversions between the mpy, ipy, and ipm systems are read directly from the A scale.

densidad en g/cm³

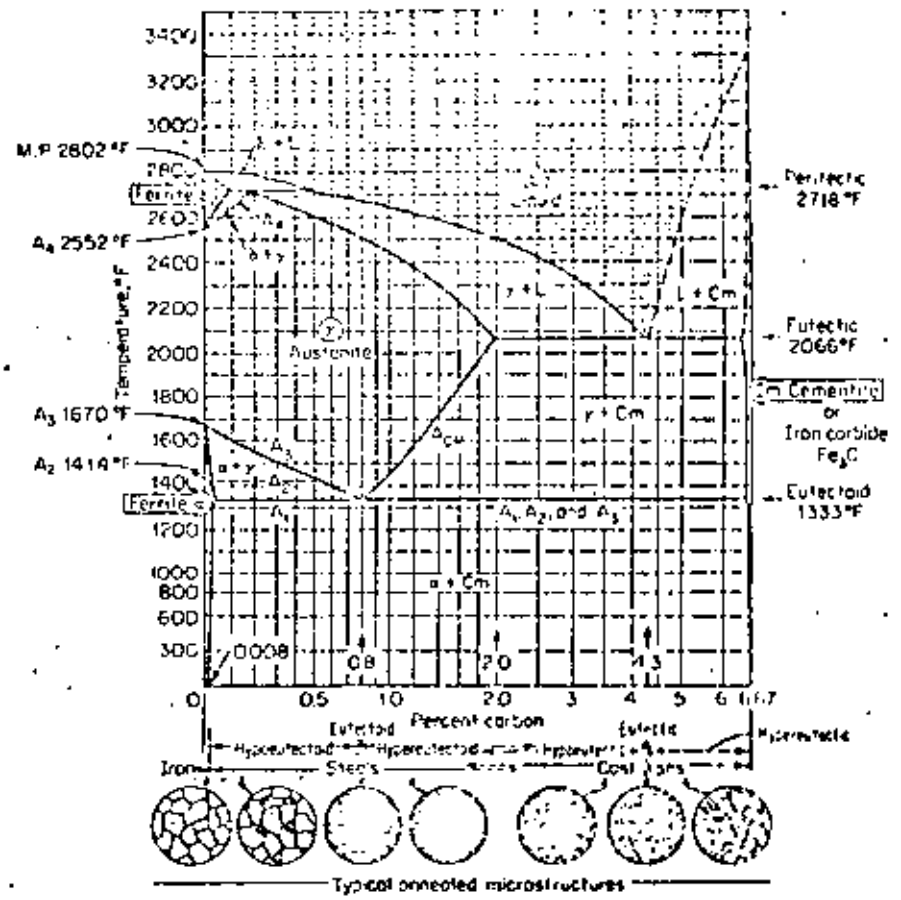
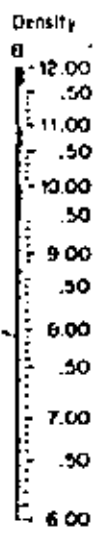


Fig. 5-4. Iron-carbon equilibrium diagram.

Diagrama de equilibrio Fe-C

Velocidades de corrosión

- mpy = milipulgadas por año
- ipy = pulgadas por año
- ipm = pulgadas por mes
- mdd = miligramos por dm² por día

Fig. 4-31. Nomograph for mpy, ipy, ipm, and mdd.

Nomo grama para transformación mpy, ipy, ipm, y mdd.

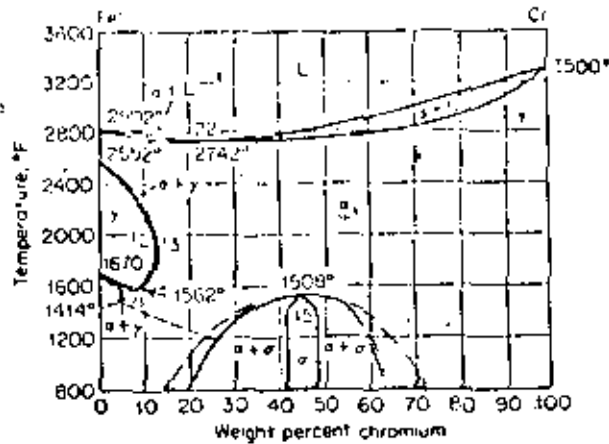


Fig. 5-5. Iron-chromium equilibrium diagram.

Diagrama de equilibrio Fe-Cr

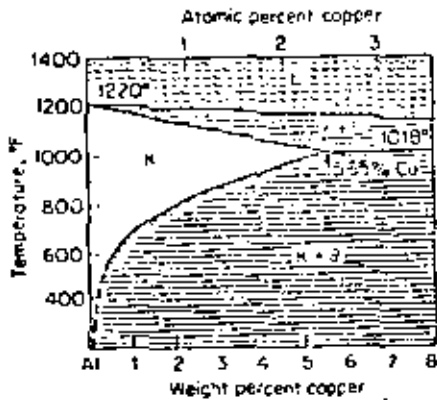


Fig. 5-6. Aluminum end of the aluminum-copper diagram. Extremo hacia Al del diagrama Al-Cu

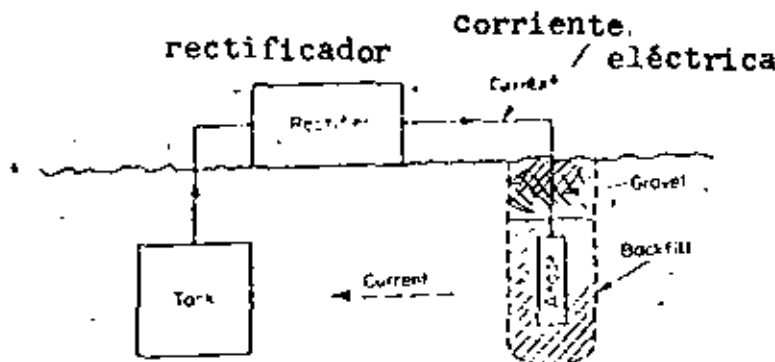
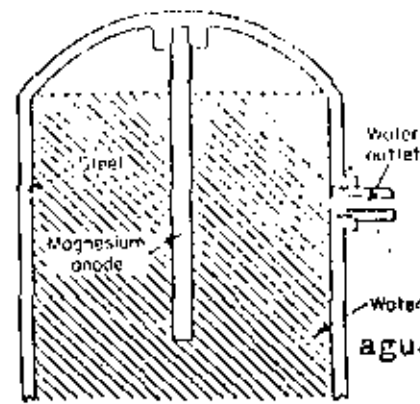


Fig. 5-1. Cathodic protection of an underground tank using impressed currents. Protección catódica por voltaje aplicado

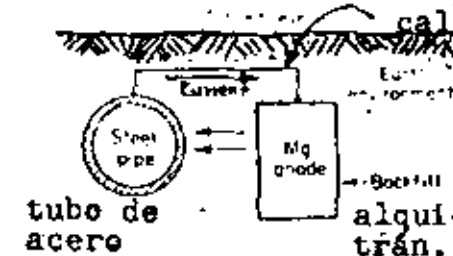


salida de agua

Fig. 6-2. Cathodic protection of a domestic hot-water tank using a sacrificial anode.

Protección catódica de tanque de calentador doméstico con ánodo sacrificado.

Suelo



calbe de Cu recubierto

Fig. 5-3. Protection of an underground pipeline with a magnesium anode. Protección de un tubo subterráneo con ánodo de Mg.

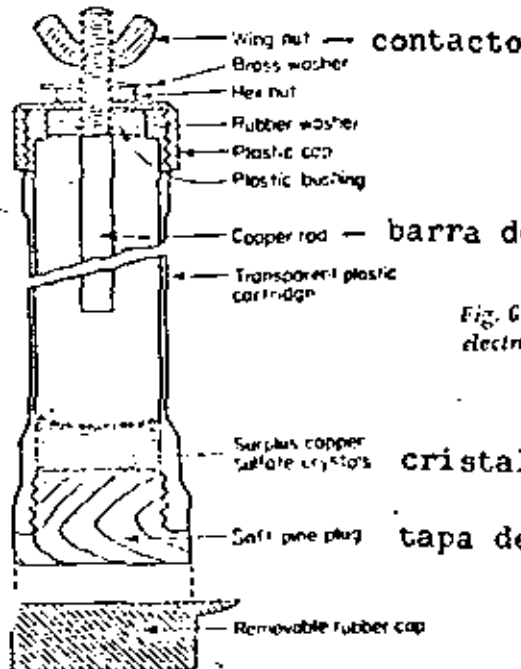


Fig. 6-4. Copper-copper sulfate reference electrode. Electrodo de referencia Cu-CuSO₄.

medidor de voltaje de alta resistencia

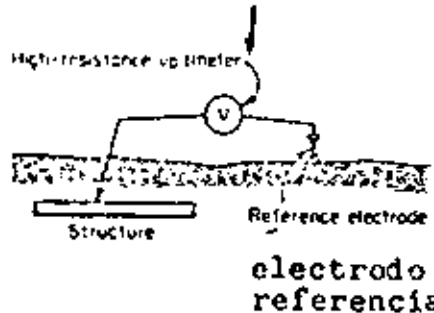
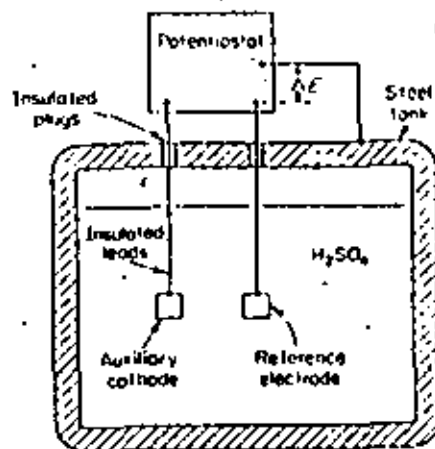


Fig. 6-5. Pipe potential measurements with a reference electrode.

Medición del potencial de un tubo con electrodo de referencia.

potencioestato

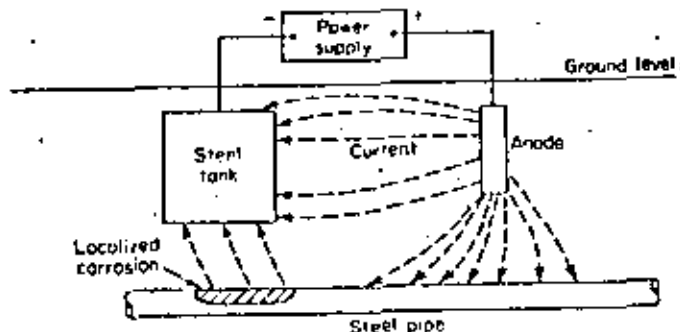


tanque de acero

Fig. 6-8. Anodic protection of a steel storage tank containing sulfuric acid.

Protección anódica de un tanque de acero para almacenar ácido sulfúrico

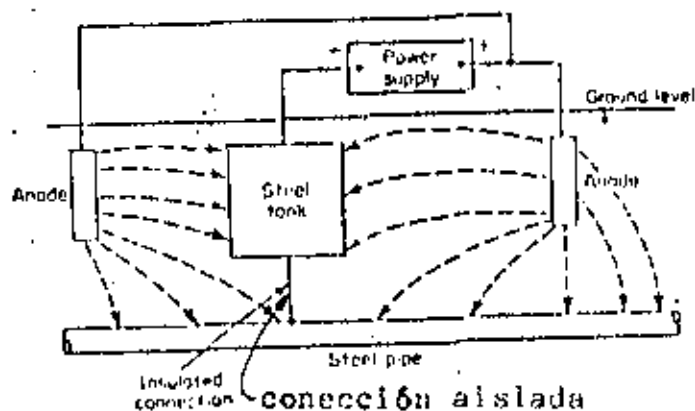
cátodo auxiliar electrodo de referencia



tubo de acero

Fig. 6-6. Stray currents resulting from cathodic protection.

Corrientes parásitas como consecuencia de una protección catódica.



nivel del suelo

conexión aislada

Fig. 6-7. Prevention of stray current corrosion by proper design.

Diseño apropiado para evitar corrientes parásitas.

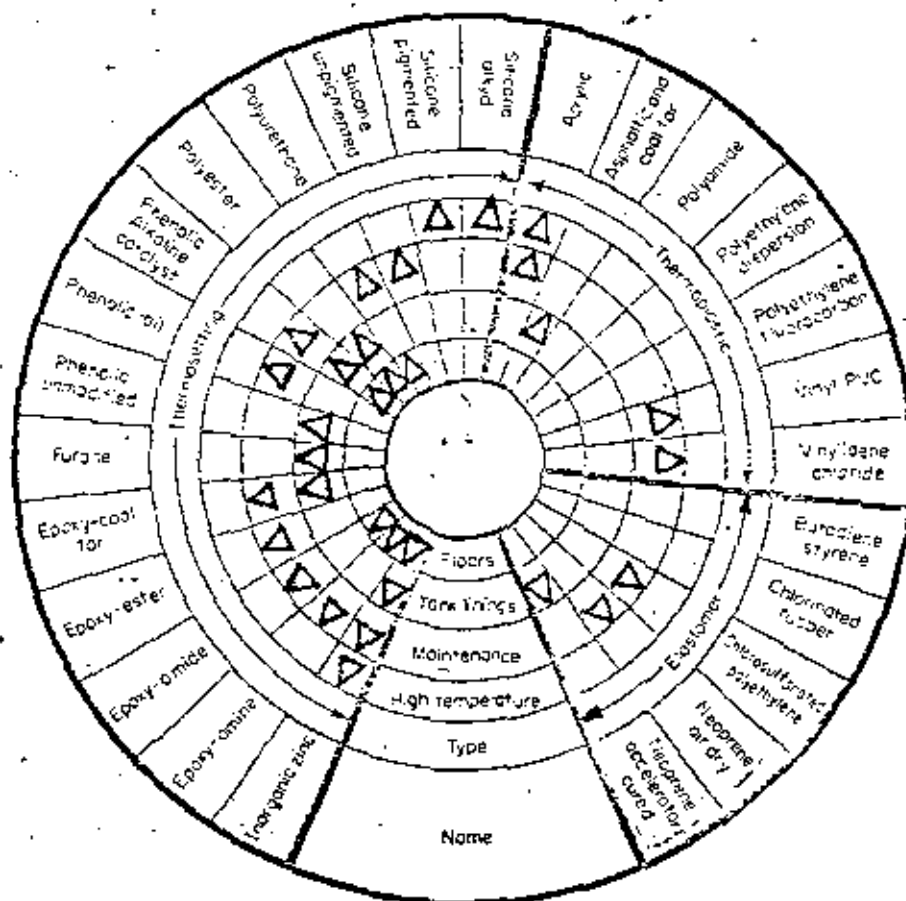


Fig. B-10. Selector for organic coatings which can be used to make initial selection of the best coating type for a given application. The first four inner circles of the wheel give recommended applications (floors, tank linings, maintenance, and high temperature). The next circle gives three basic classifications of coatings: thermosetting, thermoplastic, and elastomer. The outside circle gives the generic types of coatings within the three main types. For example, the following coatings are recommended for high-temperature applications (starting at the 7 o'clock position and reading clockwise): inorganic zinc, silicone pigmented, silicone alkyl, and acrylic.

Selector de recubrimientos orgánicos para la primera selección del tipo de recubrimiento según la aplicación. Los cuatro círculos interiores indican la aplicación (pisos, recubrimientos de tanque, mantenimiento, alta temperatura).

El círculo siguiente da los tipos básicos de recubrimientos: termo fijados, termoplásticos y elastómeros. El círculo exterior da el tipo de recubrimiento recomendado para la aplicación específica.

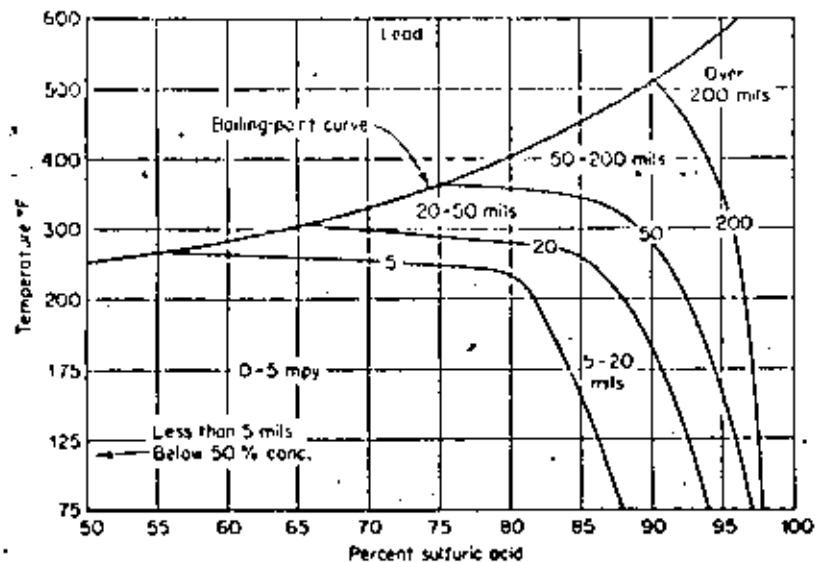


Fig. 7-4. Corrosion of chemical lead by sulfuric acid as a function of concentration and temperature.

Corrosión de plomo químico en H_2SO_4 en función de la concentración y temperatura.

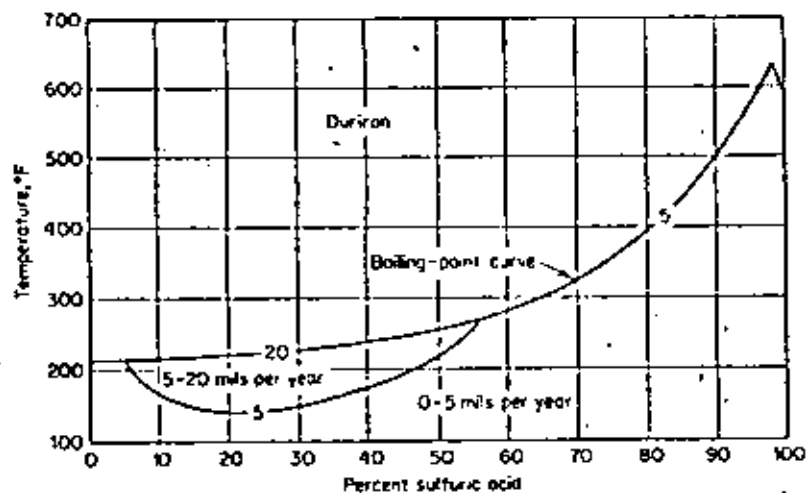


Fig. 7-5. Corrosion of Duriron by sulfuric acid as a function of concentration and temperature.

Corrosión de duriron en H_2SO_4 en función de la concentración y temperatura.

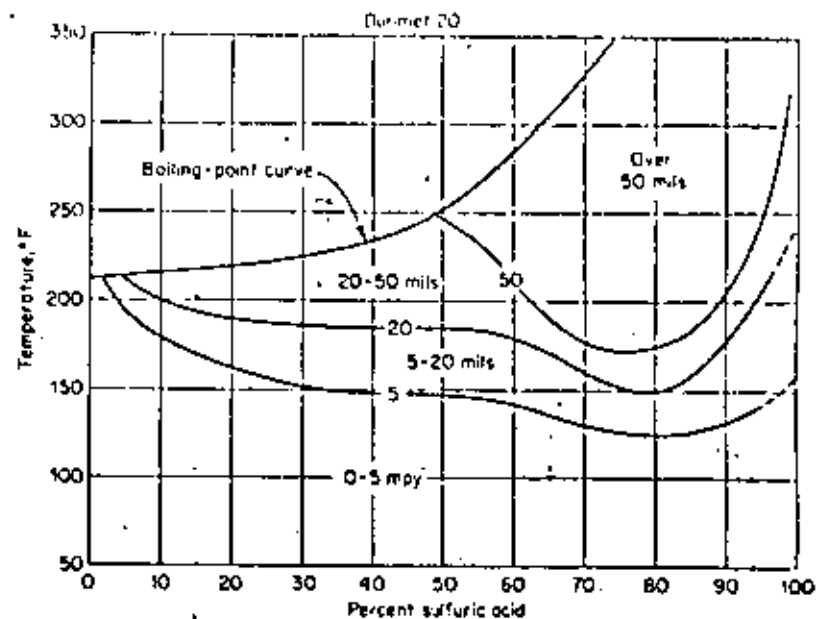


Fig. 7-6. Corrosion of Durimet 20 by sulfuric acid as a function of concentration and temperature.

Corrosión de Durimet 20 en H_2SO_4

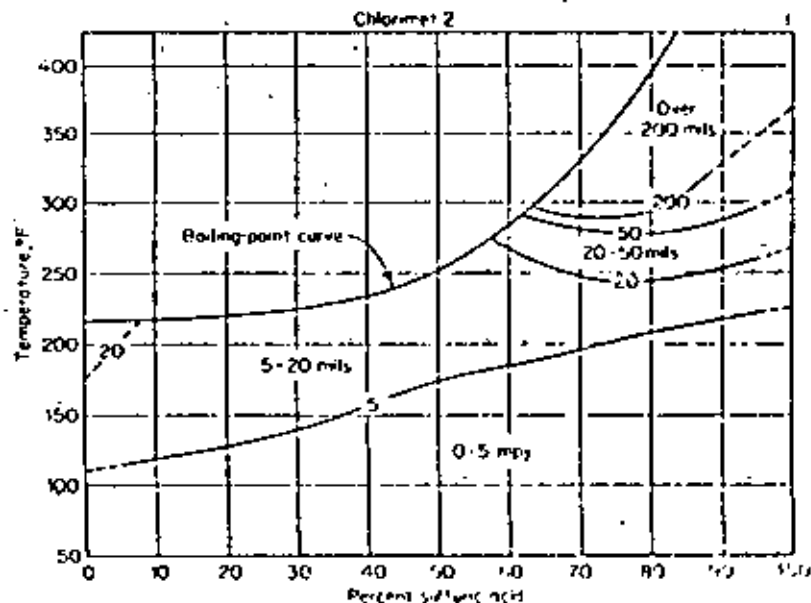


Fig. 7-7. Corrosion of Chlorimet 2 and Hastelloy B by sulfuric acid as a function of concentration and temperature.

Corrosión en chlorimet 2 y hastelloy b en H_2SO_4

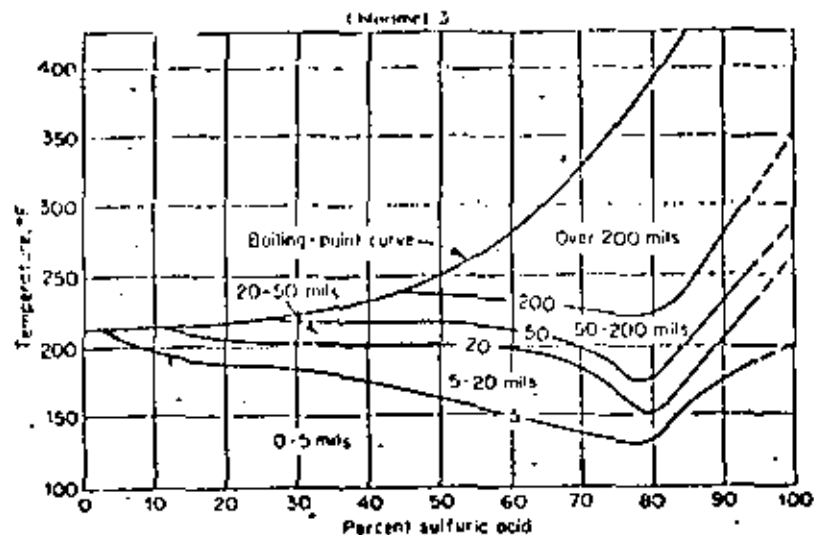


Fig. 7-8. Corrosion of Chlorimet 3 by sulfuric acid as a function of concentration and temperature.

Corrosión de chlorimet 3 en H_2SO_4

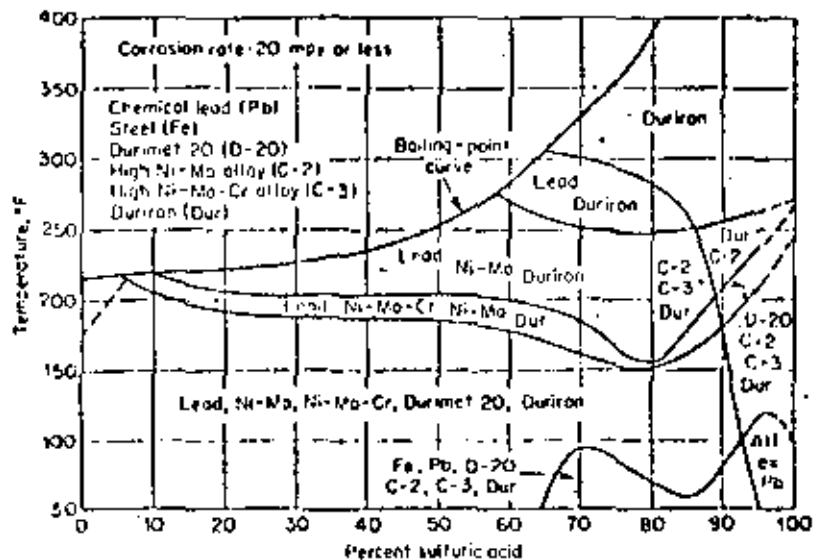


Fig. 7-9. Combined chart for corrosion of six alloys by sulfate acid.

Mapa combinado de la corrosión de 6 aleaciones en H_2SO_4

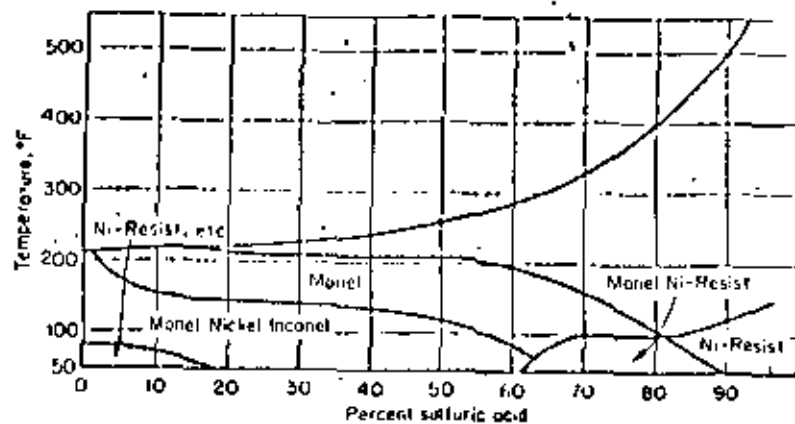


Fig. 7-10. Corrosion of several "nickel" alloys by sulfuric acid as a function of concentration and temperature. (Courtesy W. A. Luce, The Duriron Co., Inc.)

Corrosión de varias aleaciones de níquel en H_2SO_4

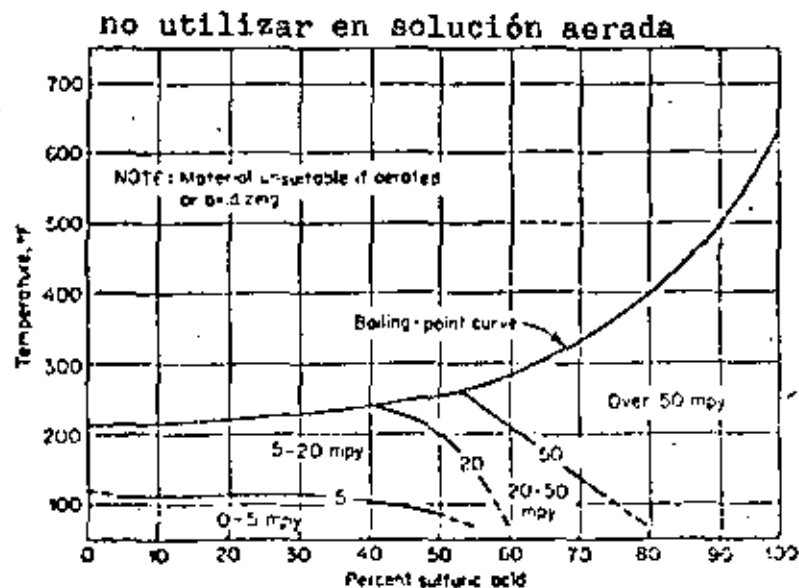


Fig. 7-11. Corrosion of aluminum bronze (90/10) by un-aerated sulfuric acid as a function of concentration and temperature. (Courtesy W. A. Luce, The Duriron Co., Inc.)

Corrosión de bronce al aluminio (10% Al) en H_2SO_4 no aerado.

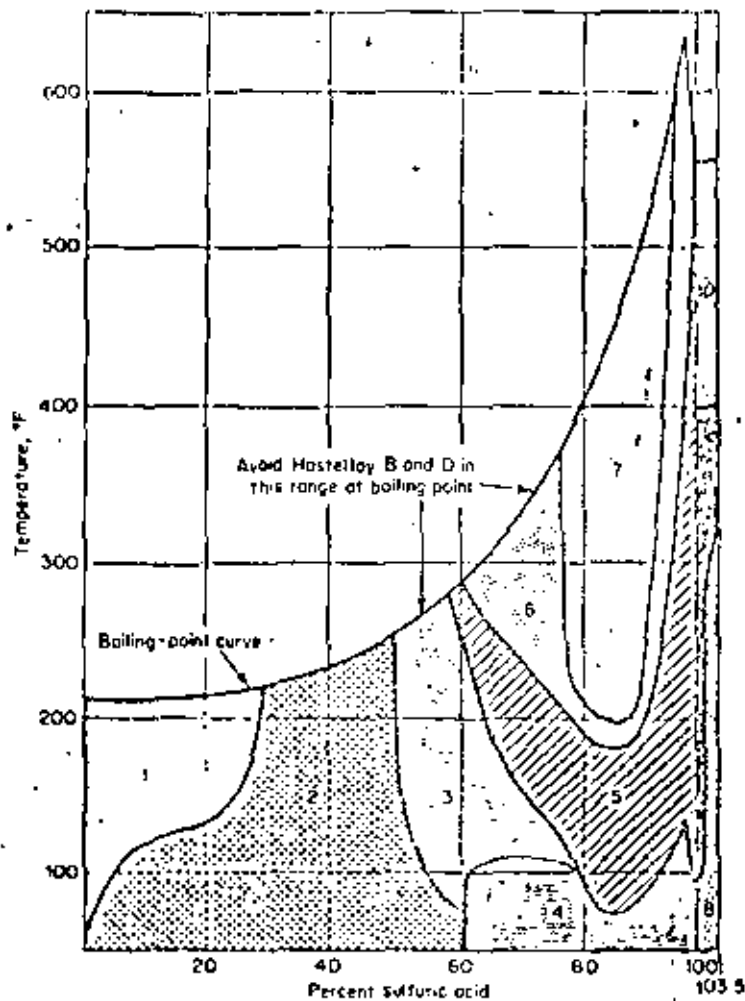
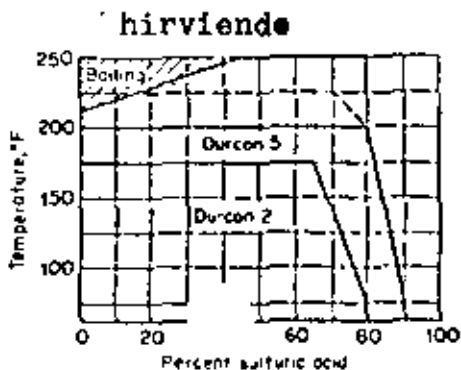


Fig. 7-12. Corrosion resistance of materials to sulfuric acid—corrosion rate less than 20 mpy. (Courtesy G. A. Nelson, Shell Development Co.)

Corrosión menos de 20 mpy en H_2SO_4



Resistencia a la corrosión en H_2SO_4 para Durcon 2 y 5

Fig. 7-14. Corrosion resistance of Durcons 2 and 5 to sulfuric acid.

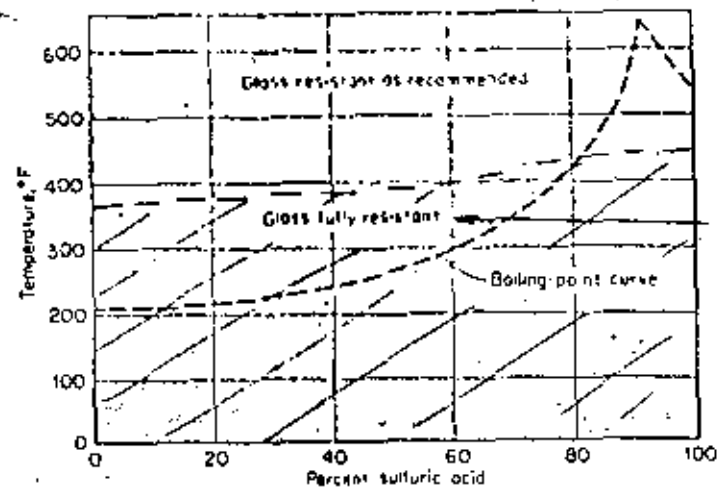


Fig. 7-13. Corrosion resistance of Pfaudler 53 glass to sulfuric acid. (Pfaudler Permutit Co.)

Resistencia a la corrosión de vidrio Pfaudler 53 en H_2SO_4

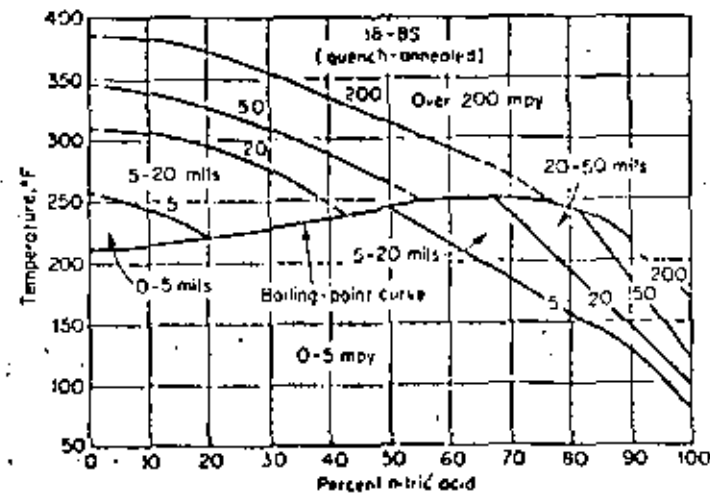


Fig. 7-15. Corrosion of quench-annealed 18-8S by nitric acid including elevated temperatures and pressures.

Corrosión de acero 18-8S tratado en HNO_3 hasta alta temperatura y presión

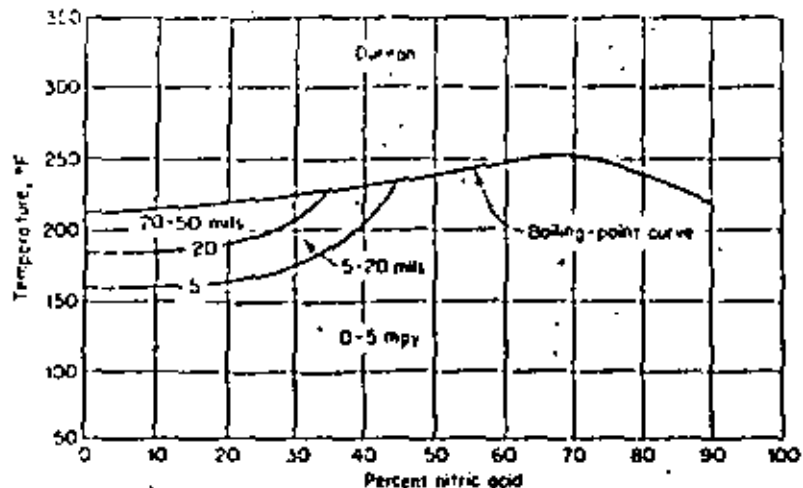


Fig. 7-16. Corrosion of high-silicon iron by nitric acid as function of concentration and temperature.

Corrosión de hierro a alto silicio en HNO_3 en función de concentración y temperatura.

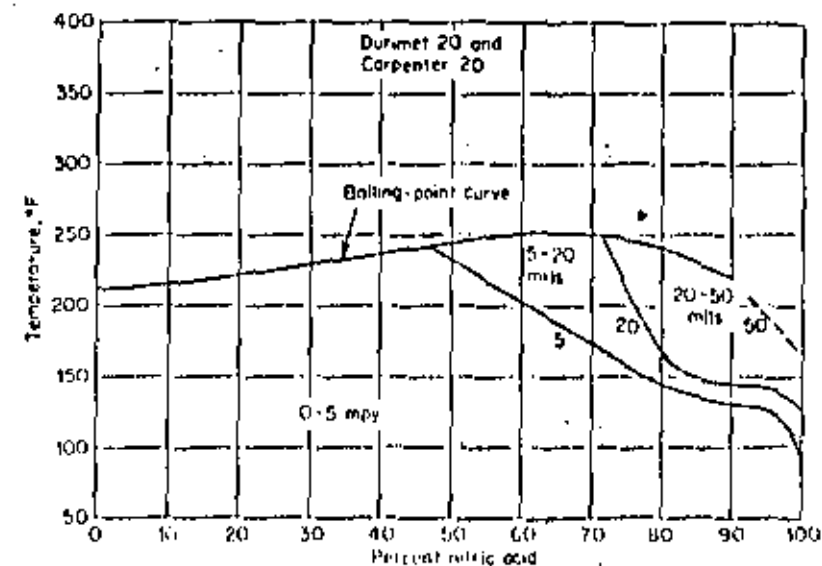


Fig. 7-17. Corrosion of Durimet 20 and Carpenter 20 by nitric acid as function of concentration and temperature.

Corrosión de Durimet 20 y Carpenter 20 en HNO_3 en función de concentración y temperatura.

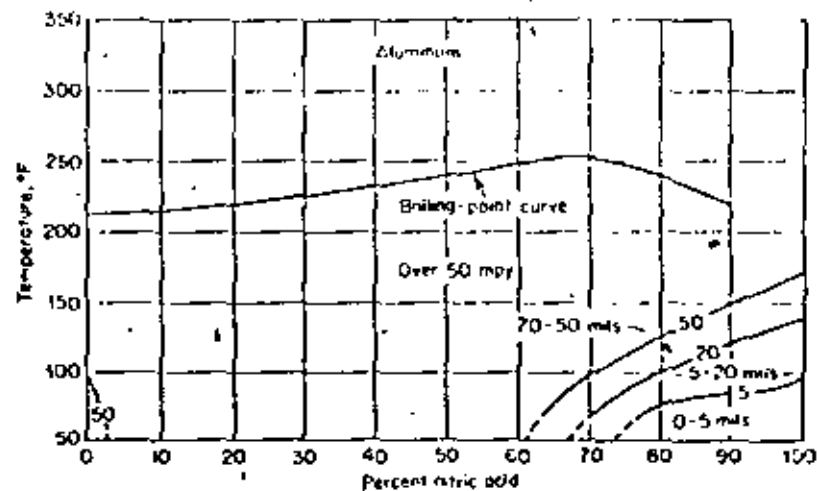


Fig. 7-18. Corrosion of aluminum by nitric acid as a function of concentration and temperature.

Corrosión de aluminio en HNO_3

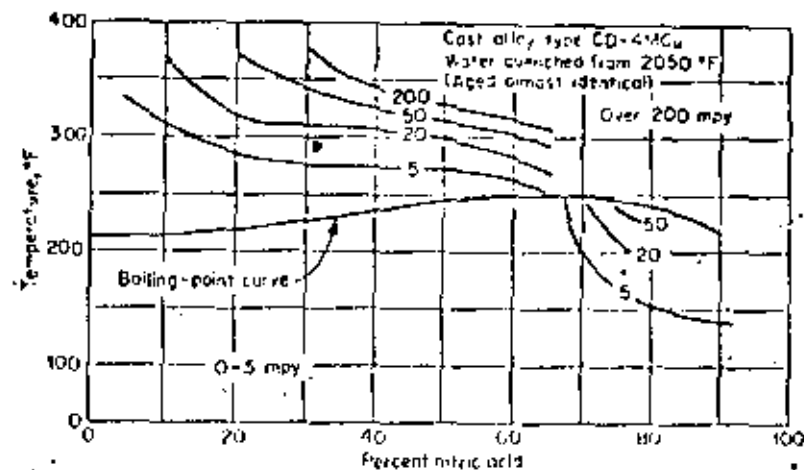


Fig. 7-19. Corrosion of CD-4MCu by nitric acid as a function of concentration and temperature.

Corrosión de CD-4MCu en HNO_3

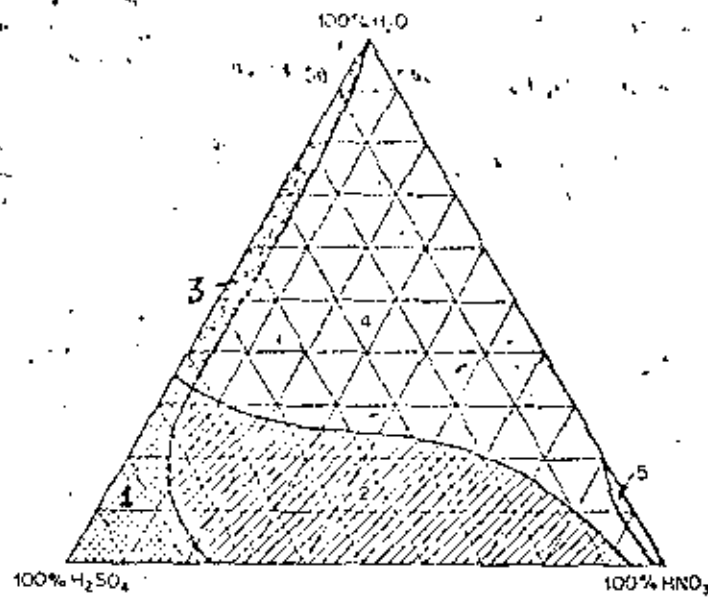


Fig. 7-20. Corrosion resistance of materials to mixtures of sulfuric and nitric acid at room temperature—less than 20 mpy. (Courtesy G. A. Nelson, Shell Development Co.)

Menos de 20 mpy de corrosión a temperatura ambiente en mezclas de $H_2SO_4 - HNO_3 - H_2O$

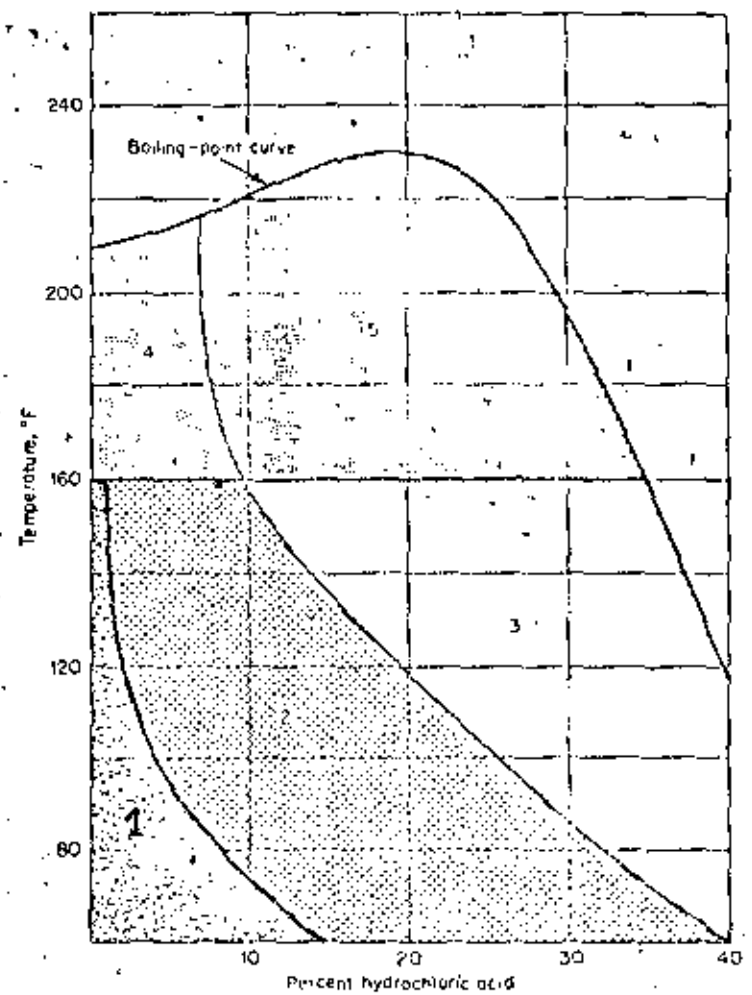


Fig. 7-21. Corrosion resistance of materials to hydrochloric acid—less than 20 mpy. (Courtesy G. A. Nelson, Shell Development Co.)

Resistencia a la corrosión (menos de 20 mpy) en HCl

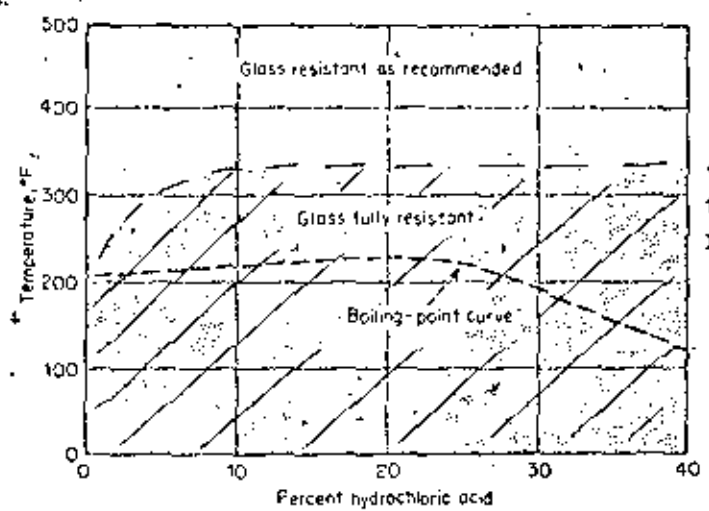


Fig. 7-22. Corrosion resistance of Pfudler 53 glass to hydrochloric acid. (Pfudler Permutit Co.)

vidrio totalmente resistente

Resistencia a la corrosión en HCl e vidrio Pfudler 53

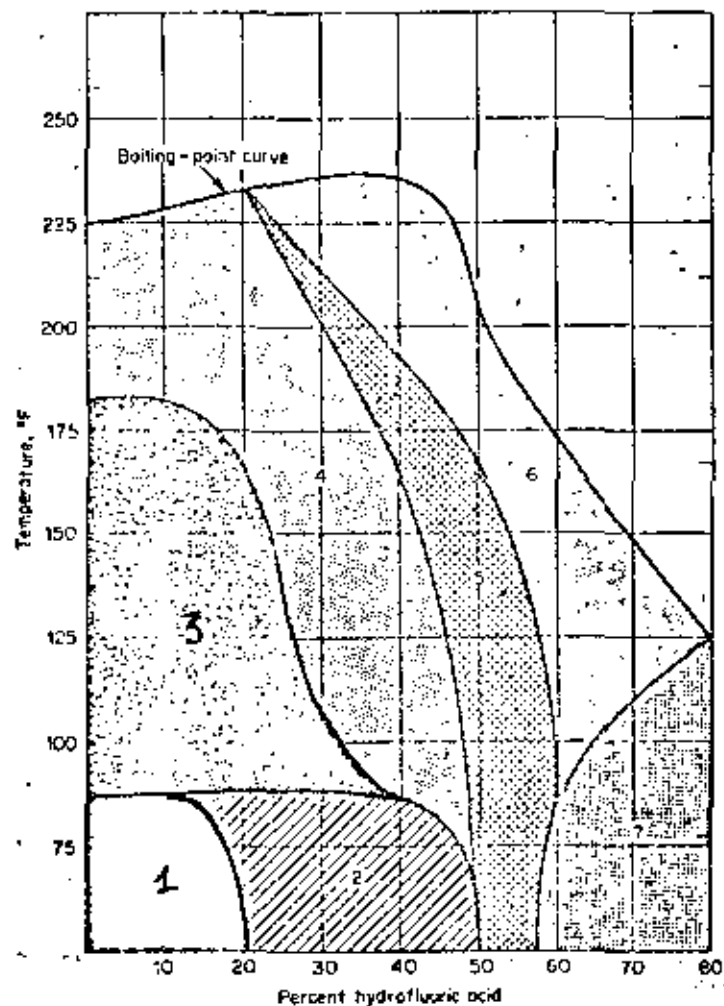


Fig. 7-21. Corrosion resistance of materials to hydrofluoric acid—less than 20 mpy. (Courtesy G. A. Nelson, Shell Development Co.)

Resistencia a la corrosión de algunos materiales en ácido hidrófluorhídrico (menos de 20 mpy)

Corrosión en ácidos orgánicos

Table 8-1 Corrosion by Organic Acids

Acid	Concentration	Temperature, °F	Aluminum*	Copper & bronze†	Type 304	Type 316	Durimet 20	Duriron
Acetic	50%	75	●	●	○	●	●	●
Acetic	50%	212	×	○	□	●	●	●
Acetic	Glacial	75	●	●	●	●	●	●
Acetic	Glacial	212	○	×	×	○	○	●
Citric	50%	75	○	□	○	○	●	●
Citric	50%	212	□	□	×	○	○	●
Formic	80%	75	○	○	○	●	●	●
Formic	80%	212	×	○	×	○	○	●
Lactic	50%	75	○	○	○	●	●	○
Lactic	50%	212	×	○	×	○	○	○
Maleic	50%	75	○	□	○	○	●	●
Maleic	50%	212	×	—	○	○	○	○
Naphthenic	100%	75	○	○	●	●	●	—
Naphthenic	100%	212	○	×	●	●	●	—
Tartaric	50%	75	○	□	●	●	●	●
Tartaric	50%	212	×	—	●	●	●	●
Fatty	100%	212	●	□	○	●	●	●

LEGEND: ● Less than 2 mpy, ○ less than 20 mpy, □ from 20 to 50 mpy, X over 50 mpy.

* More than 1% water for naphthenic and fatty acids.

† Aeration greatly increases corrosion rate.

SOURCE: Corrosion Data Survey, Shell Development Co., 1960.

ácido acético

● menos de 2 mpy

cítrico

○ menos de 20 mpy

fórmico

□ de 20 a 50 mpy

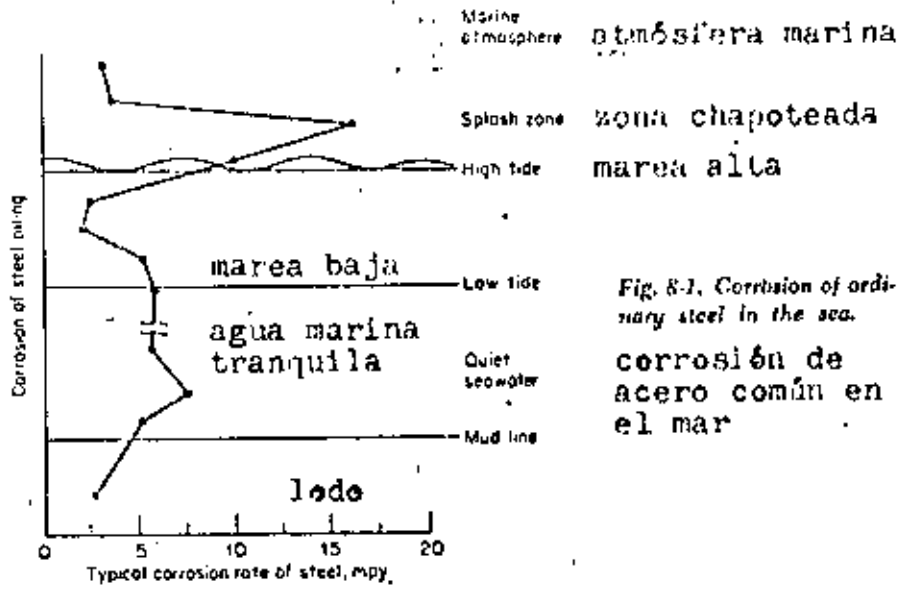
láctico

× más de 50 mpy

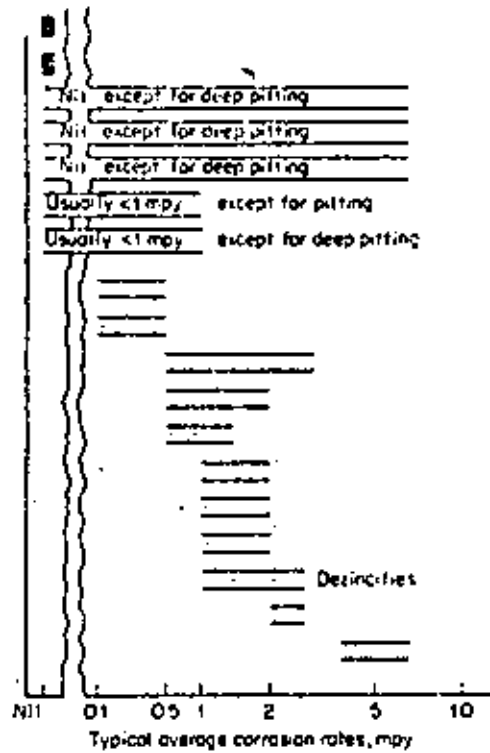
maleico

nafténico

tartrónico

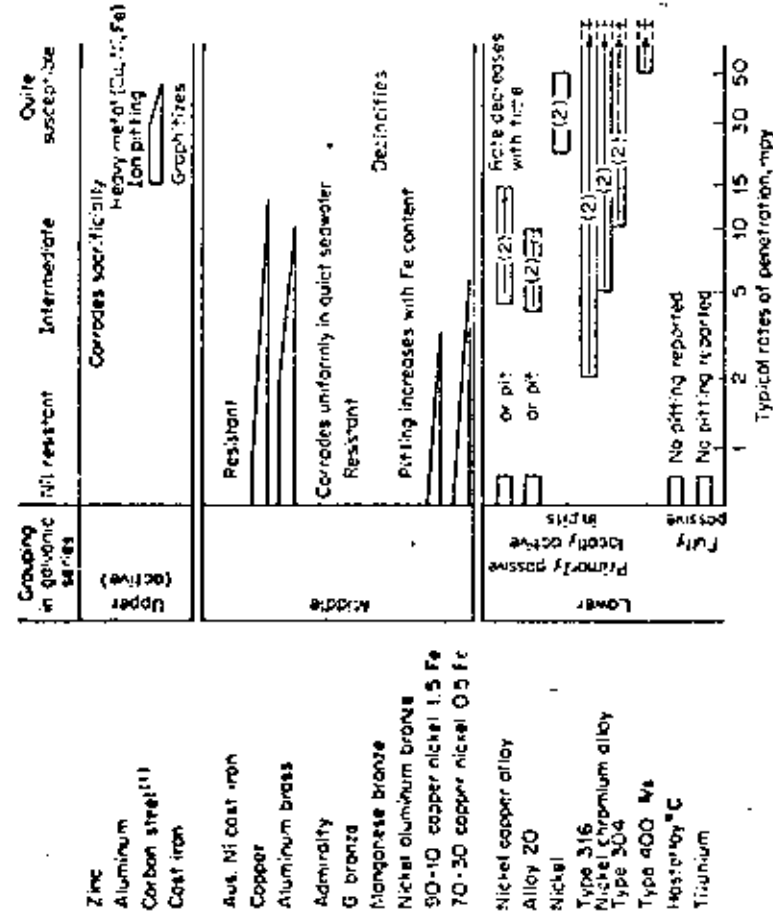


- Hastelloy® C
- Titanium
- Type 316
- Type 304
- Nickel chromium alloys
- Nickel copper alloy
- Nickel
- 70-30 copper nickel 0.5 Fe
- 90-10 copper nickel 1.5 Fe
- Copper
- Admiralty
- Aluminum brass
- G bronze
- Nickel aluminum bronze
- Nickel aluminum manganese bronze
- Manganese bronze
- Austenitic nickel cast iron
- Carbon steel



* Trademark Union Carbide Corporation

Fig. 8-2. Corrosion of metals and alloys by quiet seawater—less than 2 ft/sec.



(1) Shallow round-bottom pits

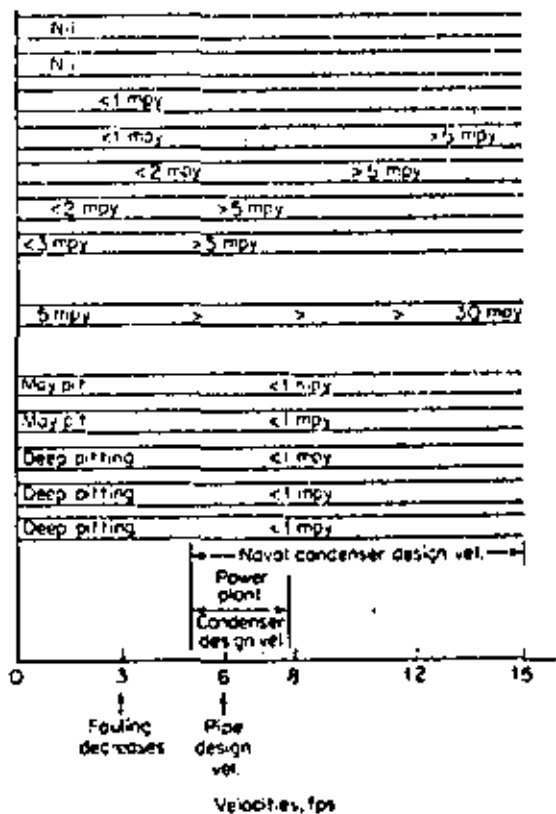
(2) As velocity increases above 3 ft/sec, pitting decreases. When continuously exposed to 5 ft/sec and higher velocities these metals, except series 400 Ni, tend to remain passive without any pitting over the full surface in the absence of crevices.

* Trademark Union Carbide Corporation

Fig. 8-3. Pitting in quiet seawater. Corrosión por picaduras en agua marina tranquila

Corrosión de metales y aleaciones en agua marina tranquila, menos de 2 pies/sec.

Hastelloy[®] "C"
 Titanium
 70-30 copper nickel 0.5 Fe
 90-10 copper nickel 1.5 Fe
 Aluminum brass
 Admiralty
 Copper
 Carbon steel
 Nickel copper alloy
 70-30 copper nickel 5% Fe
 Type 316
 Nickel chromium alloys
 Type 304



* Trademark Union Carbide Corporation

Fig. 8-1. Effect of velocity on corrosion of piping by seawater.

Efecto de la velocidad de flujo sobre la corrosión de tubos con agua marina

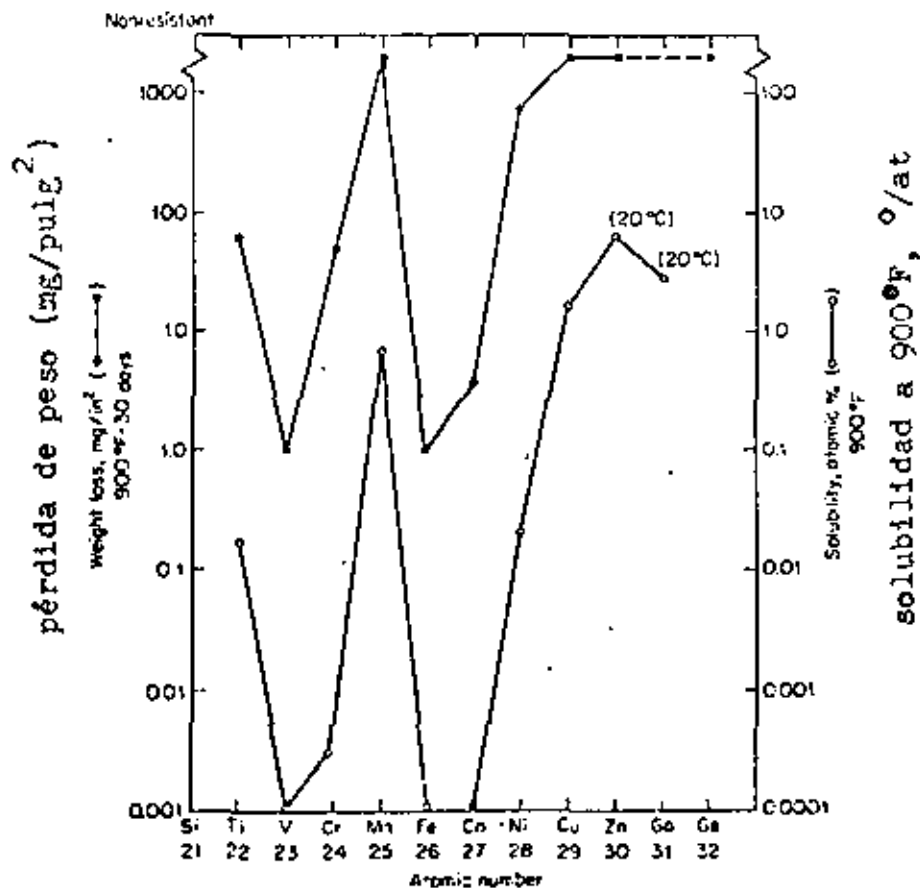


Fig. 8-10. Comparison of corrosion resistance with solubility. [J. F. Nejedlik and E. J. Varga, *Electrochem. Technol.*, 3:250 (1965).]

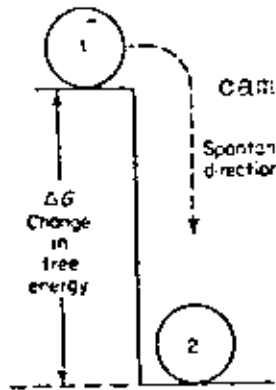
Comparación entre resistencia a la corrosión y solubilidad

Sc ¹ metal	Liquid metal and melting point in °C	°C															
		Hg	Ag	Cu	Bi	Pb	Sn	Br	Pb	In	Li	Tl	Cd	Zn	Sb	Hg	Al
Ferrous metals at °C																	
Pure iron																	
Carbon steel (soft or mild)																	
Gray cast iron																	
12 to 20% Cr irons																	
2 to 9 Cr steel (C, Si, Mn, S)																	
Low-Cr steel (C, V, Mn, Si)																	
Cr-Ni austenitic stainless																	
High-speed tool steel																	
High-nickel steel																	
Nonferrous metals																	
Aluminum:																	
Al-Cu, Al-Co, Al-Pb, Al-Sn																	
Beryllium																	
Chromium																	
Copper (C, Si, Be)																	
Aluminum bronze																	
Brass, tin-bronze																	
Manganese																	
Molybdenum																	
Nickel																	
Hastelloys A, B, C																	
High-Ni and Ni-Cr alloys																	
Monel and Ni-Cu alloys																	
Columbium																	
Platinum, gold, silver																	
Silicon																	
Co-Cr alloys (Stellite)																	
Tantalum																	
Titanium																	
Tungsten																	
Zirconium																	

Degree of resistance Δ face, may — — truncated or special shapes and cuts —
 (a) Data are for static systems, ferrous alloys etched by moving Hg unless it contains an inhibitor (I or Hg)
 (b) Vanadium steel, limited resistance at 660 °C
 (c) Beryllium-copper, good at 300 and 600 °C
 (d) Platinum, poor at 300 and 600 °C

Fig. 6-11. Condensed summary of resistance of materials to liquid metals at 300, 600, and 800 °C. (E. C. Miller, "Liquid Metals Handbook," 2d ed., p. 144. Government Printing Office, Washington, D.C., 1952.)

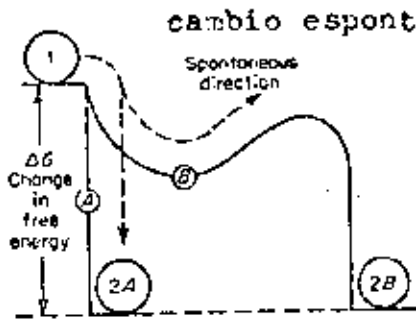
Resumen condensado de la resistencia de los materiales a metales líquidos a 300, 600 y 800° C.



cambio espontáneo

Fig. 9-1. Mechanical analogy of free energy change.

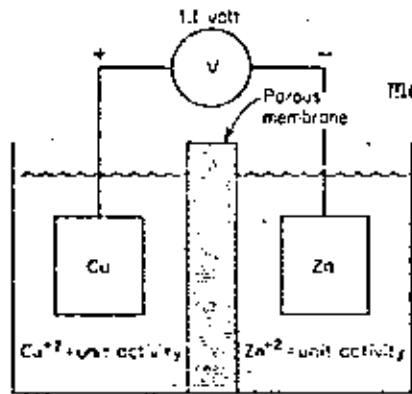
Analogía mecánica del cambio de entalpía libre



cambio espontáneo

Fig. 9-2. Effect of reaction path on reaction rate.

Efecto del camino de la reacción sobre su velocidad.



membrana porosa

Fig. 9-3. Reversible cell containing copper and zinc in equilibrium with their ions.

Celda reversible conteniendo zinc y cobre en equilibrio con sus iones

actividad unitaria

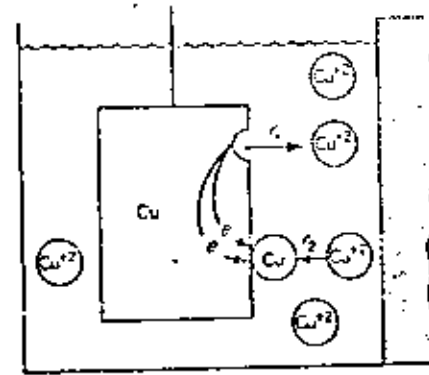


Fig. 9-4. Reversible copper electrode.

Electrodo reversible de cobre

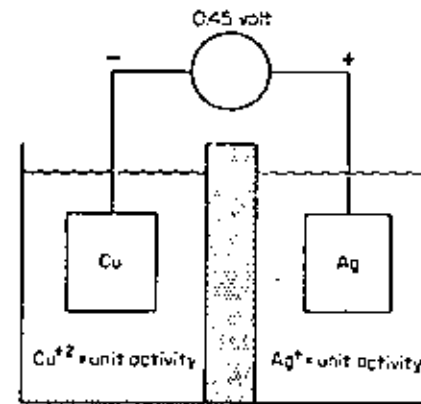


Fig. 9-5. Reversible cell containing copper and silver in equilibrium with their ions.

Celda reversible conteniendo cobre y plata en equilibrio con sus iones.

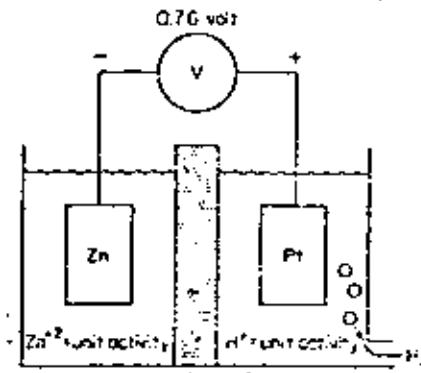


Fig. 9-6. Cell containing reversible zinc and hydrogen electrodes.

Celda con electrodos reversibles de zinc y de hidrógeno.

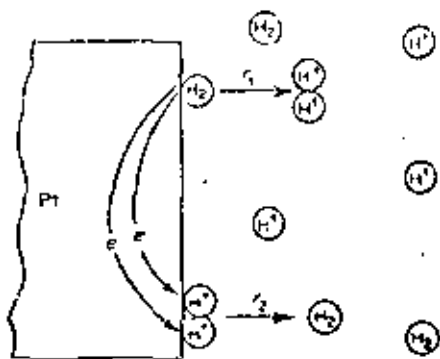


Fig. 9-7. Hydrogen electrode on platinum.
Electrodo de hidrógeno sobre platino

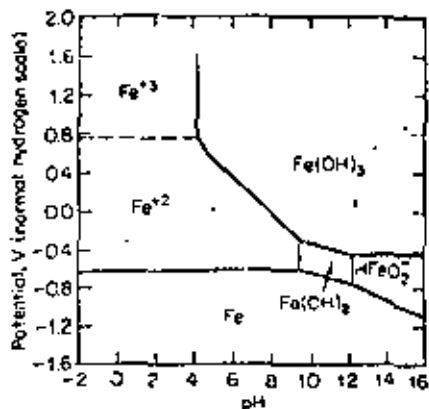


Fig. 9-7a. Simplified potential-pH diagram for the Fe-H₂O system. (M. Pourbaix, "Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions," pp. 307-321, Pergamon Press, New York, 1958.)

Diagrama potencial -pH o diagrama de Pourbaix (simplificado) para el sistema Fe-H₂O

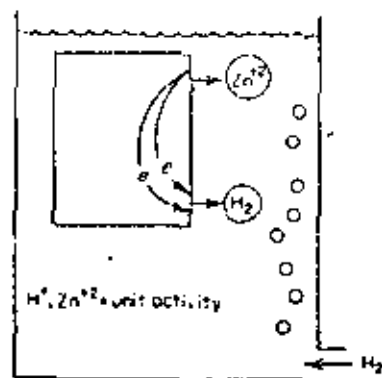


Fig. 9-9. Corroding zinc—schematic. Representación esquemática de la corrosión del cinc en ácido.

potencial contra electrodo de referencia de hidrógeno

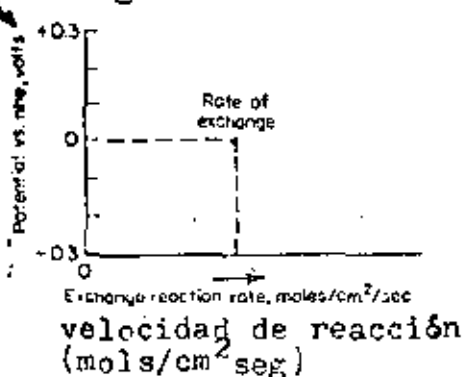


Fig. 9-10. Hydrogen-hydrogen-ion exchange on platinum. Corriente de intercambio hidrógeno-ion de hidrógeno sobre platino.

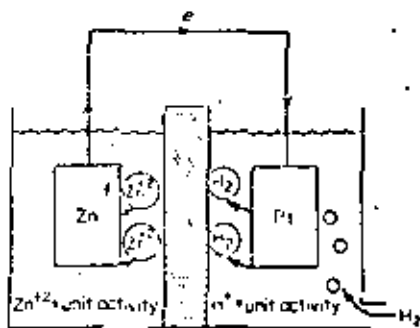


Fig. 9-8. Short-circuited cell containing zinc and hydrogen electrodes. Celda de electrodos de cinc e hidrógeno en corto circuito

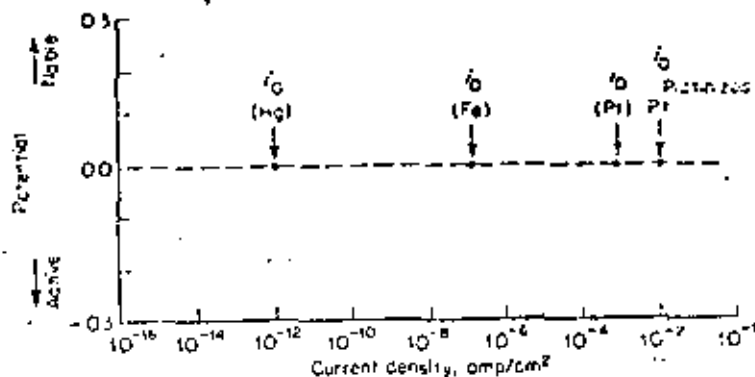


Fig. 9-11. Hydrogen-hydrogen-ion exchange current densities. Densidad de corriente de intercambio H⁰/i sobre varios materiales

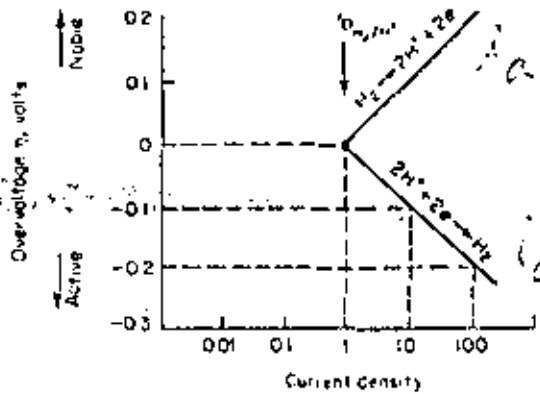


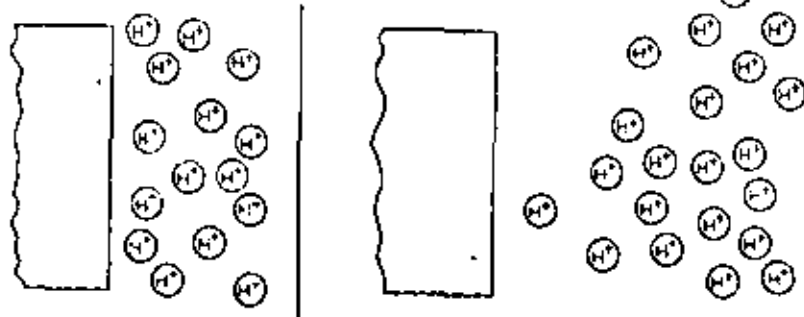
Fig. 9-12. Activation-polarization curve of a hydrogen electrode.

Curva de polarización de activación del electrodo de hidrógeno

densidad de corriente

reducción lenta

reducción rápida



Low reduction rate

High reduction rate

Fig. 9-13. Concentration gradients during hydrogen evolution—schematic. Representación esquemática del gradiente de concentración durante la evolución del hidrógeno

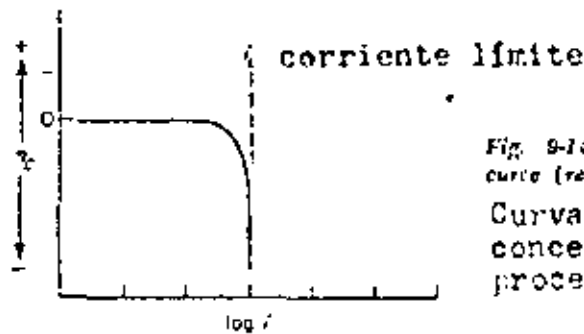


Fig. 9-14. Concentration polarization curve (reduction process).

Curva de polarización de concentración durante un proceso de reducción

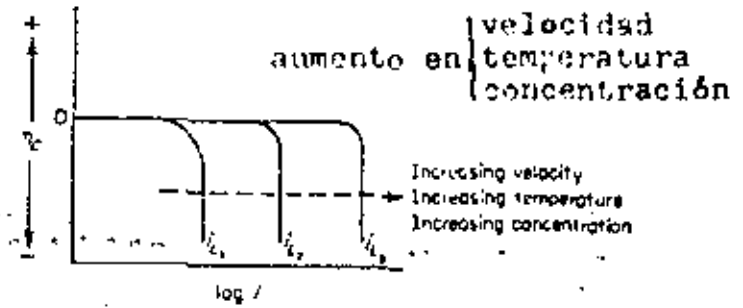


Fig. 9-15. Effect of environmental variables on concentration polarization curves.

Efectos de variables del ambiente sobre las curvas de polarización de concentración.

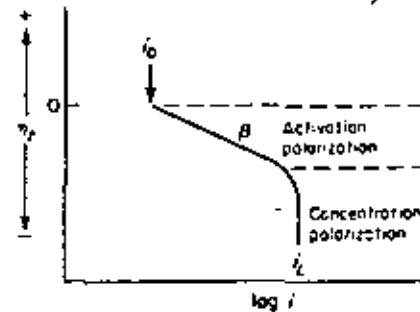


Fig. 9-18. Combined polarization curves—activation and concentration polarization.

Curva de polarización combinada (activación y concentración)

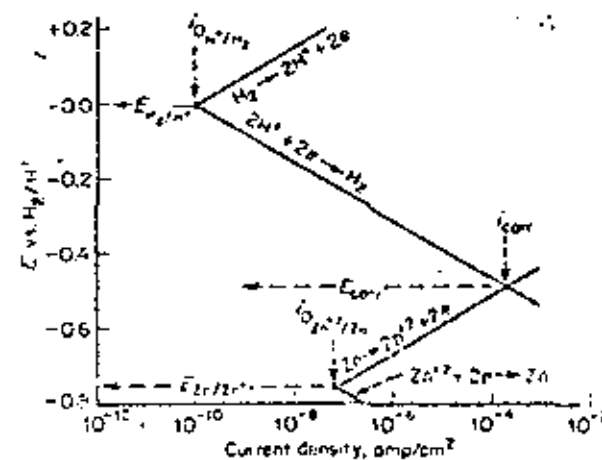


Fig. 9-17. Electrode kinetic behavior of pure zinc in acid solution—schematic.

Comportamiento cinético de zinc puro en una solución ácida (esquemáticamente)

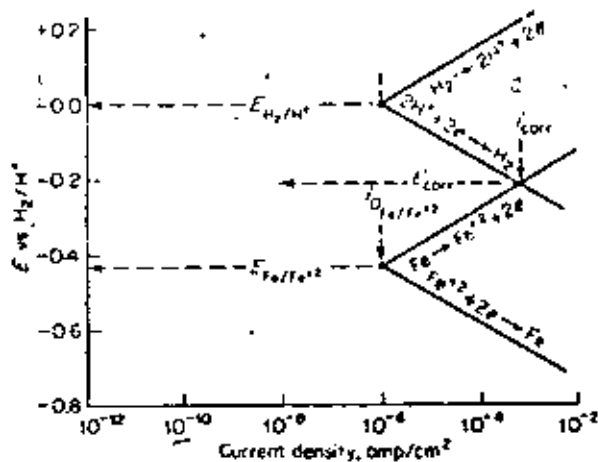


Fig. 9-18. Electrode kinetic behavior of pure iron in acid solution—schematic.

densidad de corriente

Representación esquemática de la cinética del comportamiento de hierro puro en ácido

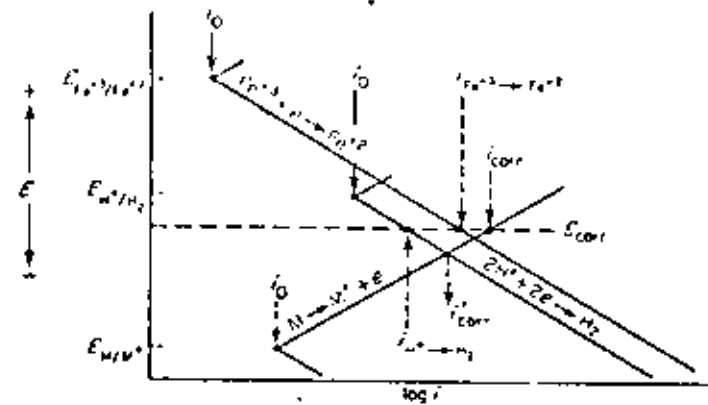


Fig. 9-20. Behavior of metal M in acid solution containing ferric salts showing calculations of reaction rates.

Comportamiento del metal M en una solución ácida conteniendo sales férricas para demostrar el cálculo de la velocidad de reacción

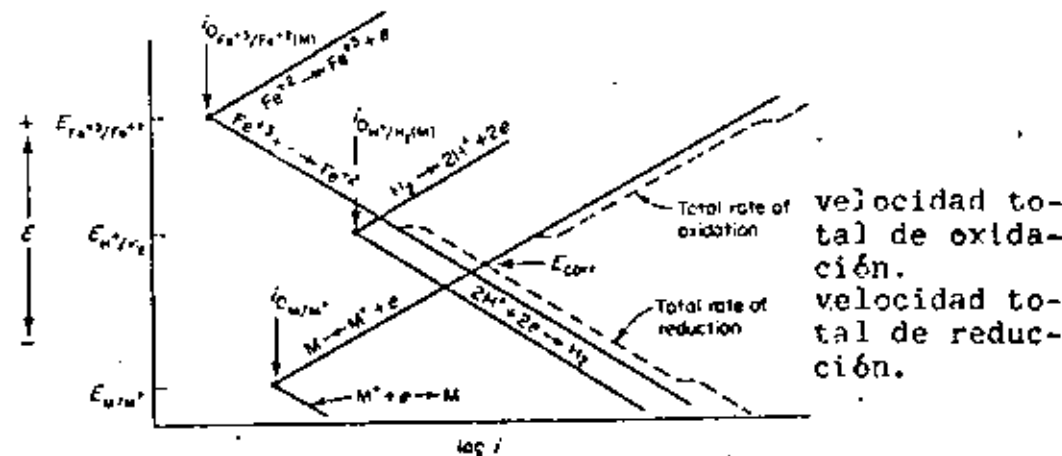


Fig. 9-19. Behavior of metal M in acid solution containing ferric salts showing determination of E_{corr} .

Comportamiento del metal M en una solución ácida conteniendo sales férricas, para determinación del potencial de corrosión E_{corr}

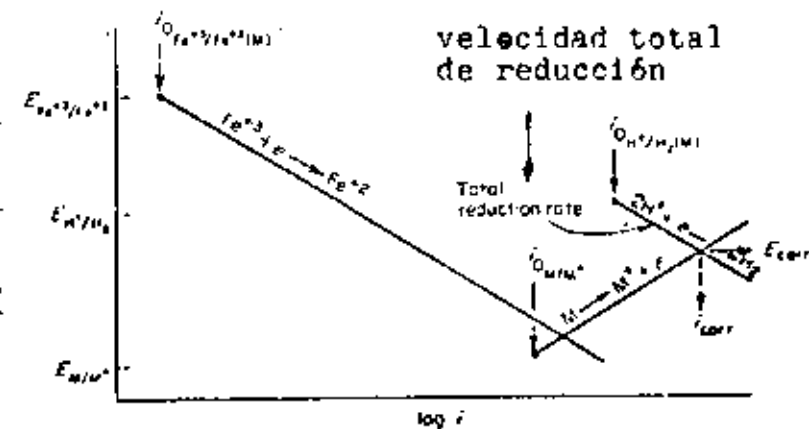


Fig. 9-21. Behavior of metal M in acid solution containing ferric salts showing effect of oxidizer exchange current density.

Comportamiento del metal M en una solución ácida con sales férricas demostrando el efecto de la corriente de intercambio del oxidante.

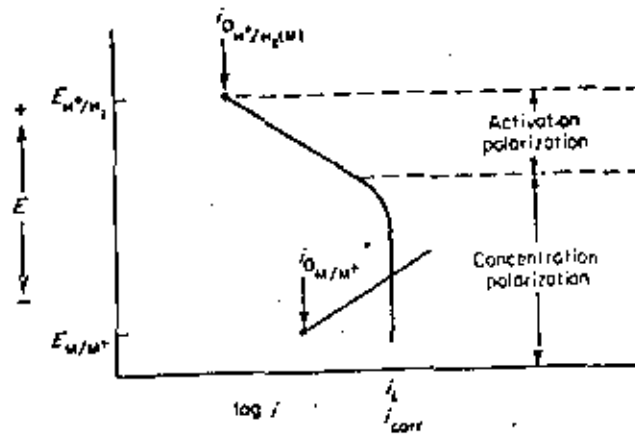


Fig. 9-22. Corrosion of metal M under reduction-diffusion control.

Corrosión del metal M con control de la reducción por difusión.

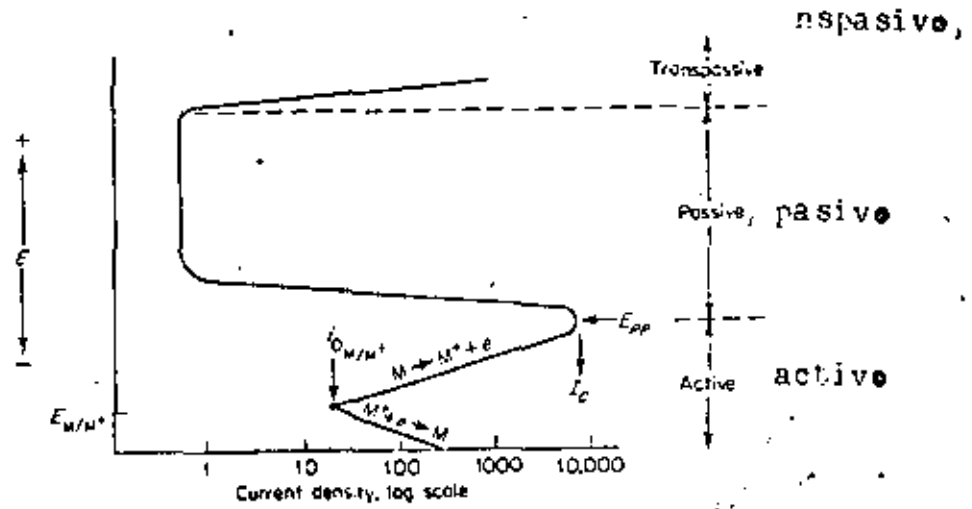


Fig. 9-24. Typical anodic dissolution behavior of an active-passive metal.

Curva típica de la corriente anódica de un metal con pasivación

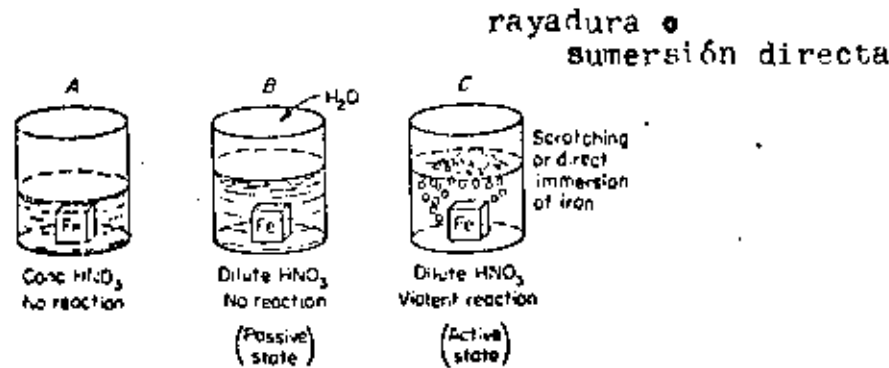


Fig. 9-23. Schematic illustration of Faraday's passivity experiments with iron.

Ilustración esquemática del experimento de Faraday sobre la pasivación del hierro

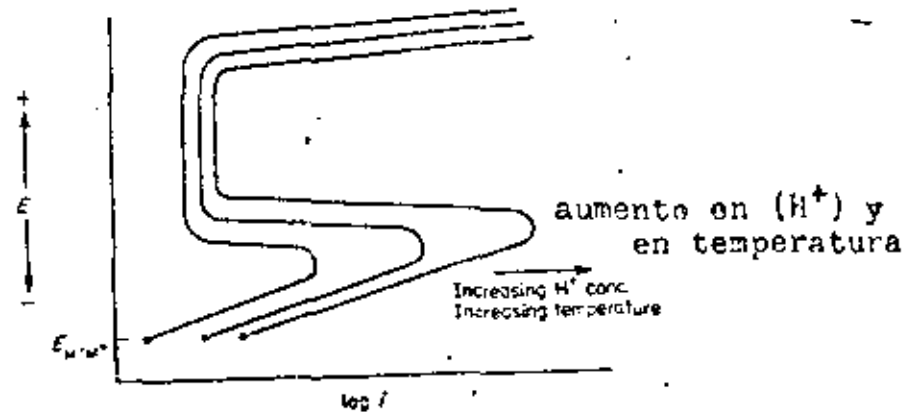


Fig. 9-25. Effect of temperature and acid concentration on anodic dissolution behavior of an active-passive metal.

Efecto de la temperatura y de la concentración sobre el comportamiento anódico de un metal con pasivación.

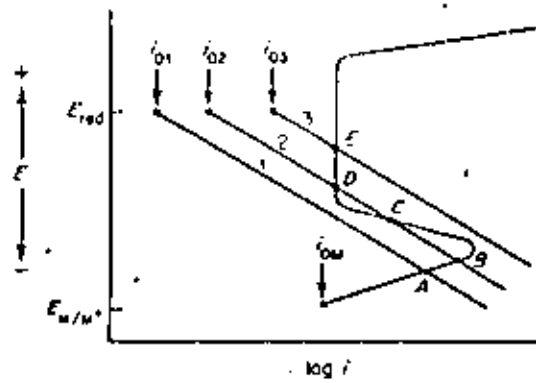


Fig. 9-26. Behavior of an active-passive metal under corrosive conditions.

Comportamiento de un metal con pasivación en condiciones de corrosión

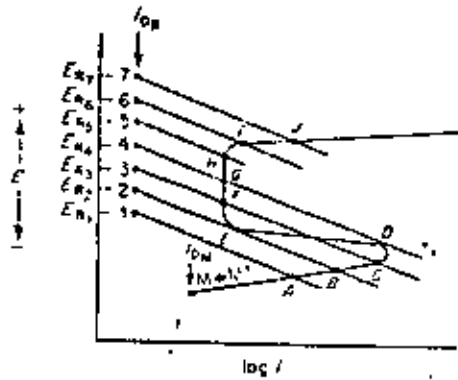


Fig. 10-1. Effect of oxidizer concentration on the electrochemical behavior of an active-passive metal. Efecto de la concentración de un oxidante sobre el comportamiento electroquímico de un metal con pasivación.

velocidad de corrosión (log)

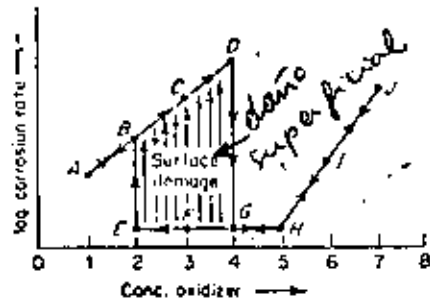


Fig. 10-2. Effect of oxidizer concentration on the corrosion rate of an active-passive metal. Efecto de la concentración de un oxidante sobre la velocidad de corrosión de un metal pasivable.

conc. oxidante

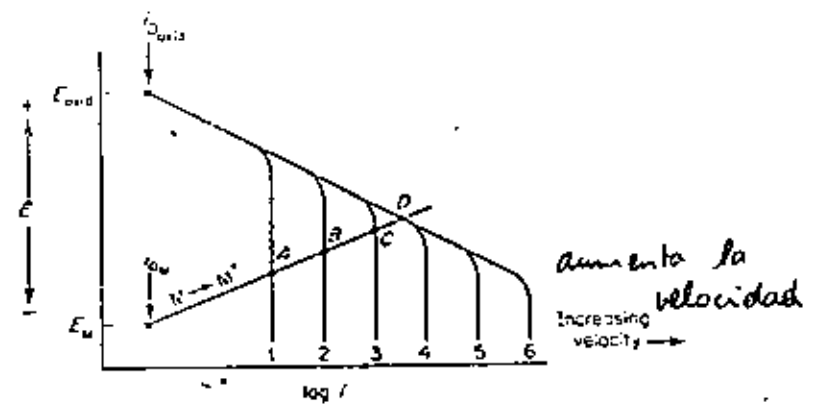


Fig. 10-3. Effect of velocity on the electrochemical behavior of a normal metal corroding with a diffusion-controlled cathodic process.

Efecto de la velocidad de flujo sobre el comportamiento electroquímico de un metal normal con corrosión en control catódico de difusión

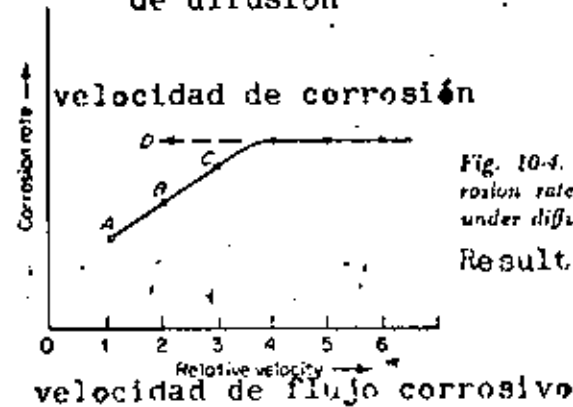


Fig. 10-4. Effect of velocity on the corrosion rate of a normal metal corroding under diffusion control.

Resultado de 10-3

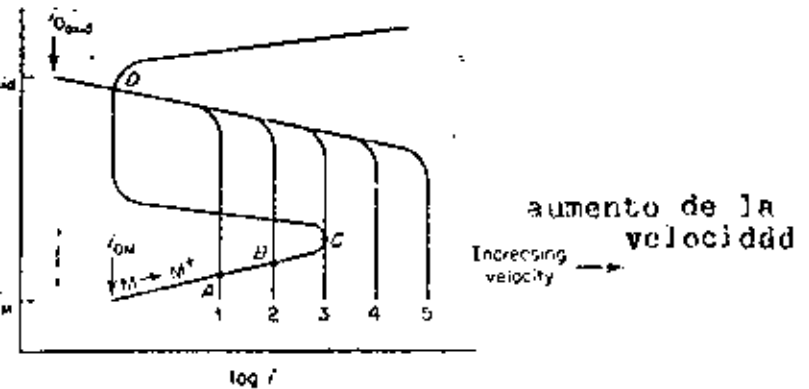


Fig. 10-5. Effect of velocity on the electrochemical behavior of active-passive metal corroding under diffusion control.

Efecto velocidad sobre metal pasivable

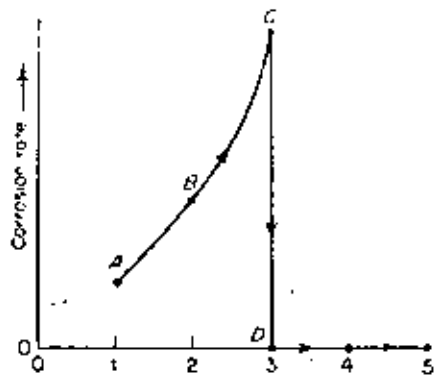


Fig. 10-6. Effect of velocity on the corrosion rate of an active-passive metal corroding under diffusion control.
Efecto de la velocidad del flujo corrosivo sobre la corrosión de un metal pasivable con control de difusión

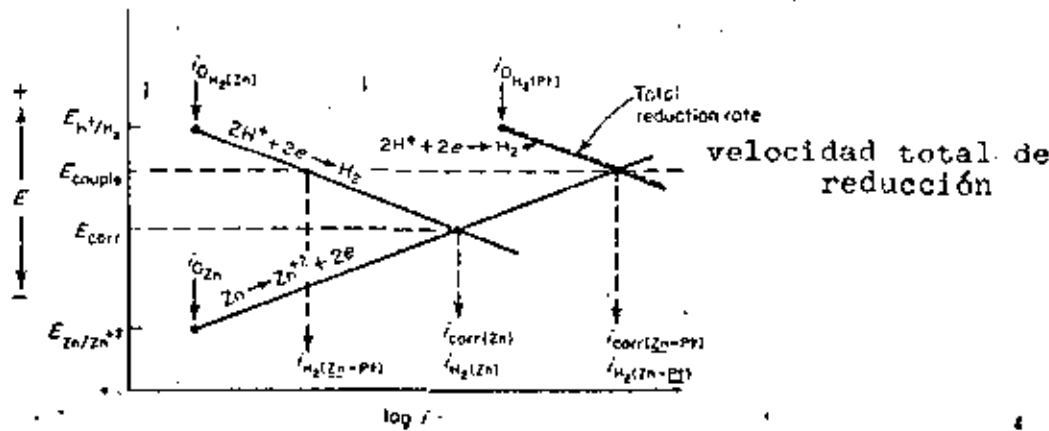


Fig. 10-7. Effect of galvanically coupling zinc to platinum.
Efecto de celda galvánica entre cinc y platino

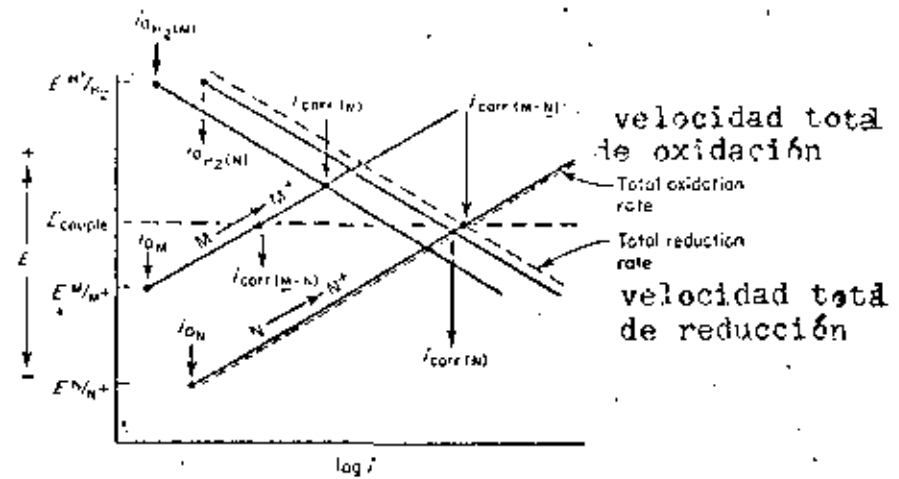


Fig. 10-9. Galvanic couple between two corroding metals.
Celda galvánica entre dos metales con corrosión

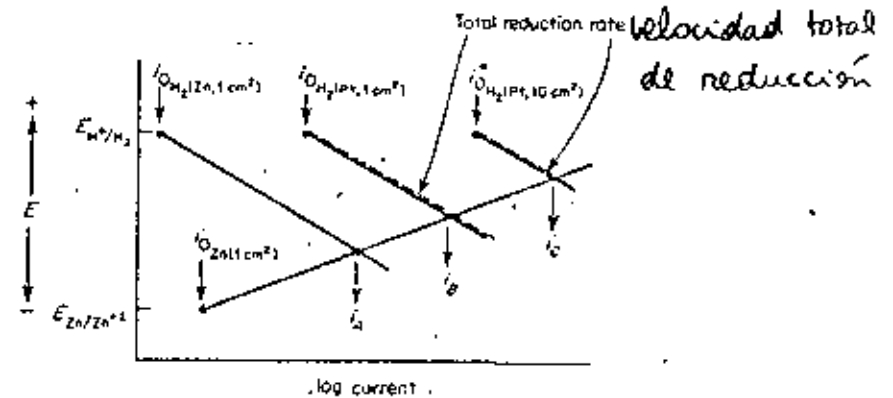


Fig. 10-10. Effect of cathode-anode area ratio on galvanic corrosion of zinc-platinum couples.
Efecto del área relativa cátodo/ánodo sobre la corrosión galvánica de la celda cinc-platino.

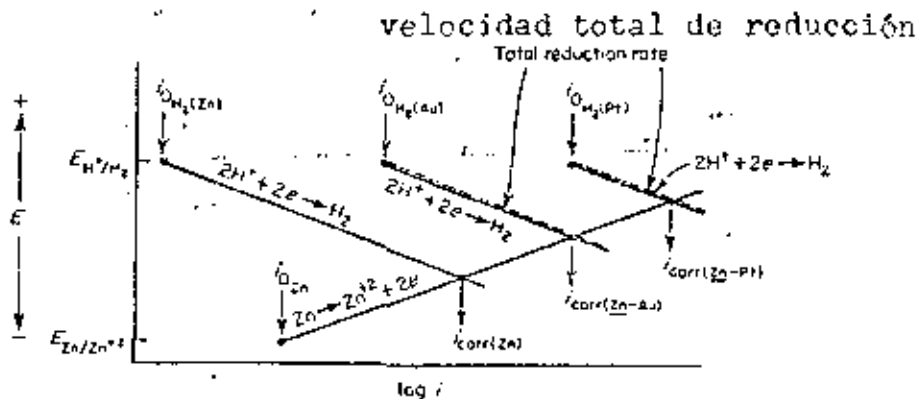


Fig. 10-8. Comparison of zinc-platinum and zinc-gold galvanic couples.
Comparación entre las celdas galvánicas cinc-platino y cinc-oro

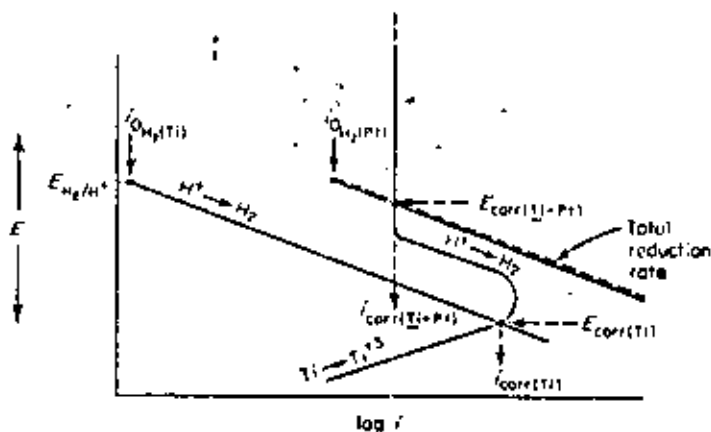


Fig. 10-11. Spontaneous passivation of titanium by galvanically coupling to platinum.

Pasivación espontánea del titanio por celda galvánica con platino

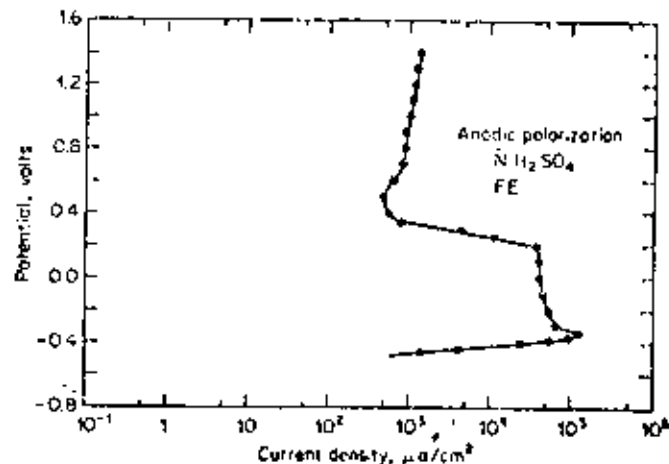


Fig. 10-13. Potentiostatic anodic polarization curve of iron in normal sulfuric acid. [R. F. Steigerwald and N. D. Greene, *J. Electrochem. Soc.*, 109:1026 (1962).]

Curva potencioestática de la polarización anódica de Fe en ácido sulfúrico 1N

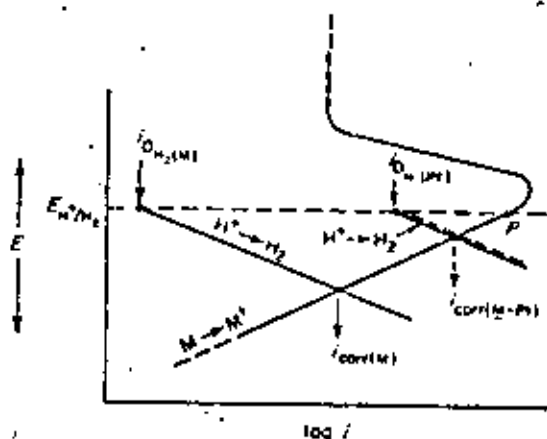


Fig. 10-12. Galvanic couple between an active-passive metal and platinum in air-free acid solution.

Celda galvánica entre un metal con pasivación y platino en una solución ácida no aireada

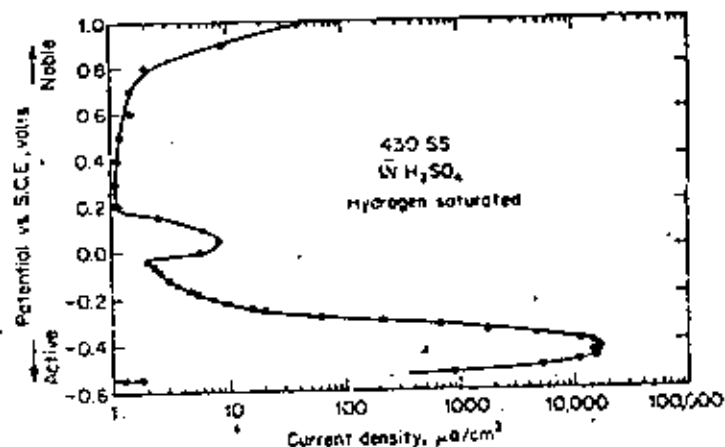


Fig. 10-14. Potentiostatic anodic polarization curves of 18Cr stainless steel (type 430) in normal sulfuric acid. [N. D. Greene, *Corrosion*, 18:136t (1962).]

Curva potencioestática de la polarización anódica de acero inoxidable 430 (18 Cr) en ácido sulfúrico 1N.

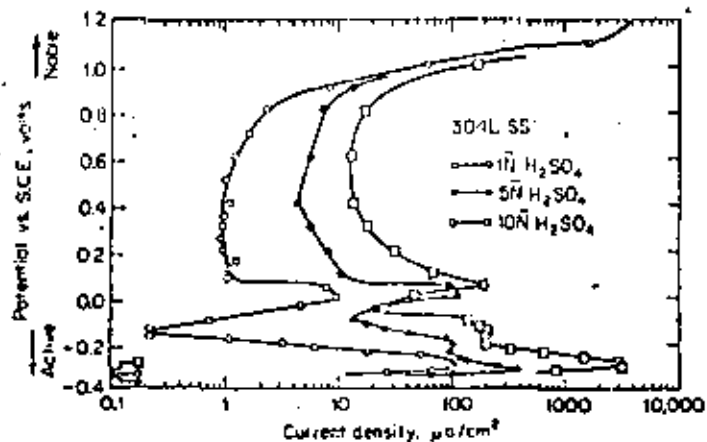


Fig. 10-15. Potentiostatic anodic polarization curve of 18Cr-8Ni stainless steel (type 304L) in normal sulfuric acid (unpublished data).

Curva potencioestática de la polarización anódica de un acero inoxidable 304 L (18 Cr-8 Ni) en ácido sulfúrico.

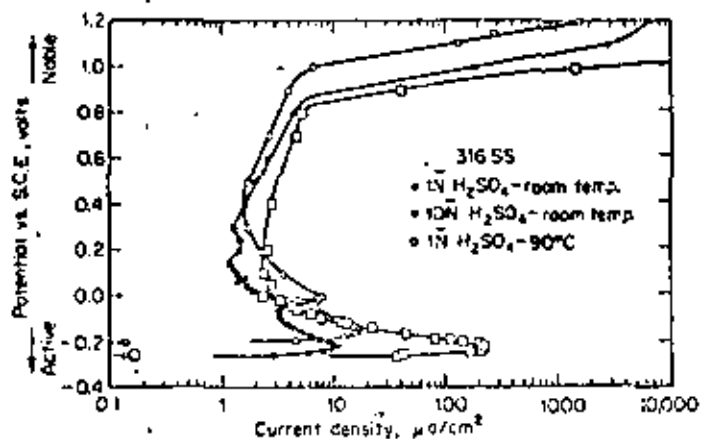


Fig. 10-16. Potentiostatic anodic polarization curve of 18Cr-8Ni-2Ni stainless steel (type 316) in normal sulfuric acid (unpublished data).

Curva potencioestática de la polarización anódica de un acero inoxidable 316 (18Cr-8Ni-2Ni) en ácido sulfúrico.

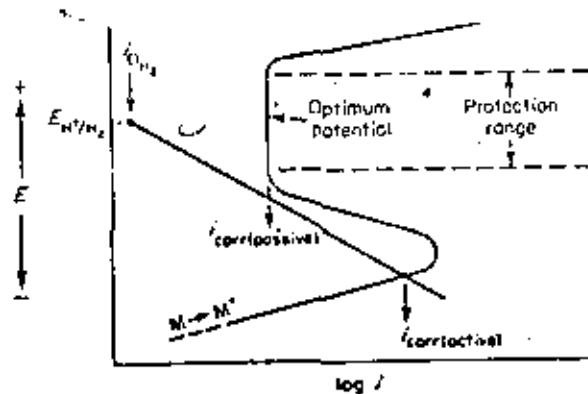


Fig. 10-17. Schematic diagram showing protection range and optimum potential for anodically protecting an active-passive metal.

Diagrama esquemático representando el rango de protección y potencial óptimo para la protección anódica de un metal pasivable

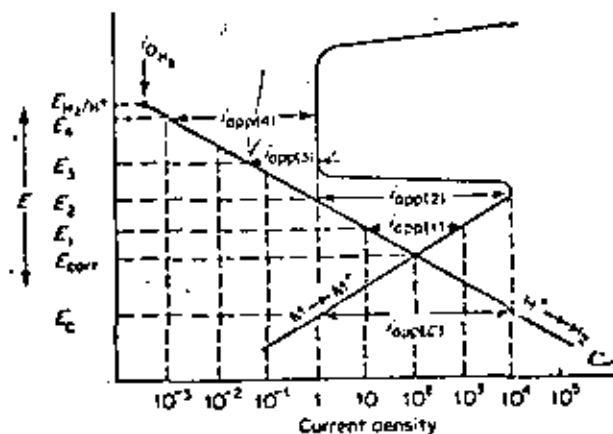


Fig. 10-18. Effect of applied anodic and cathodic currents on the behavior of an active-passive system.

Efecto de corrientes aplicadas (anódicas y catódicas) sobre el comportamiento de un sistema pasivable.

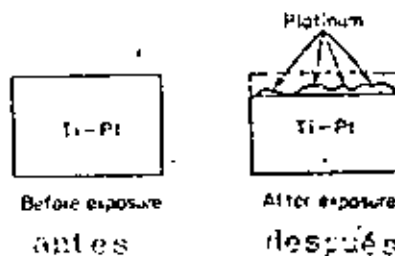


Fig. 10-19. Surface enrichment of platinum during corrosion of a titanium-platinum alloy.

Enriquecimiento superficial en Pt de una aleación Ti-Pt durante la corrosión

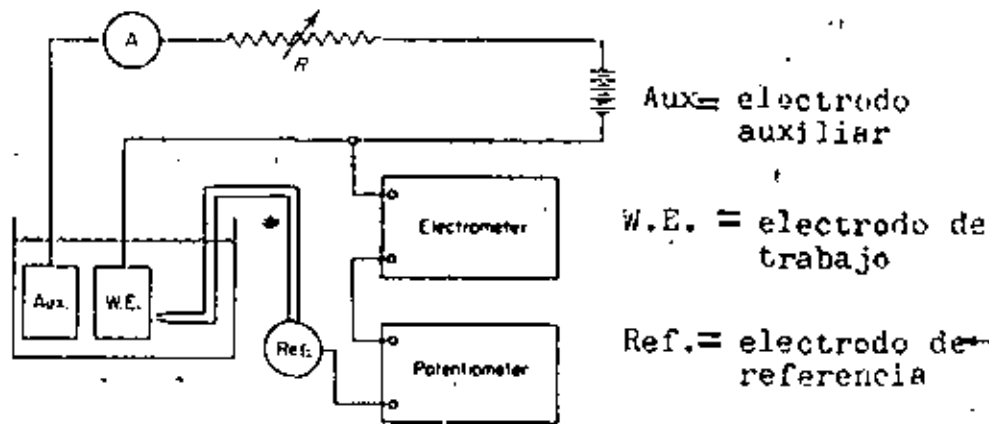


Fig. 10-20. Electric circuit for cathodic polarization measurements.

Circuito eléctrico para medición de la polarización catódica

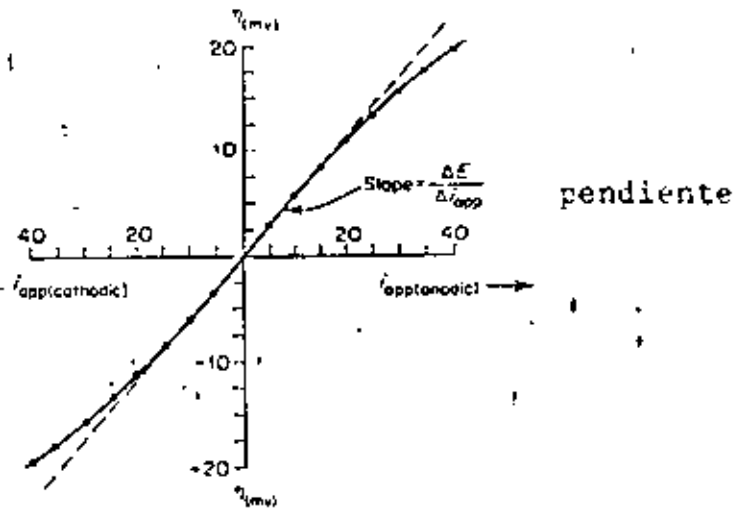


Fig. 10-22. Applied-current linear-polarization curve.
 Curva de corriente aplicada con polarización lineal

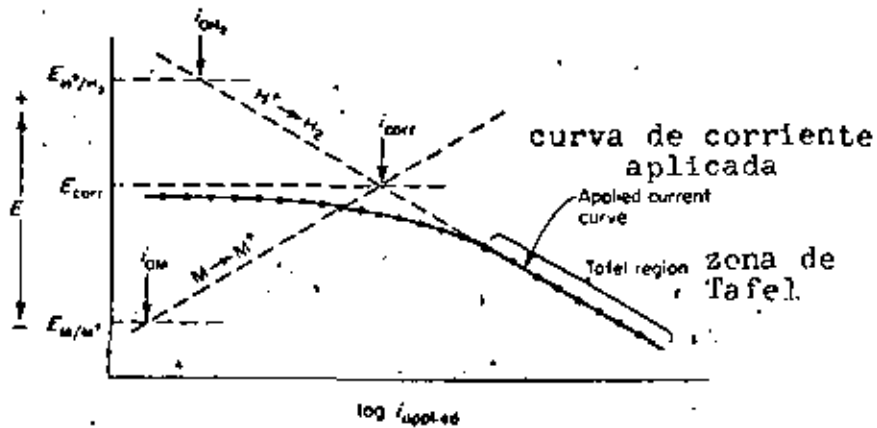


Fig. 10-21. Applied current cathodic polarization curve of a corroding metal showing Tafel extrapolation.

Extrapolación de Tafel en curva de corriente aplicada en polarización catódica

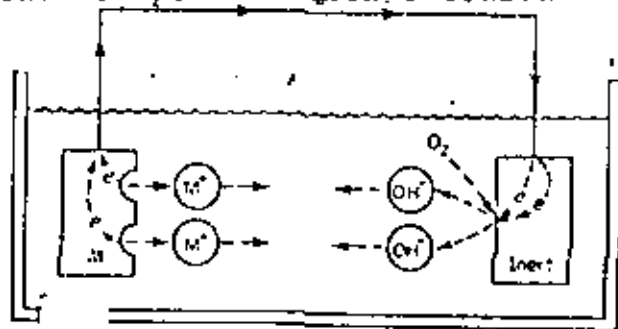


Fig. 11-1. Aqueous galvanic corrosion system. Sistema acuoso de corrosión galvánica

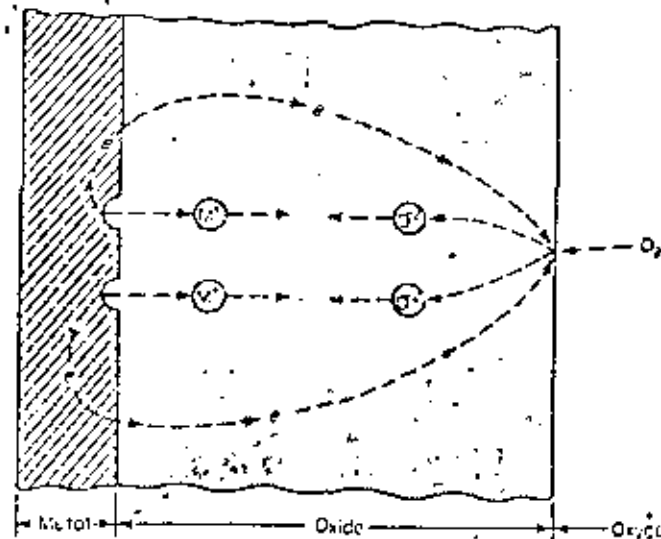


Fig. 11-2. Schematic illustration of electrochemical processes occurring during gaseous oxidation.
 Representación esquemática del proceso electroquímico durante la oxidación gaseosa (seca).

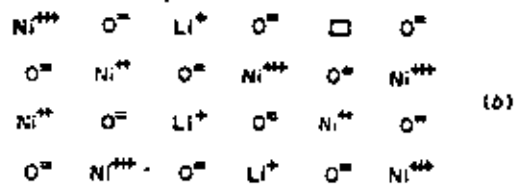


Fig. 11-8. Idealized lattice structure of nickel oxide, a p-type semiconductor. (a) Pure NiO; (b) effect of Li⁺ additions; (c) effect of Cr³⁺ additions.

Estructura cristalina simplificada de NiO como semiconductor tipo p
 a) NiO puro; b) efecto de adición de Li⁺; c) efecto de adición de Cr³⁺

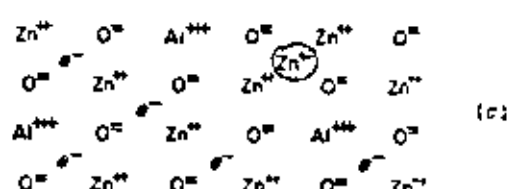
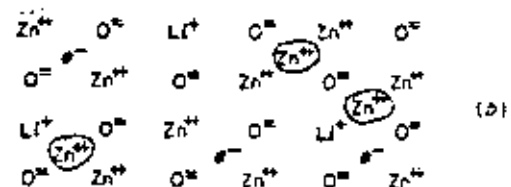
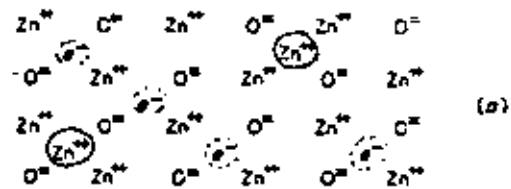


Fig. 11-9. Idealized lattice structure of zinc oxide, and n-type semiconductor. (a) Pure ZnO; (b) effect of Li⁺ additions; (c) effect of Al³⁺ additions.

Estructura cristalina simplificada de ZnO como semiconductor n
 a) ZnO puro; b) efecto de adición de Li⁺; c) efecto de adición de Al³⁺

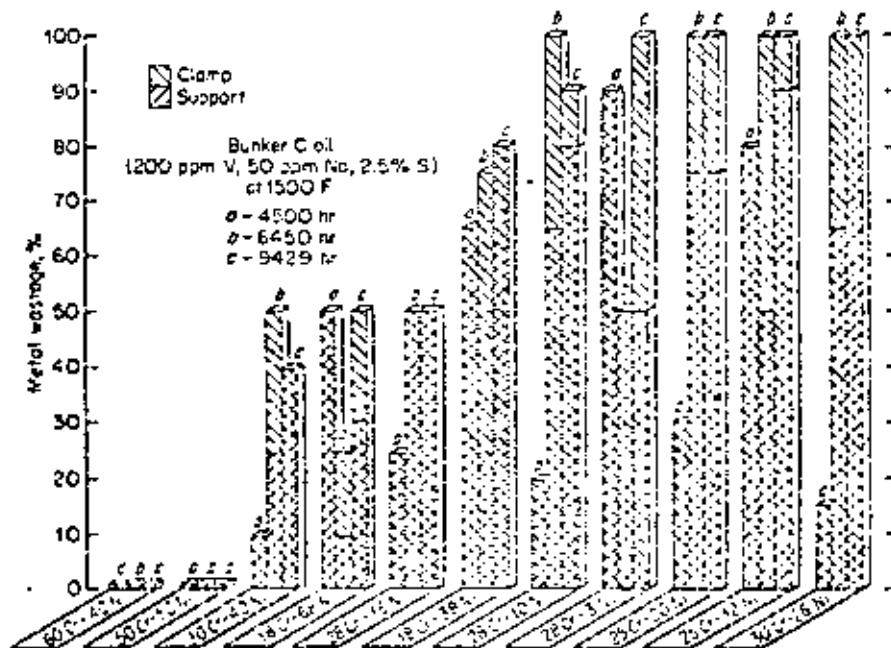


Fig. 11-8. Oxidation of furnace tube supports exposed to high-vanadium fuel oil combustion products. [Nickel Topics, 18:4 (1955), International Nickel Company, New York.]

Oxidación de soportes de tubos de horno expuestos a los productos de combustión de un crudo de alto vanadio

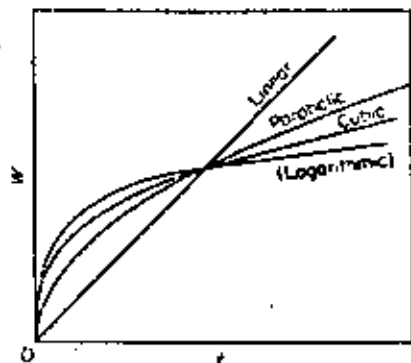


Fig. 11-7. Oxidation-rate laws.
Leyes de oxidación

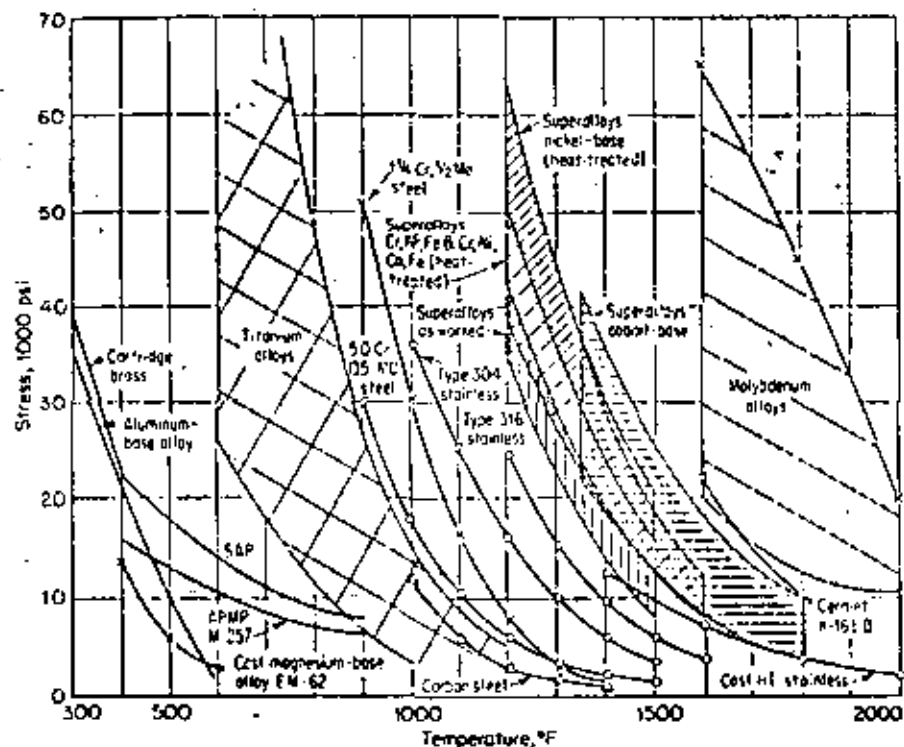


Fig. 11-9. Stress to rupture in 1000 hr vs. temperature. (H. C. Gross and W. F. Simmons, ASM Preprint, 1954. See also "Super Alloys," Unicentral-Cyclops Steel Corp., Bridgeville, Pa.)
Esfuerzo para ruptura después de 1000 h. en función de la temperatura.

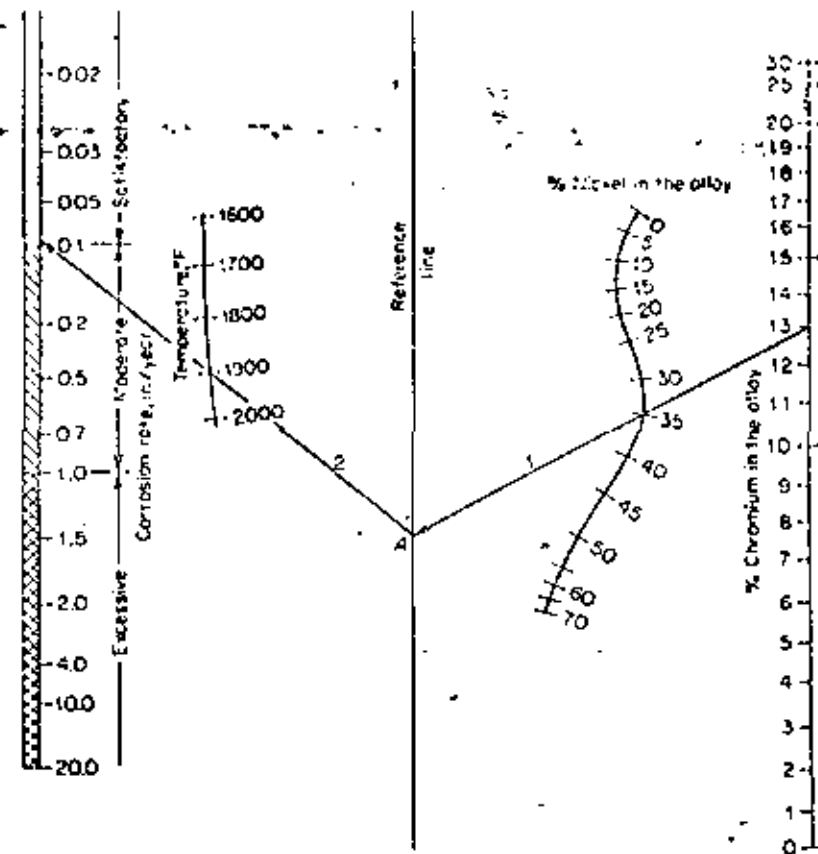


Fig. 11-10. Air corrosion of Fe-Ni-Cr alloys. To use the nomographs: (1) Knowing the composition and temperature: If an alloy of 13% Cr and 35% Ni were contemplated for use in air at 1900°F, estimate the corrosion rate as follows: Draw a straight line (line 1) connecting the % Ni and % Cr to intersect reference line A. Then draw another line (line 2) through the temperature selected, 1900°F, and read the corrosion rate, in this case, about 0.09 in./year. This is an average rate for a 100-hr test and would be a conservative estimate for a longer exposure. (2) Knowing the temperature and tolerable corrosion: By reversing the above sequence one may select a suitable composition from a series of alloys having equal corrosion resistance by a series of lines radiating from the intersection point on the reference line. This nomographic chart is based on the 100-hr test data of Braunas, Gow, and Harder, [Prac. Am. Soc. Testing Mater., 46:879 (1946)] and presents air-corrosion data in concise and convenient form which would otherwise require pages of tables or numerous curves. Loss in accuracy is to be expected in condensing data and, should more precise data be required, the original article may be consulted. (Metal Progr. Data Sheet, December, 1954, p. 114B.)

Corrosión de aleaciones Fe-Ni-Cr al aire

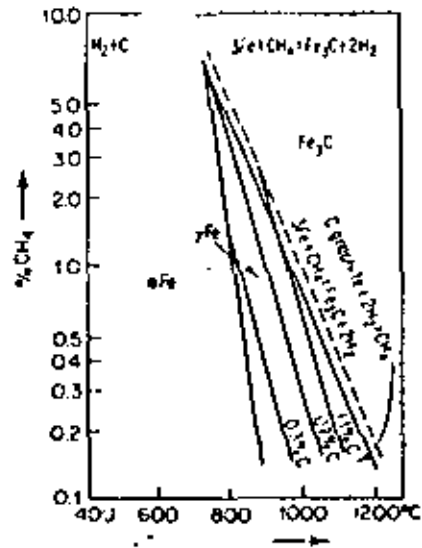


Fig. 11-12. Equilibrium diagram of the Fe-CH₄-H₂ system. [W. D. Jones, "Fundamental Principles of Powder Metallurgy," p. 513, Edward Arnold (Publishers) Ltd., London, 1960.] Note: Figure applied only for pure methane-hydrogen mixtures. Presence of inert gases (e.g., nitrogen) renders it inaccurate.

Diagrama de equilibrio del sistema Fe-CH₄-H₂

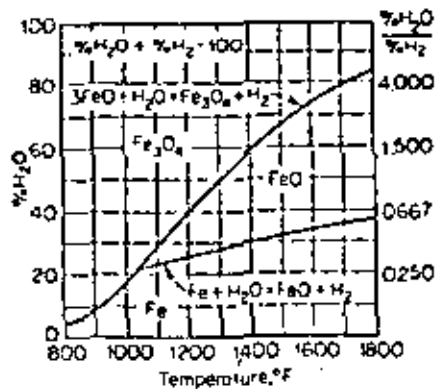


Fig. 11-14. Equilibrium diagram of the Fe-H₂-H₂O system. ("Metals Handbook," vol. 2, p. 6S, American Society for Metals, Metals Park, Ohio, 1964.) Note: Figure applies only for pure H₂-H₂O mixtures.

Diagrama de equilibrio del sistema Fe-H₂-H₂O

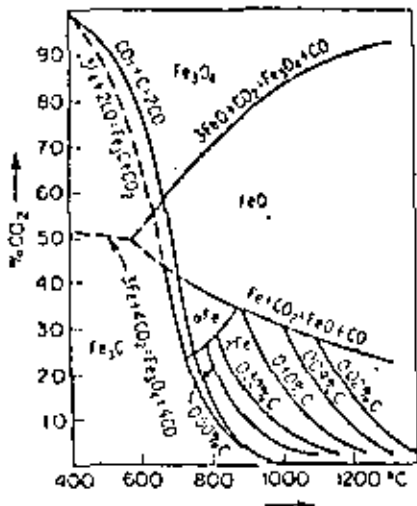


Fig. 11-15. Equilibrium diagram of the Fe-CO-CO₂ system. [W. D. Jones, "Fundamental Principles of Powder Metallurgy," p. 537, Edward Arnold (Publishers) Ltd., London, 1960.]

Diagrama de equilibrio del sistema Fe-CO-CO₂

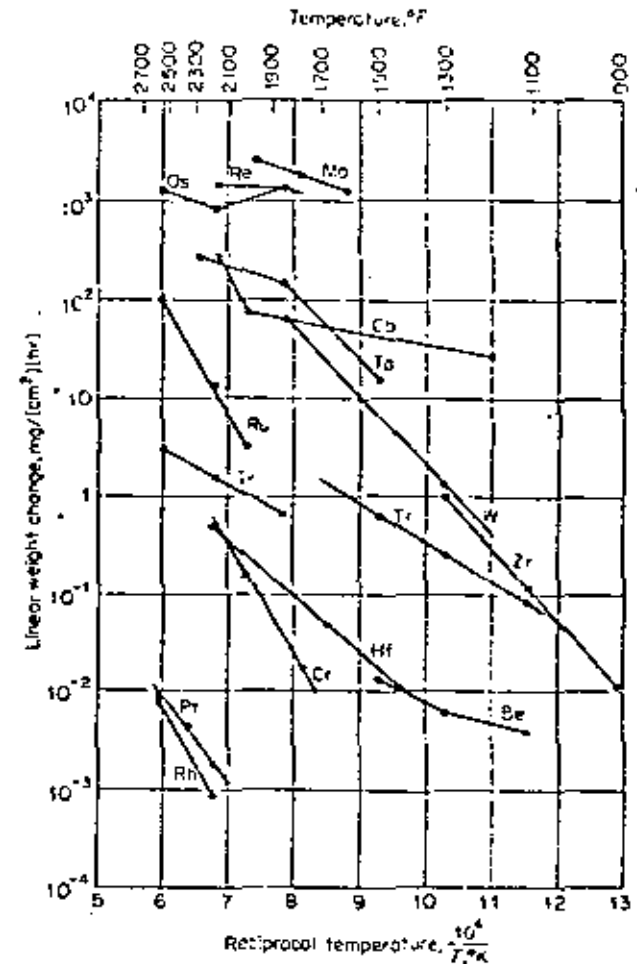


Fig. 11-11. Oxidation of refractory metals. (J. E. Campbell, DMIC Report 160, Oct. 21, 1961, p. 66. Battelle Memorial Institute, Columbus, Ohio.)

Oxidación de metales refractarios

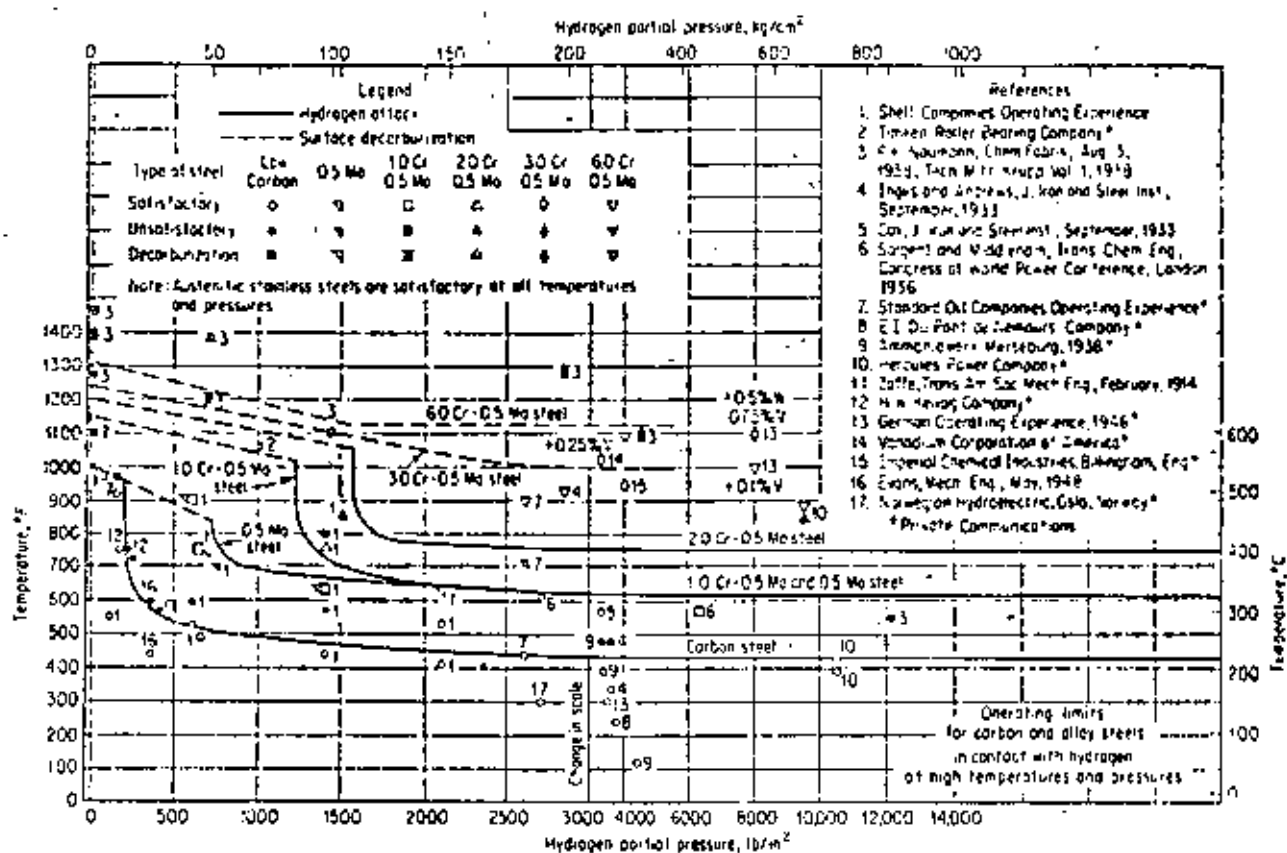


Fig. 11-13. Operating limits for carbon and alloy steels in contact with H_2 at high temperatures and pressures. [C. A. Nelson, *Petrol. Refiner*, 29:164 (1950).]

Líneas límites para la operación de aceros al carbono y aleados en contacto con H_2 a altas temperaturas y presiones.

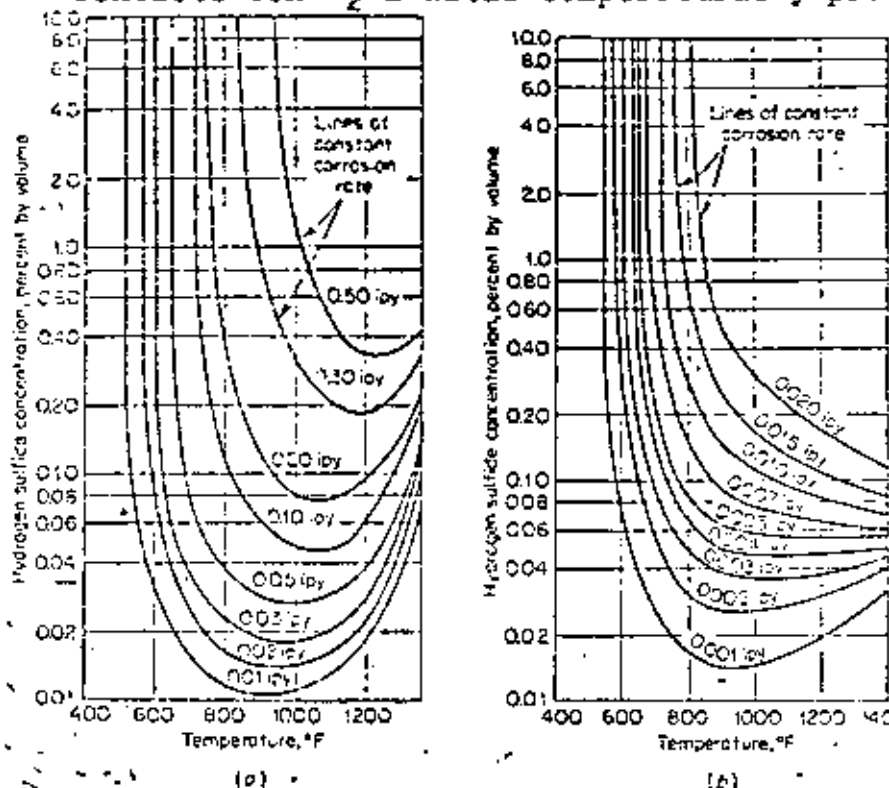


Fig. 11-15. Resistance of Cr and Cr-Ni steels in H_2S at elevated temperatures. (a) Effect of temperature and hydrogen sulfide concentration on corrosion rate of 0 to 5% chromium steels. Graph is from laboratory data at 175 to 500 psig hydrogen pressure. (b) Effect of temperature and hydrogen sulfide concentration on corrosion rate of chromium-nickel austenitic steels. Graph is from laboratory data at 175 to 500 psig hydrogen pressure. [Technical Committee Report 59-10, *Corrosion*, 15:1251 (1959).]

Resistencia de aceros al Cr y al Cr-Ni en H_2S a temperatura elevada

a) efecto de T y CH_2S sobre aceros de 0 a 5% Cr

b) efecto de T y CH_2S sobre aceros austeníticos.



centro de educación continua
división de estudios de posgrado
facultad de ingeniería unam



LA PROBLEMATICA DE LOS MATERIALES METALICOS

3. CORROSION
CASOS GENERALES

DR. YVAN HOUBAERT IRMEN

AGOSTO, 1980



Corrosión y medidas preventivas en instalaciones de agua caliente sanitaria

Por M. A. BAAGOE-GULDAGER *, M. A. GUILLEN **,
A. GOMILA *** y J. ARMADA ****

1. INTRODUCCION

Con frecuencia nos preguntamos sobre las causas que han determinado, en la última década de años, la corrosión de las instalaciones de agua caliente sanitaria; esta corrosión ha ido creciendo de forma casi permanente.

El primer factor considerado, el agua, acusa una mutación de propiedades químicas que contribuyen, de forma importante, a este desarrollo nefasto. Las compañías de distribución de agua se limitan a suministrar agua potable, desconociendo los problemas que este agua pueda crear en las instalaciones de distribución, tomando, a veces, medidas sólo en sus propias instalaciones. El usuario tiene, pues, que luchar con un problema, la mayor parte de las veces muy grave, y con una total falta de información, teniendo que confiar en una serie de soluciones que le ofrecen casas comerciales que elige un tanto al azar.

La calidad de las instalaciones debe, igualmente, ser tenida en cuenta. Con frecuencia se realizan falsas economías a nivel de calidad de la instalación, que posteriormente se traducen en gastos de explotación que sobrepasan, con mucho, el importe de tales economías. La instalación debe, pues, ser estimada como unidad en el tiempo.

Debe también ser considerada como unidad en la construcción. El sistema de calentamiento actúa sobre el comportamiento del agua. La calidad de la red puede actuar sobre el comportamiento de los sistemas de calentamiento, y viceversa. Una reglamentación parcial, y en parte incompleta, corre el riesgo de ser ineficaz.

Si se considera necesario un tratamiento de agua, lo que cada vez es más frecuente, debe ser elegido no solamente en función de las condiciones normales, sino también en previsión de la mutación posible de estas condiciones.

Hay que señalar, finalmente, que una instalación de agua caliente hay que considerarla como un conjunto vulnerable que es necesario, en consecuencia, poder controlar y reparar sin dificultades excesivas.

Los factores que a continuación se van a examinar son: el agua, la instalación, el tratamiento y el mantenimiento.

2. EL AGUA

2.1. Características y clasificaciones

Las diferentes sales y gases disueltos que contiene el agua le confieren características diferentes, que pueden estar presentes de forma simultánea.

De manera muy esquemática se puede establecer la siguiente relación de sales y gases disueltos más importantes:

Bicarbonatos	—————→	Incrustación
CO ₂	—————→	Agresividad
O ₂	—————→	Corrosividad

La incrustación resulta de la cristalización de sales disueltas precipitables. En agua caliente sanitaria estas sales son los bicarbonatos de calcio y magnesio, que constituyen la dureza temporal o carbonatada del agua.

La dureza total del agua comprende, además, los sulfatos de calcio y de magnesio, pero estas sales no son precipitables en agua caliente sanitaria, siendo esta la causa por la que el TH total no es, por sí mismo, un valor crítico.

La concentración de CO₂ condiciona la solubilidad de los bicarbonatos. En cantidad excesiva, este gas disuelve las incrustaciones carbonatadas; es lo que se llama *agresividad* de un agua. En cantidad insuficiente, permite la deposición de carbonatos cristalinos a partir de los bicarbonatos disueltos. La dureza carbonatada, por sí misma, no es un valor crítico; solamente frente a una insuficiente concentración de CO₂.

* Director general de Guldager Electrolyse.

** Doctor en Ciencias Químicas. Director técnico de Wilson Walton International, S.A.E.

*** Ingeniero industrial, Wilson Walton International, S.A.E.

**** Licenciado en Ciencias Químicas Wilson Walton International, S.A.E.

Las clasificaciones del agua basadas en su dureza son muy simplistas, dando mala cuenta de los hechos, y además llenas de subjetivismo, como lo muestra la comparación de valores propuestos, respectivamente, en Alemania y en Francia (fig. 1).

La corrosividad del agua con respecto al cinc y al acero está esencialmente ligada a su contenido en oxígeno disuelto. Este gas es un factor de pasivación con respecto al cobre.

Por el contrario, el dióxido de carbono, que no ataca

el CO_2 libre puede estar en cualquier concentración. El CO_2 de equilibrio es la cantidad necesaria para asegurar la solubilidad de los bicarbonatos, variando en función exponencial según su concentración.

Para las soluciones -ideales- puras de bicarbonatos de calcio, las concentraciones equilibrantes de CO_2 aparecen en las tablas de Tillmans. No podemos basarnos en estos valores para los cálculos cuantitativos, ya que dichas tablas no son exactas para aguas de salinidad compleja. Pero se pueden obtener diagramas que per-

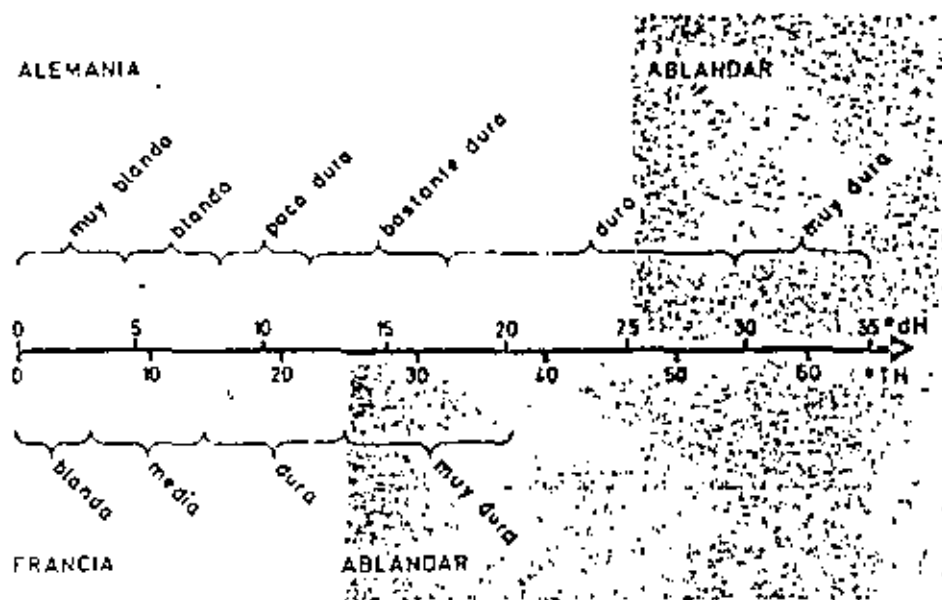


FIG. 1.—Clasificación de las aguas de acuerdo con su dureza en Alemania y en Francia.

al cinc ni al acero en las condiciones que nos encontramos, es un factor de corrosión con respecto al cobre.

2.2. La propiedad incrustante

La propiedad incrustante de un agua puede resultar de su contenido en sales duras precipitables; éstas son únicamente los bicarbonatos de calcio y de magnesio. Su solubilidad depende de la concentración de CO_2 libre disuelto en el agua.

La forma en que puede encontrarse el CO_2 disuelto en el agua es la siguiente:

CO_2 TOTAL.	CO_2 combinado (bicarbonatos).	}	Combinado, CO_3^{2-} (carbonatos).
			Semicombinado, HCO_3^- (bicarbonatos).
	CO_2 libre.	}	De equilibrio, H_2CO_3 .
			Carbonato-agresivo (excedentario).

Mientras el CO_2 de los bicarbonatos es directamente proporcional a su concentración, dividiéndose en partes iguales en CO_2 combinado y CO_2 semicombinado,

mlten razonamientos de principio válidos y una estimación de los fenómenos suficiente para nuestras necesidades.

El diagrama de Tillmans (fig. 2) muestra cómo el CO_2

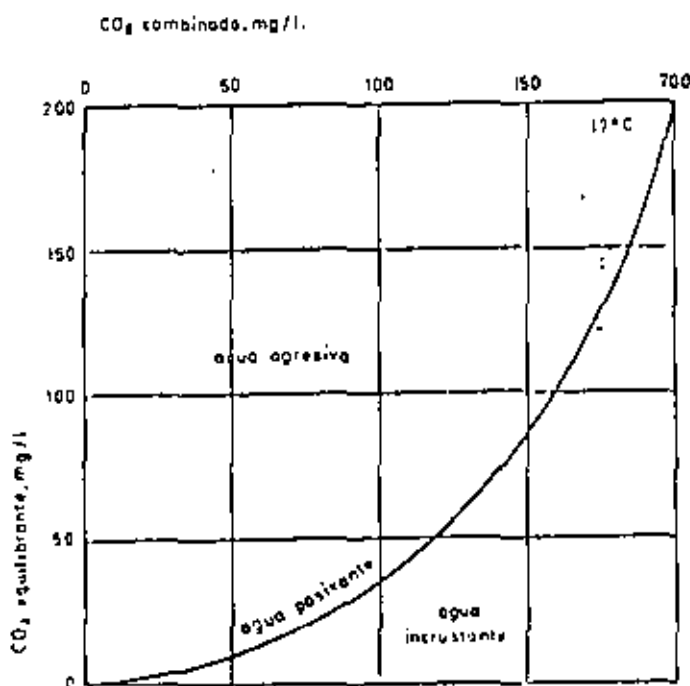


FIG. 2.—Diagrama de Tillmans

de equilibrio varía en función de la dureza temporal. Cualquier agua cuyas características la sitúan a la derecha de la curva precipitará carbonatos con liberación de CO_2 semicombinado. Esta precipitación continuará hasta el restablecimiento de un nuevo equilibrio entre lo que queda de bicarbonato disuelto y la concentración de CO_2 libre, desplazándose el equilibrio hacia la derecha:



Los carbonatos presentes en el agua bajo forma de gérmenes cristalinos en suspensión semicoloidal se solidifican al contacto con las paredes metálicas de la instalación en una capa cristalina dura, no porosa, muy adherente sobre el cinc y el acero, poco adherente sobre el cobre. Su crecimiento es continuo y soluble en ácidos, siendo un aislante térmico que disminuye el intercambio de calor alrededor de un 10 % por milímetro de espesor.

La incrustación y la corrosión son fenómenos antagónicos: una capa carbonatada homogénea y continua protege bien el metal de la corrosión; sin embargo, esta protección presenta, en contrapartida, una pérdida de carga creciente en la red, pudiéndose llegar a obstruir totalmente las tuberías, y una disminución del poder de intercambio de calor.

La eficacia de la capa incrustante como protección contra la corrosión puede verse comprometida si el agua es muy corrosiva, sobre todo si se trata de una instalación de acero. El hidrato de hierro resultante de la corrosión, y cuyo volumen es cien veces el del metal del cual procede, presenta una propensión a quedar aglomerado en pústulas, pudiendo llegar a impedir una deposición homogénea de la capa carbonatada. La acción de los cloruros en concentración relativamente fuerte puede volver la capa carbonatada porosa, y causas mecánicas, como vibraciones o dilataciones-concentraciones térmicas, pueden despegarla del soporte.

2.3. La agresividad a los carbonatos

El término «agresividad» se reserva para expresar la propiedad disolvente del agua con respecto a los carbonatos, llamando «corrosividad» a su propiedad disolvente con respecto a los metales.

Las aguas cuyas características se encuentran a la izquierda de la curva del diagrama de Tillmans (fig. 2), que acabamos de ver, son agresivas o, mejor dicho, carbonato-agresivas. Incluso siendo muy duras, tales aguas no pueden depositar capas carbonatadas, pudiendo disolver capas preexistentes, desplazando hacia la izquierda el equilibrio (1).

La propiedad incrustante y la agresividad a los carbonatos se excluyen, pues, mutuamente. En consecuencia, un agua potable agresiva que contiene oxígeno en concentración superior a 5 mg/l será siempre corrosiva.

La mezcla de dos aguas de dureza carbonatada diferente, presentando cada una de ellas la cantidad de CO_2 equilibrante sin exceso, da siempre un agua carbonato-agresiva, como se observa en el diagrama de

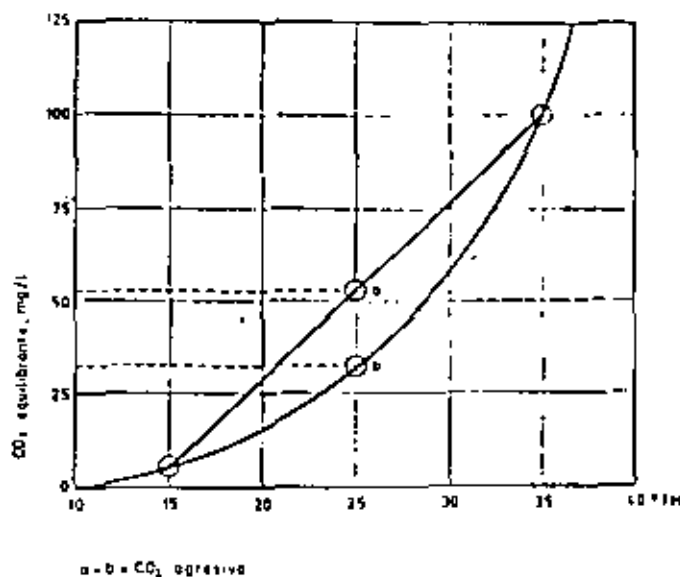


FIG. 3.—Agresividad por mezcla de dos aguas de fuerza diferente.

la figura 3, sacado de las tablas de Tillmans. En efecto, suponiendo cantidades iguales de agua de durezas temporales 15 y 35, el agua resultante tendrá un TH de 25 y la cantidad de CO_2 presente le dará el punto *a*, siendo *a-b* la cantidad de CO_2 agresivo. Un agua de manantial carbonatada presenta casi siempre el equilibrio CO_2 /bicarbonatos, pero dos manantiales tienen raramente la misma composición química.

En consecuencia, el suministro a una misma red de distribución de dos o varias fuentes diferentes da siempre un agua agresiva, incluso si es dura.

El consumo de agua en los centros urbanos es muy importante para permitir el aprovechamiento de una sola fuente; por este motivo vemos multiplicarse las aguas de distribución urbana de características químicas variables, pero siempre carbonato-agresivas. Este es un factor importante en la evolución desfavorable de los efectos del agua en las instalaciones.

2.4. La corrosividad

Toda agua caliente sanitaria puede ser corrosiva con respecto al cinc y al acero, y esto en razón del O_2 disuelto que debe contener toda agua potable, al menos 5 mg/l, siguiendo los criterios de la Organización Mundial de la Salud, y generalmente la cantidad saturante, entre 12 y 15 mg/l, según la temperatura.

El ataque de estos metales resulta de reacciones químicas y electroquímicas que tienen como resultado la formación de hidratos muy voluminosos de metal, tendiendo el acero a cubrirse de pústulas. La corrosión del cinc es más lenta, sin formación de pústulas. El ataque del acero galvanizado se hace en varias fases: una porosidad del cinc deja al acero desnudo, originando primero desgaste del cinc que protege catódicamente al hierro de base; este desgaste prosigue dejando más acero al descubierto, hasta que empieza, de forma localizada, el ataque del propio acero (fig. 4).

La corrosión del acero sin galvanizar es sólo uniforme en contacto con agua blanda en movimiento. El agua roja que resulta es desagradable, pero el des-

gasto de la instalación no presenta demasiados problemas. Por el contrario, un ataque localizado y, por tanto, perforante disuelve poco metal y no da, en general, agua roja, pero provoca rápidamente problemas en la instalación.

Los especialistas tienen tendencia a considerar como muy corrosiva un agua que disuelve mucho hierro; es ésta la «corrosividad absoluta», que se mide pesando

Algunos organismos vivos, no tóxicos, pueden estar presentes en el agua potable eventualmente bajo forma de esporas. Algunos de estos organismos, tal como el desulfobrio *desulfuricans*, cuyas esporas resisten elevadas temperaturas, pueden desarrollarse en las instalaciones, principalmente en los depósitos de presión y de almacenamiento, pudiendo contribuir, por efecto de su metabolismo, al desarrollo de procesos corrosivos.

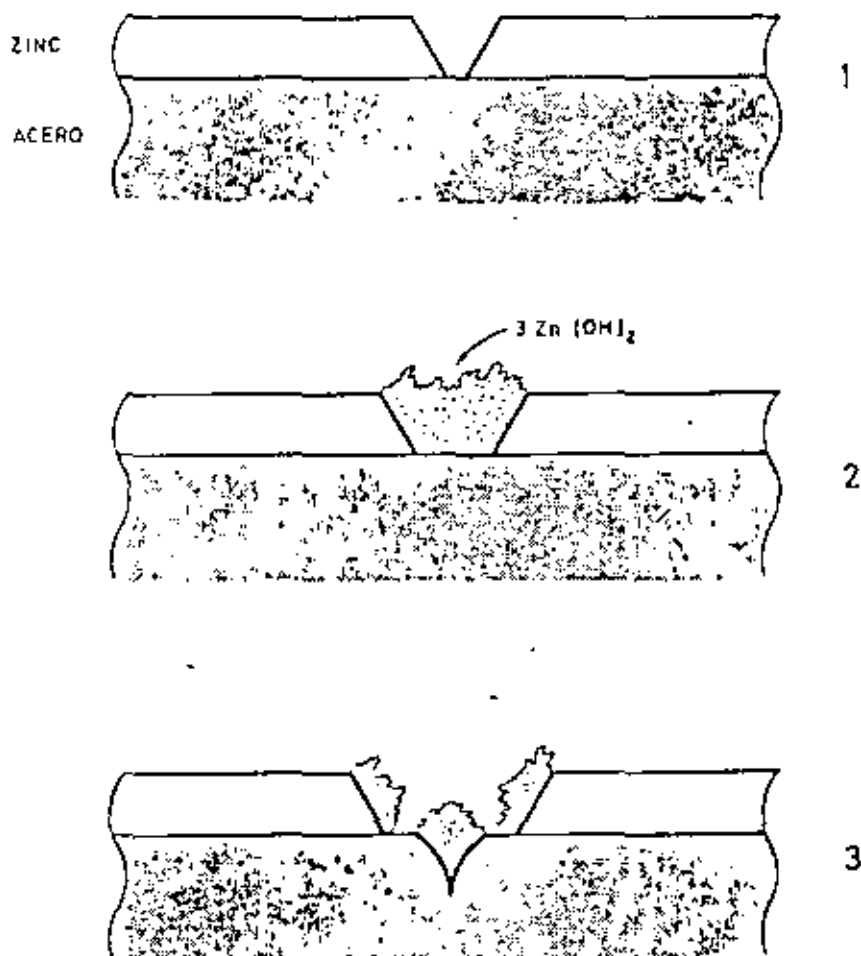


FIG. 4.—Secuencia de ataque por corrosión del acero galvanizado.

una probeta antes y después de una inmersión prolongada. La «corrosividad relativa», es decir, irregularmente repartida, es mucho más difícil de expresar con cifras; sin embargo, es bajo esta forma, mucho más grave, como más corrientemente se presentan los fenómenos de corrosión.

La salinidad global del agua influye sobre su corrosividad; cuando es elevada asegura una buena conductividad eléctrica del agua, favoreciendo el proceso electroquímico de corrosión. La concentración de cloruros en la salinidad global puede ser considerable, y estas sales hacen porosos los depósitos carbonatados, cuya importancia ya se ha mencionado.

La corrosividad respecto al cobre está en función del contenido de CO_2 en exceso de la cantidad equilibrante. La corrosión es uniforme y no perforante para un agua de dureza baja; pero las aguas con dureza carbonatada (dureza temporal) importante pueden provocar ataques perforantes, y las aguas de dureza total moderada, con predominio de la dureza sulfatada, ocasionan una corrosión por picaduras, conocida como *pitting* 2.

2.5. Agua pasivante

Un agua que presente el equilibrio CO_2 /bicarbonatos (figura 2) puede, en condiciones favorables, depositar sobre los metales que baña una capa carbonatada conteniendo óxidos metálicos que provienen del sustrato. Una vez formada esta capa (no aumenta en espesor), es una capa protectora carbonatada que no debe confundirse con la capa incrustante resultante de una insuficiencia de CO_2 libre disuelto, y en la que el crecimiento no se detiene más que con la obstrucción completa de la tubería.

La deposición de la capa protectora resulta de una reacción alcalina en la interfase agua-metal; esta alcalinidad se debe a la formación de hidróxido ferroso en la corrosión inicial del metal. Cuando la capa protectora se ha formado, aísla completamente el sustrato metálico del agua, cesando, por tanto, la reacción alcalina por formación del hidróxido ferroso y, con ella, la precipitación de carbonato y crecimiento de la capa.

Un agua presentando el equilibrio CO_2 /bicarbonatos

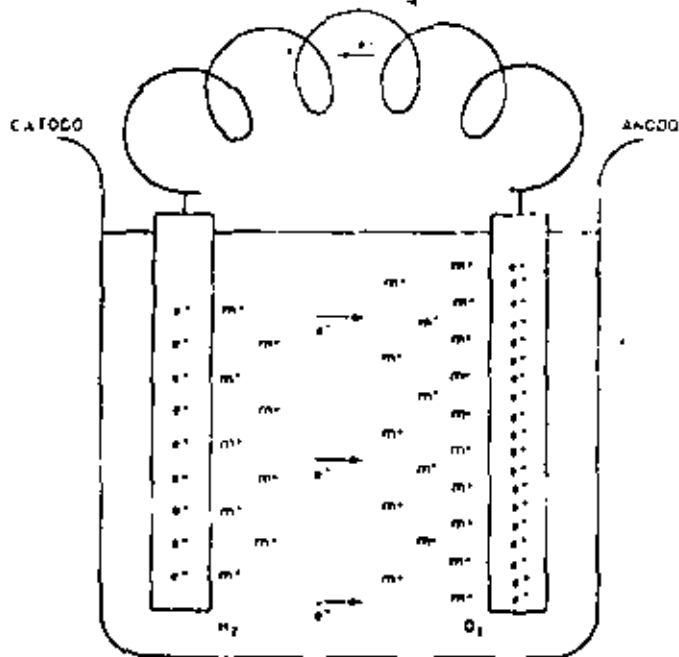


FIG. 5.—Funcionamiento de una pila de corrosión constituida por ánodo, cátodo y electrolito.

puede no ser pasivante si la tendencia corrosiva del agua y la vulnerabilidad del metal a la corrosión son muy pronunciadas, o si la precipitación carbonatada es demasiado débil para fijar a medida que se van formando los óxidos que provienen del metal.

3. LA INSTALACION: ELECCION DE LOS METALES Y ALEACIONES

3.1. Corrosión de los metales

Cuando se sumerge una placa de metal en el agua emite iones positivos y se carga de electrones. Por atracción de cargas de signo contrario, la placa retiene cerca los iones que ha emitido y, por repulsión de cargas del mismo signo, esta capa de iones positivos se opone cada vez más al paso de nuevos iones positivos al agua, de suerte que el proceso se detiene a una carga dada, que corresponde al equilibrio; el potencial del equilibrio es el potencial de disolución del metal en cuestión.

La serie de potenciales normales (escala de Nernst) nos facilita los valores obtenidos para el potencial de la forma indicada en el párrafo anterior, pero en una solución normal de una sal del metal. El potencial normal es un valor fijo, específico, del metal. El potencial de disolución depende de la composición de la solución acuosa; por tanto, es un valor variable.

Si con la ayuda de un conductor unimos eléctricamente dos placas de metales diferentes y las sumergimos en una solución acuosa, se inicia un desplazamiento de electrones por el hilo conductor, partiendo de la placa más soluble (la menos noble) hacia la menos soluble (más noble) (fig. 5).

La placa más soluble, empobrecida en electrones, no

atrae con tanta fuerza la capa de iones positivos que ella misma había emitido, pudiendo así seguir emitiendo más, que van a cargar la otra placa a través del líquido. La placa más noble, enriquecida por electrones, retiene, por el contrario, su capa de iones positivos, impidiendo cualquier nueva emisión de estos iones.

La placa más soluble es el ánodo; en ella hay una deselectionación. La placa menos soluble es el cátodo; en ella hay una electronación.

El agua, debido a las sales ionizadas que contiene en solución, es conductora de la electricidad, es decir, es un electrolito. Transporta, por intermedio de iones, cargas eléctricas negativas del cátodo al ánodo.

Por electrólisis de las sales disueltas se produce oxígeno en el ánodo, el cual puede reaccionar con los iones positivos que emite el metal del ánodo o directamente atacando al metal anódico, favoreciendo su destrucción por corrosión.

El hidrógeno producido en el cátodo por electrólisis de las sales disueltas asegura a esta plaza una protección contra la corrosión por el proceso de polarización, además de la reducción del grado de oxidación de los hidratos eventualmente presentes antes del establecimiento del circuito eléctrico.

El modelo descrito es lo que constituye una pila de corrosión.

Las micropilas de corrosión o pares galvánicos se forman cuando se ponen en contacto eléctrico dos metales o aleaciones diferentes. Las micropilas de corrosión se forman en la superficie de un mismo metal, siendo su origen la formación de numerosísimas pequeñas zonas anódicas y catódicas, tal y como se representa en la figura 6, haciendo de conductor entre ellas el propio metal.

Son muchos los orígenes de las micropilas de corrosión; entre los más comunes están los defectos en la estructura cristalina de origen, o por tratamientos mecánicos posteriores, heterogeneidades superficiales, elevaciones locales de la temperatura, por ejemplo, a lo largo de las soldaduras. Las micropilas se forman, igualmente, por deposición de partículas de un metal sobre otro.

Un metal homogéneo sumergido en agua, cuya parte superficial, por estar en contacto con la atmósfera, es mucho más rica en oxígeno que en la inferior, sufre

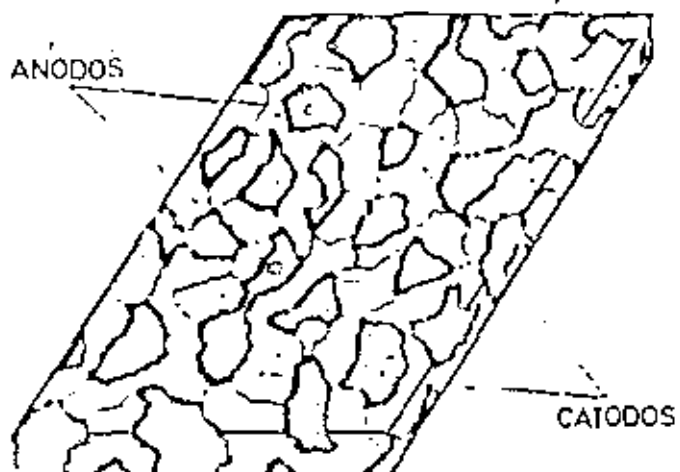


FIG. 6.—Formación de micropilas de corrosión sobre una placa de acero.

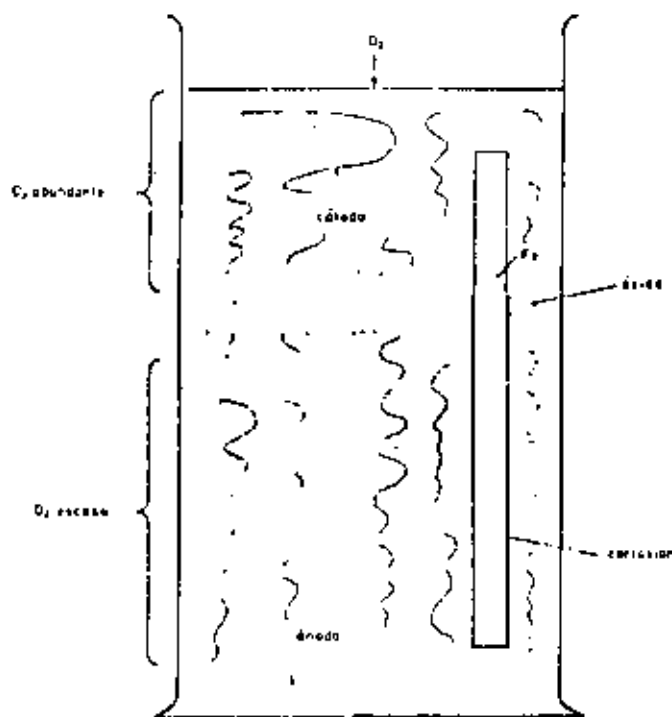


FIG. 7.—Corrosión por formación de una pila de aireación diferencial.

corrosión por formación de una pila de aireación diferencial o efecto Evans. La parte metálica en contacto con el agua, más rica en oxígeno, acta de cátodo y la otra de ánodo, que es la que sufre la corrosión (fig. 7). Este tipo de corrosión por aireación diferencial puede darse a escala micro y macroscópica.

Al poder actuar muchos factores, la complejidad de los problemas de corrosión es considerable, de manera que es muy raro el poder explicar un proceso de corrosión por una única reacción. Este es el motivo que en algunas ocasiones, al no ser posible conocer todos los factores, sea muy difícil, incluso imposible, el discernir el origen de un fenómeno de corrosión.

Normalmente cualquier metal forma pilas con sus propios óxidos, de manera que una corrosión inicial, cualquiera que sea la causa, y que se podría llamar «primaria», va seguida, de forma inmediata, de una corrosión originada por la pila metal-óxido, que se po-

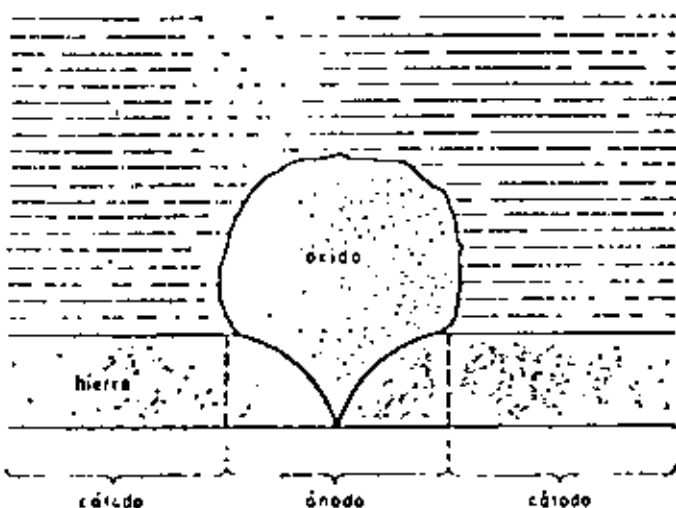


FIG. 8. Pila galvanica formada por el metal y su óxido.

dria llamar «secundaria», y que prosigue incluso si el origen de la corrosión primaria está neutralizado.

La corrosión por la pila metal-óxido en el acero tiende a localizarse en razón de la formación de pústulas de óxido, bajo las cuales se propaga la corrosión en profundidad, haciéndose perforante (fig. 8).

El transporte de hidratos metálicos por el flujo del agua y su deposición en otras parte de la instalación provocan una proliferación de los fenómenos de corrosión que van aumentando en progresión geométrica.

Hay que tener presente que las pilas de corrosión se forman también entre un metal y la deposición de las sales de otro que el agua habrá disuelto, particularmente cobre sobre hierro y hierro sobre cinc, pero eventualmente también hierro sobre cobre.

Hay que resaltar que el sustrato metálico sufre siempre corrosión, incluso siendo más noble que el depósito, ya que el circuito eléctrico cerrado que forma la pila de corrosión sumergida presenta una zona de inversión de polaridad, bien bajo el depósito, bien alrededor de él (fig. 9).

Una burbuja gaseosa conteniendo oxígeno forma una pila de aireación diferencial (fig. 10). Este fenómeno se observa, sobre todo, a nivel de un cambio de diámetro

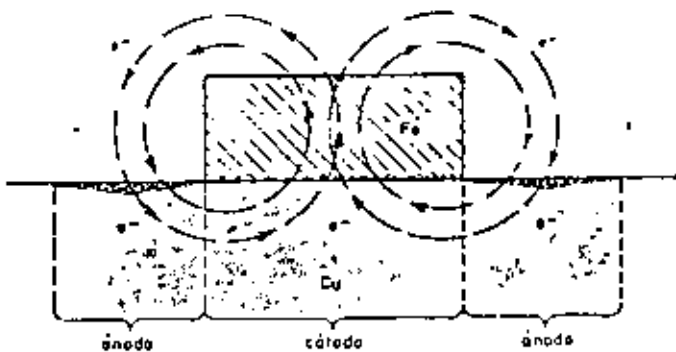


FIG. 9.—Corrosión del metal más noble en una pila sumergida.

de la tubería o en los codos, principalmente de radio pequeño (fig. 11).

3.2. Elección del cobre

El cobre no está indicado más que para aguas de dureza carbonatada débil, es decir, las aguas dulces naturales con poco contenido en CO_2 . Este tipo de agua forma sobre el cobre una película pasivante semisoluble de protóxido de cobre de color marrón.

Esta película es soluble en CO_2 en fuerte concentración, que la disuelve uniformemente, con producción de un hidrocarbonado verde que puede, algunas veces, colorear el agua, dejar señales verdes sobre los grifos y que, en fuerte concentración, sería tóxico.

Cada vez con más frecuencia se aprecian corrosiones perforantes en el cobre. Resultan, a veces, de pares carbono-cobre, que provienen de un decapado insuficiente; por aguas duras agresivas bajo forma característica de corrosión-erosión; una corrosión perforante, llamada *pitting* 2, es específica de aguas de dureza moderada, con predominio de sulfatos. Estas aguas son

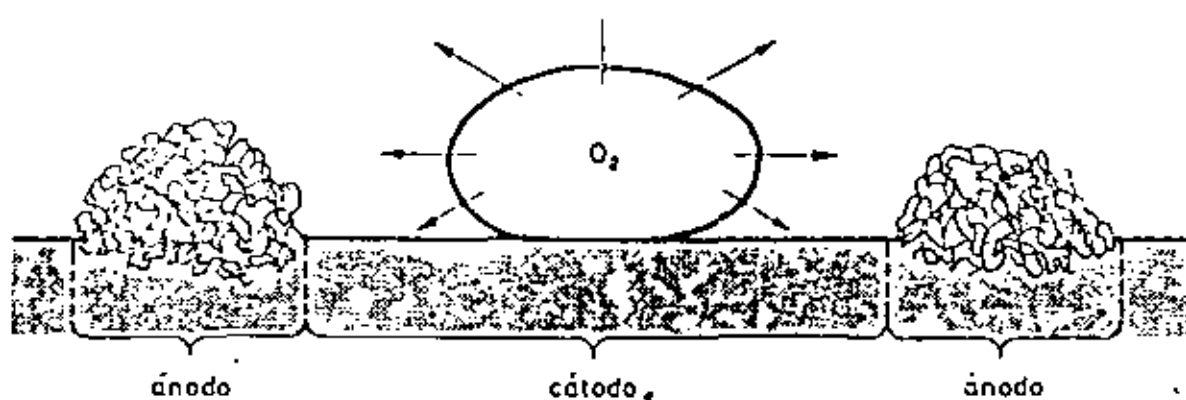


FIG. 10.—Corrosión por aireación diferencial por efecto de una burbuja gaseosa conteniendo oxígeno.

el resultado de una depuración en su origen con sulfato de aluminio, al objeto de tratar las impurezas en suspensión.

En aguas incrustantes, el uso del cobre debe descartarse, ya que los depósitos calcáreos tienden a desprenderse de los tramos verticales, acumulándose en codos y curvas, bloqueando rápidamente una tubería. Este accidente se observa principalmente en los intercambiadores de cobre recorridos por el agua a calentar y sumergidos en el fluido de calentamiento.

El uso del cobre aguas arriba de otro metal debe prohibirse totalmente. La deposición sobre cinc o sobre acero de sales de cobre ocasiona pares galvánicos corrosivos muy intensos.

Los intercambiadores de calor de cobre en el interior de los depósitos-almacenadores no son admisibles, salvo si se aplica protección catódica.

3.3. Aceros inoxidable y aleaciones especiales de cobre

Los aceros inoxidable y las aleaciones especiales de cobre concebidas para resistir la corrosión son muy costosas y de difícil colocación para ser utilizadas en

instalaciones corrientes. Una aleación seleccionada adecuadamente puede comportarse convenientemente en serpentines e intercambiadores.

En estas circunstancias, sin embargo, los problemas de corrosión se trasladan a otras partes de la instalación, con lo que el problema no queda resuelto.

Estas aleaciones no son inoxidables en el sentido absoluto de la palabra; pueden serlo en condiciones muy definidas para las que fueron concebidas. Son sensibles a la formación de pares galvánicos, principalmente como resultado de la precipitación de sales metálicas, tales como cobre, y pueden incluso formar entre ellas pares galvánicos intensos.

3.4. Acero negro

En nuestra opinión, la utilización de acero negro en agua caliente doméstica, asociado incluso a un tratamiento del agua, no es admisible, excepto en zonas donde se pueda hacer protección catódica.

La protección del metal de las tuberías por las que circula un agua corrosiva no es realizable en agua doméstica más que por formación de una capa o película protectora, formación que debe hacerse contando con el hidrato que debe fijarse a medida que ésta se forma.

El acero negro, a este respecto, presenta propiedades poco satisfactorias: heterogeneidad a escala microscópica, óxidos muy voluminosos con pústulas de hidrato, modificación cristalina a lo largo de las soldaduras o tensiones mecánicas al extruirlo, en lo que respecta al tubo Siemens; aireación a lo largo de la cresta de soldadura, en lo que concierne al tubo soldado.

Por otras razones, el sistema de protección basado en el tratamiento electrolítico del agua, o no se aplica o, de hacerlo, se hace sin garantías con el acero negro.

3.5. Acero galvanizado

Frente a un agua corrosiva, la galvanización no es suficiente como única medida de lucha contra la corrosión; sirve como protección de base. Es un recubrimiento eficaz, que es el origen de un estado superficial favorable a los tratamientos, retardando de forma

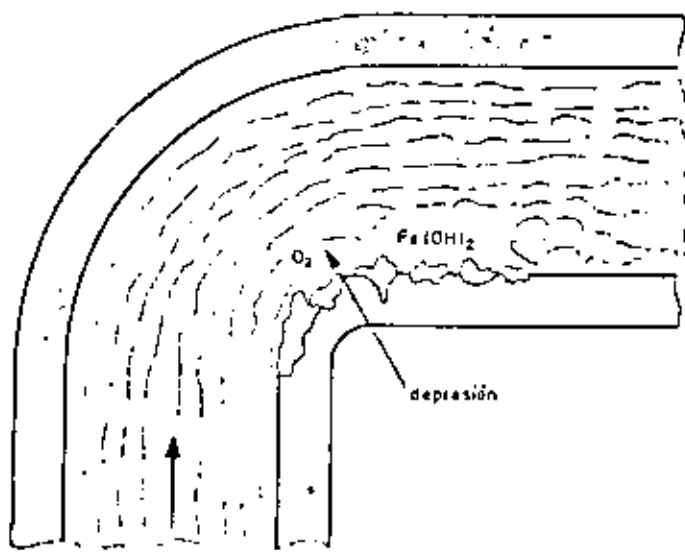


FIG. 11.—Formación de burbujas de aire por depresión en un codo de tubería dando lugar a corrosión por aireación diferencial.

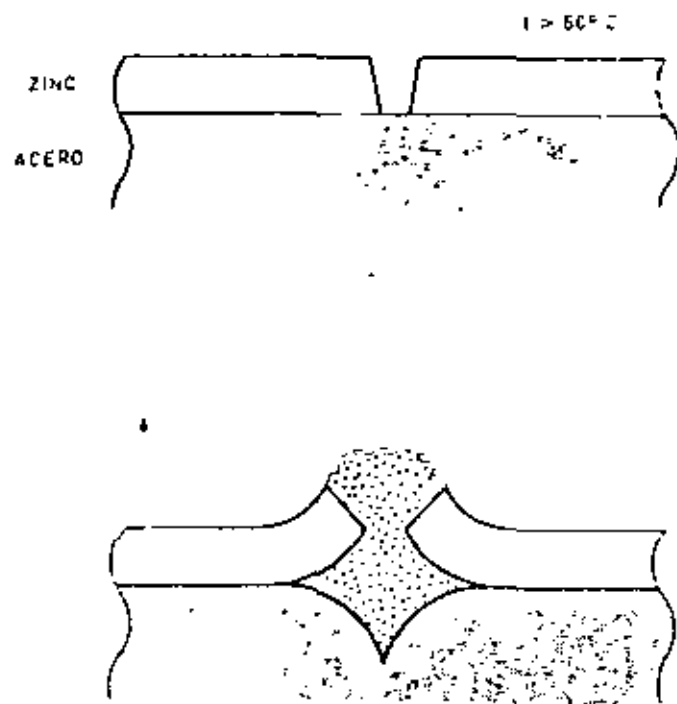


FIG. 12.—Corrosión del sustrato de acero por fallo del recubrimiento de zinc e inversión de su polaridad.

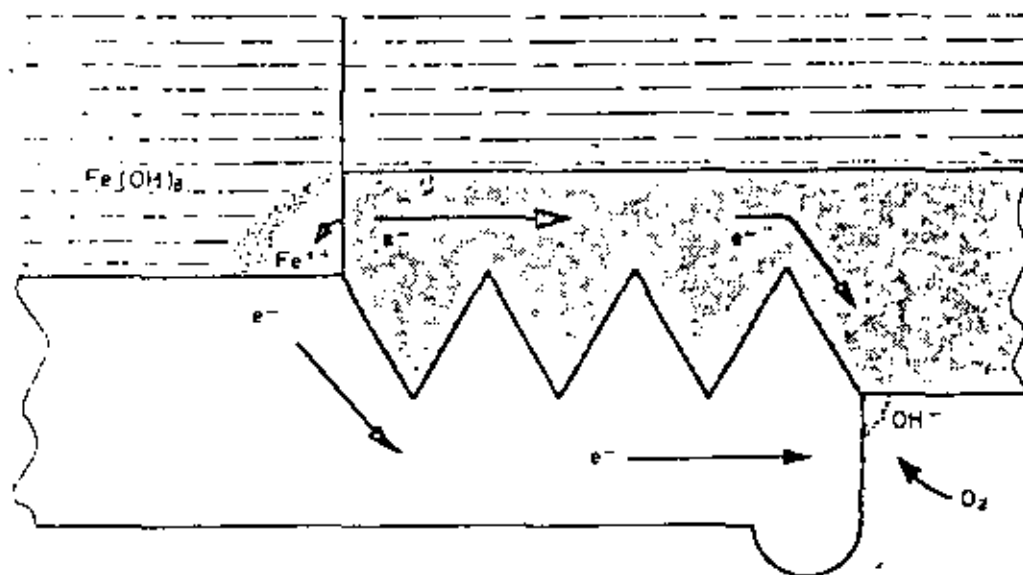


FIG. 13.—Corrosión motivada por fuga del fluido por una junta rosca.

sensible el comienzo de la corrosión del hierro subyacente. En fin, constituye un sustrato favorable a las capas protectoras naturales.

En estos últimos años se ha hablado mucho de la inversión de la polaridad del par Fe-Zn bajo ciertas condiciones, a temperaturas que sobrepasan los 60°C (figura 12). Si bien es cierto que por este motivo se han podido comprobar fallos espectaculares a nivel de superficies calientes, donde la temperatura sobrepasaba los 60°C , no es menos cierto que en la red, aun cuando no exista limitación de temperatura, el zinc sigue siendo el mejor sustrato para la deposición de capas protectoras.

Para aguas corrosivas, la galvanización no es una protección durable, aunque no exista inversión de polaridad. Sin embargo, la galvanización admite el sistema

de protección basado en el tratamiento electrolytico del agua, combinación perfecta para resistir la acción corrosiva de todo tipo de aguas.

3.6. Combinación de metales

Es muy difícil eliminar totalmente de una instalación los pares galvánicos; lo que se debe evitar es crearlos sin necesidad; por ejemplo, es muy corriente encontrarse haces tubulares de calentamiento de cobre con tirantes de acero, o estos mismos haces situados en un depósito-accumulador de acero galvanizado.

Aceros del mismo tipo, con ligeras variaciones en su composición, pueden formar entre ellos pares galvánicos.

Es, pues, necesario seleccionar cuidadosamente los materiales que han de utilizarse en una instalación.

En general, la inserción de elementos en bronce sobre redes de acero galvanizado no ocasiona problemas; caso distinto es cuando se utilizan codos y racores en fundición negra en una red galvanizada. No solamente estos elementos se corroen rápidamente por la acción conjunta de las turbulencias y de la grosura

estructura cristalina de la fundición maleable, sino también por los productos de la corrosión que, arrastrados por el agua, se van depositando en diferentes puntos de la red, dando lugar a procesos de corrosión por aireación diferencial.

Debemos prevenirnos contra el uso de codos y de empalmes galvanizados solamente por el exterior, lo cual se ha detectado en algunas instalaciones.

3.7. Trabajos de montaje

La calidad en los trabajos de montaje desempeña un papel muy importante en el posterior comportamiento de la instalación.

Así, los daños que sufre el galvanizado resultan de

una manipulación poco cuidadosa: roscas mal hechas, curvaturas excesivas, empalmes complejos, soldaduras a temperaturas muy altas, etc., dan lugar a zonas vulnerables que habían podido evitarse.

Las fugas, aunque mínimas y apenas detectables, ya que el agua que se escapa se evapora sobre el tubo caliente, pueden ser origen de un proceso de corrosión por aireación diferencial, en el que la zona anódica se encuentra en el interior del tubo (fig. 13). En la práctica se observa con frecuencia este fenómeno, que puede, si se quiere, ser reproducido a voluntad, sin más que aflojar un empalme de unión, lo que se ha realizado en varias ocasiones en nuestra red de tubería experimental.

Es difícil hacer un catálogo de defectos de montaje; ahora bien, como regla general se puede decir que el trabajo bien hecho asegura un claro descenso de la vulnerabilidad a la corrosión.

4. INSTALACION, CALENTAMIENTO Y REACCIONES TERMICAS. RED DE TUBERIAS

4.1. Química del agua caliente

A una dureza carbonatada (dureza temporal) dada, la cantidad equilibrante de CO₂ libre disuelto aumenta a medida que lo hace la temperatura (fig. 14).

Por calentamiento lento, la elevación de temperatura de un agua bicarbonatada en equilibrio antes de calentarse va acompañada de una precipitación de carbonatos, según el desplazamiento hacia la derecha del equilibrio:

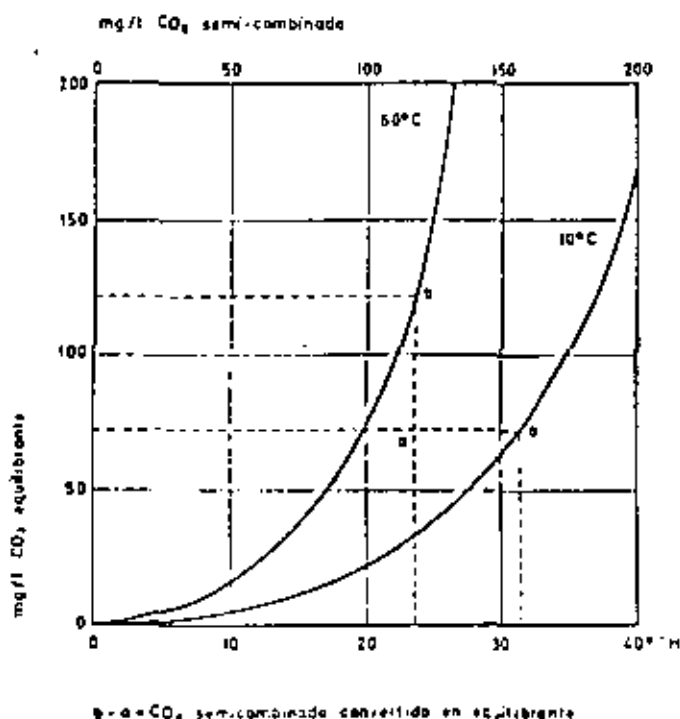


FIG. 14.—Distribución por calentamiento de la dureza carbonatada

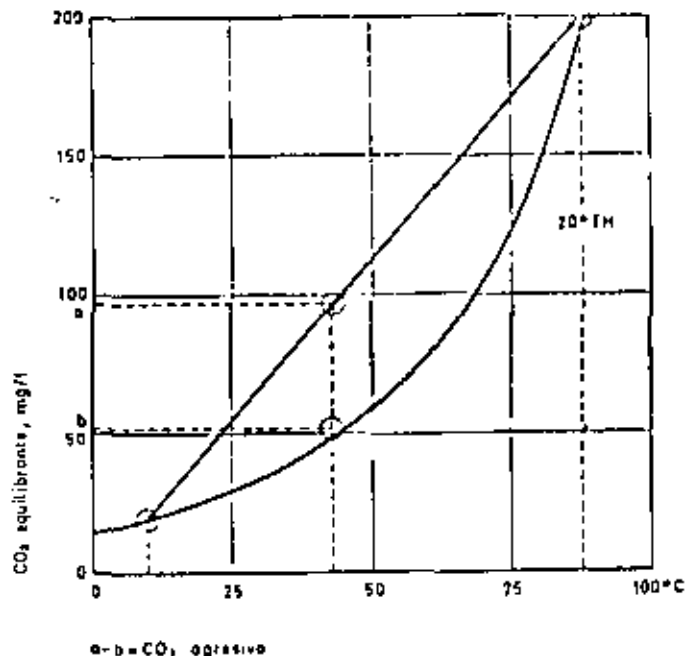


FIG. 15.—Una misma agua a temperaturas diferentes proporciona un agua agresiva.

con liberación de CO₂ semicombinado, convertido en CO₂ equilibrante. A medida que se realiza el calentamiento se tiende a un nuevo equilibrio entre el CO₂ libre, que ha aumentado, y los bicarbonatos, que han disminuido (fig. 14).

El agua así calentada será, pues, incrustante y su dureza carbonatada se reducirá, como muestra el diagrama de la figura 14.

Cuando se caliente un agua carbonato-agresiva, el CO₂ en exceso es progresivamente convertido en CO₂ equilibrante, no precipitando el carbonato durante esta fase.

La eventual precipitación no se iniciará hasta la total transformación del CO₂ en exceso en CO₂ equilibrante; no obstante, la incrustación será demasiado débil para constituir una capa incrustante homogénea frente a un agua cuya corrosividad será creciente por el hecho de la elevación de la temperatura.

Por calentamiento rápido (instantáneo o seminstantáneo) se libera CO₂ en exceso y el agua se vuelve agresiva. En las instalaciones habrá alternancia entre la producción rápida de agua caliente cuando hay consumo y un calentamiento lento de mantenimiento cuando no hay consumo de agua. Existen, pues, períodos de agresividad y períodos de incrustación.

En la fase agresiva, el agua disuelve los depósitos carbonatados iniciados durante el período incrustante, y esto de manera preferencial, siguiendo las condiciones de flujo y temperatura en la red. El metal, en ciertos puntos, quedará desnudo y allí será donde se centre el ataque corrosivo, que finalizará con la perforación.

Otro diagrama sacado de las tablas de Tillmans muestra que la mezcla de una misma agua calentada a temperaturas diferentes proporciona un agua agresiva (figura 15). De este hecho se pueden sacar varias conclusiones de orden práctico:

- a) El agua mezclada, obtenida de una muy caliente

y de agua fría por medio de una válvula de tres vías, será, en principio, corrosiva y agresiva.

b) Una instalación demasiado sobrecargada, insuficiente para proveer permanentemente agua a la temperatura deseada, enviará a la red, a las horas punta, agua de temperatura variable, que puede provocar reacciones de mezcla agresivas y corrosivas.

c) Si el agua se somete a calentamiento tardíamente, después del agotamiento total o parcial de la reserva de agua caliente, la instalación tendrá un rendimiento malo y no podrá suministrar el agua necesaria para la que fue proyectada. En la última fase de consumo intenso penetrará en la red una mezcla de agua caliente y de agua fría que puede ser el origen de procesos corrosivos.

Las instalaciones deberán, pues, estar ampliamente dimensionadas y el calentamiento del agua debe operarse a medida del consumo, nunca después del agotamiento de la reserva. En consecuencia, las sondas termostáticas deberán estar dispuestas al nivel del borde superior del cuerpo de calentamiento y no en la parte alta del depósito ni, por supuesto, y con mayor motivo, en la salida del agua caliente (fig. 16).

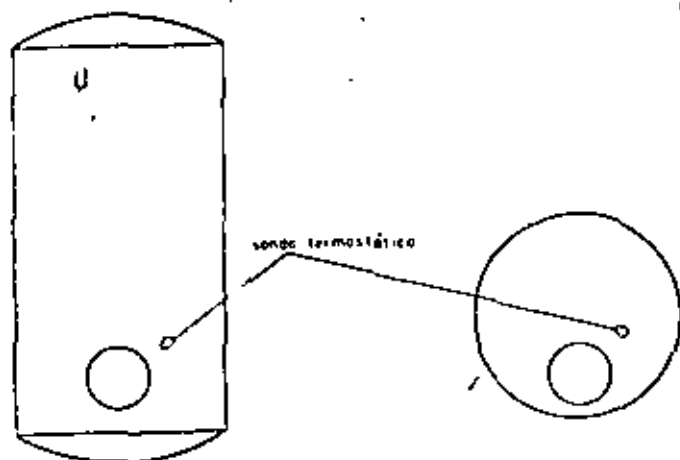


FIG. 16.—Situación de las sondas termostáticas.

4.2. Acoplamiento de depósitos-almacenadores

Los acoplamientos se pueden realizar en paralelo o en serie.

El equilibrado correcto de dos o más depósitos acoplados en paralelo es muy difícil, aun respetando el principio de Tichelmann, aunque sólo sea porque el retorno de circulación, a sobrepresión muy pequeña, no se reparte de forma uniforme. En consecuencia, los depósitos en paralelo producen agua a temperaturas diferentes, que por reacción de mezcla en la red exponen a ésta a la corrosión.

Es aconsejable siempre acoplar los depósitos en serie. Esta medida presenta la ventaja de mejorar la capacidad de almacenamiento, suprimiendo la zona fría en los depósitos que van a continuación del de entrada,

Pero, sobre todo, permite una mejor producción de agua caliente durante la fase decreciente del consumo en punta, estando agotada la reserva. El agua se calienta a la temperatura deseada, aunque en menor cantidad, eliminando así el sobreconsumo psicológico cuando el usuario extrae agua templada en grandes cantidades, esperando en vano un agua a temperatura conveniente (fig. 17).

4.3. Cuerpos de calentamiento

El impacto del agua fría directamente sobre una superficie de calentamiento deberá eliminarse, ya que origina corrosión por calentamiento instantáneo.

Un cuerpo de calentamiento manchado de grasa o con incrustaciones transmite el calor de forma incorrecta. Está, además, expuesto a la corrosión por formación de gradientes térmicos.

Así, pues, es necesario elegir cuerpos de calentamiento autolimpiantes que permitan libre acceso al agua, la cual, al pasar rápidamente sobre las superficies de calentamiento, da lugar a buenos rendimientos térmicos. La disposición «en cuadro» proporciona, para una superficie de calentamiento reducida, un rendimiento igual o superior al de un haz clásico «al tresbolillo». Un haz «en cuadro», de un diámetro no superior a 400 mm, puede estar protegido catódicamente en casi todos los casos, lo que no es posible con los haces clásicos (fig. 18).

El cuerpo de calentamiento «G.E.», constituido por tubos en espiral verticales, tiene un rendimiento, a igual superficie, de dos veces el de un haz clásico de tubos en U. En efecto, la bomba térmica constituida por las espirales proporciona al agua un paso rápido sobre las superficies de calentamiento, lo que mejora considerablemente el intercambio de calor. Este tipo de cuerpo de calentamiento es siempre protegible catódicamente (figs. 19 y 20).

4.4. Evacuación de gases disueltos

Los gases de la atmósfera que el agua contiene en solución tienen una solubilidad decreciente a medida que la temperatura aumenta y la presión decrece. En razón de la presión estática existente en la red de agua caliente, estos gases no son expulsados más que por pérdida de presión local o general, pero periódicamente se producen depresiones en la instalación y los gases son entonces expulsados en forma de burbujas, en general muy pequeñas (fig. 21).

Si no se evacúan estos gases, se corre el riesgo de que se acumulen en la parte superior de la columna y la bolsa de aire así constituida impida la circulación del agua. Por otro lado, las burbujas contienen oxígeno, y cuando éste se redissuelve se forman localmente micropilas de aireación diferencial, principalmente en las uniones y en los codos de la red o cerca de cualquier otro punto generador de turbulencias (fig. 22).

En la medida de lo posible, es necesario evacuar estos desprendimientos gaseosos. La lentitud del desplazamiento de estas pequeñas burbujas es la causa de que no se puede desgasificar sobre la red, salvo en la cima

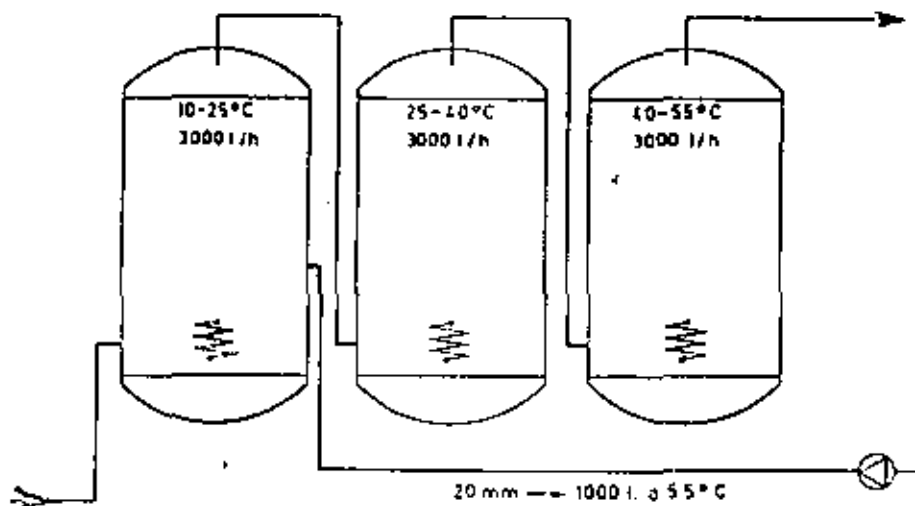
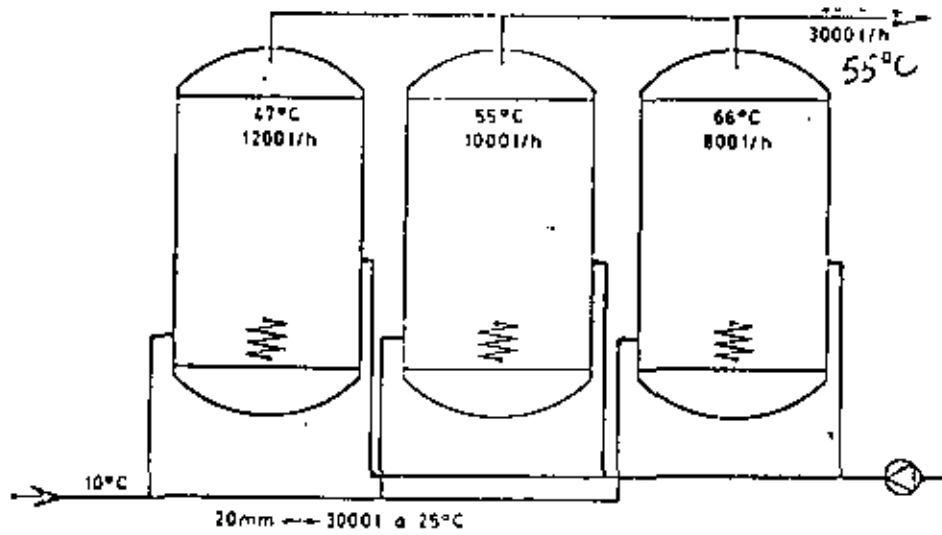


FIG. 17.—Acoplamiento de depósitos-almacenadores en paralelo y en serie.

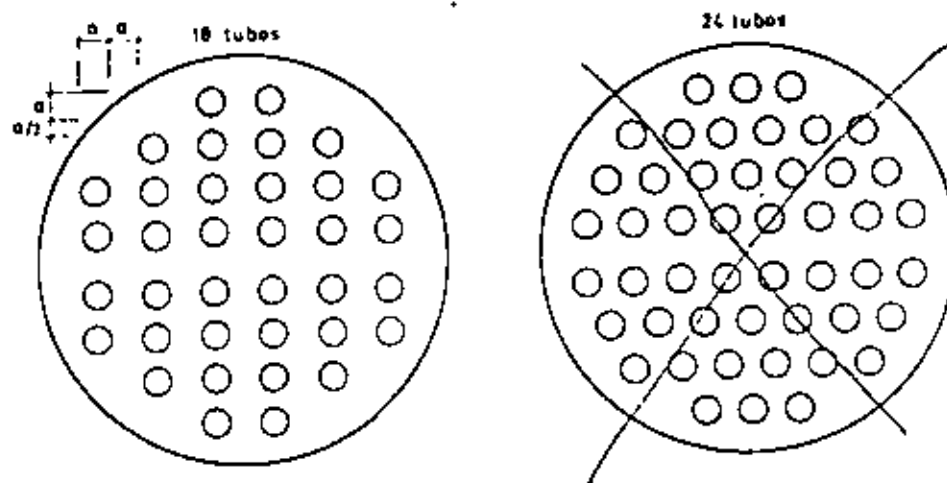


FIG. 18.—Disposición "en cuadro" y "al tresbolillo" de haces de tubos de cuerpos de calentamiento.

de la columna, en la que las purgas automáticas deberán asegurar el desgasificado para que la circulación se mantenga sin interrupciones. La purga por el grifo del último usuario es ineficaz, ya que, en ausencia del inquilino, la purga no se realizará.

La purga del gas a nivel del depósito acumulador de producción de agua caliente es indispensable. Esta purga se hará de forma automática, colocándose cerca de la salida del agua caliente, la cual se prolongará algunos centímetros más abajo (fig. 23).

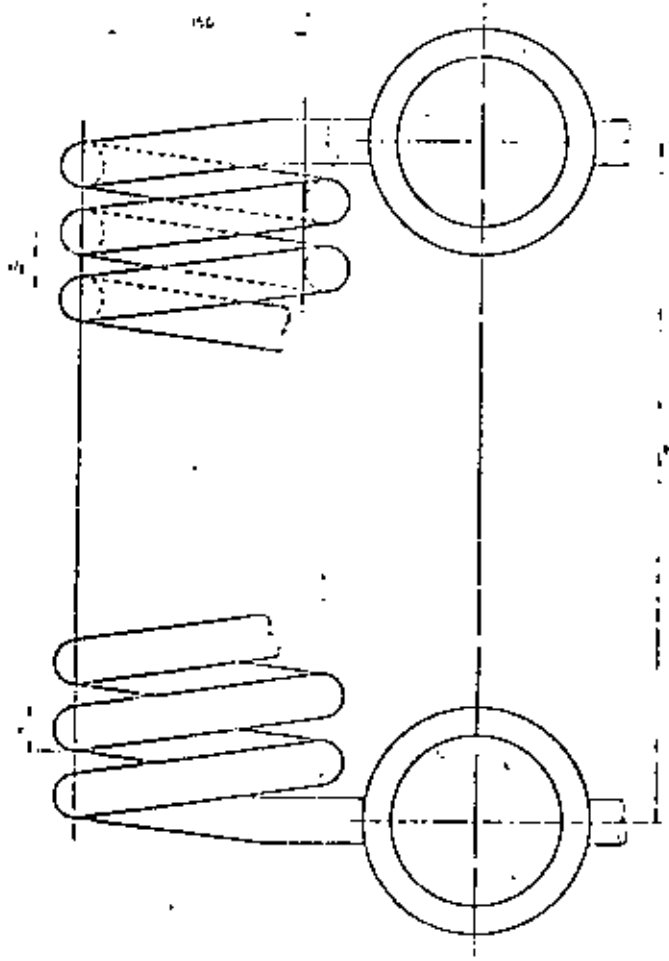


FIG. 19.—Cuerpo de calentamiento "G.E.", constituido por tubos en espiral verticales.

En calentamiento de agua instantáneo, la expulsión de gas puede ser considerable; su evacuación exige la colocación de un depósito tampón en la salida del generador.

4.5. La red

Una curva establecida siguiendo la tabla de Tillmans (figura 23) muestra que el enfriamiento de un agua caliente convierte el CO₂ equilibrante en CO₂ agresivo.

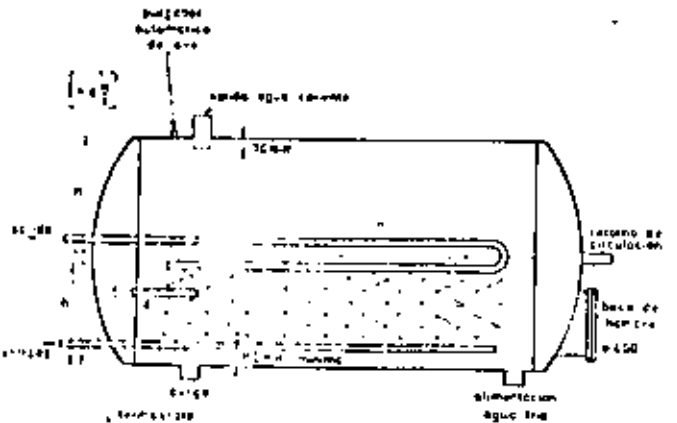


FIG 20.—Disposición, en el interior de un depósito acumulador, de un cuerpo de calentamiento "G.E."

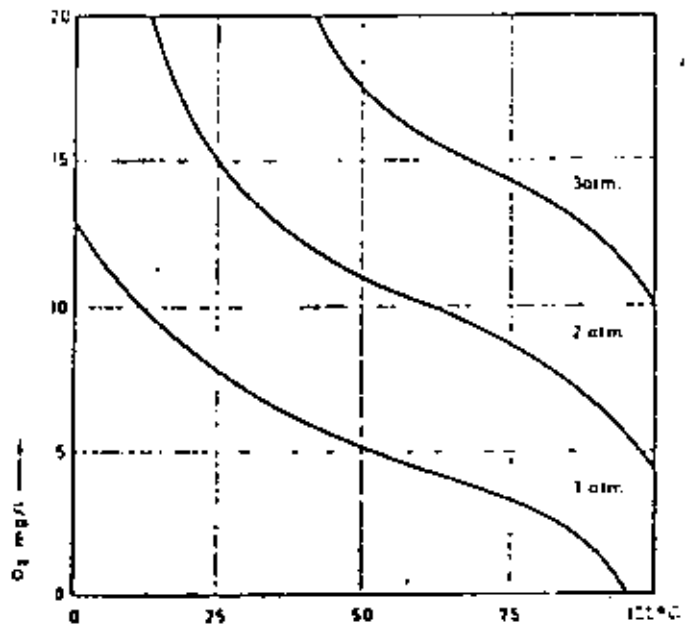


FIG. 21.—Umbral de saturación del oxígeno disuelto en función de la temperatura y de la presión.

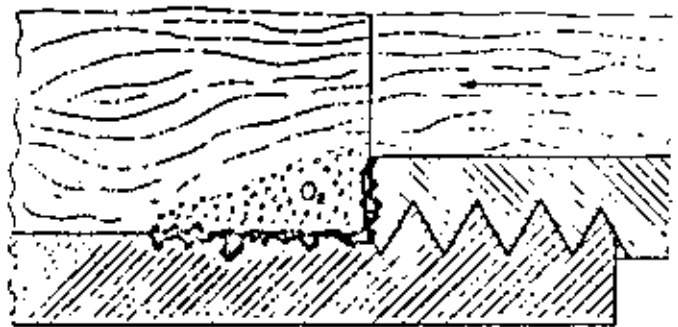


FIG. 22.—Corrosión por aireación diferencial originada por formación de burbujas de aire en un empalme de la red.

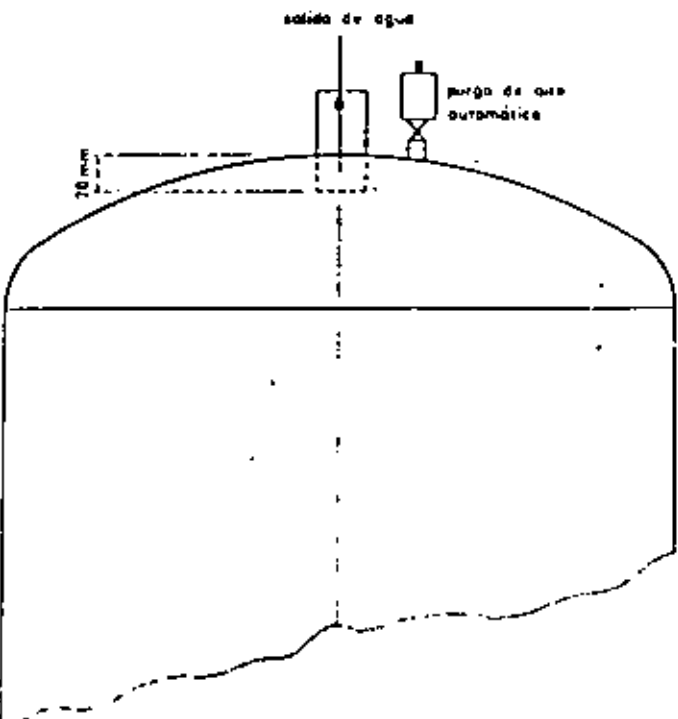


FIG 23.—Colocación del sistema de purga de aire automático en un depósito acumulador de producción de agua caliente.

El calorifugado constituye, pues, una medida anticorrosiva nada despreciable.

La circulación debe ser suficiente para limitar al mínimo la pérdida de temperatura en la red, evitando, al mismo tiempo, perjudiciales formaciones de sedimentos.

La penetración de agua fría en la red de agua caliente, y viceversa, así como la circulación en contra-sentido en la red de agua caliente, deben impedirse con la utilización de válvulas de retención, cuyo funcionamiento se verificará periódicamente.

Es también necesario colocar válvulas de retención en todas las derivaciones de distribución sin circulación, ya que si el usuario empalma aparatos domésticos

5. METODOS DE PROTECCION

Los métodos de protección contra la corrosión pueden clasificarse de la forma siguiente:

- 5.1. Protección catódica.
- 5.2. Ablandamiento por intercambio de iones.
- 5.3. Dosificación de productos químicos.
- 5.4. Tratamiento electrolítico del agua.

5.1. Protección catódica

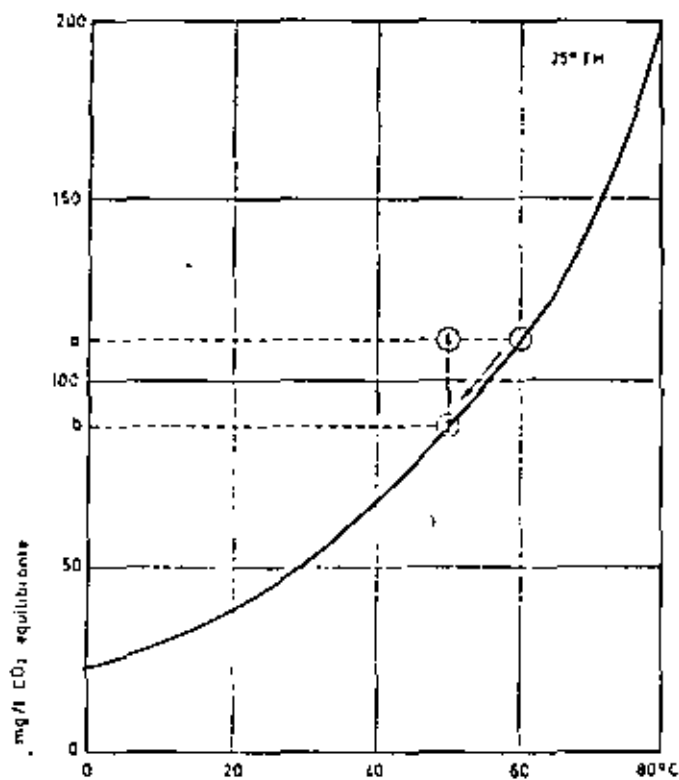
Existen dos sistemas para llevar a efecto la protección catódica: protección catódica con ánodos de sacrificio y protección catódica con corriente impresa.

5.1.1. Protección catódica con ánodos de sacrificio

Consiste en unir eléctricamente el metal que se trata de proteger con otro menos noble que él, es decir, situado por encima en la serie de potenciales normales. Los metales que más corrientemente se utilizan como ánodos de sacrificio son el cinc, magnesio, aluminio y sus respectivas aleaciones. Para la realización de protección catódica con ánodos de sacrificio en aguas dulces, cuya resistividad generalmente es alta, se utiliza el metal más activo de los tres citados, es decir, el magnesio. Este magnesio se suministra en forma de barras, con un alma de acero que sirve para su conexión eléctrica con el depósito a proteger. El número de barras está en función de la superficie a proteger y de la resistividad del agua. La protección se conseguirá cuando se haya logrado rebajar el potencial del depósito a un valor de $-0,85$ V con respecto a un electrodo de referencia de calomelano.

La tensión disponible viene dada por la diferencia de los potenciales de disolución, que para el par Mg-Fe en agua normal es del orden de 1,1 V. Siendo el potencial de protección de $-0,85$ V y la tensión disponible reducida por la resistividad del agua, el ánodo deberá encontrarse tanto más cerca de la superficie a proteger cuanto menos conductora de la electricidad sea el agua. En este caso, el método queda bastante limitado.

En efecto, para aguas de pequeña mineralización, y, por tanto, muy resistivas, habrá que multiplicar el número de ánodos en el depósito, lo que tropieza con dificultades prácticas. Por el contrario, en aguas muy mineralizadas, el consumo del ánodo puede volverse excesivo, con posibles desprendimientos gaseosos. Para aguas de mineralización muy variable este método no permite buenos resultados. Sin embargo, es muy recomendable para aguas de mineralización ligera y mediana y que se mantenga estable.



a - b = CO_2 agresivo

FIG. 24.—Agresividad de un agua por enfriamiento.

cos en las tomas de agua, las dos redes, la de agua caliente y agua fría, podrían ponerse en comunicación bajo presión, con el consiguiente riesgo de corrosión por mezcla.

La sección de las tuberías debe ser la adecuada para evitar una excesiva velocidad de flujo, que podría originar fenómenos de corrosión por erosión. El cobre es muy sensible a este tipo de corrosión, que a veces se observa en aceros y fundiciones.

Las vibraciones de la tubería pueden provocar un desprendimiento de capas carbonatadas, lo que pueda motivar una rápida obstrucción de la red. Es, pues, necesario tomar medidas adecuadas para evitar los golpes de ariete y anclar convenientemente la canalización en el muro.

5.1.2. Protección catódica con corriente impresa

La protección catódica con corriente impresa generalmente presenta ventajas. La corriente de polarización la suministra un grupo rectificador, cuya tensión de salida puede elegirse en función de la resistividad del agua. Como ánodo auxiliar puede utilizarse un metal de poco costo, como el aluminio, que se ajusta perfec-

vanizado, vitrificado o de un revestimiento sintético, ya que estos revestimientos presentan siempre poros en mayor o menor proporción. El consumo del ánodo es muy pequeño en estos casos.

Con el sistema de corriente impresa no es necesario que el depósito lleve ningún otro sistema de protección.

Con uno u otro sistema de protección catódica se

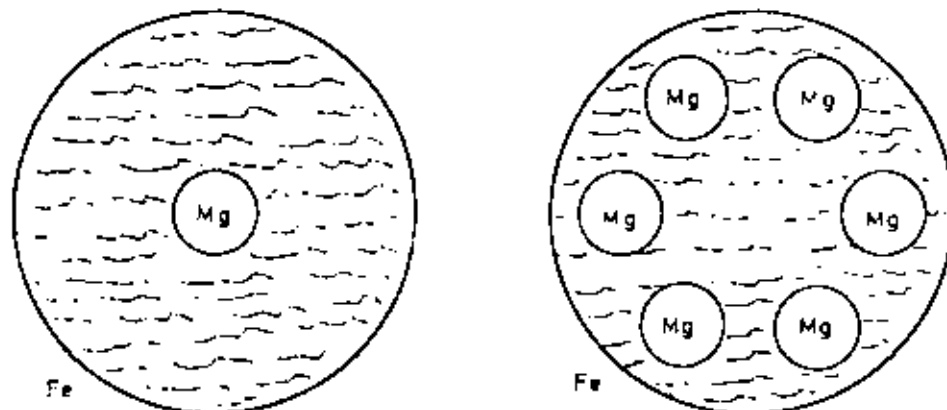


FIG. 25.—Protección catódica de depósitos de agua con ánodos de sacrificio de magnesio.

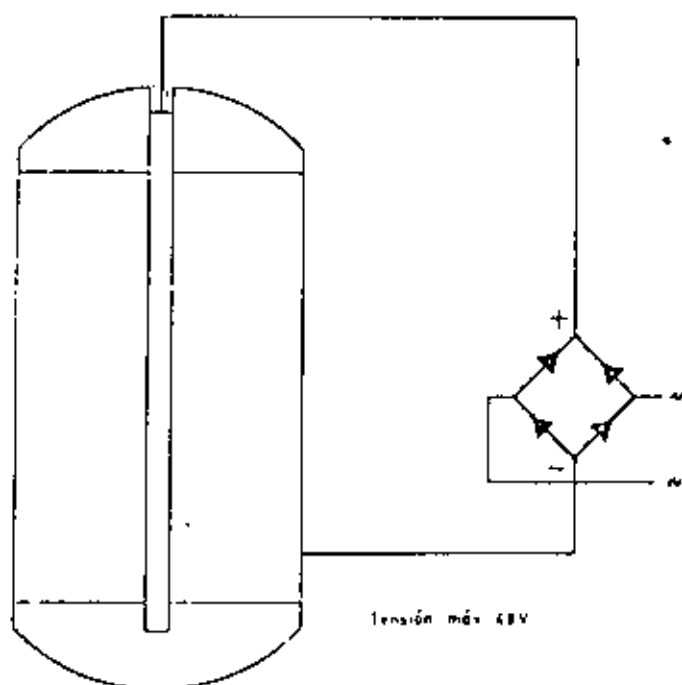


FIG. 26.—Protección catódica con corriente impresa de un depósito acumulador de agua.

tamente a las necesidades. La intensidad de corriente se puede estabilizar con un dispositivo electrónico en el caso de que el agua presente variaciones importantes de salinidad (fig. 26).

Este procedimiento es eficaz para todas las aguas usuales.

5.1.3. Elección del sistema de protección catódica

La protección catódica por ánodos de sacrificio se emplea, principalmente, como complemento de un gal-

protege sólo el depósito-acumulador, pero en ningún caso la red, que permanece con los mismos problemas.

5.2. Ablandamiento por intercambio de iones (permutación sódica)

Este tratamiento es específicamente antiincrustante y no tiene ningún efecto anticorrosivo. Por el contrario, el agua tratada será siempre corrosiva y necesita como complemento un tratamiento anticorrosivo.

El procedimiento consiste en hacer pasar el agua por una masa filtrante que retiene las sales incrustantes y las reemplaza por sales no incrustantes. Antes de su saturación, esta masa deberá regenerarse por medio de una solución de cloruro de sodio, que toma de la masa las sales incrustantes y las reemplaza por sales no incrustantes. Después de regenerada la masa filtrante debe ser lavada con agua. El procedimiento se aplica con diversos grados de automatización.

Este sistema no elimina los gases disueltos, y el CO_2 libre de equilibrio, correspondiente a la concentración de bicarbonatos disueltos eliminados, se transforma en CO_2 agresivo. Como el oxígeno disuelto tampoco lo elimina el tratamiento, el agua es también corrosiva.

El ablandamiento parcial por by-pass consigue tan sólo que la agresividad sea menos pronunciada, pero jamás nula.

5.3. Dosificación de productos químicos

Los productos normalmente dosificados son los polifosfatos y silicatos de sodio, solos o en combinación, bajo forma de cristales de poca solubilidad. La dosificación es aleatoria en razón de la variación de la superficie expuesta en el recipiente que los contiene y

por donde pasa el agua en derivación, lo que da proporciones inciertas. La deposición de sales duras en la superficie de los cristales, que son fuertemente alcalinos, puede impedir o aminorar la disolución.

Los productos dosificados con bomba son los polifosfatos, silicatos y fosfatos de cinc. La dosificación por bomba debe efectuarse por inyecciones frecuentes de poco volumen, de lo contrario puede aplicarse una sobredosis intermitente alternada con una subdosificación.

Los polifosfatos operan reaccionando con las sales duras del agua, al no ser precipitable el complejo de polifosfato cálcico que resulta:



Los polifosfatos no soportan un calentamiento por encima de los 50° C y su eficacia disminuye antes de alcanzarse esta temperatura. La dosificación está limitada a 50 mg/l por precauciones sanitarias, lo que deja un margen de eficacia relativamente pequeño. En Suiza, su utilización ha sido sometida a una reglamentación severísima, debido a la influencia estimulante de la proliferación bacteriana de las aguas residuales.

La dosificación de silicatos tiene por objeto constituir, sobre el metal tratado, una capa de carácter vítreo capaz de aislar el metal del agua. La primera deposición debe asegurarse por una dosificación masiva llamada «de choque», durante la cual el agua no es potable y cuya duración depende de las indicaciones de los especialistas, y suele estar comprendida entre dos y quince días. A continuación debe mantenerse una dosificación de mantenimiento, limitada a 10 mg/l, expresados en SiO₂.

El dosificar en una instalación ya corroida no parece ser eficaz en todos los casos; un fallo pasajero de la dosificación de mantenimiento puede dar lugar a que el procedimiento deje de ser eficaz.

La dosificación de silicatos es una medida específicamente anticorrosiva, no es antiincrustante y sus efectos se limitan a la red. Con respecto a los cuerpos de calentamiento, existe un riesgo de deposición silicatada vítreosa, insoluble y fuertemente termoaislante.

Recientemente se ha propuesto una combinación de fosfato de cinc como sucesora de los productos de dosificación que se acaban de mencionar. Este producto exige un ablandamiento previo de las aguas de dureza superior a 20° TH y no está autorizado en agua fría potable.

5.4. Tratamiento electrolítico del agua

Este procedimiento está basado en los trabajos del ingeniero danés A. Guldager. Se basa, esencialmente, en el restablecimiento del equilibrio químico del agua calentada y la eliminación de los elementos que el agua en el calentamiento ha vuelto nocivos.

El dispositivo está constituido de un ánodo de aluminio especial, unido al polo positivo de una fuente de corriente continua de muy baja tensión, colocado en el interior de un depósito de agua, cuya masa está unida al polo negativo de la fuente de corriente. El tratamien-

to del agua que pasa por el depósito se realiza de la forma siguiente: El ánodo se descompone electrolíticamente en hidrato de alúmina, floculante eficaz, que precipita en el fondo del depósito los carbonatos que provienen de la descomposición por calentamiento de los bicarbonatos disueltos. Los lodos que se decantan pueden fácilmente, y sin interrupción del suministro de agua caliente, ser evacuados por purgas.

El elemento incrustante del agua queda así eliminado.

Por la precipitación de los carbonatos incrustantes que resultan del calentamiento del agua y de las reacciones alcalinas en la interfase agua-cátodo, así como las reacciones sobre la dureza, sulfatada en la interfase agua-ánodo, dan lugar a que el TH del agua tratada se reduzca, aproximadamente, un 20%. No obstante, no hay que considerar este tratamiento como un ablandador.

La mineralización, al igual que el sabor del agua, se mantienen prácticamente lo mismo, como en el caso de calentamiento sin tratamiento.

En la medida que los gases disueltos químicamente activos, O₂ y CO₂, son nocivos o se vuelven nocivos en razón de la elevación de la temperatura, son neutralizados por reacciones que tienen lugar en las superficies anódicas y catódicas. El agua que sale de los depósitos no contiene ya elemento agresivo o corrosivo en actividad.

Sobre las paredes de las canalizaciones que recorre el agua así tratada se deposita una capa protectora compuesta de carbonatos, de hidratos de alúmina en proporciones variables, según la naturaleza del agua tratada. Esta deposición, que cesa cuando el metal está enteramente recubierto, puede alcanzar un espesor del orden de 0,5 mm.

Esta capa protectora, que se mantiene por el tratamiento continuo, se forma igualmente con agua de dureza nula natural u obtenida por permutación de cationes. Puede, incluso, recubrir los focos de corrosión preexistentes, de forma que es posible actuar con éxito en las instalaciones que están ya fuertemente corroidas. Se forma también en los racores de fundición maleable galvanizados, estableciéndose una protección continua de las uniones. Recubre, igualmente, las soldaduras, a pesar de las macropilas que resultan de esta forma de unión.

El ánodo está dimensionado para durar 12 meses y, en ciertos casos, 24 meses. Su sustitución se realiza en el marco de un servicio de mantenimiento facilitado por el fabricante y que incluye, igualmente, el mantenimiento del cuadro de mando que suministra la corriente.

Para asegurar un nivel de tratamiento correcto, en aguas de resistividad y consumo variable una unidad electrónica controla el consumo de corriente de manera que asegura una intensidad estable bajo todas las condiciones de trabajo (patente de invención Guldager Electrolyse).

El procedimiento puede ser aplicado a las instalaciones con acumulación de agua caliente en el depósito de preparación. El ánodo se monta entonces en el depósito, que se beneficia de la protección catódica, así como el cuerpo de calentamiento (fig. 27). En el caso de producción instantánea y semiinstantánea de agua



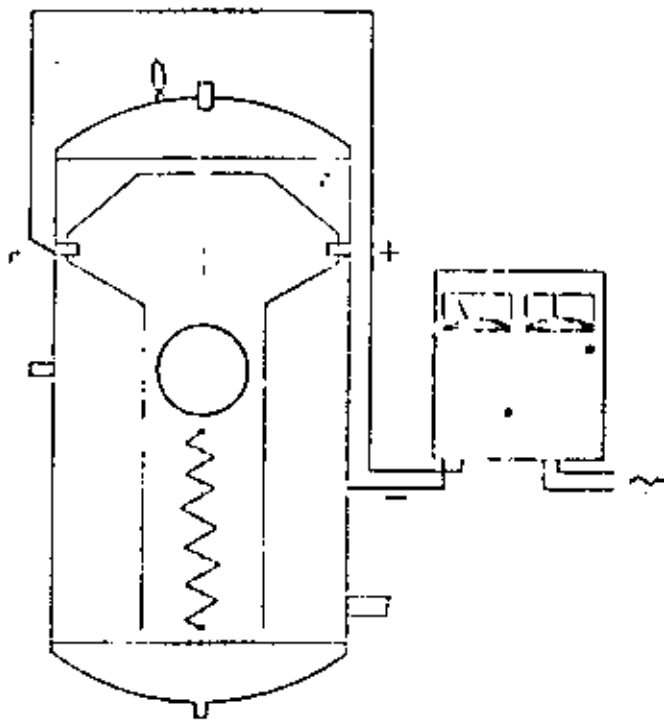


FIG. 27.—Sistema Guldager Electrolyse (G.E.) aplicado a un depósito-almacén con cuerpo de calentamiento para preparar agua caliente.

caliente, el tratamiento se hace en un depósito especial colocado entre el intercambiador de calor y la red de distribución (fig. 28).

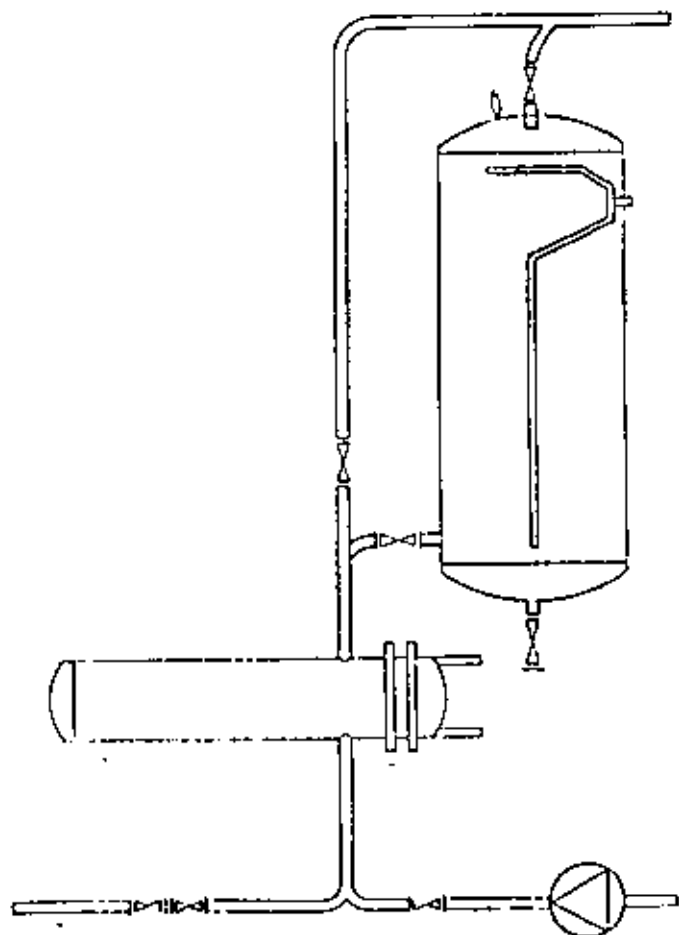


FIG. 28.—Depósito para el tratamiento electroquímico del agua (sistema G.E.) cuando su calentamiento se hace por procedimiento instantáneo o seminstantáneo.

6.1. Estudio de las instalaciones

El proyecto y la realización del montaje de una instalación de agua caliente desempeñan un papel muy importante, posteriormente, en su comportamiento frente a la corrosión y a la incrustación. Hay que tener en cuenta que en muchas ocasiones el constructor busca el precio más bajo, sin considerar demasiado la calidad del proyecto y de los materiales.

Hay que resaltar lo lamentable de esta situación, ya que, desde un punto de vista económico, el costo que puede suponer tomar las precauciones esenciales para disminuir o suprimir el problema de la corrosión es muy pequeño. Incluso en alguna ocasión se puede llegar a disminuirlo.

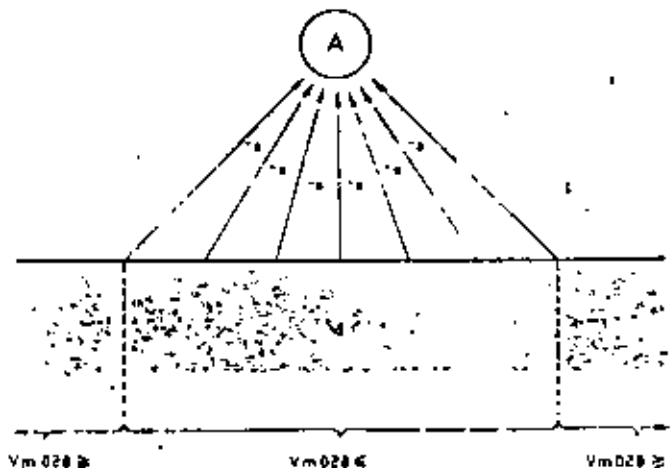


FIG. 29

El tratamiento del agua es, en la actualidad, necesario en la mayor parte de las instalaciones de preparación y distribución de agua caliente. La evolución de las características químicas del agua es, según nuestro punto de vista, cada vez más desfavorable. Es necesario, pues, como mínimo, prever el tratamiento que en un momento dado, si los problemas se presentan, se deberá aplicar a la instalación.

6.2. Vigilancia de las instalaciones

El análisis periódico del agua nos facilita una información muy útil, pero es necesario estudiarla con cuidado para llegar a conclusiones reales.

Por un lado, estos análisis no dan cuenta, en el mayor de los casos, más que de forma incompleta, de las variaciones diarias y estacionales de la composición del agua, variaciones que pueden llegar a ser muy importantes. Por otro lado, las conclusiones a las que se puede llegar son ciertas en agua fría. En agua caliente su comportamiento es más difícil de predecir a partir del análisis.

Así, en agua caliente, la noción del pH de equilibrio o de saturación es poco útil, ya que la estabilidad química del agua durante el calentamiento no existe. Es

verdad que todas las aguas ácidas son corrosivas, pero estas aguas, siendo de dureza débil o nula, el TH por sí solo lo muestra. De hecho, en la zona de pH usual de aguas potables carbonatadas (entre 7,0 y 8,5) se pueden observar todos los fenómenos de corrosión, agresividad y de incrustación, a veces en una misma instalación, en diversos lugares e incluso en uno solo y en una misma parte de la instalación.

El número que se puede hacer de gráficos y monogramas utilizados para una valoración justa en circuitos cerrados es muy limitado en un circuito de agua caliente, donde intervienen factores cuyos papel no se ha podido todavía determinar, pero sí sus consecuencias.

Es, pues, necesario completar el estudio de los factores que nos facilita el análisis químico con un empirismo basado en observaciones concretas y regulares. La inspección periódica de las instalaciones debería convertirse en hábito. Desgraciadamente, el control falta con frecuencia y se acude a los especialistas en casos desesperados, cuando una actuación a tiempo habría permitido evitar problemas muy costosos de solucionar.

6.3. Explotación de instalaciones

Si los medios de inspección fallan, no se puede explotar de forma correcta una instalación de agua caliente. Estos medios son simples y poco costosos, sobre todo si se instalan en su origen: entradas de hombre, mangulots de control, válvulas de seccionamiento, suficiente vaciado. El estado de las tuberías puede, en general, ser controlado con un grado suficiente de certeza en la salida del agua caliente y en la tubería de retorno.

Hay que inspeccionar las instalaciones, al menos, cada 12 meses y puede ser necesario hacerlo semestralmente, sobre todo en ausencia de tratamiento del agua. La inspección debe realizarse en los depósitos, cuerpos

de calentamiento y secciones testigo de las tuberías, así como en las vainas y válvulas de seguridad, purgadores de aire. Con la instalación en funcionamiento, se debe vigilar la temperatura del agua, equilibrio de los depósitos, circulación, equilibrio de la distribución, etc.

Al hacer las inspecciones, todas las observaciones deben ser sistematizadas y comparadas, dando lugar toda anomalía detectada a que se tomen las medidas apropiadas. Si no fuera así, las inspecciones no tendrían ninguna utilidad.

En lo que respecta al tratamiento del agua, es necesario recomendar su mantenimiento y control a un equipo especializado, competente y responsable.

7. CONCLUSIONES

Tenemos que concluir resaltando, una vez más, que los estragos que actualmente se registran en el campo de la distribución de agua caliente sanitaria hace indispensable que constructores, instaladores y usuarios tomen conciencia de la necesidad de prevenirse *a priori* de problemas que más tarde pueden llegar a ser costosísimos y de difícil solución.

El comportamiento de la red está muy condicionado con el sistema elegido para el calentamiento y por la concepción del aparato productor. Los daños en una red de tuberías galvanizadas que puede ocasionar un cuerpo de calentamiento de cobre son suficientemente conocidos, al igual que las partículas que en agua incrustante puede enviar a la red a partir de un intercambiador autolimpiante, sin posibilidad de decantación.

Confiemos en que las observaciones precedentes puedan contribuir a la solución de los problemas citados, que en la mayor parte de los países empiezan a ser preocupantes. ■

Aspectos económicos del control de la corrosión

Dr. Ildefonso Alvarez*

Para dar una idea de las consecuencias económicas que provocan los fenómenos de corrosión, se menciona que, en el año 1965, el National Bureau of Standards (EE. UU.) estimó que el 40 % de la producción nacional de acero estaba destinada a los elementos o equipos dañados por la corrosión. En ese mismo año, en la URSS, el doctor N. D. Tomasskov, de la Academia de Ciencias de Moscú, estimó que ese porcentaje, en su país era del 33 %.

Uno de los primeros estudios realizados para estimar los costos de la corrosión (pérdidas directas e indirectas y costos de las medidas anticorrosivas) fue realizado por el profesor H. H. Uhlig en el año 1949. En esa fecha se estimó que el costo total de la corrosión era de 5.000 millones de dólares. Este autor indicó también que si se aplicaran programas adecuados de control de la corrosión se podrían economizar, en esa fecha, unos 900 millones de dólares por año.

En 1969, T. P. Hoar, profesor de la Universidad de Cambridge (Inglaterra) calculó que el costo de la corrosión en el Reino Unido era de 1.365 millones de libras esterlinas por año. Esta cifra representaba el 3,5 % del producto nacional bruto de ese país.

Recientemente, en el año 1975, el NBS estimó que el costo total de la corrosión en EE. UU. era de 70.000 millones de dólares por año, lo que representa el 4,5 % del PNB del país.

El doctor J. Kruger, del NBS, considera que los costos totales de la corrosión, en países en desarrollo, son del orden del 3,5 % del producto nacional bruto.

Si se considera que el PNB en nuestro país fue de 50.000 millones de dólares en el año 1977 (calculado según el método de las Naciones Unidas), el costo total de la corrosión en la República Argentina sería del orden de los 1.750 millones de dólares anuales.

Tabla I

Importancia de la corrosión

1. Económica.
2. Conservación de los recursos.
3. Seguridad para las vías humanas.

En la Tabla I se indican las tres áreas básicas donde la corrosión tiene un papel de primordial importancia. La primera se refiere a las pérdidas económicas producidas por la destrucción de los materiales debido a los fenómenos de corrosión. La segunda área corresponde a la conservación de los recursos naturales, que tiene suma importancia, pues la disminución de las reservas de ciertos materiales tiene como consecuencia los procesos

inflationarios que pueden denominarse disimulados.

La tercer área se refiere a la seguridad humana, lo que trae aparejado costos adicionales impuestos por una serie de regulaciones fijadas por instituciones tales como OSHA, DOT, Texas RR Commission, ANSI, ASTM, NACE y API.

Tabla II

Pérdidas directas

1. Costos de reposición: equipos y mano de obra.
2. Costos de protección: uso de aleaciones especiales, inhibidores, coberturas (pinturas, galvanizado, esmaltes, etc.), protección catódica (instalación y mantenimiento), investigación y desarrollo de nuevas técnicas de protección anticorrosiva.

Costo Total: De 10.000 a 15.000 millones de dólares por año.

La Tabla II muestra el impacto económico que tiene la corrosión por los costos directos y que se deben cargar a la economía de los EE. UU.

En este país, por su monto, las pérdidas causadas por la corrosión ocupan el segundo lugar, después de las pérdidas provocadas por los accidentes automovilísticos.

Tabla III

Pérdidas indirectas

1. Lucro cesante.
2. Pérdida de productos.
3. Pérdida de eficiencia (Ej. intercambiadores de calor).
4. Contaminación de productos.
5. Sobreespesor de paredes (cañerías, recipientes, equipos petroleros, etc.).
6. Atrasos en la puesta en marcha (caso del oleoducto de Alaska).

Costo total: 50×10^9 millones \$ USA/año, (aproximadamente el 4 % del PNB).

Desde el punto de vista económico, y ante la proximidad del agotamiento de algunos recursos naturales, está perfectamente justificada la adopción de ciertas medidas de lucha contra la corrosión, puesto que la disminución de los recursos naturales (minerales de hierro, de cromo, de níquel y combustibles fósiles) es, en parte, la causa del proceso inflacionario mundial.

* Gas del Estado (A. G. I. T.)

Tabla IV

La corrosión y la disminución de los recursos naturales y la contaminación ambiental

1. Agotamiento de reservas; minerales de hierro, aluminio, cromo, níquel, carbón, petróleo y gas natural.
2. Contaminación ambiental: pérdidas de petróleo, de productos químicos, oxidación de las chatarras, contaminación de las aguas y contaminación de los desechos nucleares.

La solución de los problemas provocados por los fenómenos de corrosión en su esencia tiene un aspecto económico que es el que rige la adopción de las medidas anticorrosivas. Por lo tanto, el ingeniero o técnico en esta especialidad debe tener en cuenta siempre que presente una solución técnica, las ventajas económicas que obtendrá la compañía a la cual presta sus servicios.

La decisión que tome el especialista en corrosión para recomendar un método anticorrosivo o el material adecuado ha de estar encuadrada en uno de los tres tipos considerados como básicos, y que son:

1. Selección de materiales óptimos o técnicas costosas con destino a procesos sobre los que no se dispone de suficientes antecedentes. En este caso, el valor monetario de la solución propuesta deja de tener importancia.

2. No es muy difícil tomar una decisión cuando el artículo A cuesta menos que el B y tiene la misma vida útil; o tienen el mismo costo, pero una mayor vida útil.

3. Cuando se debe hacer la comparación entre artículos específicos o proyectos de diferentes costos y vida útil. Para este tipo de problema la recomendación de la solución más adecuada es la que presenta mayores dificultades, por las variables que entran en juego.

2. EVALUACION DE LOS FACTORES ECONOMICOS

Se deben considerar cinco factores básicos que intervienen en la evaluación económica de un proyecto de prevención de los fenómenos de corrosión.

2.1. *Factor costo:* El costo de un proyecto no es solamente el valor inicial de la instalación. Debe tener muy en cuenta los costos anuales de mantenimiento, que, sumados al costo inicial, dan el costo total de la propuesta.

2.2. *Vida útil:* La estimación de la vida útil de un equipo es muy simple si no existieran dos factores que hacen que la realidad no se ajuste a lo previsto.

Frecuentemente sucede que la vida útil práctica es menor que la prevista, cuando no se cuenta con los antecedentes necesarios. El otro factor es el que imponen las contadurías de las empresas para sus balances, fijando los plazos de amortización.

2.3. *Tasa de interés:* Es de primordial importancia determinar el valor del dinero. Siempre se debe tener en cuenta que las actividades de una empresa están destinadas a obtener beneficios económicos.

Hay una relación fundamental entre el valor futuro y el valor presente del dinero, que está relacionada con las tasas de interés vigentes para contrarrestar los procesos inflacionarios, además de los beneficios que deben redituar las actividades de cualquier empresa.

El valor futuro del dinero (VF) es igual al valor presente (VP) invertido a un interés "i" compuesto por "n" años:

$$VF = VP (1 + i)^n$$

$$VP = VF / (1 + i)^n$$

2.4. *Tasas impositivas:* También denominado "impuesto a las ganancias", es la retención que hace el Gobierno a las entradas que tiene una empresa. En Estados Unidos anualmente se descuenta el 52 % de las entradas. De ese porcentaje se pueden deducir los gastos de explotación (salarios, materias primas, reparaciones, etc.). El 52 % de esos gastos es un crédito que se tiene de la aplicación del impuesto a las ganancias.

2.5. *Depreciación:* La forma más simple de calcular una depreciación es la denominada "lineal", que es simplemente la división del monto de la inversión por el número de años de vida útil estimado.

También está permitido usar la forma denominada "Suma de los Dígitos" (SD), que económicamente es preferible a la depreciación lineal.

En esta técnica de depreciación, el común denominador para cada año de amortización es "N", que es igual a $(n^2 + n)/2$. El numerador son los dígitos individuales colocados en orden inverso. Por ejemplo, un artículo con una vida útil de 4 años se deprecia en fracciones de

$$10 \frac{42 + 4}{2}$$

o sea, que el primer año la amortización será de 4/10, el segundo, será de 3/10, etc. La expresión general es:

$$D_{sd} = n/N \text{ (1er año)} + (n-1)/N \text{ (2.º año)...}$$

$$\dots \frac{n-(n-1)}{N} \text{ (último año)}$$

3. METODOS DE EVALUACION ECONOMICA

Hay varios métodos para evaluar económicamente un proyecto o de varias alternativas del mismo.

3.1. *Vida útil vs. costo:* Este concepto no es apropiado para evaluar el costo de un proyecto, pues ignora el valor del dinero, posibles costos de pérdida de producción, etc. Un ejemplo de esta técnica es la siguiente: si un artículo cuesta \$ 9,000 y tiene una vida útil de 3 años, puede ser reemplazado por otro que cueste cinco veces más y dure 5 años.

3.2. *Período de amortización:* Muchas compañías hacen sus inversiones teniendo en cuenta el período de amortización. Por ejemplo, si se gasta \$ 10,000 en una mejora que pueda incrementar los ingresos en \$ 2,500 por año, el período de amortización será de 10,000/2,500, o sea, de 4 años.

3.3. *Retorno de la investigación:* El valor que se obtiene de este sistema es simplemente la inversa del denominado "Período de amortización". La fórmula general es:

$$ROI = \frac{\left(O_a + \frac{I_a}{N_a}\right) - \left(O_b + \frac{I_b}{N_b}\right)}{I_b - I_a} \cdot 100$$

O = Costos anuales (mantenimiento, pérdida de productos, etc.).

I/n = Depreciación lineal, donde I es la inversión y "n" la vida útil. "a" y "b" se refieren a la instalación presente y a la propuesta.

Ejemplo: Un intercambiador de calor de acero al carbono cuesta \$ 10.000 y tiene una vida útil de 2 años. Se propone reemplazarlo por otro equipo de acero inoxidable que cuesta \$ 20.000 y de una vida útil estimada de 8 años.

$$RDI = \frac{\frac{10.000}{2} - \frac{20.000}{8}}{20.000 - 10.000} \times 100 = 25 \%$$

3.4. *Movimiento de caja: (Cash flow):* Este es el método más exacto para estimar el valor de una instalación. Fundamentalmente, consiste en una tabulación, año por año, durante la vida útil del proyecto, de todos los ingresos y de todos los egresos.

Este sistema de cálculo puede complementarse con el concepto de "Valor Presente Neto", que consiste en llevar el valor de los movimientos de caja (anuales) al valor presente.

	Año 0	Año 1	Año 2
1. I.	-10.000		
2. D. S. D.	5.000	3.333	1.667
3. Impositiva (52 %)	2.600	1.733	867
4. Gastos operativos	-1.000	-1.000	-1.000
5. G. D. después de la impositiva (52 %)	480	480	480
6. Mov. (1 + 3 + 5)	-7.880	1.253	387
D. C. F. (10 %)	-7.880	1.139	320
Valor neto presente	-6.421		

3.5. *Índice de costo permanente:* El índice de costo permanente es igual al valor presente neto cuando se hace un número infinito de movimientos de caja.

Es un método muy práctico, pues tiene la ventaja sobre el movimiento de caja de su sencillez.

Este método, también conocido por "costo capitalizado", es el valor presente para efectuar un número infinito de reemplazos. Es el monto de dinero necesario para comprar una unidad y para hacer una inversión a un interés determinado, de tal manera que al cabo de "n" años, reditúe el costo de reposición más el capital necesario para ser nuevamente invertido.

Por ejemplo, si un coche cuesta \$ 3.000 y tiene una vida útil de 4 años y el interés es el 6 % anual, el ICP será de \$ 14.000. Vale decir que inicialmente se hace una inversión de \$ 3.000 y quedan \$ 11.400, que invertidos a un interés del 6 % anual, al cabo de los 4 años se tendrá los \$ 14.000, lo cual permitirá renovar la unidad, sin considerar el valor residual.

La gran ventaja de este tipo de cálculo es que todos los elementos, independientemente de su costo o de su vida útil, puede ser reducido a un común denominador que puede denominarse "permanente".

$$I. C. P. = C_x \frac{(1+i)^n}{(1+i)^n - 1} = C. F_n$$

En la Tabla VI se expone un ejemplo de la ventaja de este método para tomar la decisión sobre la adquisición de un automóvil de \$ 4.000 y de una vida útil de 4 años, o de un automóvil cuyo costo es de \$ 10.000 y tiene una vida útil de 10 años.

Costo Inicial (\$)	Vida útil (Años)	Capital a invertir (\$)	I. C. P. (\$)
4.000	4	12.870	16.870
10.000	10	10.339	20.339

Diferencia entre alternativa 1 y 2 = \$ 3.469.

Una variante de este sistema de cálculo es la aplicación del concepto de "anualidades". En lugar de depositar \$ 12.870 para poder comprar otra unidad con los intereses producidos en 4 años, se puede optar por el criterio de hacer un depósito a intervalos regulares, de manera tal que los intereses devengados al cabo de "n" años permitan adquirir otra unidad.

Para este tipo de cálculo la fórmula se aplica es:

$$A = \frac{VF \times i}{(1+i)^n - 1}$$

La conveniencia de aplicar esta variante para el cálculo del ICP reside en no tener bloqueado en depósitos bancarios todo el capital necesario para efectuar las renovaciones periódicas.

En la Tabla VII se trata el ejemplo anterior, aplicando el concepto de "anualidades".

Costo Inicial (\$)	Vida útil (Años)	Anualidad (7 % de interés)	Intereses	Movimiento de Caja (Cash Flow)
4.000	4	900,91	280	1.180
10.000	10	700	700	1.423

4. CONCLUSIONES

Si la economía es la ciencia de la generación y circulación del dinero y la corrosión es la responsable de la pérdida de bienes de uso, aparentemente hay una contradicción en comentar los "Aspectos Económicos de la Corrosión".

Los perjuicios causados por los fenómenos de corrosión y el control de los mismos en los balances aparecen invariablemente como saldos negativos, si no se hace un adecuado análisis económico-financiero para evaluar adecuadamente los beneficios que aporta a la normal operación de una planta industrial, cuando se aplican los conocimientos de corrosión y anticorrosión.

El doctor L. S. Van Delinder, un experto en corrosión de larga actuación en la Union Carbide Corporation preparó un mensaje a los jóvenes técnicos que deseaban

dedicarse al estudio de la corrosión. Una síntesis del mismo puede ser la siguiente:

"Los desarrollos técnicos que usted haya escuchado en una conferencia, o lo que ha aprendido en un curso de corrosión, tienen tanta importancia como la repercusión económica que pueda tener la aplicación de esos conocimientos. Nosotros, los técnicos en corrosión, debemos eliminar la palabra ingeniería, si no somos capaces de demostrar las ventajas económicas de aplicar tal o cual método anticorrosivo a la dirección de una empresa".

APLICACION DEL INDICE DE COSTO PERMANENTE

Ejemplo de una unidad de corriente impresa

1. Introducción: Para dotar de protección catódica a una instalación sumergida o enterrada, pueden utilizarse ánodos galvánicos (cinc, magnesio o aluminio) o unidades de corriente impresa (UCI). Cuando es factible, se prefiere este último sistema, pues su costo total (inversión inicial, reemplazos y costos operativos) es menor que cuando se usan ánodos galvánicos.

Los ánodos dispersores de las UCI pueden ser instalados en forma horizontal o vertical. Los primeros se instalan a una profundidad de unos 1,5 m y su longitud será la necesaria para obtener la resistencia a tierra remota requerida. Los ánodos dispersores verticales se colocan a profundidades comprendidas entre 3 y 4 m y su número estará condicionado a la resistencia requerida. Estos últimos también se denominan ánodos verticales superficiales, para distinguirlos de los que se colocan a profundidades mayores (hasta 150 m).

A los efectos de comparar adecuadamente los costos totales de una UCI provista de dispersores horizontales o verticales, se han fijado los siguientes valores vigentes en el mes de julio de 1978:

	Costo en \$
1. Electrodo horizontal, con todos sus accesorios.....	153.220
2. Electrodo vertical, con todos sus accesorios.....	182.552
3. Energía eléctrica (kWh).....	68,8
4. UCI con 15 electrodos horizontales 30V/30A).....	4.312.392
5. Dólar estadounidense.....	798
6. Supervisión (costo anual).....	159.600

Para los efectos de los cálculos de amortización se ha fijado que la vida útil de la instalación a proteger es de 30 años. La vida útil de la UCI es de 15 años, sin contar el valor residual. La salida del rectificador se ha fijado en 30 A.

2. Cálculo de la resistencia y del costo de un dispersor horizontal.

Para calcular la resistencia de un dispersor compuesto de 15 electrodos, con todos sus accesorios (relleno, cables, venteos, etc.), se aplicará la fórmula para ánodos horizontales indicada en el libro "Control of Pipeline Corrosion", de A. W. Peabody, pág. 97, Ed. 1976. Las dimensiones del dispersor son las siguientes:

Longitud = 37,5 m
Profundidad = 1,125 m
Diámetro = 0,445 m

Si el dispersor se instala en un terreno de 1.000 $\Omega \cdot \text{cm}$, la resistencia a tierra remota será de: $0,313 \Omega$.
El costo del dispersor será de: $\$ 153.220 \times 15 = 2.298.300$.

3. Cálculo del costo de un dispersor vertical de una resistencia de 0,13 ohmios.

Los ánodos verticales tienen una longitud de 2,5 m y un diámetro de 0,4 m. Aplicando la fórmula para varios ánodos verticales, indicada en la obra de Peabody que acabamos de mencionar (página 95), se determinó que en un terreno de 1.000 $\Omega \cdot \text{cm}$ los ánodos espaciados 4,7 m, tendrán una resistencia de $0,311 \Omega$.

Por lo tanto, el costo de un dispersor vertical, de una resistencia igual al de un dispersor horizontal con 15 electrodos, será de:

$$\$ 182.552 \times 10 = \$ 1.825.520$$

4. Resistencia de un dispersor vertical de un costo igual al de un dispersor horizontal.

La diferencia de costo de un dispersor horizontal y uno vertical, de igual resistencia, es de \$ 472.780. Este valor dividido por el costo de un dispersor vertical permitirá colocar 2,58 ánodos (la fracción de ánodo es una realidad matemática, pero no física).

La resistencia a tierra de un dispersor vertical con 12,58 ánodos, aplicando la fórmula indicada por Peabody, será de $0,261 \Omega$.

5. Ejemplo práctico de costos de UCI con ánodos horizontales y con ánodos verticales.

Se proyecta proteger catódicamente una red de distribución de gas con 25 UCI. Las características de los terrenos permiten la instalación de ánodos verticales. La resistividad media de los 25 lugares es la siguiente:

A 1,5 m de profundidad = 1,760 $\Omega \cdot \text{cm}$
A 3,5 m de profundidad = 1,250 $\Omega \cdot \text{cm}$

El voltaje de salida del rectificador, para el caso del dispersor horizontal, será igual a:

$$V = 30(0,313 \times 1,76 + 0,158) + 2 = 23,27 \text{ V}$$

Para el caso del dispersor vertical, el voltaje será:

$$V = 30(0,261 \times 1,25 + 0,158) + 2 = 16,52 \text{ V}$$

A los efectos de tener valores que puedan actualizarse, se adoptó el criterio de expresar los montos en dólares estadounidenses, cuyo valor en pesos es el del mes de julio del corriente año, y que era de \$ 796. La tasa de interés para esa moneda se fijó en un 10 %.

5.1. Cálculo de tipo lineal

	A. horizontal en \$ USA	A. vertical en \$ USA
Instalación inicial.....	5.404	5.404
Reposición en 15 años.....	5.404	5.404
Energía eléctrica.....	25.511	18.111
Supervisión.....	6.000	6.000
TOTAL.....	42.319	34.919
Costo de la E.E. (%).....	60	54
Costo de un A por año (\$ US).....	47	38

TABLA VIII Resultados de los distintos sistemas de cálculo

Tipo de cálculo	Costo total	Costo de la EE % del total	Costo del A por año	Dif. de costo del A por año
Lineal.....	A. H. 42.319	60	47	+ 9
	A. V. 34.919	64	38	
Índice de Costo Permanente.....	A. H. 18.659	50	20,7	+ 3
	A. V. 15.945	41,6	17,7	
Equivalente y uniforme.....	A. H. 1.664	46,45	55,46	+ 7,56
	A. V. 1.439	38	47,9	

Nota.—1. Los costos son en US \$. 2. A. H. Anodo Horizontal. A. V. Anodo Vertical.

5.2. Aplicación del índice de costo permanente

	A. horizontal en \$ USA	A. vertical en \$ USA
Instalación inicial	7.105	7.105
Energía eléctrica	9.534	6.640
Supervisión	2.200	2.200
TOTAL.....	18.659	15.945
Costo de la E. E. (%)	50	41,6
Costo de A por un año	20,73	17,71

5.3. Costo equivalente y uniforme

	A. horizontal en \$ USA	A. vertical en \$ USA
Interés de la inversión inicial (5.404 dólares USA)	540	540
Anualidad para un reemplazo.....	170	170
Supervisión.....	181	181
Energía eléctrica.....	773	548
TOTAL.....	1.664	1.439
Costo de la energía eléctrica.....	46,45	38
Costo de un A por año	55,46	47,9

5.4. Conclusiones y recomendaciones

El costo de un electrodo horizontal con todos sus accesorios es un 19 % más económico que un electrodo vertical.

Cuando se instala un dispersor con 15 electrodos horizontales, el costo de los materiales, más la mano de

obra, resulta un 20,5 % más caro que cuando se instala un dispersor con electrodos verticales, y de la misma resistencia a tierra remota que el horizontal.

A los efectos de comparar los costos totales entre una UCI con ánodos horizontales y una UCI con ánodos verticales, se recomienda el uso del Índice del Costo Permanente.

Cuando el costo de un dispersor horizontal es igual al costo de un dispersor vertical se obtiene una economía sustancial en el ítem costo de energía eléctrica, debido a que con la disposición vertical se obtiene una menor resistencia a tierra remota.

En el ejemplo citado de protección catódica de una red de distribución de gas donde se deben emplear 25 unidades de corriente impresa, la economía que se obtiene utilizando dispersores verticales en lugar de horizontales es de \$ 53.865.000 durante la vida útil de la instalación.

Se considerará el uso de ánodos dispersores horizontales cuando a profundidades superiores a 1 m el subsuelo sea de constitución rocosa o la resistividad sea muy superior a la de las capas superiores. □

BIBLIOGRAFIA

NACE STANDARD R. P.: 02-72.
 G. P. DILLON: "Economic Evaluation of Corrosion Control Measures". *Materials Protection* 4, 5, 1965.
 R. H. HAUSLER: "Economics of Corrosion Control". NACE West Kansas Section Meeting, Nov. 1977.
 W. K. STEPHENS y E. R. VERINK: "Alternate Procedures for Direct Calculation of Economic Appraisals of Corrosion Control Measures". *Materials Protection*, Octubre de 1978, Página 5.
 A. W. PEABODY: "Control of Pipeline Corrosion". *Publicación oficial de la NACE*.

Corrosión por corrientes erráticas

Por JUAN ARMADA DE SARRIA *

1. INTRODUCCION

Se designa por corrientes vagabundas o erráticas a aquellas corrientes que, por cualquier causa, abandonan sus circuitos naturales para circular por el medio en el que se encuentran los conductores, siguiendo así caminos no previstos de retorno al polo negativo de la fuente generadora.

La corriente no pasa solamente por el circuito de menor resistencia, sino que pasa por todos los lugares que puede.

La intensidad de este tipo de corrientes es muy variable, dependiendo en cada caso de la naturaleza y funcionamiento de la fuente emisora, siendo inversa al valor de la resistencia.

Como la corriente tiende, en su mayor parte, a buscar los caminos de menor resistencia se explica que utilice, para poder retornar a la fuente generadora, la facilidad de transporte que le brindan cualquier tipo de estructura o canalización metálica que se encuentre en el medio de circulación de esta corriente.

2. MECANISMO DE LA CORROSION

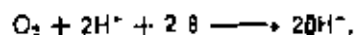
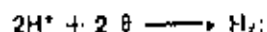
Exceptuando la corrosión a temperaturas elevadas, el resto de procesos de corrosión son de tipo electroquímico. Para que la realización del fenómeno electroquímico pueda tener lugar es imprescindible la existencia conjunta, sobre la superficie de un metal, de tres factores: ánodo, cátodo y electrólito, de tal forma que si alguno de ellos faltase no tendría lugar este tipo de corrosión.

Cuando en una superficie metálica introducida en un medio conductor (electrólito) existen zonas anódicas y catódicas, queda formada la pila de corrosión y se establecerá un paso de corriente electrónica de la zona anódica a la catódica a través del conductor eléctrico o masa del metal, cerrándose el circuito por el electrólito (fig. 1).

Las reacciones que tienen lugar serán las siguientes:



y según las características del electrólito, formación de H_2 e iones OH^- en las zonas catódicas



siendo la reducción de oxígeno la reacción más fuerte.

Estas reacciones pueden ser intensificadas por la acción de agentes físicos externos, ajenos al propio metal y al electrólito, tal y como son las corrientes vagabundas.

Cuando en la circulación de una corriente por un electrólito, fuera de su circuito previsto, de forma errática o vagabunda encuentra una estructura metálica, esta corriente penetra en ella. La zona de penetración se hace catódica, mientras que la zona de salida es anódica.

Las corrientes vagabundas, por sí solas, son, pues, capaces de crear, en una superficie metálica, zonas anódicas y catódicas, que en contacto con el electrólito por donde circulan forman una pila de corrosión.

La mayor o menor peligrosidad de los procesos electroquímicos de corrosión está en la relación ánodo-cátodo. Un ánodo pequeño frente a un cátodo muy grande da origen siempre a una corrosión localizada con formación de picadura.

Un cátodo igual o menor que el ánodo da origen a una corrosión de tipo uniforme, más o menos intensa, en función de la agresividad del electrólito.

* Licenciado en Ciencias Químicas, Wilson Walton International, S. A. E.

Si una estructura metálica protegida con un revestimiento pasivo se encuentra en un medio en el que existan corrientes vagabundas, estas corrientes penetran en la estructura, ya que por ella circulan con mayor facilidad, y tratarán de salir por aquel lugar que también les sea más fácil. Los puntos de salida van a ser los poros o fallos del revestimiento pasivo.

De todas formas, en alguno de los experimentos llevados a cabo en laboratorio, utilizando diversas soluciones como electrólito, se ha demostrado que el máximo ataque que en corriente alterna se puede producir es, aproximadamente, del 45 % del que se produciría para igual intensidad en corriente continua.

Con respecto a la corrosión producida por fugas de

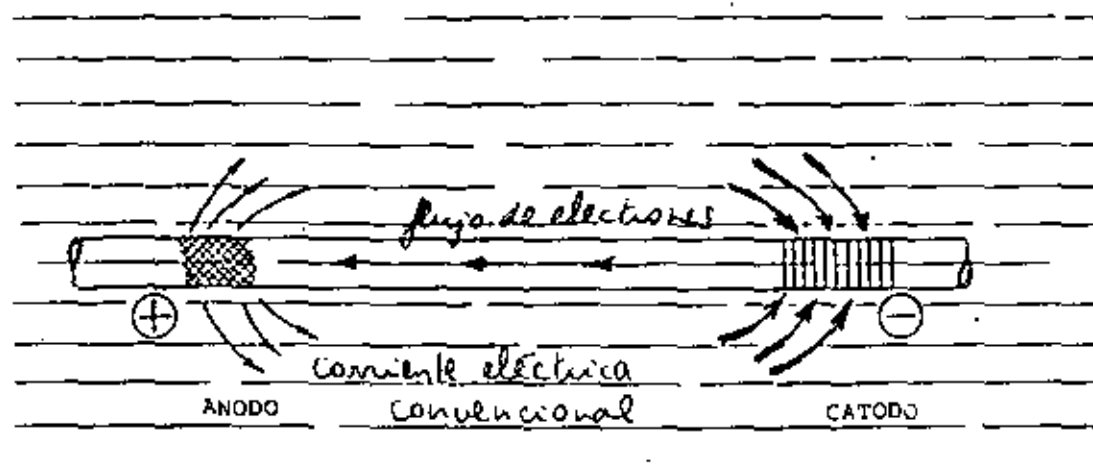


FIG. 1

Estamos ante el caso de zona anódica pequeña y, por tanto, corrosión localizada. La corrosión se hace intensa en este punto, llegando a la perforación. Si esta misma estructura no hubiera llevado revestimiento pasivo, la zona anódica, o sea la zona de salida de corriente, hubiera sido tan grande que el desgaste hubiera sido más uniforme y menos peligroso.

3. ORIGEN

El origen de los focos productores de corrientes vagabundas se encuentra en la rotura del conductor o en cualquier fallo del aislamiento de éste, lo que provoca una derivación de corriente a través del medio en que se encuentra el conductor.

La corriente pasará entonces, con mayor o menor intensidad, a circular por el electrólito, aprovechando los elementos más conductores que se encuentran en dicho medio, creándose de esta forma un gradiente de potenciales que influye enormemente en la corrosión de las estructuras metálicas que se encuentran en estas zonas.

4. EFECTOS

4.1. Corriente alterna

El efecto que produce en la corrosión de estructuras metálicas la corriente alterna se creía nulo en un principio, debido al cambio de polaridad de esta corriente (50 veces/seg). Hoy día son numerosos los autores que, con diversos ensayos, ponen de manifiesto la importancia que bajo este aspecto tiene esta corriente. No obstante, hasta el momento no hay elaborada una teoría capaz de explicar todos los fenómenos con suficiente garantía.

este tipo de corriente, hasta el momento no se puede evaluar con garantía, reuniéndose en distintos trabajos cifras que van del 1‰ al 1% del ataque producido en las mismas condiciones por fugas de corriente continua. No obstante, con el desarrollo de la tracción eléctrica, en corriente alterna monofásica, no se debe descuidar la influencia posible de las corrientes vagabundas, ya que pueden provocar inducciones que en ciertas condiciones pueden alcanzar centenas de voltios.

Puede ocurrir que, en ocasiones, componentes del electrólito o algún tipo de pintura, o los óxidos formados en la superficie, actúen como rectificador de esta corriente, provocando, de forma indirecta, esta corriente alterna una grave corrosión.

De la misma forma, los cables de seguridad que posean las líneas de alta tensión (alterna) constituyen un conductor propicio para el transporte de corrientes parásitas.

Las corrientes parásitas continuas derivadas de una vía electrificada pueden ser recogidas por «pilotes» y llevadas a largas distancias, por medio del cable de seguridad, hasta otros «pilotes», cuyos ples (toma de tierra) constituyen nuevos centros emisores.

Las bases de hormigón en las que se hincan los «pilotes» sufren, con frecuencia, un aislante muy mediocre.

Por otra parte, las tomas de tierra de los «pilotes» de las líneas de alta tensión pueden transmitir, a las canalizaciones enterradas o sumergidas, las descargas eléctricas, de tipo atmosférico, de corta duración.

4.2. Corriente continua

Una vez comentada la influencia que las corrientes vagabundas de alterna pueden tener en la corrosión de los metales que se encuentran en su camino, pasamos

directamente a estudiar los efectos de las fugas de corriente continua, más conocidas y estudiadas.

Para ello, vamos a centrar el estudio en las fugas que proceden de una red de tracción eléctrica, como es el caso del ferrocarril, pudiendo hacerse extensivo a los demás casos, cualquiera que sea la fuente de donde procedan las corrientes parásitas (tranvías, trolebuses, instalaciones eléctricas industriales fijas o móviles, fábricas de tratamientos electrolíticos, equipos de soldadura, etc.).

4.2.1. Componentes de los ferrocarriles - electrificados

En las subestaciones se encuentran los equipos que alimentan de corriente a la línea del ferrocarril. Entre dos subestaciones hay una distancia aproximada de 20 a 30 km, proporcionando una tensión de hasta 3.500 V de corriente continua.

El positivo del generador está, generalmente, conectado a la catenaria y el negativo al carril y a tierra.

Las catenarias suelen ser de cobre, de alrededor de 364 mm² de sección, siendo la resistencia por km de,

aproximadamente, 44 mohmios. La caída de tensión por km es de unos 22 V, suponiendo un consumo de 550 A.

El carril es de acero de, aproximadamente, 54 kg/m. Su resistencia aproximada es de 15,5 mohmios. La caída de tensión por km, suponiendo un consumo de 550 A repartidos entre dos carriles, es de 4 V. Los carriles van unidos mediante puentes, cordones metálicos o por soldadura. Estos carriles van apoyados sobre traviesas de madera o de hormigón, colocados en un lecho de balastro de gran resistividad.

Sin paso de tren es frecuente encontrarse con paso de corriente, tanto por el carril como por tierra, lo que es debido a la existencia de una diferencia de tensión entre dos subestaciones unidas por el circuito eléctrico formado por catenaria más carril más tierra, cuya resistencia suele estar próxima al ohmio; por tanto, una diferencia de tensión entre ellas de 100 V, es decir, sólo un 3% de su tensión nominal, produce un paso de 100 A.

El consumo de una locomotora es variable con la carga, pendiente del tramo y velocidad. Se puede su-

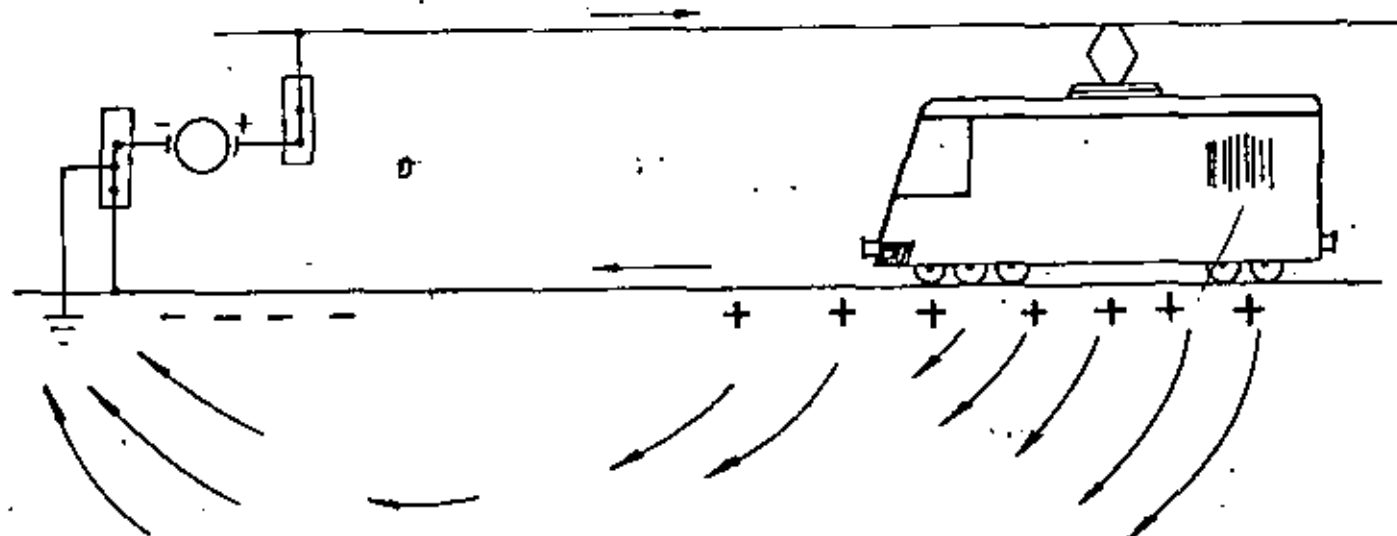


FIG. 2

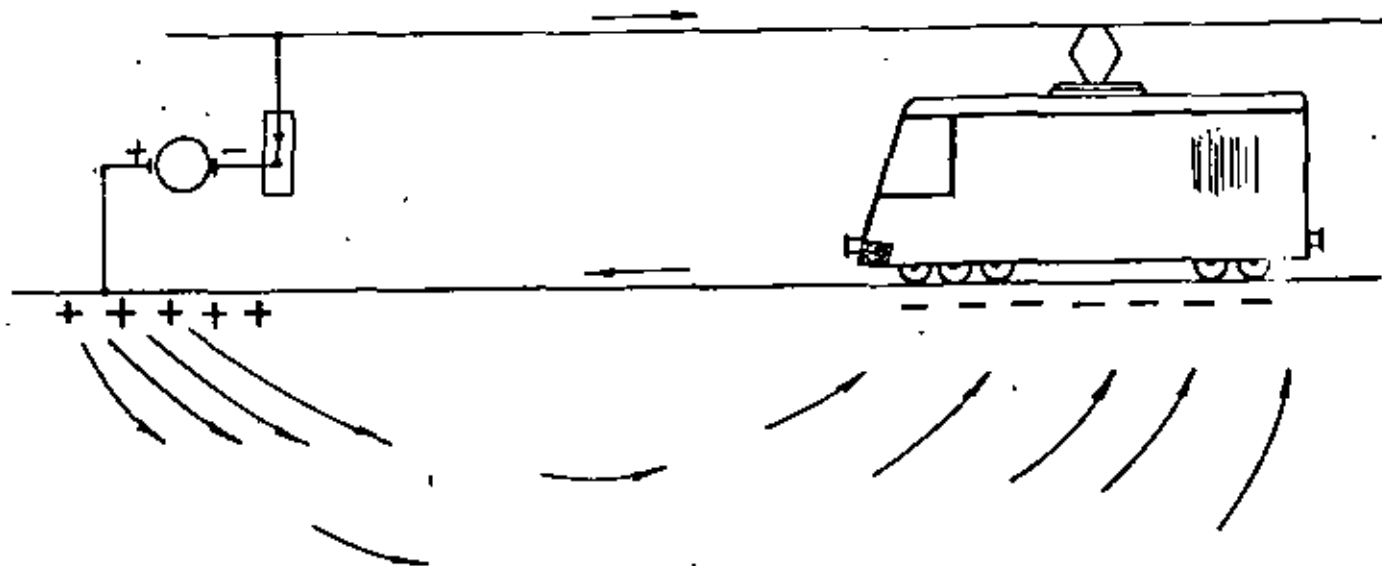


FIG. 3

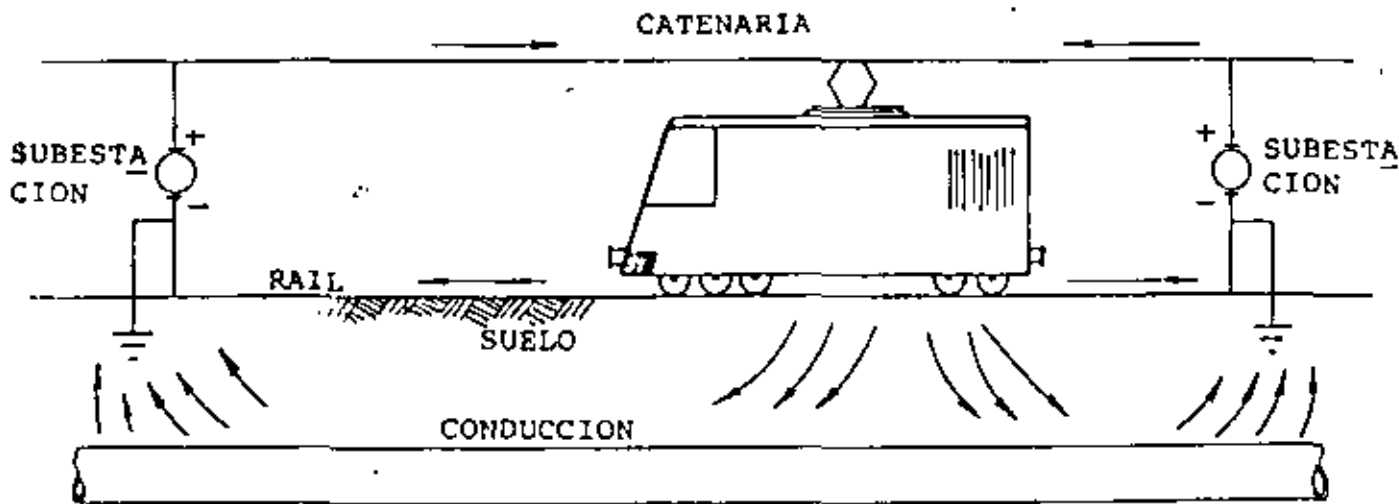


FIG. 4

poner que con máxima carga, pendiente y aceleración, el consumo puede llegar a los 1.000 A.

La resistividad del terreno próximo a la vía es muy variable, desempeñando siempre este valor un papel muy importante en las fugas de corriente.

4.2.2. *Influencia de las derivaciones producidas en una línea férrea*

Normalmente, el positivo del generador de la subestación está conectado a la catenaria, aunque todavía existan líneas de vía estrecha que lo tengan conectado a la vía.

En el primer caso (fig. 2) vemos cómo en el paso de la locomotora del tren a la subestación va creando zonas de posibles salidas de corriente al terreno que forzosamente tendrán que volver al generador.

Por tanto, cualquier estructura metálica que se encuentre en sus proximidades atraerá la corriente en todo el tramo de tren hasta la subestación. En las proximidades de esta subestación, la corriente abandonará la tubería y retornará al generador. Esto hace que exista en la estructura metálica una zona catódica (entrada de corriente) muy extensa, mientras que la zona de salida de corriente, zona anódica, es pequeña (locali-

zada) y sufre los efectos de una muy peligrosa corrosión.

En el segundo caso (fig. 3) vemos cómo el paso del tren hacia la subestación va creando zonas de posibles entradas de las corrientes parásitas formadas a la salida del generador, que tienen que volver necesariamente, a través del tren, a la fuente emisora.

Vemos aquí que cualquier estructura metálica enterrada en las proximidades de la vía atraerá estas corrientes vagabundas en una zona determinada (catódica), generalmente pequeña, mientras que la zona de salida (anódica) será muy amplia, variando en cada momento con la posición del tren.

Por ser el caso más general el de conexión del positivo del generador a la catenaria, vamos a tomarlo como base para el estudio. De cualquier forma, servirá, combinando únicamente las condiciones y características en cada caso determinado, para aplicarlo a los diferentes problemas de corrientes erráticas con que nos encontremos.

En la figura 4 se representa el tramo de línea férrea comprendido entre dos subestaciones, encontrándose un tren entre ellas. Próximo al tendido de vía representamos una conducción metálica.

Por defectos en el circuito eléctrico, bien causados

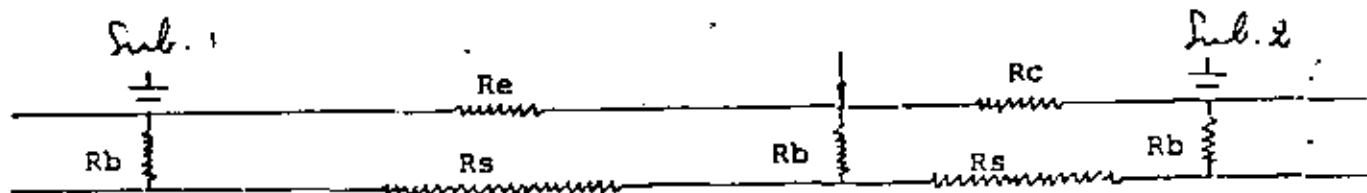


FIG. 5

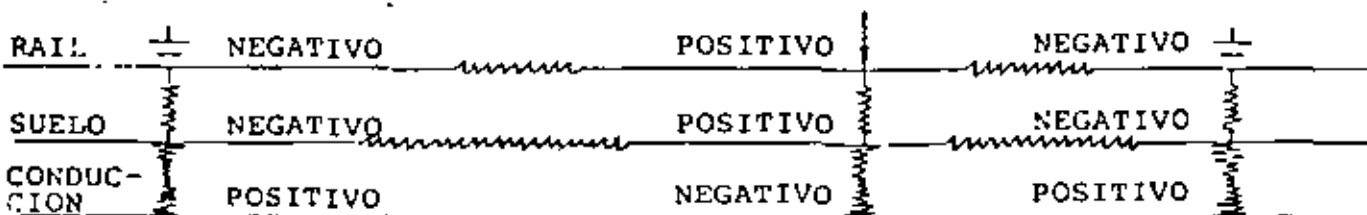


FIG. 6

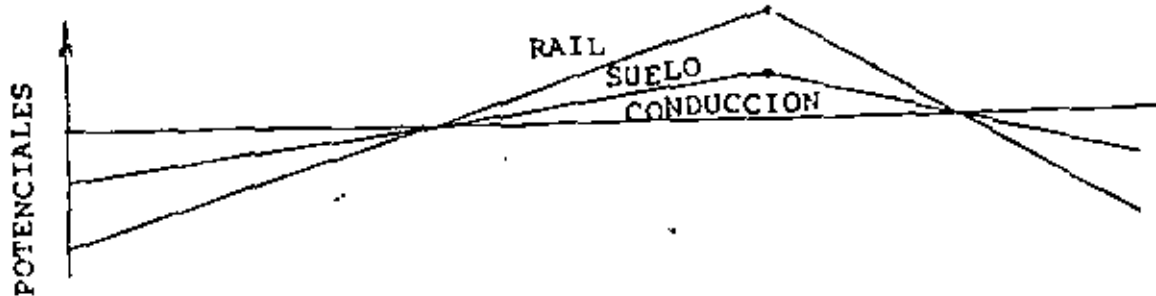


FIG. 7

por roturas en el empalme de raffles, bien por una falta de aislamiento entre rail y tierra, unidos a que por causa del peso del tren se aproximan siempre rail y tierra, o bien a través de la unión entre vía y pilares que sustentan la catenaria a tierra, se origina una derivación de corriente a tierra que en su retorno al generador escogerá el camino fácil que la supone la conducción metálica próxima.

La figura 5 muestra las diferentes resistencias de los trayectos que la corriente utilizada por una motriz tiene que vencer para llegar de nuevo a la estación generadora.

Las figuras 6 y 7 representan las variaciones de potencial, de forma absoluta, de rail, suelo y conducción entre dos subestaciones con el paso del tren.

La figura 8, de forma esquemática, muestra la circulación de una corriente vagabunda y da una idea de los lugares más peligrosos para la conducción metálica, enterrada en las proximidades de una vía férrea, entre dos subestaciones.

En la vecindad de la vía férrea se establece un campo de potencial cuyo valor absoluto decrece de la unidad férrea a la subestación.

Este campo es sensible a varios centenares de metros de la vía y a veces se ha detectado a varios kilómetros.

Cualquier estructura metálica enterrada, que sin la acción de ninguna influencia exterior es equipotencial, se verá afectada por la acción de este campo, recogiendo la corriente, recibiendo, por tanto, una protección en los puntos de entrada y sufriendo corrosión electro-lítica en los puntos en que la corriente abandone la estructura para poder cerrar el circuito en el generador.

Para hacernos una idea del deterioro que pueden producir en una estructura enterrada o sumergida las corrientes vagabundas es conveniente saber que la pérdida de peso es, aproximadamente, para el acero, de 10 kg por amperio y año y 30 kg por amperio y año para el plomo.

De forma práctica se tendrá en cuenta que cuando una conducción metálica enterrada siga un trazado apro-

ximadamente paralelo a una vía férrea y a relativamente poca distancia de ella, presentará con relación al suelo una polaridad opuesta a la del rail (figs. 6 y 7).

El rail es, generalmente, positivo con relación al suelo en la zona intermedia entre dos subestaciones consecutivas, siendo entonces la canalización relativamente negativa con respecto al suelo.

En las inmediaciones de una subestación, el rail es, en la mayor parte de los casos, negativo con relación al suelo, siendo la conducción positiva con respecto a este medio.

Por tanto, las zonas de peligro de una conducción son aquellas en que el potencial es positivo con relación al suelo.

Hasta ahora hemos visto el caso de una conducción cuyo trazado era más o menos paralelo al de la vía. Si el trazado de esta conducción fuera perpendicular o cruzara en varios puntos a la vía, las zonas peligrosas, desde el punto de vista de corrosión, serían aquellas en las que el potencial de la conducción fuera positivo con relación al suelo, puesto que indicaría un trasiego de corriente de ésta a la vía.

4.2.3. Estructuras sumergidas

Al igual que hemos hecho con los anteriores comentarios sobre el mecanismo de formación y efectos de las corrientes vagabundas en estructuras metálicas enterradas, partiendo del principal productor, generalmente, de éstas, el ferrocarril, vamos ahora a comentar brevemente el mecanismo de formación y los efectos que estas fugas de corriente tienen en estructuras sumergidas, tomando como tipo de estructura sumergida la obra viva del casco de un buque.

Frecuentemente, cuando un buque se encuentra en la fase de armamento o permanece en un puerto, su casco puede estar sometido a un campo eléctrico creado por operaciones defectuosas de soldadura en continua o movimientos de grúas y tranvías de carga con derivaciones de corriente.

La figura 9 representa el esquema de un buque en

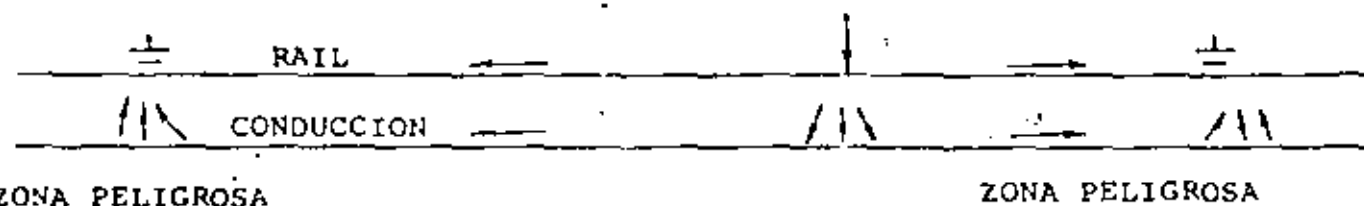


FIG. 8

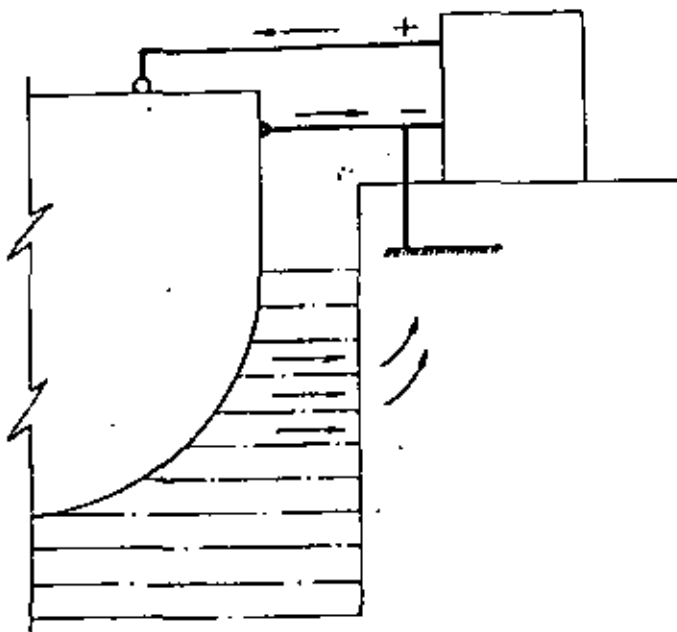


FIG. 9

periodo de armamento, en el que se están efectuando trabajos de soldadura en continua.

En el período de armamento, en el que el buque se encuentra en flotación, la obra viva del casco ya ha recibido el tratamiento de pintura, quedando el acero desnudo únicamente en el lugar de apoyo con los picaderos.

Suponemos que en el positivo del equipo se coloca el electrodo y el negativo hace masa con el casco. Por otra parte, el equipo está puesto a tierra.

En estas condiciones, hasta ahora muy frecuentes en la realidad, se pueden producir unas derivaciones de corriente que desde el casco, y a través del agua, cierran el circuito por la tierra del equipo, provocando unas corrosiones localizadas en el casco, precisamente

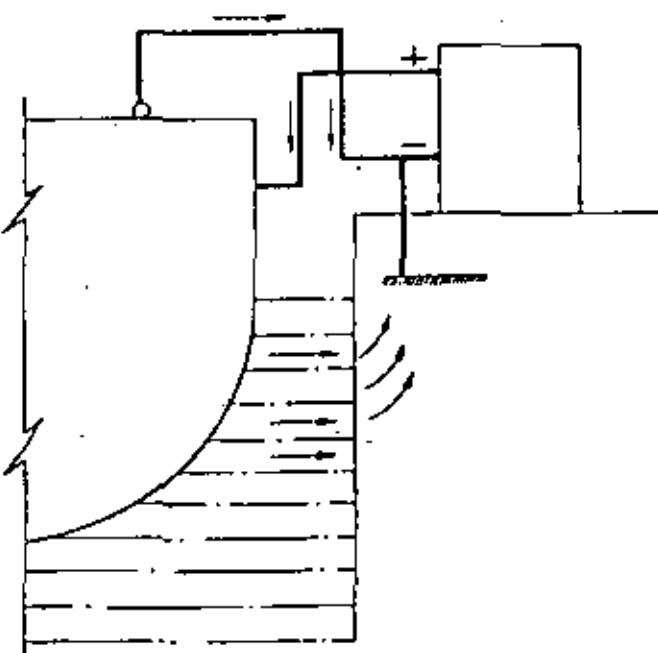


FIG. 10

en las zonas de acero desnudo o en aquellas en las que la pintura presente defectos o poros.

Debido a la resistividad del agua de mar, de 20 a 30 ohmios por cm, y a la gran superficie mojada de los buques, la resistencia al paso de corriente desde el casco, a través del agua, hasta la tierra del equipo será, frecuentemente, menor que la del cable de retorno, masa, del equipo.

En el caso de conectar el electrodo al negativo del equipo y el positivo a la masa del casco, se produciría, inevitablemente, más corrientes desde la carena del barco, a través del agua, hasta la tierra del equipo (fig. 10).

5. FORMA DE DETECCIÓN DE LAS CORRIENTES ERRÁTICAS

Los procedimientos más usuales para detectar la existencia o no de fugas de corriente y su canalización por estructuras metálicas enterradas o sumergidas se basan en una serie de medidas que son normalmente sencillas y cuyos resultados suministran suficiente información para poder evaluar y determinar los medios necesarios de corrección y lucha contra este tipo de corrientes parásitas.

Los valores a medir varían, generalmente, con el tiempo. Es raro, por ejemplo, que el potencial de una estructura, existiendo corrientes vagabundas, permanezca sin variaciones durante un determinado tiempo. Por tanto, la utilización de aparatos de medida instantánea no permite siempre apreciar la existencia de corrientes vagabundas y será necesario simultanear este tipo de medidas con otras de tipo continuo, registros, durante espacios determinados de tiempo.

5.1. En tierra

Las medidas habituales de detección de corrientes vagabundas en la zona de estudio comprenden:

- Medidas de campos eléctricos y registros de campos eléctricos.
- Medidas de resistividad de terreno.
- Medidas de potencial estructura-suelo; registros de este potencial.
- Medidas de potencial-fuente productora de corrientes parásitas-suelo.

5.1.1. Medidas de campos eléctricos

El campo eléctrico se expresa en voltios/metro; por tanto, bastará colocar dos picas de acero en un terreno, separadas un metro, intercalar entre ellas un milivoltímetro de alta resistencia interna y la lectura del aparato nos dará el valor del campo existente.

Para evitar cualquier error en la interpretación de la medida, conviene que uno de los electrodos o picas se deje fijo, mientras que el otro describe una circunferencia, con centro en el primero, de un metro de radio. Anotando todas las lecturas efectuadas, tendremos que encontrar alguna que sea cero, puesto que en alguna dirección encontraremos un punto que forma parte de la superficie equipotencial.

Si la diferencia entre las medidas anotadas varía, según la dirección, de forma cuantitativa, será índice de la existencia de campo eléctrico. Anotando la polaridad marcada por el aparato de medida, podremos saber cuál es la dirección de la corriente.

De forma práctica, este tipo de medida se realiza con un millivoltímetro de precisión y alta resistencia interna y dos electrodos de referencia de cobre-sulfato de cobre saturado.

Existen clasificaciones realizadas por algunos autores que marcan como índice de existencia de corrientes vagabundas intensas una diferencia de potencial de 5 mV por metro.

De cualquier forma, si las variaciones del potencial con la dirección son mayores de 5 mV/m, es índice de posible existencia de corrientes vagabundas.

Después de efectuar un barrido de medidas, es conveniente dejar un registro durante el tiempo que se juzgue oportuno, con los electrodos colocados en la dirección en que se obtuvo la máxima lectura de potencial.

5.1.2. Medida de la resistividad del terreno

La realización de este tipo de medida es fundamental, tanto para conocer la facilidad de movimiento que pueden tener las fugas de corriente y la posibilidad de formación de pilas, en la estructura, de tipo geológico como para, una vez conocidas las características del peligro de corrosión, poder poner los remedios oportunos, ya que, dependiendo de este factor, pueden variar las condiciones de protección.

Este tipo de medidas están basadas en el procedimiento Wenner, que consiste en la colocación de cuatro electrodos (picas), formando una línea recta y a una misma distancia entre ellas.

Estos electrodos se conectan a un medidor de tierras que contiene un vibrador alimentado por una batería de 4,5 V, que proporciona una tensión alterna de 108 Hz y que rectifica la tensión de medida para el galvanómetro. Contiene, además, un transformador de intensidad y una resistencia de comparación, cuya toma puede ser variada mediante un botón giratorio de tamaño grande, para hacer cómoda la operación.

Se inyecta corriente entre las picas extremas y se mide la diferencia de potencial entre las intermedias. El resultado viene dado en ohmios.

El valor de la resistividad lo obtendremos por la fórmula $\rho = 2 \cdot R \cdot l$, siendo l la distancia entre picas. El resultado es válido para un área bajo el punto de medición, cuya profundidad es precisamente igual a la distancia l entre electrodos.

5.1.3. Medida de potencial estructura-suelo y registro de potencial

Este tipo de medida es fundamental para saber en todo momento cómo se encuentra la estructura en lo que a corrosión se refiere; así, con sólo medir el potencial de la estructura, inmediatamente podemos saber si ésta está bajo los efectos de una gran corrosión, se encuentra a nivel normal de corrosión o, por último, alcanza cotas de protección.

Las medidas de potencial entre la estructura enterrada y el suelo se realizan con un millivoltímetro de alta resistencia interna, haciendo masa en la estructura metálica y conectando al positivo del aparato un electrodo de referencia de cobre-sulfato de cobre saturado.

Efectuando este tipo de medidas cada cierta distancia, y a lo largo de la estructura, podremos conseguir detectar las posibles existencias de pilas en la superficie metálica. Las zonas de potencial negativo serán zonas de entrada de corriente, mientras que las zonas de potencial positivo serán de salida.

Para ver la evolución con el tiempo de los cambios de potencial se utilizan unos voltímetros de alta resistencia interna, registradores.

Estos registros nos permiten saber las zonas de entrada o salida de corriente, así como su importancia y frecuencia (véanse registros).

Conviene, al mismo tiempo de la instalación de un registro de potencial, colocar próximo a él un registro de campos eléctricos.

La interpretación de ambos registros a la vez dará mayor conocimiento y profundidad al estudio.

5.1.4. Medidas potencial y registro fuentes productoras de corrientes-suelo

Siempre que existan posibilidades de medida en las canalizaciones de corriente que suponemos tienen derivación es necesario verificar el potencial a lo largo del trazado, así como efectuar los registros oportunos en las zonas de cambios de potencial.

En el caso de una línea de ferrocarril será necesario efectuar, entre dos subestaciones, medidas continuas de potencial vía-suelo, tanto con paso de trenes como sin él.

De esta forma podemos, entre subestaciones, delimitar las zonas en que la vía es positiva con respecto al suelo, localizando así los posibles puntos de salida de corriente, las zonas en que es negativa respecto al suelo, con lo que obtendremos posibles puntos de entrada de corriente y además las zonas en que el tráfico de trenes puede hacer que la polaridad de la vía con respecto al suelo cambie.

Estas medidas, efectuadas con un millivoltímetro de alta resistencia interna, necesitan ser comprobadas en el tiempo mediante registros y complementadas con medidas de campos también registrados.

Es muy interesante efectuar medidas de diferencia de potencial en la vía y así saber, teniendo en cuenta la resistencia conocida del tramo de vía, la intensidad de paso por la vía.

5.2. En mar

Las medidas que se deben realizar en el mar son las mismas que en tierra; no obstante, no representan al agua de mar una total homogeneidad, por lo que es necesario la realización de medidas de resistividad por ser ésta muy conocida, 20-30 ohmios por cm.

5.2.1. Los campos eléctricos

Se miden frecuentemente mediante dos electrodos de plata/cloruro de plata, separados un metro, y un millivoltímetro de gran sensibilidad.

Para fijar los electrodos a una distancia de un metro, se puede utilizar una barra fija de sujeción de material inerte que sirva de soporte a otras barras también fijas, perpendiculares a la primera y de un metro de longitud. En el extremo de estas barras se colocan los electrodos de plata/cloruro de plata. Estas barras, perpendiculares a la primera, se pueden colocar a las distancias determinadas unas de otras, para poder medir campos a estas profundidades. La diferente orientación se consigue haciendo girar levemente la barra de sujeción.

5.2.2. Medidas de potencial estructura-agua de mar

Estas medidas se efectúan con un milivoltímetro de gran sensibilidad, haciendo masa en la estructura, y el positivo se conecta a un electrodo de plata/cloruro de plata y se introduce en el agua.

Suponiendo que la estructura metálica sumergida fuese un buque, las medidas de campos eléctricos, así como las de potencial, se deben realizar siguiendo la carena del mismo.

Los registros de potencial se realizarán en los puntos donde hayan aparecido mayores diferencias en el potencial.

Al realizar este tipo de medidas en un buque, hay que tener en cuenta que la existencia frecuente de protección catódica de la obra viva va a influir en los resultados.

6. MEDIOS PARA COMBATIR LAS CORRIENTES VAGABUNDAS

6.1. En estructuras sumergidas

Vamos a comenzar tratando las medidas a tomar para evitar o, en el caso más desfavorable, paliar los efectos

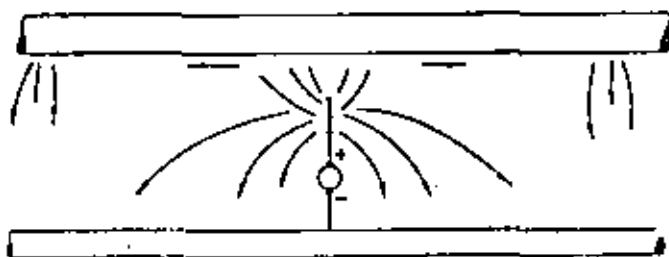


FIG. 11 A

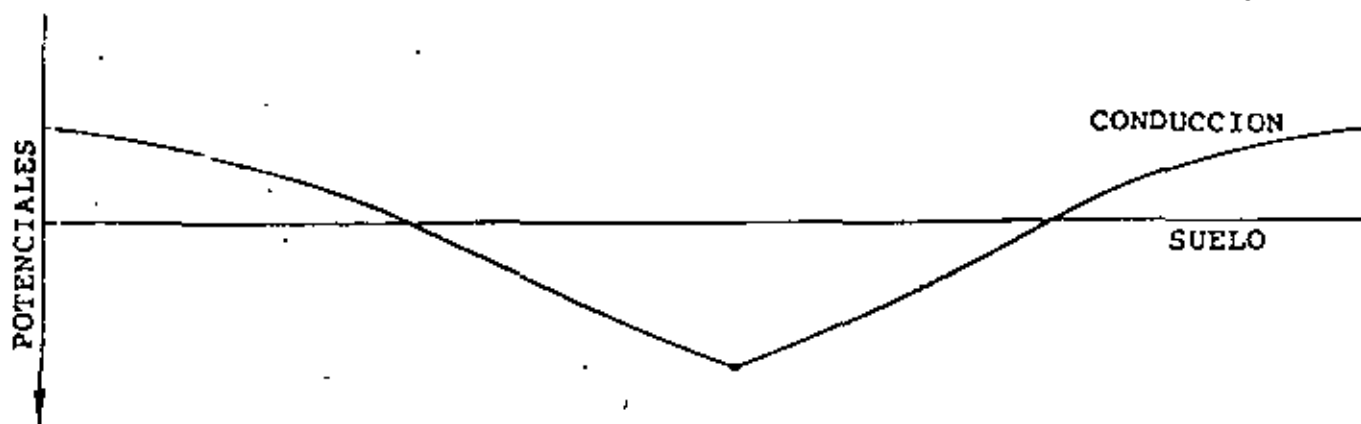


FIG. 11 B

que las corrientes erráticas producen en los buques en periodo de construcción o en estructuras semejantes, dejando pantalanés y conducciones sumergidas englobadas en el estudio de estructuras enterradas, que trataremos más adelante.

Como decíamos en párrafos anteriores, el buque durante el periodo de armamento se encuentra ya en agua y puede estar sometido al campo creado por fugas de corriente que generalmente provienen de equipos de soldadura, de grúas de carga y descarga y de diferentes medios de transporte de cargas.

Las primeras medidas a tomar serán aquellas que reduzcan la intensidad de las corrientes derivadas, lo que supone una revisión completa de la «fuente» productora y, en consecuencia, una mejora en la instalación.

Así, por ejemplo, los cables de retorno deben tener una resistencia muy baja para evitar que la corriente vuelva por el agua.

Alguno de estos procedimientos se detallará al hablar de las estructuras enterradas.

El paso siguiente será la revisión de los procedimientos de trabajo. Así, se deberá tener en cuenta, en las operaciones de soldadura a bordo de un barco, una serie de puntos que, frecuentemente, son origen de fugas de corriente.

Cada equipo de soldadura no debe ser puesto a masa nada más que en un punto a bordo del buque y se soldará con el positivo del equipo. No se deben efectuar soldaduras con un mismo equipo en más de un barco. Los equipos deben, siempre que sea posible, instalarse en el barco, procurando que la puesta a masa esté lo más cerca posible del lugar donde se esté soldando, procurando siempre que el equipo esté cerca de los puntos de soldadura, con lo que se evitarán los excesivos recorridos de la corriente.

Si después de efectuadas las oportunas revisiones y correcciones siguieran los buques sometidos a corrientes erráticas, la medida a tomar sería la creación de una corriente que, dirigida por nosotros a conveniencia, se opusiera a las corrientes vagabundas, evitando los puntos de potencial positivo, salida de corriente. Esto se consigue mediante una protección catódica por corriente impresa o por medio de ánodos de sacrificio.

6.2. En estructuras enterradas

Al igual que en las estructuras sumergidas, la lucha contra las corrientes vagabundas la comenzaremos en la

«fuente», revisando, y en su caso mejorando, la instalación.

En las estructuras factibles de ataque por medio de aislantes convenientemente dispuestos, reduciremos la fracción de corriente que tiende a entrar en ellas, al mismo tiempo que mediante dispositivos de protección eléctrica intentamos anular los efectos de la corriente residual.

Para tratar los procedimientos más empleados en la protección de las estructuras contra las corrientes vagabundas, nos vamos a basar en el caso de la figura 4, de una conducción metálica enterrada en las proximidades de una vía férrea.

Después de revisado el circuito eléctrico, compuesto por catenaria, máquina y raíles, los procedimientos que se pueden seguir en estas circunstancias para mitigar los efectos de la corriente derivada serían:

- a) Conseguir un aumento en la resistencia del circuito, bien aumentando la resistencia en el electrolito (suelo), mediante la instalación de un suelo de resistencia elevada (arena de río lavada y

seca), que cubriera la conducción en un espacio determinado (zona catódica) en las proximidades del foco emisor, al mismo tiempo que aumentaríamos las resistencias catódicas recubriendo la superficie de la conducción con un revestimiento de alta rigidez dieléctrica, con el cual intentaríamos y procuraríamos aislar la zona catódica de la conducción, dificultando al máximo la entrada de corriente.

- b) Crear una fuerza contraelectromotriz en las zonas de potencial positivo (salida de corriente), con lo cual podremos conseguir en esta zona un potencial negativo con respecto al suelo. Esto se consigue, frecuentemente, con una protección catódica.

- c) Canalizar el paso de corriente desde la conducción hasta el retorno a la fuente generadora, evitando así la salida de la estructura metálica (zona anódica) al electrolito. Esto se puede conseguir mediante puentes de conductores metálicos entre la conducción y el generador (directos), con diodos unidireccionales y con resistencias, con

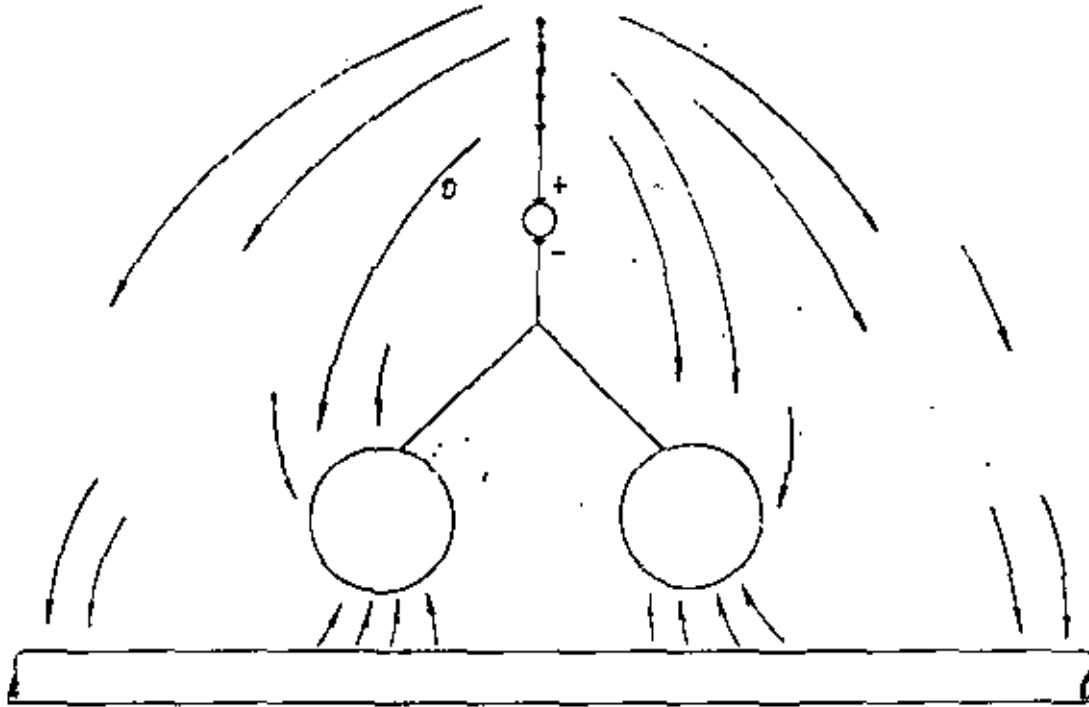


FIG. 12 A

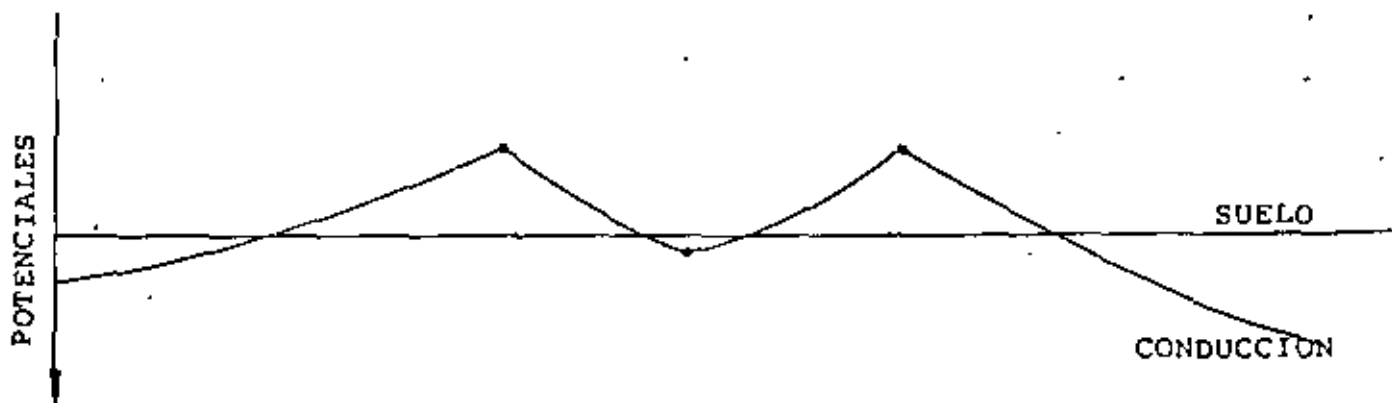


FIG. 12 B

drenajes a lechos de ánodos cuya tierra ofrezca un potencial más negativo que el que ofrece la tubería, forzados o no, según las necesidades.

Todas estas medidas se podrán aplicar por separado, si fuera suficiente, o de forma más o menos conjunta, según se requiera en cada caso.

En estas condiciones, la zona catódica de la tubería es una zona bien determinada, por lo que podemos, con cualquiera de los procedimientos antes citados, aislar la zona de la conducción bajo la influencia de este foco, evitando la penetración de la corriente en la conducción. También podríamos dejar que pasara esta corriente a la conducción, con lo cual conseguiríamos

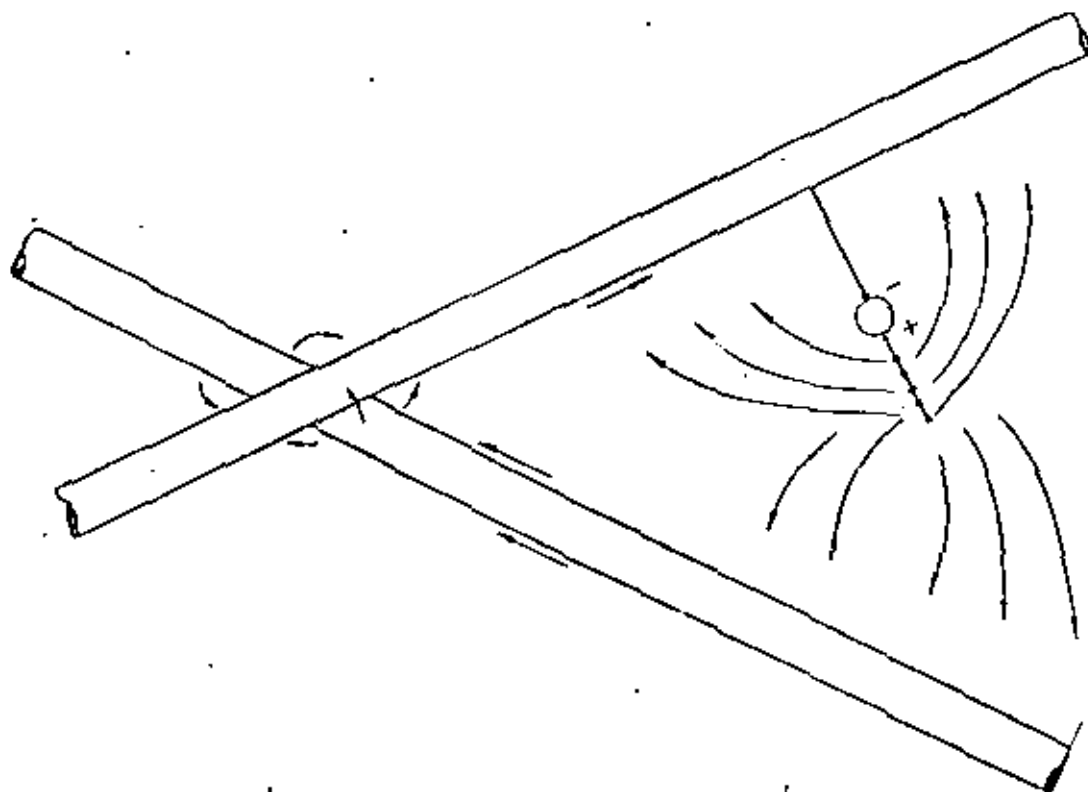


FIG. 13 A

Supongamos a la locomotora en el punto medio entre dos subestaciones. En ese instante tenemos un foco emisor de posibles corrientes erráticas, potencial de la vía positivo respecto al suelo, que podemos considerar como puntual, y dos zonas receptoras de estas corrientes en las proximidades de las subestaciones.

una protección catódica de ésta, siempre que por la proximidad de la tubería a la subestación nos fuera fácil la instalación de un drenaje al polo negativo del generador. Este drenaje sería, en muchos casos, un conductor dimensionado, de forma que el potencial en la conducción y en este punto no fuera muy elevado. Si

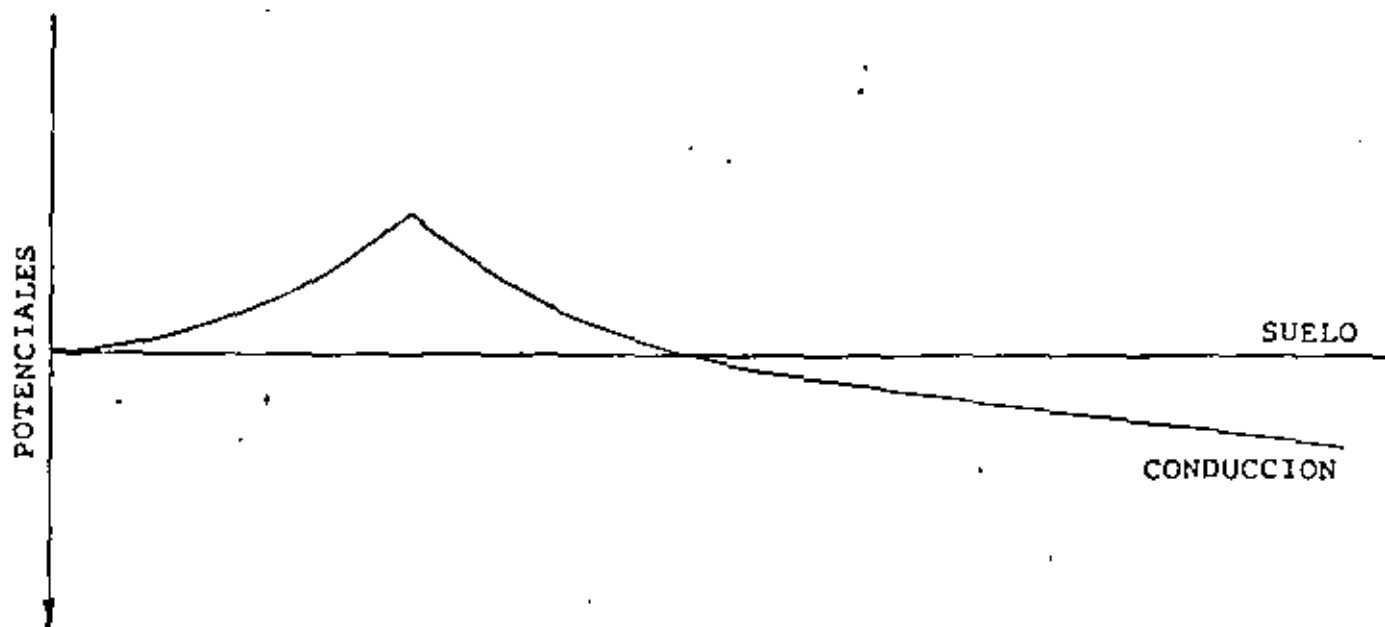


FIG. 13 B

estó ocurriera, sería necesario intercalar una resistencia perfectamente estudiada para que, por una parte, toda la corriente fuera por el drenaje y esta resistencia no la obligara a pasar por el suelo y, por otra, no tuviéramos potencial elevado en el punto de abandono de la corriente a la conducción.

En el caso de que la vía, en las inmediaciones de la subestación, cambiara de polaridad con frecuencia, sería necesario colocar en el drenaje un diodo unidireccional que pase corriente únicamente en el sentido tubería-generador.

Este es el caso que ocurre, frecuentemente, en las conducciones enterradas en zonas urbanas, que requieren, además de unos revestimientos de gran rigidez dieléctrica, sistemas de protección catódica, distribución de juntas aislantes, drenajes de todos tipos y, en ocasiones, hasta cables colectores de corriente para la distribución de drenajes.

Con respecto a las posibles interferencias creadas entre las distintas estructuras que se encuentran en el medio de propagación de las corrientes, éstas, van a ser tratadas al hablar de las corrientes en las tuberías abundantes.

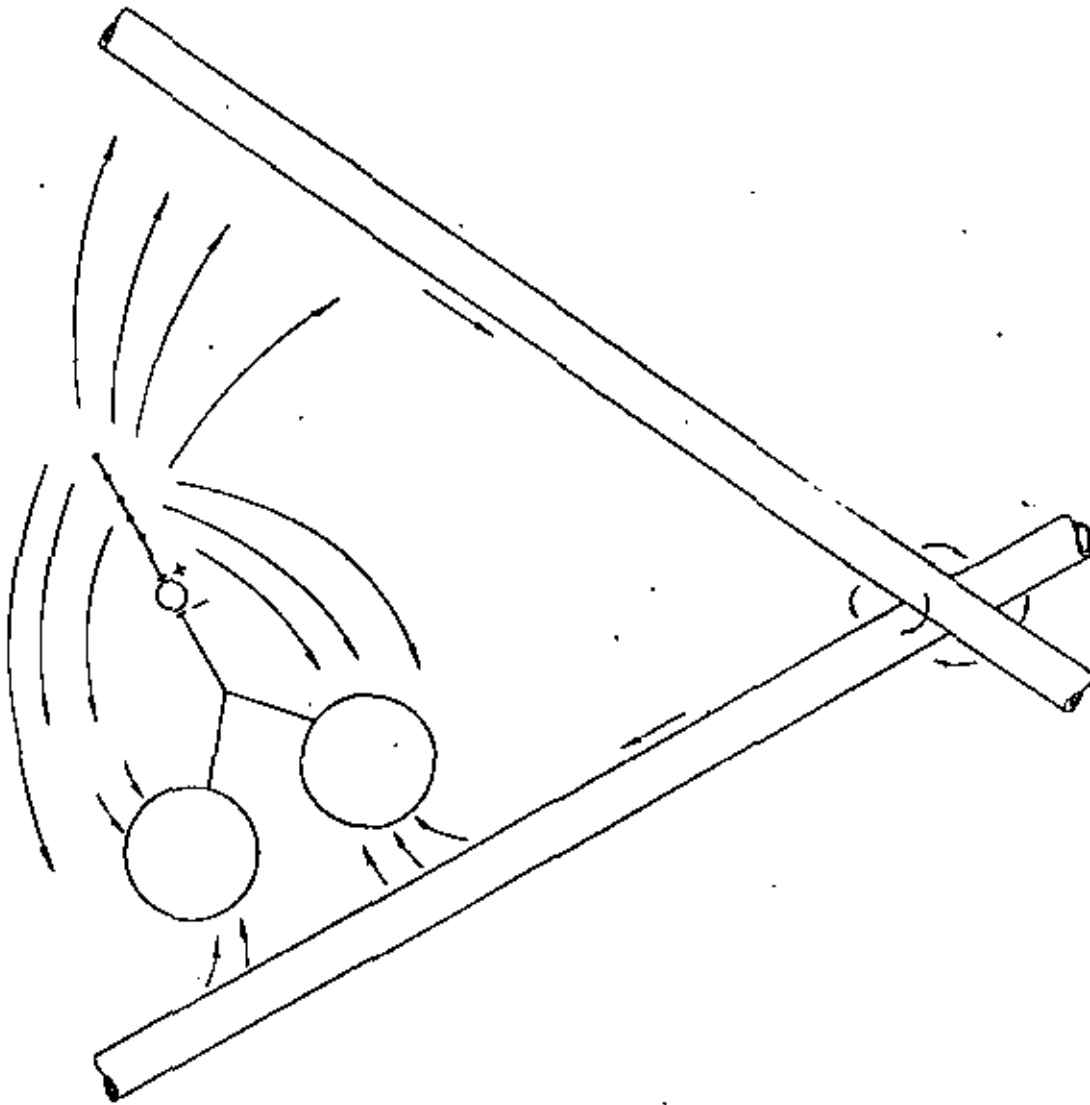


FIG. 14

Otro procedimiento sería la instalación de una protección catódica en las zonas anódicas, que evitara la salida de corriente, llevando a la conducción en estos puntos a potencial negativo.

Aunque esta exposición se ha efectuado sobre un caso sencillo, se ha tratado sobre él los procedimientos aplicables en la corrección de los perjuicios que pueden causar las derivaciones de corriente, viéndose que, posiblemente con cualquiera de estos procedimientos por separado, se hubiera podido conseguir resultados satisfactorios.

En la realidad, los problemas existentes obligan a la combinación y utilización conjunta de gran número de medidas correctivas.

creadas por los equipos de protección catódica por corriente impresa, ya que, al ser éste uno de los procedimientos de lucha contra los efectos de corrosión producidos, este tipo de derivaciones, y además ser un procedimiento muy eficaz contra la corrosión electroquímica, es muy frecuente su instalación.

6.3. Efectos del sistema de corriente impresa en otras estructuras

En el sistema de protección catódica por corriente impresa existe un lecho de ánodos, dispersor de corriente, que a través del electrolito penetra en la conducción o estructura metálica para cerrar el circuito.

Por tanto, toda estructura o conducción metálica que se encuentre en la zona del campo creado por el lecho dispersor sufrirá la influencia de éste, presentando unas zonas catódicas de entrada de corriente y unas zonas anódicas de salida, que sufrirán corrosión.

Vamos a ver una serie de casos tipo de interferencias producidas por la instalación de este tipo de protección:

a) Supongamos una conducción sometida al campo creado por el lecho dispersor (fig. 11) que se aleje de la protegida; parte de esta corriente penetra en la tubería y tenderá a salir, para cerrar su circuito, por las zonas extremas. Por regla general, las corrosiones de este tipo no suelen ser muy severas.

La forma de luchar contra esta interferencia es aplicar un revestimiento de buena calidad en la tubería afectada y ciñéndonos únicamente a la zona de influencia del lecho dispersor, o colocar un apantallamiento metálico en esta zona de influencia, conectado directamente al polo negativo del rectificador. En caso de que no se consiga evitar la entrada de corriente a esta conducción, sería necesario efectuar, mediante ánodos de sacrificio, una protección en las zonas anódicas.

b) Suponiendo el caso de unos depósitos protegidos y una conducción como indica la figura 12. En este caso, las zonas catódicas serían los extremos y la central sería anódica, sufriendo una corrosión muy importante. En este caso, la mejor manera de evitar la corrosión sería la instalación de un puente, con una resistencia calibrada, que permitiera el paso de corriente, pero no llevara consigo la protección de la conducción.

c) En el caso representado en la figura 13 podemos apreciar una entrada de corriente en la zona próxima al lecho de ánodos y una salida en la zona de cruce de esta conducción con la protegida. Precisamente en esta última zona la corrosión que se puede producir es verdaderamente importante, por ser muy localizada, como ocurría en el caso anterior.

El procedimiento para paliar en este caso la interferencia sería conseguir un aislamiento en la zona de entrada de corriente, que impidiera el paso de ésta, y además un drenaje resistivo en la zona de cruce de conducciones.

d) La figura 14 muestra un caso más completo, en

el que, como se puede apreciar, existe una zona de entrada de corriente en una conducción, una zona de salida de esta conducción y entrada en otra que la cruzara, para terminar saliendo por ésta a los depósitos. En este caso son dos las conducciones en peligro de grave corrosión localizada. La forma de paliar esta corrosión sería:

1. Aislando la zona de entrada de corriente procedente del lecho anódico, mediante un revestimiento bueno, y puentear las conducciones.
2. En la última conducción y depósitos, establecer un puente con resistencia calibrada.

e) En caso de ser interferencia producida por las juntas aislantes:

1. Si la interferencia es exterior, se podrá siempre puentear la junta.
2. Si es interior, se colocará un racor cuya superficie interior tenga un recubrimiento aislante de gran capacidad dieléctrica y se intercalará entre la junta aislante y la conducción protegida, evitándose así todo tipo de interferencias.

7. CONCLUSIONES

A pesar de que cada caso de corrosión creado por las fugas de corrientes es generalmente distinto a los demás, debido a los diferentes factores que intervienen en cada caso, se ha expuesto en este trabajo una serie de procedimientos de detección y posibles soluciones que seguramente servirán de base para la solución del problema planteado. ■

8. TEXTOS CONSULTADOS

- PEABODY, A. W.: *Control of Pipeline Corrosion*. National Association of Corrosion Engineers, Houston, Texas, 1967.
- HEUZE, R.: *Physiologie des courants vagabonds et moyens de protection*. Centre de la Lutte contre la Corrosion, Cycle A, Paris, 1961.
- SHREIR, L. L.: *Corrosion Control*, Vol. 2. George Newnes Ltd., Tower House, London, 1965.

central por agua caliente

M. J. Baagoe*, A. Gomila** y M. A. Guillén***

INTRODUCCION

La corrosión de las instalaciones de calefacción central por agua caliente pone en peligro su buen funcionamiento.

Los autores de este artículo, después de haber recordado el mecanismo de la corrosión y su origen describen los puntos vulnerables de una instalación y proponen un tratamiento preventivo del agua, suprimiendo la aparición de fenómenos corrosivos y de incrustación en una instalación mantenida de forma adecuada.

MECANISMO DE LA CORROSION

En calefacción central por agua caliente, la corrosión tiene siempre su origen en la presencia de oxígeno disuelto en agua. De no ser eliminado inmediatamente, el oxígeno que contiene el agua del primer llenado se consumirá en un proceso inicial de corrosión, provocado por macro o micropilas, cuya existencia es inevitable en la instalación (Fig. 1).

El hidrato de hierro resultante de esta corrosión será desplazado a otra parte de la instalación, sedimentando en las zonas donde el flujo del agua es pequeño o está momentáneamente interrumpido.

En presencia de oxígeno disuelto, incluso en pequeña concentración, los lodos de herrumbre así sedimentados se comportan como cátodos en relación a la superficie metálica que recubren, que actúa de ánodo, sufriendo una corrosión localizada perforante (Fig. 2). Este nuevo foco de corrosión produce a su vez hidrato de hierro, que es arrastrado a otros lugares de la instalación por el flujo del agua. Esto es localmente acrecentado en razón de la disminución de sección útil de la tubería corroída, contribuyendo así a la diseminación del proceso corrosivo (Fig. 3).

Es suficiente, pues, un pequeño ataque inicial para originar una reacción corrosiva "en cadena" que se extiende gradualmente a todas las partes de la red. Sin embargo, lo más corriente es que este proceso sea muy lento y dependa de una multitud de factores; pasan, en general, muchos años antes de que se observen las primeras perforaciones, y frecuentemente el proceso corrosivo se pone de manifiesto cuando han expirado todas las garantías. Por otro lado, una vez constatadas las primeras perforaciones lo más normal es que éstas prosigan de forma espectacular.

En efecto, las reparaciones fuerzan el vaciado de la instalación; por tanto, su aireación, las vibraciones resultantes del trabajo destapan las perforaciones latentes, el nuevo agua de relleno aporta de nuevo oxígeno. Poco tiempo después se hará necesaria una nueva

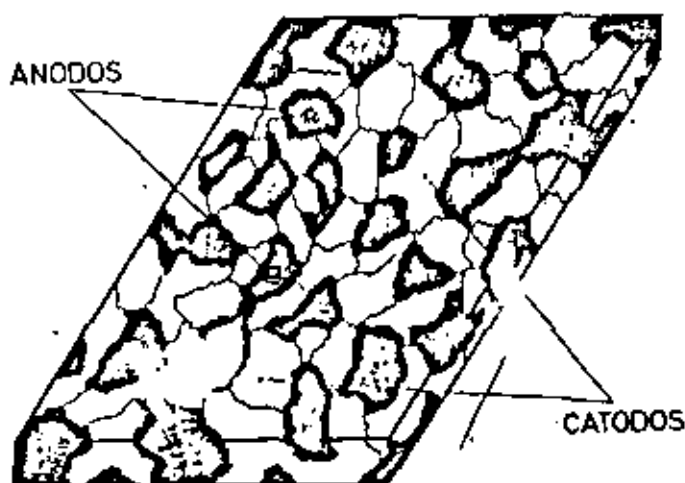
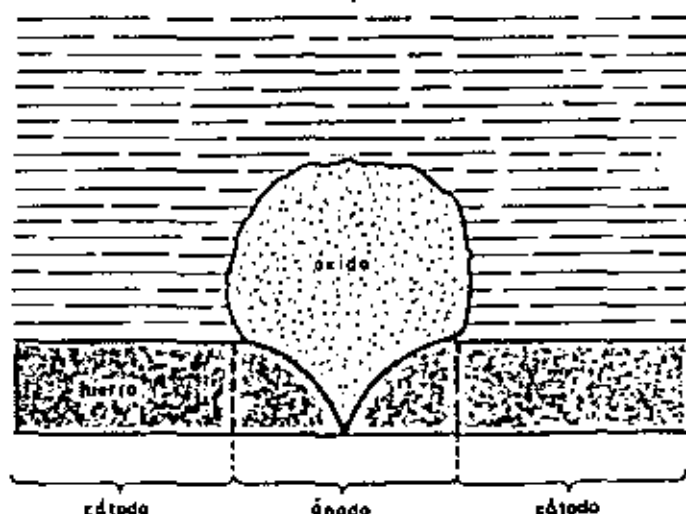


FIGURA 1.—Formación de micropilas de corrosión sobre una placa de acero.

FIGURA 2.—Pila galvánica formada por el metal y su óxido.



* Director General de Guldager Electrolyse.
** Ing. Industrial, Wilson Walton International, S. A. E.
*** Dr. en Ciencias Químicas, Wilson Walton International, Sociedad Anónima Española.

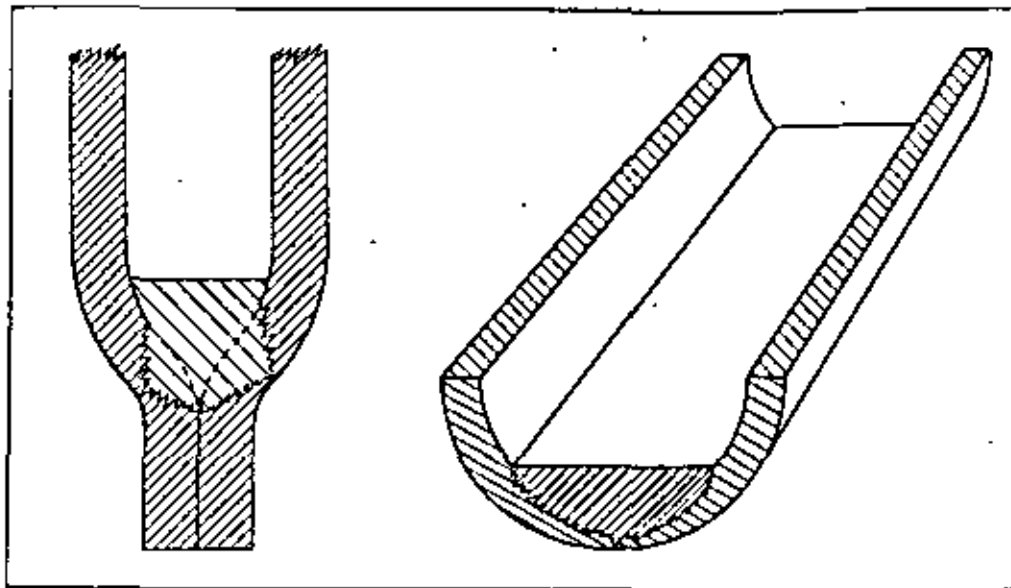


FIGURA 3.

reparación y el mantenimiento de la instalación se convierte en un círculo vicioso.

ORIGEN DEL PROCESO CORROSIVO

El recalentamiento continuo del agua sobre las superficies de calentamiento de calderas o de intercambiadores determina la liberación de los gases disueltos y la instalación debe poder asegurar la evacuación de estos gases, con lo que el agua será inerte con respecto a los metales. Pero esta evacuación puede tener defectos. Se realiza, en general, por purga manual durante el primer período de calentamiento, y si la instalación lleva un vaso de expansión al aire libre en su parte superior y el vaso está bien concebido, se puede realizar de esta manera un desgasificado continuo en buenas condiciones.

El vaso de expansión con colchón de nitrógeno elimina los riesgos de penetración de oxígeno, pero no asegura la evacuación.

El agua de aportación introduce en el sistema oxígeno disuelto, alimentando los focos de corrosión, pudiendo igualmente penetrar por las bombas. Por otro lado, los pares galvánicos producen, por electrólisis, hidrógeno y oxígeno.

Se ha enunciado también la hipótesis según la cual, en las instalaciones de grandes edificios (tipo torres) que presentan en la calefacción una fuerte presión estática, existe el riesgo de reabsorción casi inmediata del oxígeno expulsado en la caldera o en el intercambiador. El gas disuelto será entonces expulsado a un nivel más elevado en la instalación, donde la presión es menor, provocando reacciones corrosivas por aireación diferente (efecto Evans) (Figs. 4 y 5).

En lo que concierne a las sales disueltas, las incrustantes, carbonatos y sulfatos, se fijan sobre las superficies de calentamiento o caen en forma de lodos al fondo de las calderas; las sales no incrustantes quedan disueltas y su concentración tiende a aumentar a medida que se introduce agua de aporte en compensación a las pérdidas de evaporación.

Los sulfatos son incrustantes en un circuito cerrado de calefacción cuando su concentración sobrepasa un

cierto valor debido a pérdidas de agua por evaporación y aportes de agua sulfatada.

El temor a una incrustación importante de las superficies de calentamiento incita a la alimentación de la instalación con agua ablandada por permutación de cationes, pero como este agua no contiene sales precipitables, su uso como agua de aportación determina, en contrapartida de la no-incrustación, una mineralización creciente del agua de la calefacción central.

Siendo la corrosión un proceso electroquímico que lleva consigo un paso de electricidad por el agua, este proceso es tanto más rápido cuanto mejor conductora de la electricidad sea este agua, y tanto más lo será cuanto más rica sea en sales disueltas.

El aporte en sales precipitables por el relleno y aporte de agua no tratada de una instalación de calefacción central es muy pequeño en comparación con lo que se puede observar en las instalaciones de distribución en agua caliente, por lo que la sensibilidad de las calderas e intercambiadores a la incrustación es muy diferente en una instalación que en otra.

Conviene, pues, primeramente determinar si se puede prescindir de un tratamiento del agua, basándose en las indicaciones del fabricante de la caldera o del intercambiador y en el TH del agua disponible.

Si es necesario ablandar el agua, se puede eventualmente prever, en lugar de agua permutada, agua ablandada por descarbonatación, en la que la salinidad global es reducida, mientras que en el agua permutada no lo es. Se puede prever también el primer llenado por medio de agua ablandada y efectuar los aportes con agua no tratada (a condición de ejercer una estricta economía). En todo caso, no se puede tolerar una excesiva agua de aporte, aunque ésta sea previamente ablandada.

PUNTOS VULNERABLES

Vaso de expansión al aire libre

Toda insuficiencia en la concepción o empalme de un vaso de expansión al aire libre lleva consigo un riesgo considerable de corrosión en toda la instalación, mientras que un vaso bien concebido y bien conectado pue-

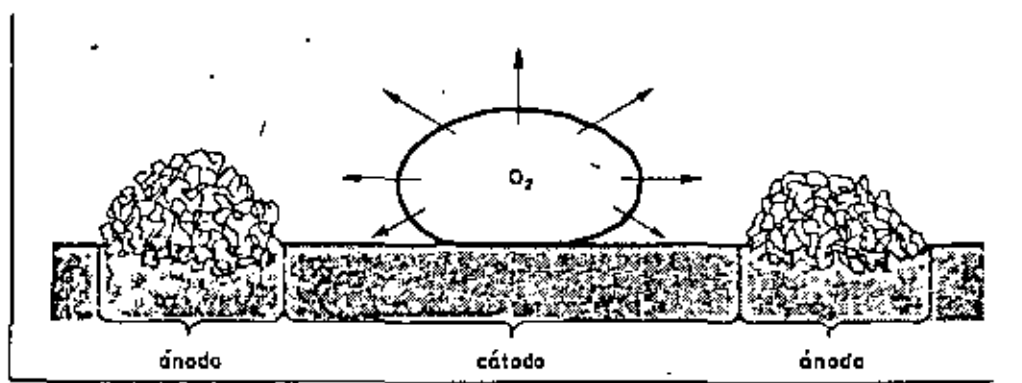


FIGURA 4. — Corrosión por aireación diferencial por efecto de una burbuja gaseosa que contiene oxígeno

de, por el contrario, asegurar una desgasificación continua y eficaz.

Las insuficiencias más frecuentes son:

- Volumen insuficiente. El vaso se desborda a altas temperaturas y se vacía a bajas temperaturas del agua, introduciendo por bombeo agua cargada de oxígeno en la red, necesitando además aportes excesivos de agua. Se observa frecuentemente este caso cuando se ha ampliado una instalación existente.

- Vaso horizontal con gran superficie de agua, que favorece la absorción de oxígeno.

- Circulación excesiva debido a una conexión mal proyectada o a una mala regulación de las válvulas: el agua fuertemente batida se satura rápidamente de oxígeno.

- Error de conexión que provoca la caída en cascada del agua en el vaso de expansión.

- Calorifugado insuficiente que necesita como prevención de heladas una circulación excesiva (Fig. 6).

- Comunicación directa entre el vaso de expansión y la red de calefacción propiamente dicha, con riesgo de circulación excesiva (Fig. 7).

- Vaso de expansión en el nivel bajo de la instalación, siendo la presión mantenida mediante bomba impulsante. Agua cargada de oxígeno es enviada así de forma intermitente hacia la instalación.

Ejes de bomba

Los ejes de bombas lubricados por rezumo de agua permiten la entrada de oxígeno en la instalación, esencialmente cuando una bomba insuficientemente dimensionada determina aguas arriba una zona de presión insuficiente. Un rezumo excesivo puede, por el contrario, necesitar aportes de agua excesivos (Fig. 8).

Elección de metales y aleaciones

Recordemos que, en todos los casos, la corrosión no se inicia más que en presencia de oxígeno disuelto. Pero la mezcla de metales en la instalación puede aumentar considerablemente el riesgo en presencia de concentraciones, incluso muy pequeñas, de oxígeno. La tabla I muestra aquellos pares galvánicos totalmente inadmisibles.

Calderas

Más ligeras y más solicitadas que las antiguas calderas, las calderas modernas no tienen un buen comportamiento, a menos que se cumplan escrupulosamente las condiciones de funcionamiento especificadas por el fa-

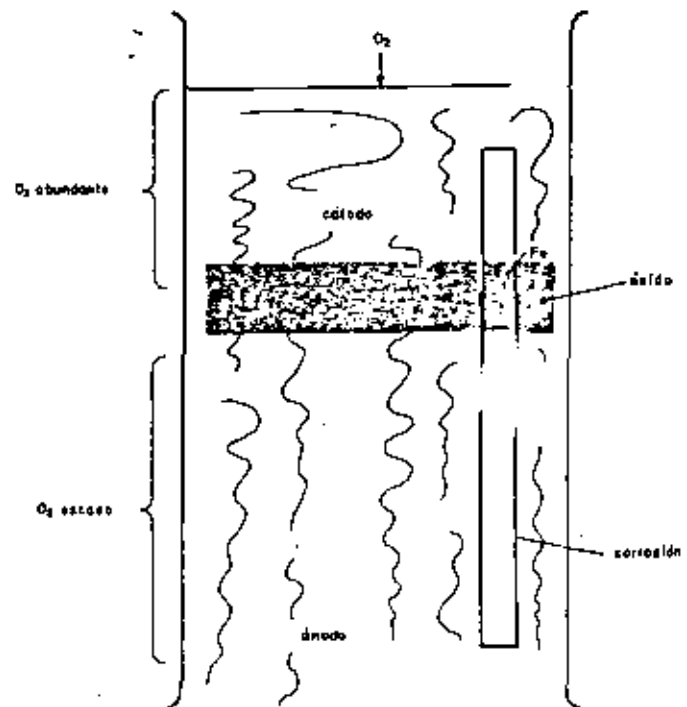
bricante, esencialmente en lo que concierne a la circulación de agua en el interior de las calderas. Son más exigentes también desde el punto de vista del mantenimiento, y su limpieza regular, tanto del lado del agua como del lado humos-fuego, no debería descuidarse para evitar riesgos graves. Son particularmente sensibles a los depósitos de lodos, y un accidente clásico resulta de una inserción sobre una instalación vieja, reemplazando una caldera antigua.

En efecto, la red envía a la caldera lodos, debido a una circulación más intensa del agua e incluso a un nuevo tratamiento del agua.

Gases liberados

Los gases liberados por calentamiento de un ser evacuados con purgador de aire automático normalmente se instalan sólo en los puntos altos, pero existen en el mercado purgadores automáticos destinados a los radiadores, con lo que la circulación no puede interrumpirse.

FIGURA 5. — Corrosión por formación de una pila de aireación diferencial



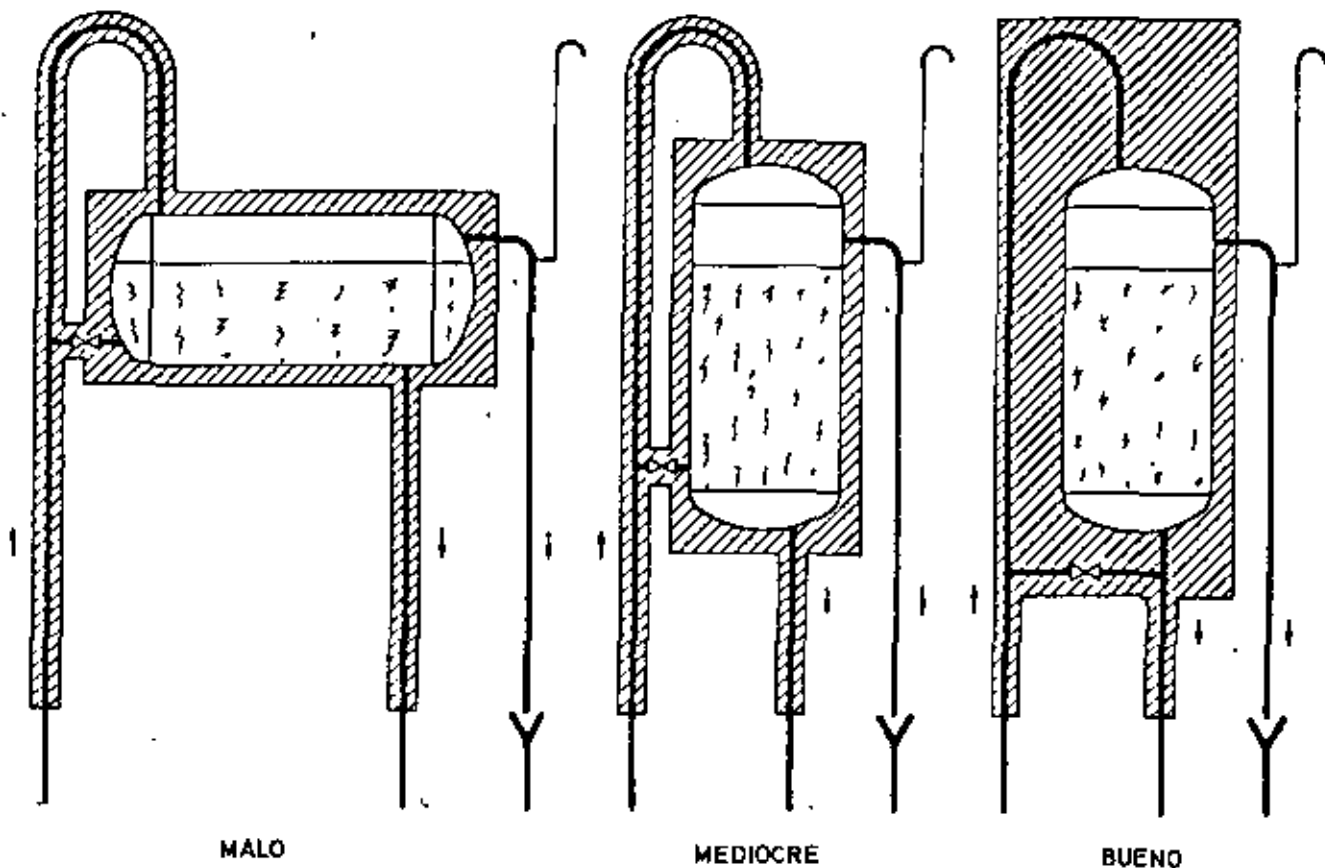


FIGURA 5. — Calentado y unión del vaso de expansión.

pirsa por formación de bolsas de aire. Es necesario, pues, que los purgadores sean de buena calidad, y que sus características respondan a las condiciones de utilización.

El purgador automático es, evidentemente, útil en cualquier sitio donde pueden encontrarse los gases expulsados, especialmente cerca de superficies de calentamiento, pero es necesario tener en cuenta que la liberación de pequeñas burbujas gaseosas de la masa de agua no se hace inmediatamente; la purga de gas no es posible más que allí donde los movimientos de agua son lentos y en la parte alta de la columna.

El aporte de agua

Aunque debe funcionar como un sistema cerrado, la instalación de calefacción de agua tiene pérdidas a causa de los rezumos (ejes de bomba), de las evaporaciones y de desbordamientos accidentales. Si al principio se puede limitar al 5 % del contenido total el aporte de agua anual, se observa al cabo de los años un notable crecimiento, sobre todo en las instalaciones grandes.

Este crecimiento es una señal de alarma. Pero es frecuentemente ignorado, sobre todo si el aporte de agua se hace automáticamente. En todos los casos hay que disponer de un contador de agua de aporte y anotar las lecturas frecuentemente. El número de casos en los que esta simple medida de vigilancia se descuida es desgraciadamente muy elevado.

Agua de relleno

Hemos visto el interés que puede tener llenar la instalación con agua descarbonatada, más que con agua

descalcificada por permutación, esta consideración vale para los llenados posteriores después de las reparaciones, o a las adiciones a la red de calefacción. En este orden de ideas conviene reseñar la ventaja que reside en la posibilidad de seccionar la red de manera que no se tenga que efectuar un vaciado completo en cada reparación.

Puesta en servicio

El comportamiento en el futuro de la instalación se pone en juego frecuentemente a la puesta en servicio, incluso aunque las consecuencias de un error o negligencia en esta etapa no aparezca a veces hasta tiempo después.

Es necesario, inmediatamente después de llenar la instalación, calentar el agua, evacuar mediante purga los gases expulsados en la caldera o en el intercambiador. Si en este momento un control químico del oxígeno disuelto en el agua demuestra que éste persiste, es necesario eliminarlo con un tratamiento químico. Todo llenado posterior debe acompañarse de las mismas medidas, pero si el control químico indica una oxigenación "en continuo", del agua del sistema, es absolutamente necesario buscar las causas y eliminarlas.

Parada

Cuando la instalación de calefacción central se para, por ejemplo en verano, conviene vigilar que la presión sea mantenida para que la red entera esté siempre llena de agua. Una depresión entrañará la penetración de aire en el sistema con una absorción notable de oxígeno y grave peligro de corrosión; en caso de pérdida de presión, los purgadores de aire automáticos actúan como aireadores.

Quando se reanuda la calefacción, conviene repetir las operaciones descritas en la primera puesta en servicio.

VIGILANCIA Y MANTENIMIENTO

La necesidad de la vigilancia y los puntos a los que especialmente debe ejercerse, se derivan de lo que precede, y creemos necesario insistir más por el interés económico que esta vigilancia, de modo regular, puede aportarnos.

Ciertos controles, por otro lado, permiten poner de manifiesto eventuales procesos de corrosión, iniciándose en la red; estos controles son muy simples:

— En las instalaciones o partes de las instalaciones con purga manual, en las que el gas purgado es hidrógeno (este gas arde con una llama azul), un proceso de corrosión se está produciendo.

— En las instalaciones con purga automática integral de gas conviene hacer a intervalos regulares un análisis cuantitativo del hierro disuelto en el agua: un aumento de las tasas de concentración indica evidentemente la existencia de procesos corrosivos.

Si los controles efectuados dan la alarma, hay que descubrir dónde están las causas y efectuar las correspondientes rectificaciones. Pero esto no es necesariamente suficiente para detener el proceso de corrosión en marcha. Las pilas de corrosión constituidas por el hidrato y el metal subyacente persisten y quedan activas, incluso si el aporte de oxígeno se reduce fuertemente.

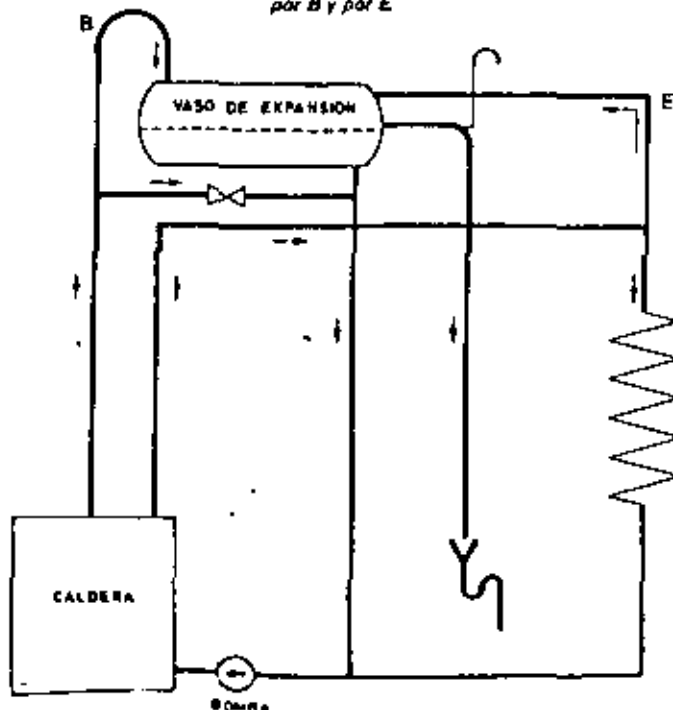
A partir de este momento se hace necesario un tratamiento adecuado del agua.

TRATAMIENTO DEL AGUA DE LA CALEFACCIÓN CENTRAL

Tratamiento anti-incrustante

Con reserva del caso, donde el agua disponible presenta un TH muy elevado, la incrustación de una red de

FIGURA 7.—Calefacción central. Mala disposición (Riesgo de reciclado por B y por E)



	COBRE	BRONCE	LATON	ACERO INOXIDABLE	FUNDICION	ACERO GALVANIZADO
ACERO NEGRO	X	X	X	-	O	O
ACERO GALVANIZADO	X	X	+	+	O	
FUNDICION	X	+	-	O		
ACERO INOXIDABLE	+	-	O			
LATON	O	O				
BRONCE	O					

O = SIN RESERVA

- = ADMISIBLE

+ = EVITARLO

X = INADMISIBLE

TABLA I.

calefacción central no es imputable a las características químicas del agua, sino a un aporte excesivo, teniendo en cuenta que concentraciones muy débiles de sales incrustantes pueden ser neutralizadas, si se desea, por medio de aditivos alcalinos en el agua.

Tratamiento anticorrosivo

La dosificación de hidracina se realiza para eliminar el oxígeno disuelto. La sosa cáustica y los fosfatos son inhibidores de corrosión operando por alcalinización del agua y llevando el hierro a la zona de pasivación del diagrama Pourbaix. Las aminas actúan como filmógenas.

Toda dosificación química exige que la instalación esté equipada de un dispositivo que asegure la difusión más rápida posible del producto en la instalación.

Es necesario un control químico frecuente, por análisis de la composición de agua tratada, como complemento de cualquier tratamiento químico.

La dosificación de silicatos no se recomienda en calefacción por el riesgo de bloqueo de válvulas de paso y de seguridad, así como por provocar desgastes por abrasión en ejes y cojinetes de bombas.

La bibliografía especializada sobre este tema es muy abundante, debiendo citarse forzosamente el manual Degremont tan conocido.

Existe, por otra parte, un método electroquímico eficaz que describiremos como conclusión del presente trabajo.

TRATAMIENTO POR ELECTROLISIS

Este sistema, debido al ingeniero danés Alfred Gulda-ger, opera por desgasificación continua y por acción del

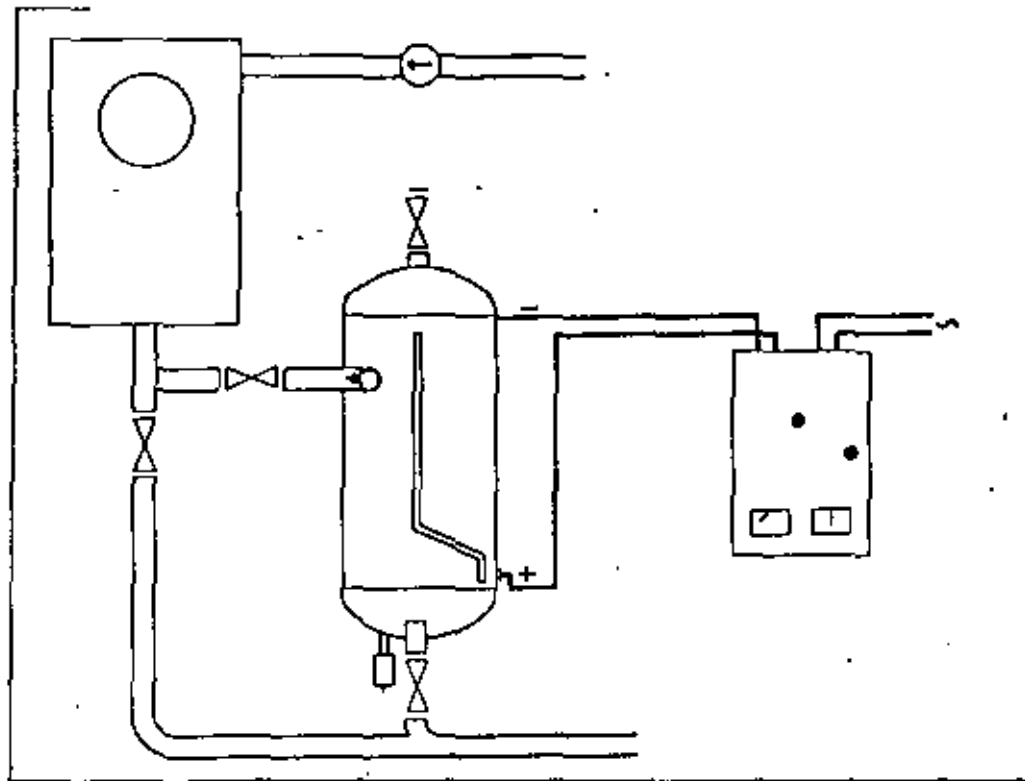


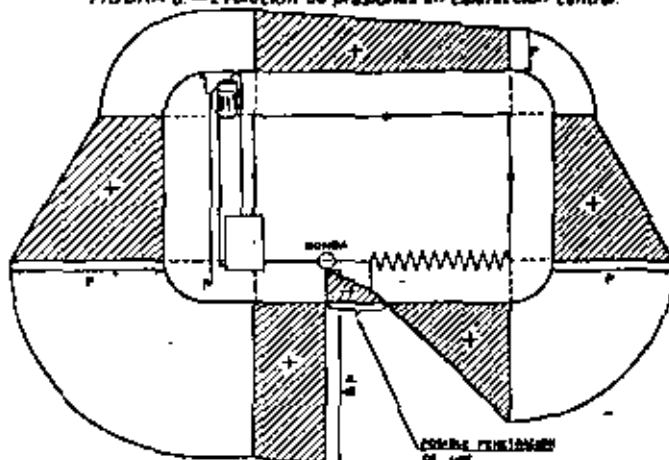
FIGURA 9. — Depósito de tratamiento en calefacción central.

hidróxido de aluminio suministrado por disolución electrolítica del aluminio metálico puro.

El sistema se compone de un ánodo de aluminio puro, colocado eléctricamente aislado en el interior de un depósito de tratamiento intercalado en la red de calefacción, próximo a las calderas. Un cuadro de mando alimentado con corriente alterna a 220 V y 50 Hz suministra al ánodo corriente continua a muy baja tensión de signo (+) y sale por su polo (-), unido al depósito de tratamiento (Fig. 9).

El tratamiento del agua que pasa de forma continua por el depósito consiste en un desgasificado que actúa sobre el oxígeno y el anhídrido carbónico, y una desmineralización parcial por eliminación de los bicarbonatos y los sulfatos de calcio y magnesio. El análisis de agua tratada muestra después de algunos días un ablandamiento y un desgasificado prácticamente total, en lo que se refiere a los gases químicamente activos. La salinidad global se reduce.

FIGURA 8. — Evolución de presiones en calefacción central.



En las instalaciones con vaso de expansión al aire libre, el tratamiento debe ser suplementado por un tratamiento en el vaso, con el fin de impedir, por desgasificación local, toda penetración de oxígeno en la red.

El agua tratada contiene en débil concentración hidróxido de aluminio hidratado bajo una forma particularmente activa; gracias a su fuerte actividad superficial, este hidróxido se inserta, en la red, entre los depósitos de herrumbre sedimentada y el metal subyacente; buen aislante eléctrico, detiene eficazmente la acción de las pilas de corrosión formadas localmente.

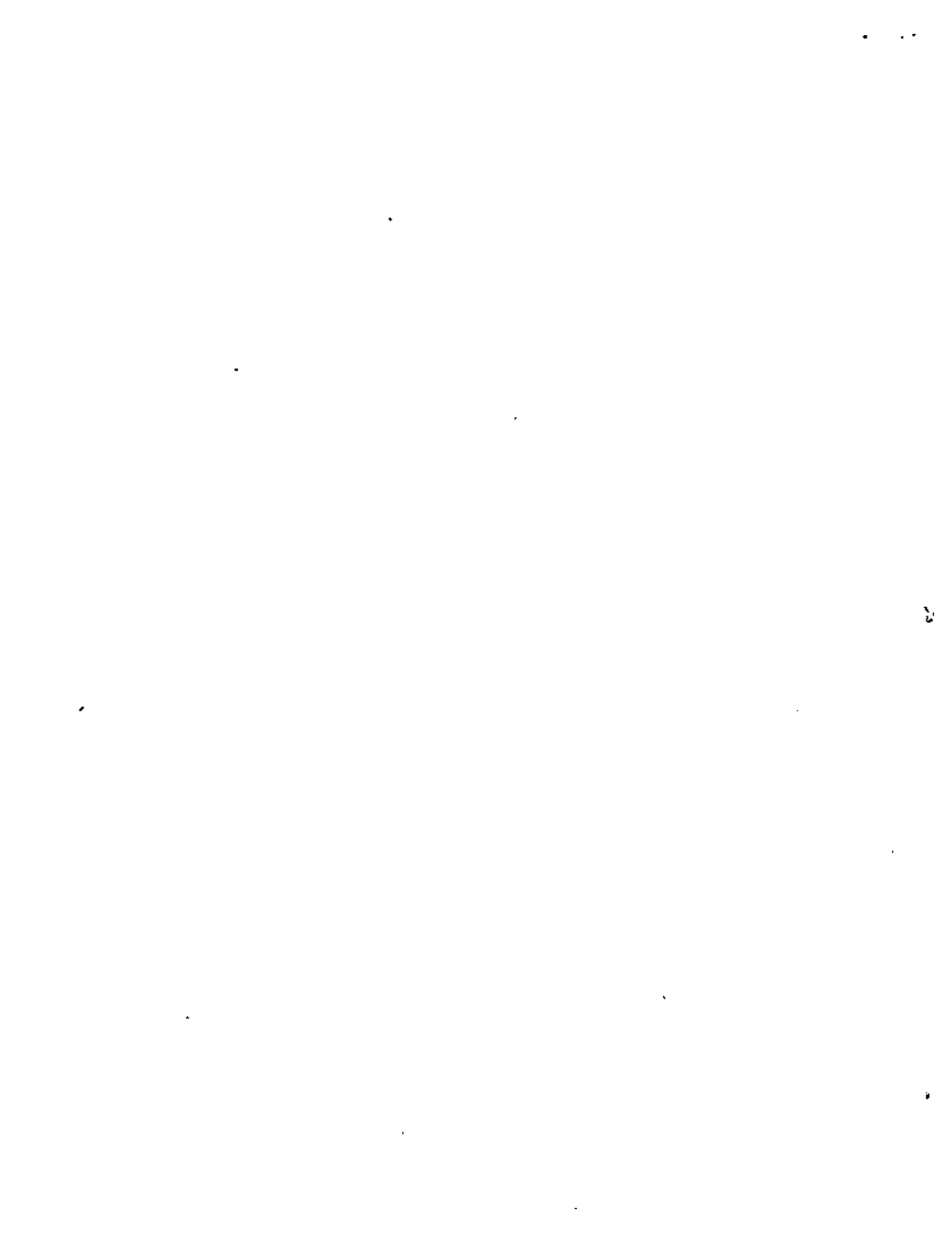
La desoxidación que resulta del tratamiento puede compensar los aportes normales e inevitables de oxígeno por los ejes de las bombas, por las superficies de los vasos de expansión y por las cantidades razonables de agua de aportación, así como asegurar el tratamiento inicial del agua de llenado; la eliminación de sales incrustantes es igualmente suficiente para prevenir cualquier incrustación en las mismas condiciones.

En una instalación nueva, el tratamiento excluye bajo garantía la aparición de fenómenos corrosivos y de incrustaciones en una instalación convenientemente vigilada.

En una instalación ya corroida, el tratamiento detiene los procesos corrosivos en curso y previene su proliferación ulterior. Perforaciones latentes pueden manifestarse por efecto de la movilización de sedimentos que determine el tratamiento; pero después de la primera temporada de calentamiento se puede considerar que la red estará en lo sucesivo al abrigo de tales incidentes.

La movilización de sedimentos por el tratamiento obliga a tomar precauciones a nivel de las calderas sensibles a los sedimentos, cuando el tratamiento es aplicado en instalaciones corroidas o incrustadas.

El coste de explotación del sistema es muy pequeño, el consumo de electricidad es despreciable y el ánodo de aluminio, que es necesario reemplazar cada doce meses es el solo elemento sujeto a desgaste. ■



Directorio de Asistentes al Curso: "La Problemática de los Materiales
Metálicos 1980 "

1. Xicotencatl Guillermo Basilio Trejo
Cía. de Luz y Fza. del Centro, S.A.
Melchor Ocampo 171
Z.P.17
Edif. 12-A-1
V. Juan de Dios Batiz
Lindavista
Z.P.14
586 35 86
2. José A. Castilla Corona
C. F. E.
3. Víctor Manuel Enriquez Olivera
S. A. R. H.
Reforma 51 - 1º
Z.P. 1
566 16 82
Jazmines 21
Prado Sn. Mateo
Naucalpan, Edo. de Méx.
592 01 89
4. Raúl Espinosa Islas
Facultad de Ingeniería
UNAM
México 20, D.F.
550 00 41
Tepexpan 23
Coyoacán
Z.P. 21
554 41 68
5. Luis Guadalupe Flores Macías
Inst. Mex. del Petróleo
Av. de los 100 Metros No. 152
Z.P.14
567 66 00 Ext. 2208
6. Amancio García Arroyo
Serv. Profesionales de Ing., S.A.
Melchor Ocampo 445
Z.P.5
525 02 90
Carbajal 78-B-304
V. de Aragón
Netz., Edo. de Mex.
588 49 51
7. José Víctor García Reyna
S A R H
Ignacio Rmz. 20
Z.P.4
566 37 55
2da. Cerrada Av. 589
S. J. Aragón
Z.P.14
794 28 12
8. Fernando Garrido Villavicencio
Inst. Mex. del Petróleo
Av. 100 Mts. No.152
Z.P.14
567.66 00
Carlota 83-23
Gpe. Tepeyac
Z.P.14
517 81 65
9. Mateo Ignacio Hernández González
Inst. Mex. del Petróleo
Av. Lázaro Cárdenas 152
Sn. Bartolo Atepehuacan
Z.P.14
Córdoba 176
Z.P.7

10. Andrés Martínez Regalado
Inst. Mex. del Petróleo
Av. de los 100 Mts. No. 152
Z.P. 14
567 66 00 Ext. 2637
Valle de la Mota 37
Unidad V. de Aragón
Edo. de Mex.
762 16 02
11. Gabriel Martínez Velázquez
Serv. Profesionales de Ing.
Melchor Ocampo 445
Z.P. 5
525 02 90
Dr. Martínez del Río 65-11
Z.P. 7
761 60 29
12. Ricardo Montoya Lemus
Aceros Nacionales, S.A.
Av. Hgo. 132
Tlalnepantla, Edo. de Mex.
565 05 44 Ext. 23
Lago 26
Col. Candelaria
Z.P. 21
13. Raúl Narvaez Calderón
Esc. Sup. de Ing. Méc.
IPN
Secc. de Graduados
Z.P. 14
586 27 38
Calle A No. 18-A Depto. 1
Col. Modelo
Naucalpan, Edo. de Mex.
560 85 02
14. León Núñez Vázquez
S. A. R. H.
Reforma 51-1°
Z.P. 1
566 16 82
Nte. 86 No. 6020
Getrudis Sánchez
Z.P. 14
551.39 98
15. Alberto Reyes Solís
ENEP CUAUTITLAN
Cuautitlán Izcalli, Edo. de Méx.
Av. Popocatepetl 85
Col. Portales
Z.P. 13
16. Juan de Dios Rodríguez Sánchez
Servicios Profesionales de Ing., S.A.
Melchor Ocampo 445
Z.P. 5
525 02 90
Av. Amacuzac 838 Edif. G-1
Sn. A. Tetepilco
Z.P. 13
532 16 57
17. Juan Romero Barrera
C. F. E.
Ródano 14
Z.P. 5
511 67 03
Viveros Uman 120
Viveros del V lle
Tlanepantla, Edo. de Méx.
398 30 02
18. Gerardo Antonio Ruiz Botello
Centro de Instrumentos
UNAM
550 04 16
Anaxágoras 1325
Z.P. 13
575 07 54