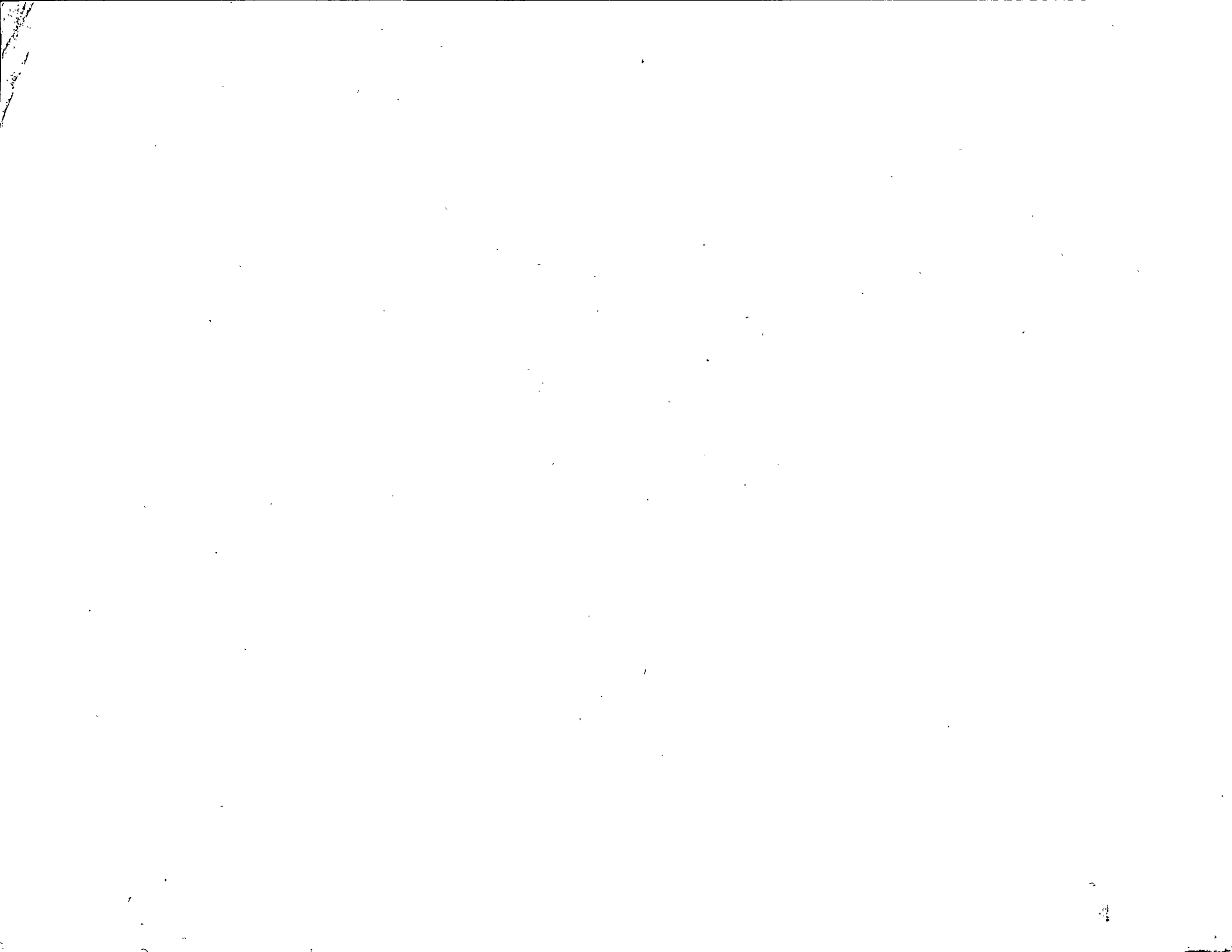


INGENIERIA DE CORROSION

(del 24 de Octubre al 28 de Nov.78)

Fecha	Duración	TEMA	Profesor	
Octubre 24	18 a 21 h	INTRODUCCION PRINCIPIOS ELEMENTALES DE LA CORROSION	DR. YBAN HOUBAERT IRMEN	
"	26	18 a 21 h	PRINCIPIOS ELEMENTALES DE LA CORROSION (Segunda Parte)	" " " "
"	31	18 a 21 h	PRINCIPALES FORMAS DE CORROSION: UNIFORME, GALVANICA.	" " " "
"	31	18 a 21 h	CORROSION EN GRIETAS-CORROSION EN PICAS DURAS - CORROSION INTERCRISTALINA	M. EN C. VICTOR AQUINO
Noviembre 7	18 a 21 h	SOLUCION SELECTIVA - CORROSION - EROSION PRUEBAS DE CORROSION.	DR. YVAN HOUBAERT IRMEN	
"	9	18 a 21 h	CORROSION BAJO TENSION	DR. YVAN HOUBAERT IRMEN
"	14	18 a 21 h	COMPORTAMIENTO DE MATERIALES	DR. YVAN HOUBAERT IRMEN
"	16	18 a 21 h	PREVENCION DE CORROSION - CASOS CONCRETOS	" " " "
"	21	18 a 21 h	TEORIA MODERNA DE LA CORROSION	M. EN C. VICTOR AQUINO
"	23	18 a 21 h	TEORIA MODERNA DE LA CORROSION : APLICACION	" " " "
"	28	18 a 21 h	OXIDACION A ALTA TEMPERATURA	DR. IVAN HOUBAERT IRMEN
"	28	18 a 21 h	CLAUSURA	





centro de educación continua
división de estudios superiores
facultad de ingeniería, unam



INGENIERIA DE CORROSION

INTRODUCCION

Ira. P A R T E

DR. IVAN HOUBAERT IRMEN

OCTUBRE, 1978.

INGENIERIA DE CORROSION: Teoría y aplicaciones

CAPITULO 1 : INTRODUCCION

1.1 Costo de la corrosión

Se estima que en EE.UU. el costo anual en corrosión es de unos 8×10^9 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.

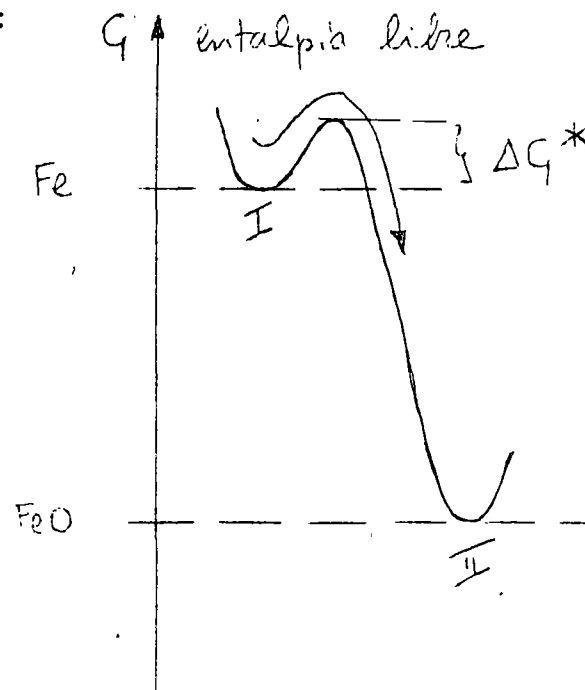
1.3 Definición de la corrosión

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:



3

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 g).

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 maquinar 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 ^{Cemento} y equipos de acero, por que una superficie corroida 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 p. 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 entonces 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

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...

Otro 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

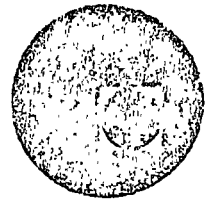
A veces se clasifica en corrosión a alta temperatura y a baja temperatura; a veces en combinación directa (oxidación) y procesos electroquímicos. La clasificación más usual es:

- 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.



centro de educación continua
división de estudios superiores
facultad de ingeniería, unam



INGENIERIA DE CORROSION: TEORIA Y APLICACIONES

2. PRINCIPIOS DE CORROSION

DR. YVAN HOUBAERT IRMEN

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:

Expresión	Comentario
{ pérdida de peso, g o mg porcentaje de cambio en peso	muy pobre, ya que el tiempo y la forma de la probeta tienen mucha influencia sobre el resul tado.

<p>{ miligramos por dm² y por día (indd)</p> <p>{ gramos por dm² y por día</p> <p>{ gramos por cm² y por hora</p> <p>{ gramos por m² y por hora</p> <p>{ gramos por pulgada² y por hora</p> <p>{ mols por cm² y por hora</p>	<p> buena expresión, pero no</p> <p> indica directamente el gra</p> <p> do de penetración.</p>
<p>{ pulgadas por año</p> <p>{ pulgadas por mes</p> <p>{ mm por año</p>	<p> mejor, porque expresa una</p> <p> velocidad de penetración</p>
<p>milipulgadas por año (mpy)</p>	<p> la mejor expresión, porque</p> <p> indica la velocidad de pene</p> <p> tración en números enteros</p> <p> y pequeños (en la práctica</p> <p> de 0 a 200 mpy)</p>

La fórmula siguiente da la conversión de datos a mpy:

$$mpy = \frac{534 W}{DAT} \quad \text{con } W = \text{pérdida de peso en mg}$$

D = densidad del material en g/cm³

A = área de probeta en plg²

T = tiempo de exposición en horas

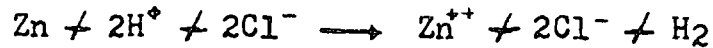
ASPECTOS ELECTROQUIMICOS

2.3 Reacciones electroquímicas

Cuando se echa Zn en HCl diluído ocurre una reacción química de disolución del Zn y de desprendimiento de hidrógeno (burbujas de H₂). La reacción es:

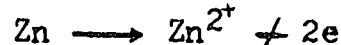


Ya que el ácido clorhídrico y el cloruro de cinc se ionizan (disocian) en el agua, tenemos mejor:



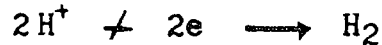
Vemos entonces que los iones Cl^- no intervienen en el proceso y que en realidad la valencia del cinc subió de 0 a $+2$, mientras que la valencia del ión de hidrógeno H^+ bajó de $+1$ a 0. Las reacciones parciales son entonces

a) oxidación del cinc (aumento en valencia) según:



b) reducción del hidrógeno (disminución de la valencia)

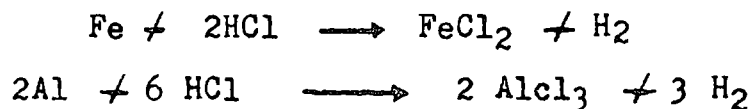
según:



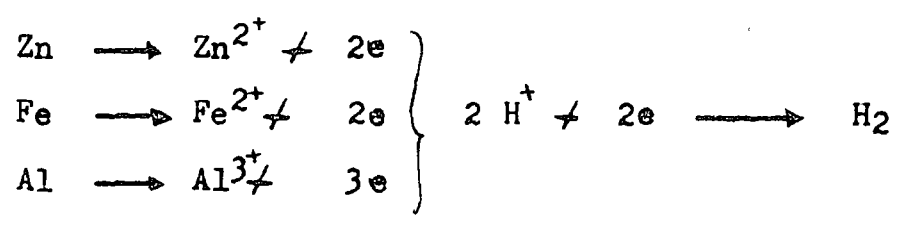
La oxidación produce electrones, los cuales se consumen luego en la reducción: durante la corrosión metálica, la velocidad de oxidación (corrosión) es siempre igual a la velocidad de reducción.

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:

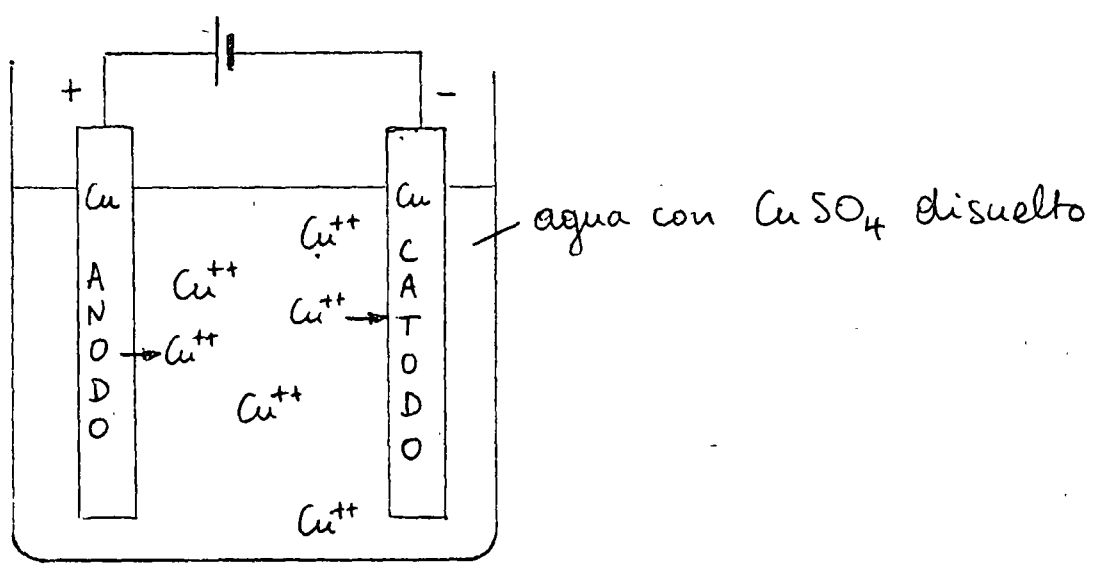


puede parecer diferente a primera vista, pero considerando las reacciones parciales:



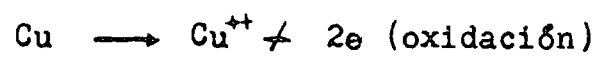
vemos que las 3 reacciones son electroquímicas y muy parecidas: todas llevan a una reducción del H₂ con desprendimiento y el metal se oxida a su forma iónica, disolviéndose.

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



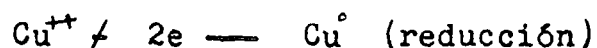
En un vaso disolvemos CuSO₄ en agua y colocamos dos barras (electrodos) de cobre, las cuales conectamos a una pila (= bomba de electrones).

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):



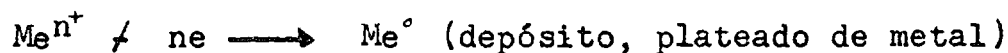
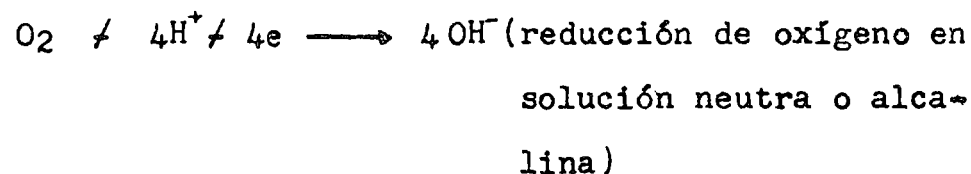
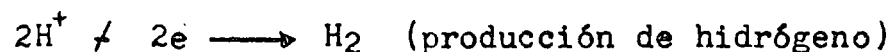
Conclusión : la corrosión es una reacción anódica (ocurre en el ánodo) que produce electrones, los cuales se consumen en el cátodo en una reacción catódica (de reducción de algún producto, p. ej. H^+ en un ácido). Los iones de cloruro Cl^- , de sulfato SO_4^{2-} , de nitrato NO_3^- , etc... no intervienen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

En forma general tenemos:

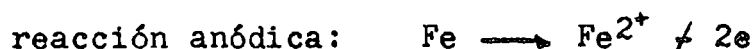
- reacción anódica:



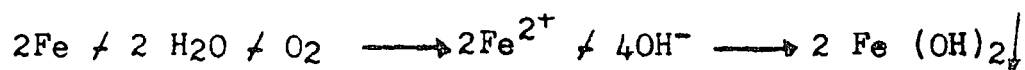
- reacciones catódicas (más usuales)



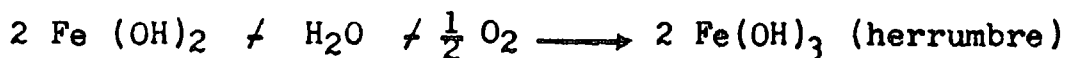
Ejemplo: corrosión de Fe en agua (atmósfera húmeda):



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 ca sos, tenemos que la velocidad de la suma de las reacciones anódicas será igual a la velocidad de la suma de las reaccio- nes catódicas.

La fig. 2-4 muestra por ejemplo la corrosión de Zn en ácido clorhídrico HCl aireado (contiene O₂ disuelto). Ade- más de la reacción catódica del caso anterior (fig. 2-3), ocurre ahora una reducción de oxígeno, de modo que también au mentará la reacción anódica y entonces la corrosión.

Una impureza usual en ácido clorhídrico comercial es el ión férrico Fe³⁺. La corrosión en este medio será mayor de bido a la reacción catódica adicional



Es muy importante darse cuenta que las reacciones anódicas y catódicas que ocurren durante un fenómeno de corro sión 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 result

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 O₂ 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 $HCl \neq Cu^{2+}$. 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_3 .

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 H₂SO₄. 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 H₂O + O₂ ; Cu en H₂O + O₂.

Si en el mismo caso el metal es fácilmente pasivable, entonces se observará la curva A entera (zona 1 + 2), lo que significa que a mayor agitación se logrará la formación de la película pasivadora. Materiales muy pasivables como 304 en H₂SO₄ + Fe³⁺ y Ti en HCl + Cu²⁺ 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 H₂SO₄ concentrado y sobre plomo en H₂SO₄ 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, acetético, 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 H₂.

b) como la formación de gas H₂ 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 inoxidables 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 180-8Ni (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.

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

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

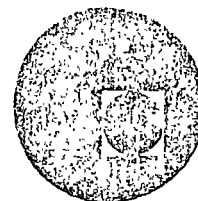
pureza:	99.998 %	corrosión relativa:	1
	99.97 %		1000
	99.2 %		30000

2-12 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 metalográfica 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.



centro de educación continua
división de estudios superiores
facultad de ingeniería, unam



INGENIERIA DE CORROSION

ILUSTRACIONES

DR. IVAN HOUBAERT IRMEN

OCTUBRE, 1978.

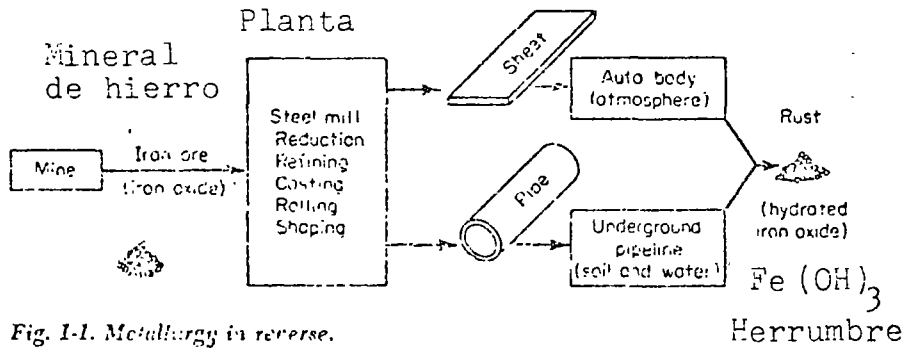


Fig. 1-1. Metallurgy in reverse.
Metalurgia al revés

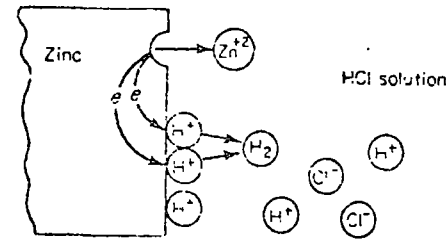


Fig. 2-3. Electrochemical reactions occurring during corrosion of zinc in air-free hydrochloric acid.
Reacciones electroquímicas durante la corrosión de cinc en ácido clorhídrico sin aire.

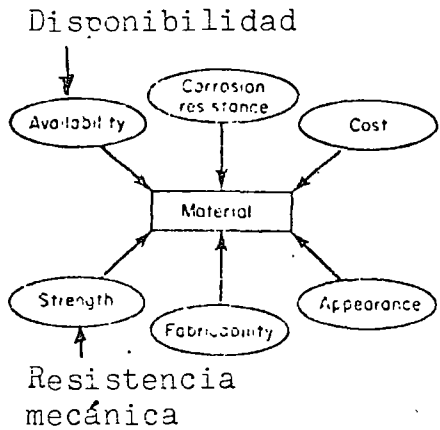


Fig. 2-1. Factors affecting choice of an engineering material.
Factores de influencia para la selección de un material de ingeniería.

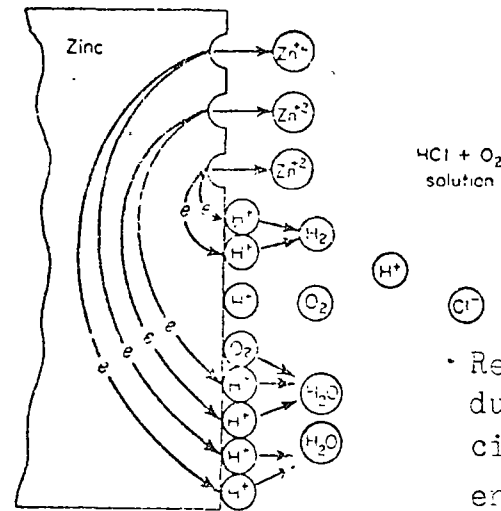


Fig. 2-4. Electrochemical reactions occurring during corrosion of zinc in aerated hydrochloric acid.
Reacciones electroquímicas durante la corrosión de cinc en ácido clorhídrico en presencia de aire.

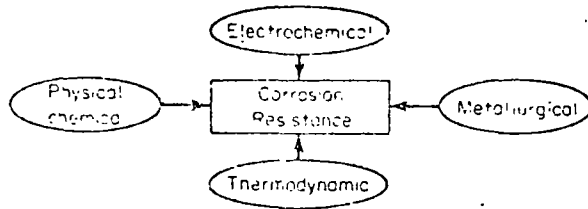


Fig. 2-2. Factors affecting corrosion resistance of a metal.
Factores de influencia sobre la resistencia a la corrosión de un metal.

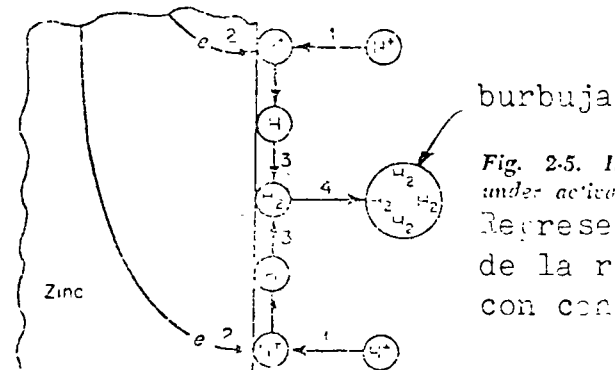


Fig. 2-5. Hydrogen-reduction reaction under activation control (simplified).
Representación simplificada de la reducción de hidrógeno con control por activación.

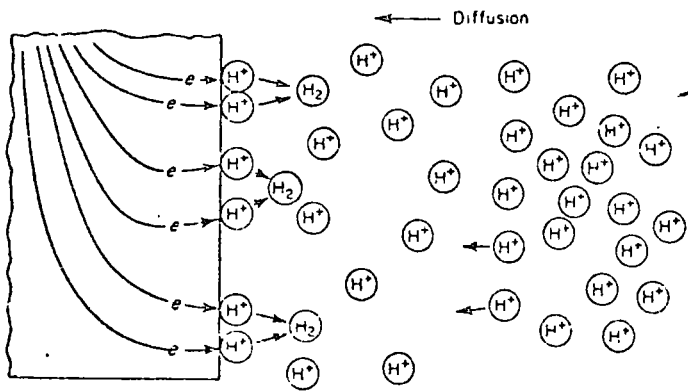


Fig. 2-6. Concentration polarization during hydrogen reduction.

Polarización por concentración durante la reducción de hidrógeno

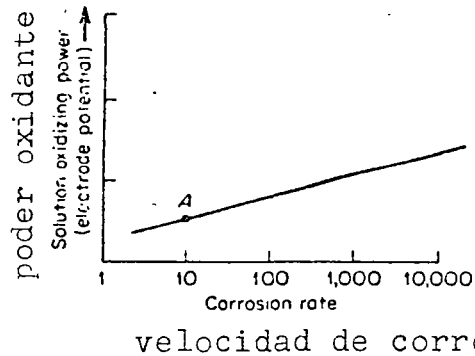
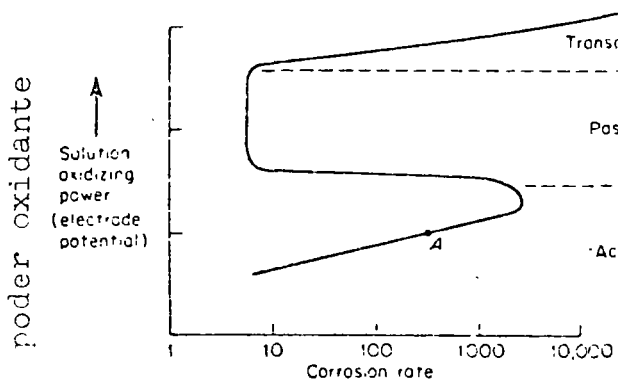


Fig. 2-7. Corrosion rate of a metal as a function of solution oxidizing power (electrode potential).

Velocidad de corrosión de un metal en función del poder oxidante de la solución



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).

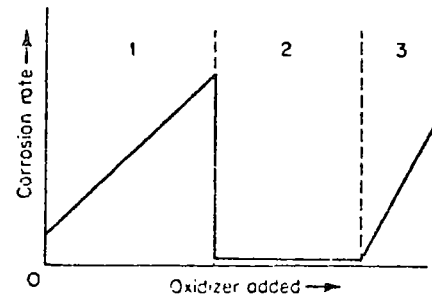


Fig. 2-9. Effect of oxidizers and aeration on corrosion rate.

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 + Fe⁺³
Ti in HCl + Cu⁺²
- 2: 18Cr-8Ni in HNO₃
Hastelloy C in FeCl₃
- 2-3: 18Cr-8Ni in HNO₃ + Cr₂O₃
- 1-2-3: 18Cr-8Ni in concentrated H₂SO₄ + HNO₃ mixtures at elevated temperatures

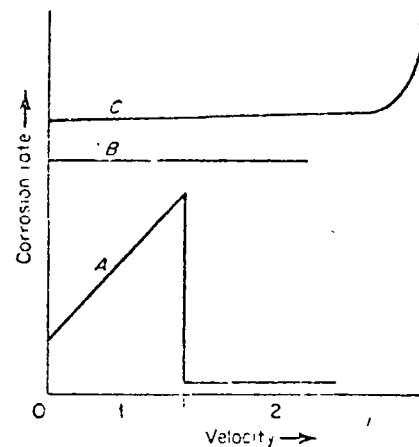


Fig. 2-10. Effect of velocity on corrosion rate.

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 + Fe⁺³
Ti in HCl + Cu⁺²
- Curve B: Fe in dilute HCl
18Cr-8Ni in H₂SO₄
- Curve C: Pb in dilute H₂SO₄
Fe in concentrated H₂SO₄

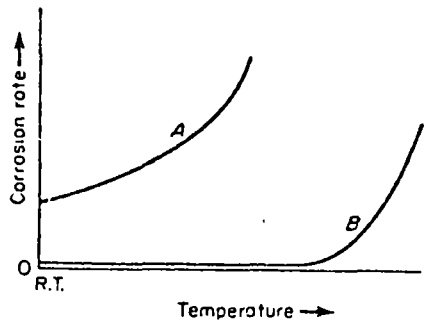


Fig. 2-11. Effect of temperature on corrosion rate.

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

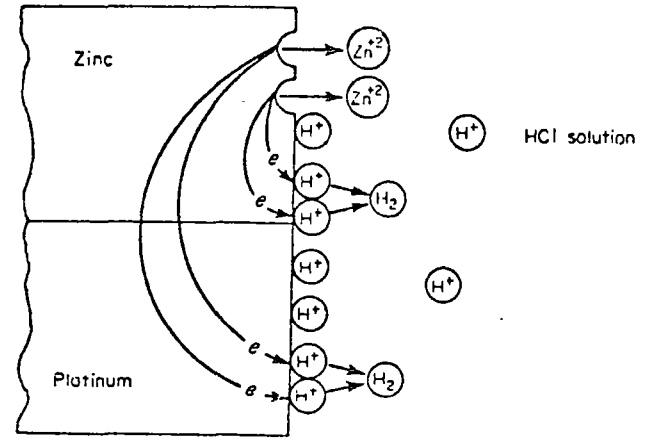


Fig. 2-13. Electrochemical reactions occurring on galvanic couple of zinc and platinum.

Reacciones electroquímicas sobre la celda galvánica cinc-platino.

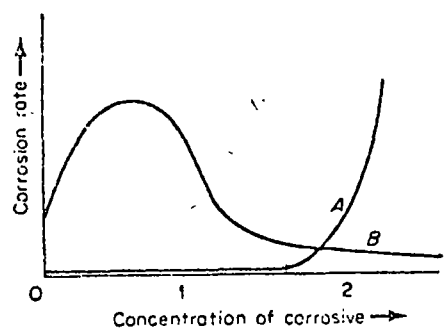
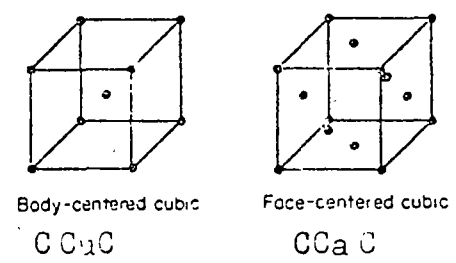


Fig. 2-12. Effect of corrosive concentration on corrosion rate.

Efecto de la concentración del medio corrosivo sobre la velocidad de corrosión.

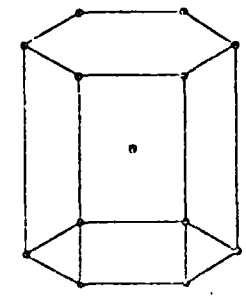
- Examples**
- Curve A :
- Ni in NaOH
 18Cr-8Ni in HNO_3
 Hastelloy B in HCl
 Ta in HCl
 - Monel in HCl
 Pb in H_2SO_4
- Curve B :
- Al in acetic acid and HNO_3
 18Cr-8Ni in H_2SO_4
 Fe in H_2SO_4



Body-centered cubic $CCuC$ Face-centered cubic $CCaC$

Fig. 2-14. Metallic crystal structures.

Estructuras cristalinas de los metales



Hexagonal close packed

hexagonal compacto (hc)

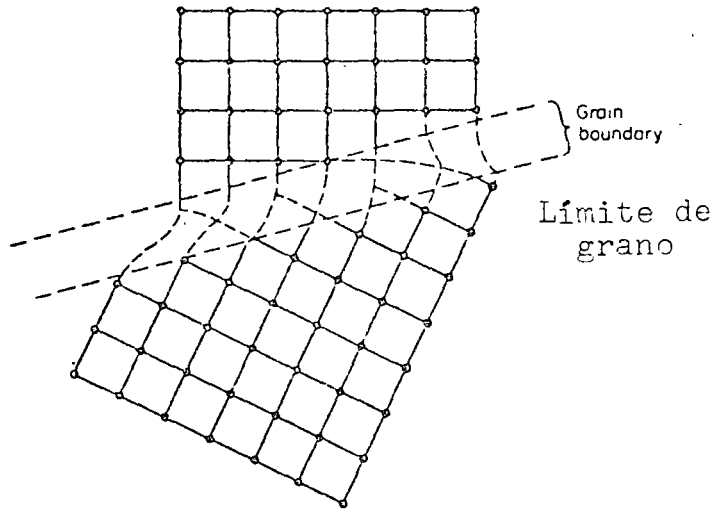


Fig. 2-15. Grain boundary in a polycrystalline metal (two-dimensional representation).

Límite de grano en metal policristalino (esquemáticamente)

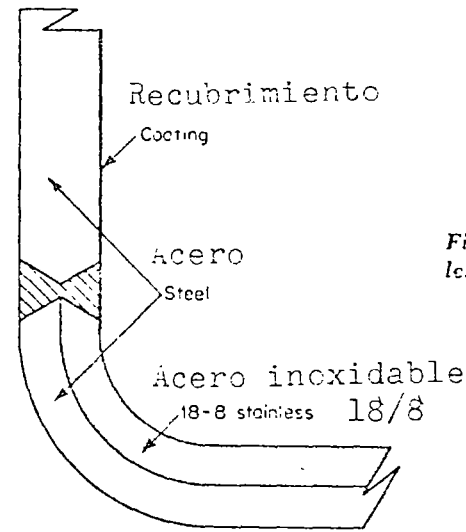


Fig. 3-4. Detail of welded steel and stainless clad tank construction.

Detalle de un tanque soldado de acero y acero recubierto con inoxidable.

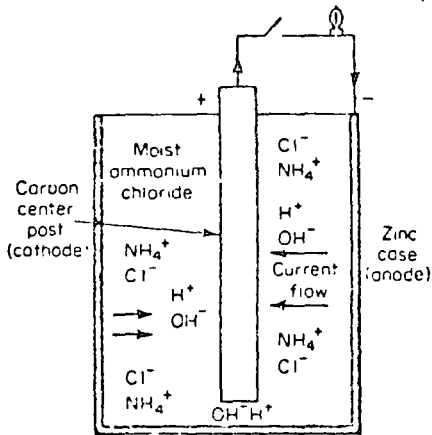
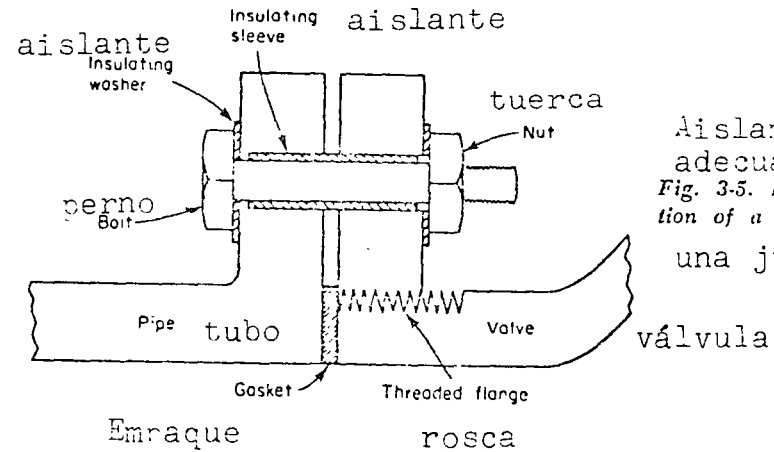


Fig. 3-2. Section of dry-cell battery.

Sección de una pila clásica (Leclanché)



Aislamiento adecuado para una junta

Fig. 3-5. Proper insulation of a flanged joint.

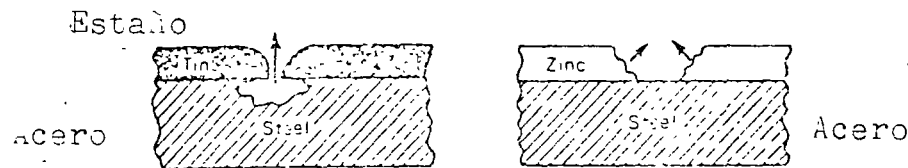


Fig. 3-6. Galvanic corrosion at perforation in tin- and zinc-coated steel. Arrows indicate corrosive attack.

Corrosión galvánica en una raya en acero recubierto con estaño o con cinc. Las flechas indican el ataque corrosivo.

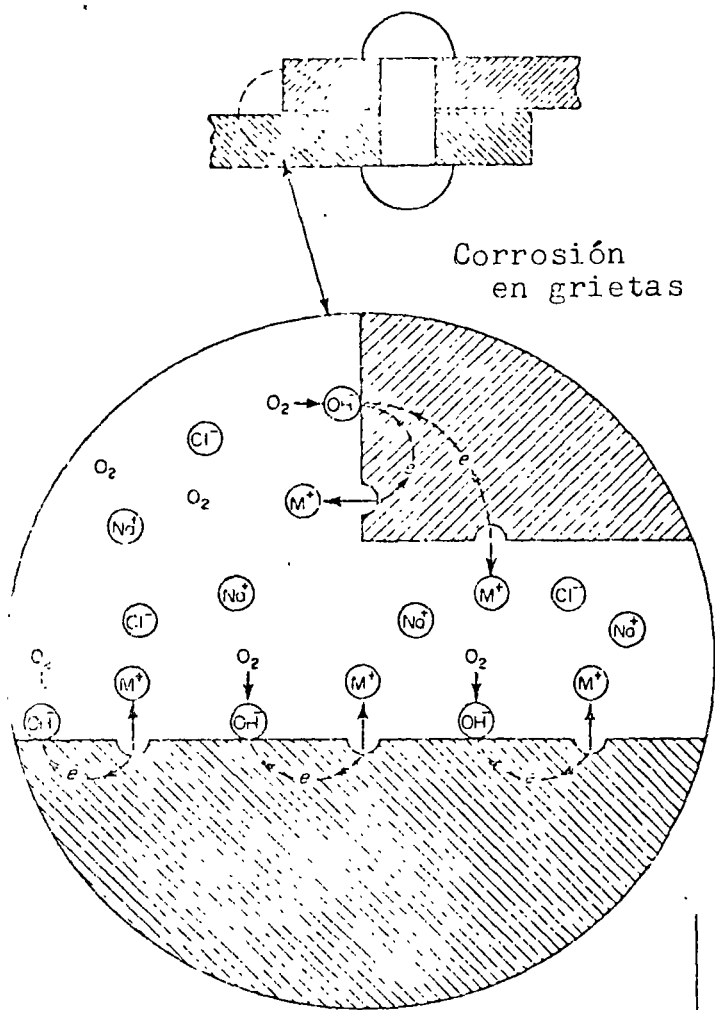


Fig. 3-9. Crevice corrosion—initial stage.
estadio inicial

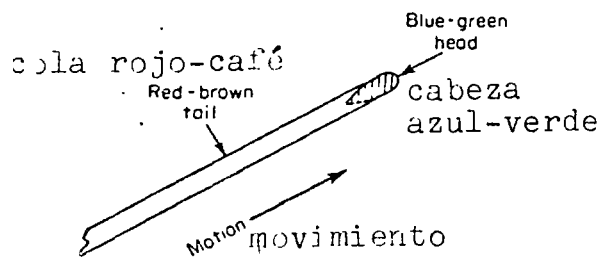


Fig. 3-11. Schematic diagram of a corrosion filament growing on an iron surface (magnified).

Diagrama esquemático y amplificado de un filamento de corrosión sobre hierro.

Interacción entre filamentos:
a. reflexión; b. separación;
c. unión; d. "trampa muerta"

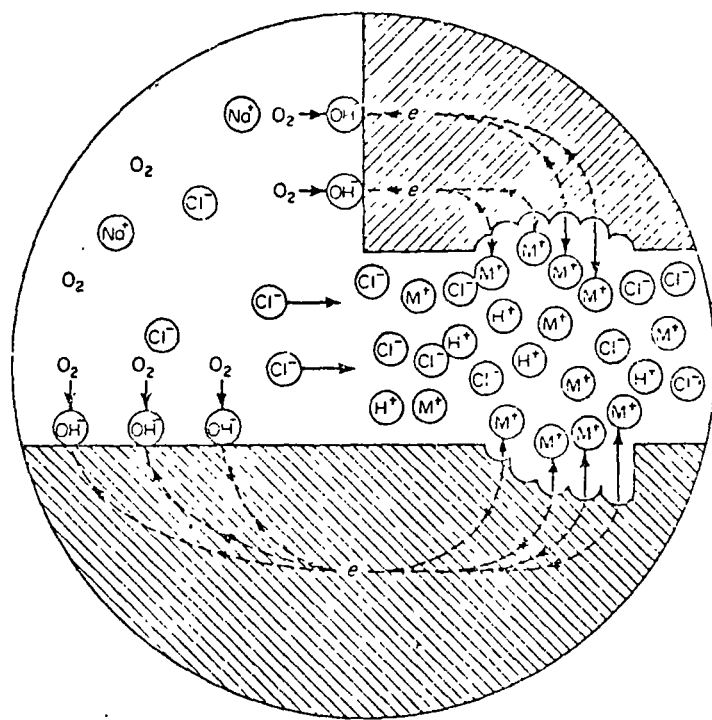


Fig. 3-10. Crevice corrosion—later stage.
estadio avanzado

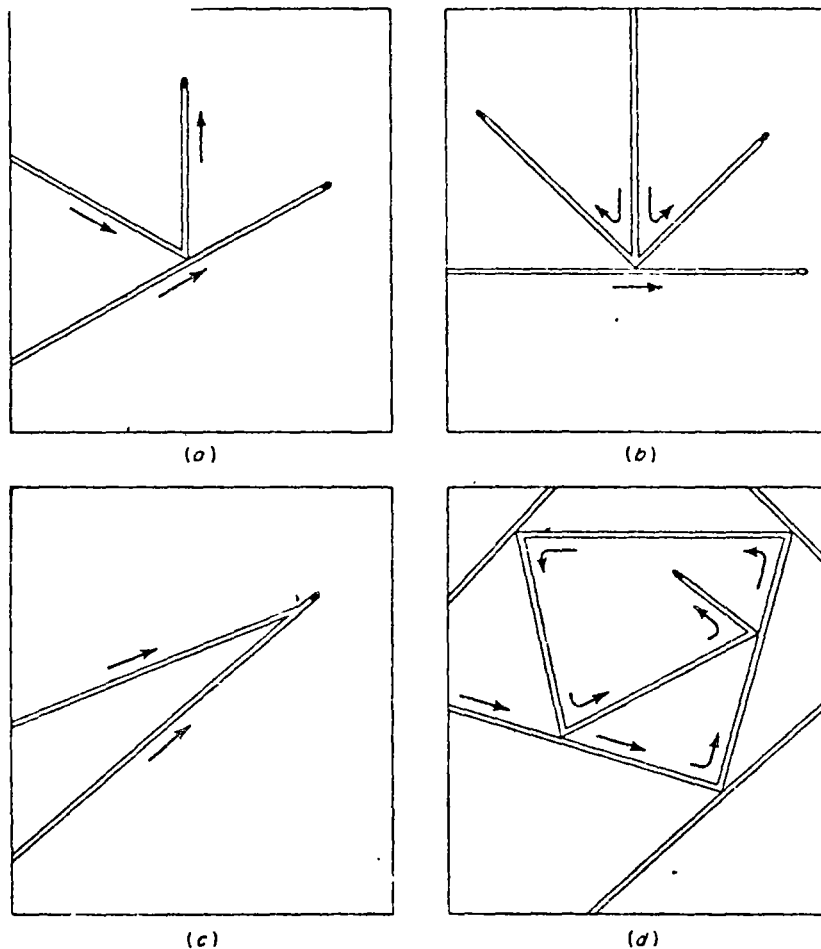


Fig. 3-12. Schematic diagrams illustrating the interaction between corrosion filaments. (a) Reflection of a corrosion filament; (b) splitting of a corrosion filament; (c) joining of corrosion filaments; (d) "death trap."

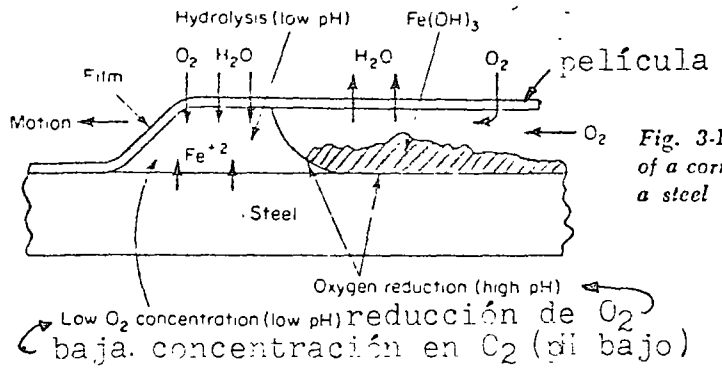


Fig. 3-13. Cross section of a corrosion filament on a steel surface.

Sección transversal de filamento de corrosión sobre acero

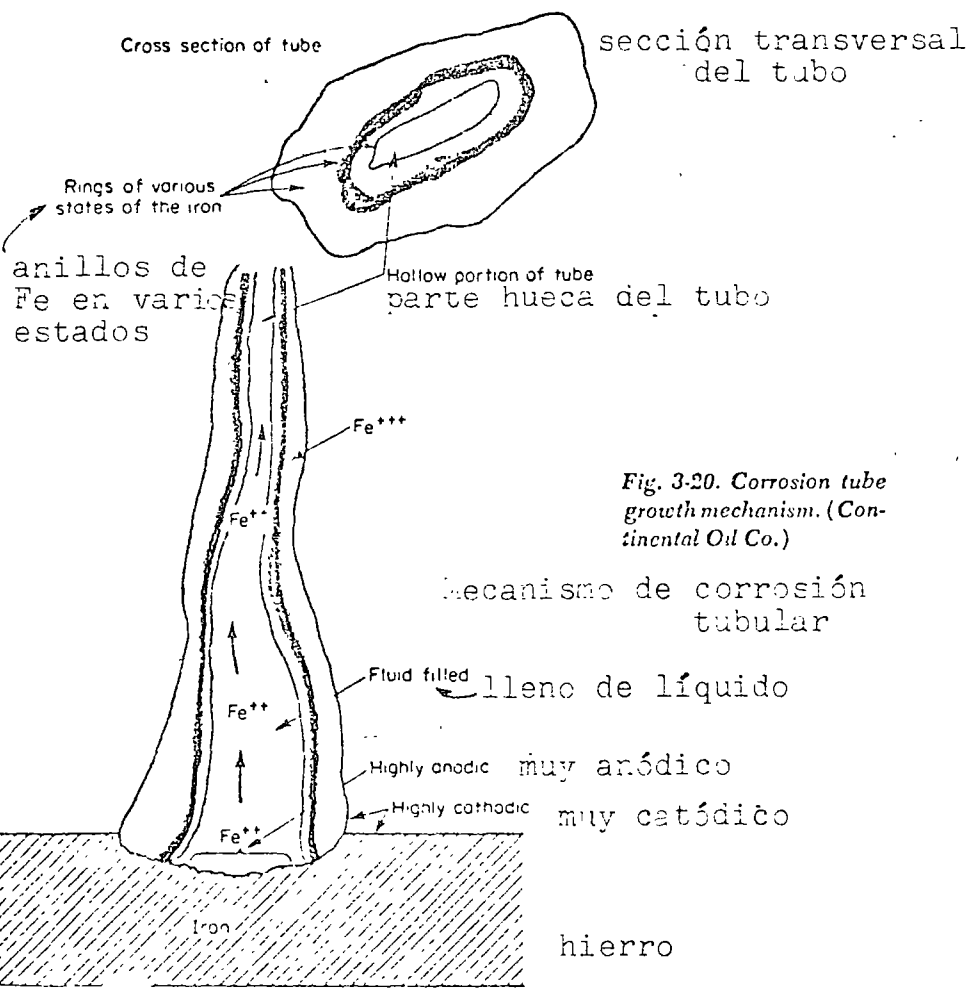


Fig. 3-20. Corrosion tube growth mechanism. (Continental Oil Co.)

Mecanismo de corrosión tubular

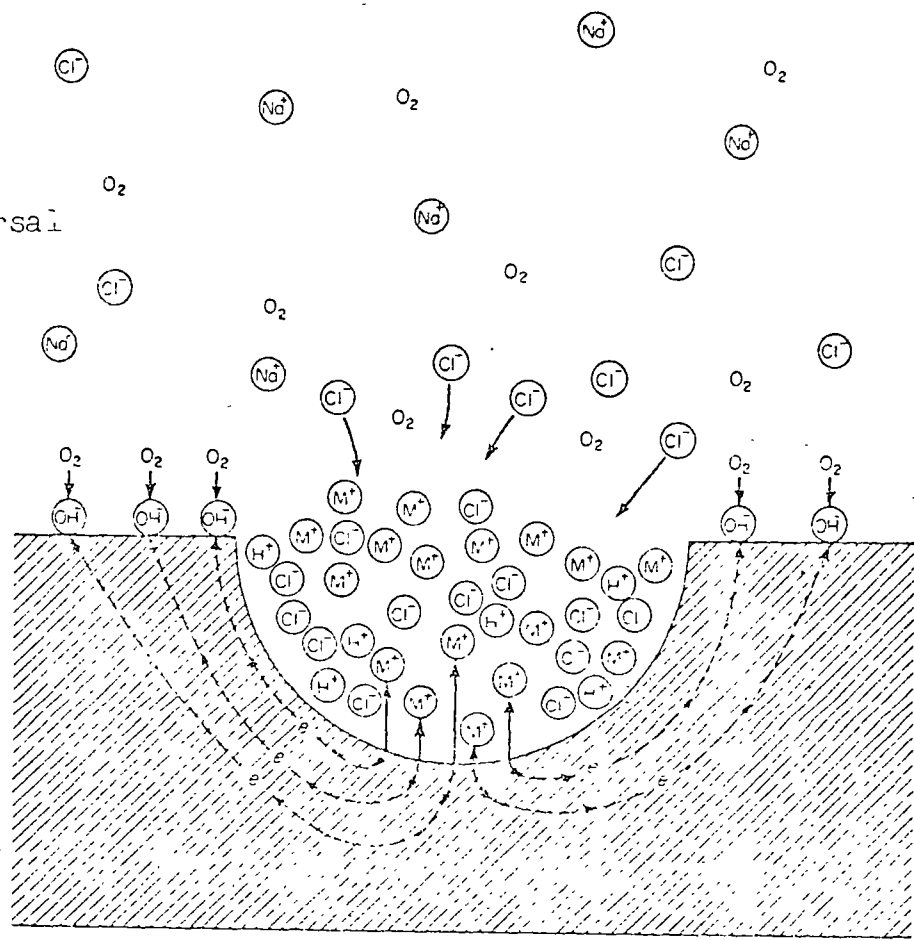


Fig. 3-19. Autocatalytic processes occurring in a corrosion pit.

Procesos autocatalíticos de corrosión ocurriendo en una picadura

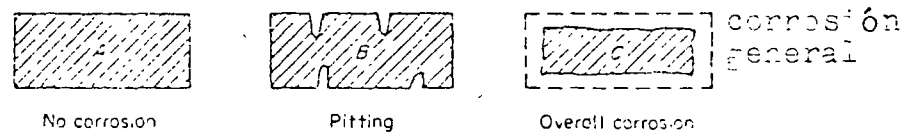


Fig. 3-17. Diagrammatic representation of pitting corrosion as an intermediate stage.

La corrosión por picaduras como estado intermedio (esquemáticamente)

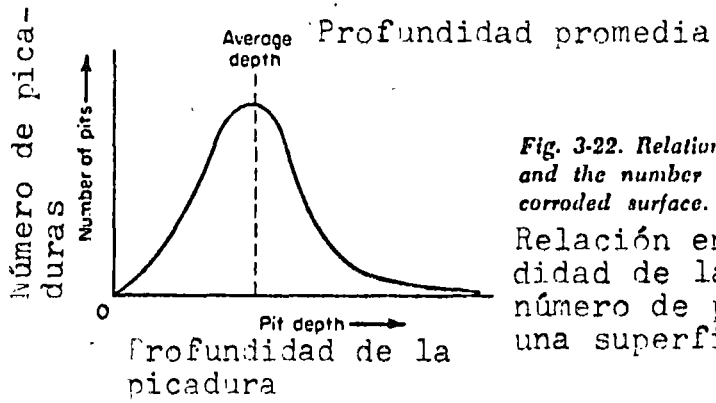
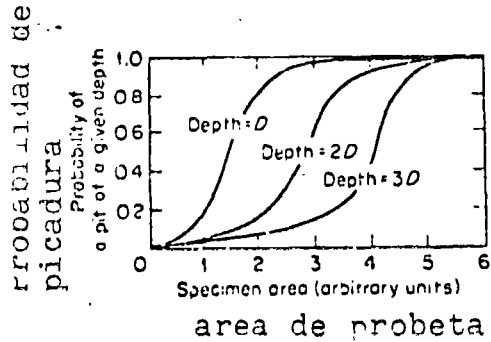


Fig. 3-22. Relationship between pit depth and the number of pits appearing on a corroded surface.
Relación entre la profundidad de la picadura y el número de picaduras sobre una superficie corroida.



depth = profundidad

Fig. 3-23. Pit depth as a function of exposed area.
Profundidad de la picadura en función del área expuesta.

precipitación de carburo de cromo

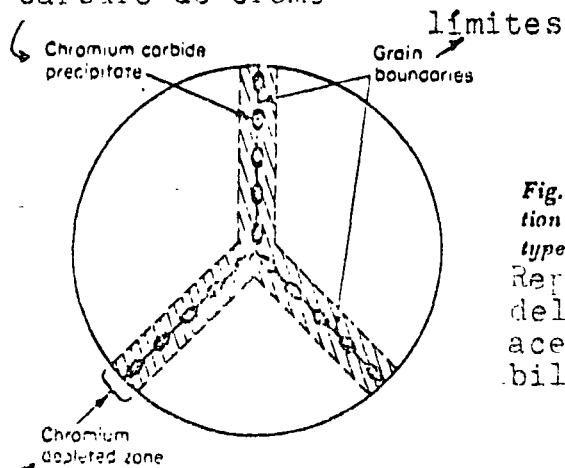


Fig. 3-24. Diagrammatic representation of a grain boundary in sensitized type 304 stainless steel.
Representación esquemática del límite de grano de un acero inoxidable 304 sensibilizado.

Línea central de la soldadura

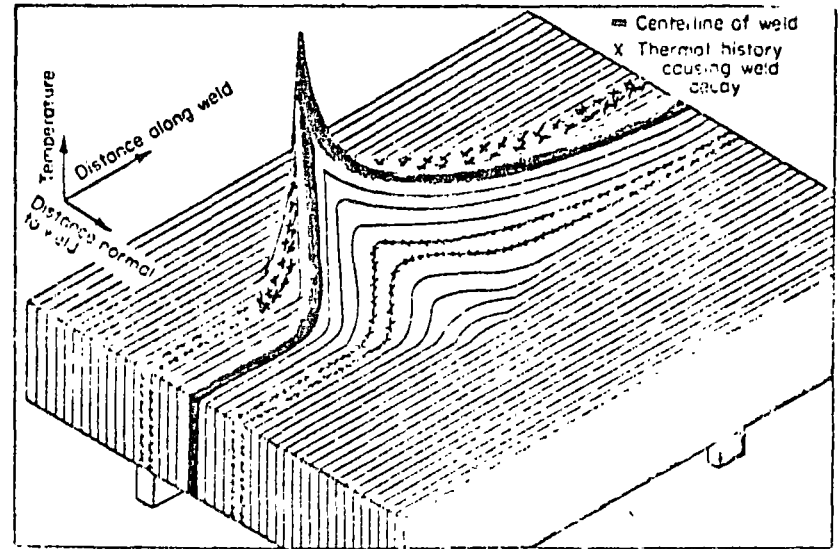


Fig. 3-25. Tablecloth analogy of heat flow and temperatures during welding. Visualize a mountainlike block being moved beneath an elastic striped tablecloth. The rise and fall of each stripe represents the rise and fall of temperature in a welded plate. (DuPont Company.)
Representación de los perfiles de temperatura durante un proceso de soldadura.

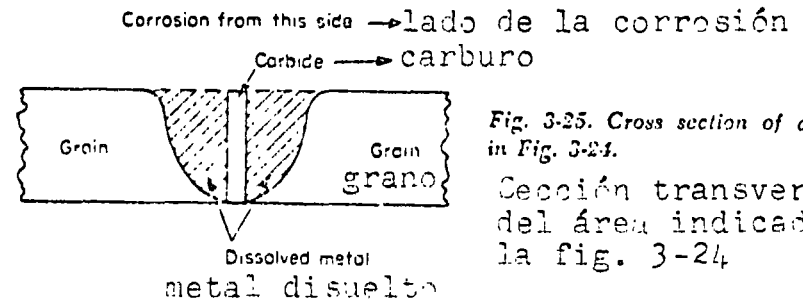
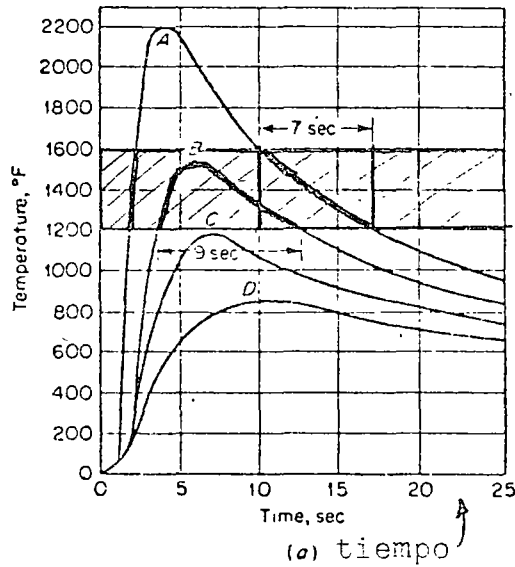


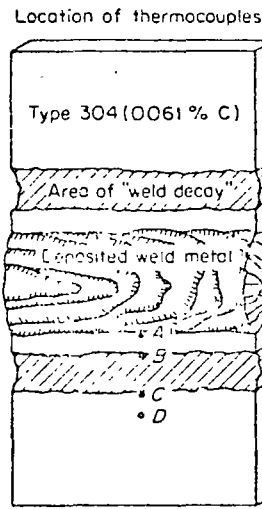
Fig. 3-25. Cross section of area shown in Fig. 3-24.
Sección transversal del área indicada en la fig. 3-24

7
zona deteriorada por soldadura

relación
temperatura-tiempo
Temperature-time relationships

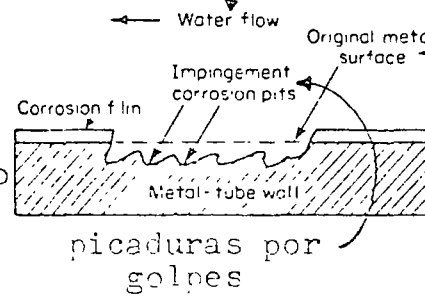


ubicación de termopares
Location of thermocouples



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. 3-29. Temperatures during electric-arc welding of type 304 stainless steel. (DuPont Company.)
Temperaturas durante la soldadura por arco eléctrico de acero inoxidable 304

velocidad de deterioro

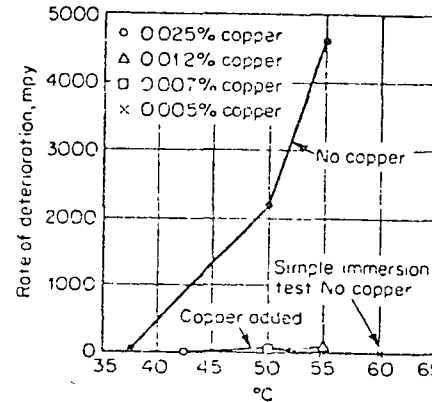


Fig. 3-40. Effect of temperature and copper-ion addition on erosion corrosion of type 316 by sulfuric acid slurry (velocity, 39 ft/sec).

Efecto de la temperatura de una adición de iones de cobre sobre la corrosión de acero 316 en ácido sulfúrico con todo (velocidad: 39 pies/seg)

Profundidad de la corrosión (mpy)
en pérdida de resistencia mecánica.

Effect of temperature on corrosion of several brasses
in 2N NaCl solutions
(249 day water-line tests)

en solución 2N NaCl

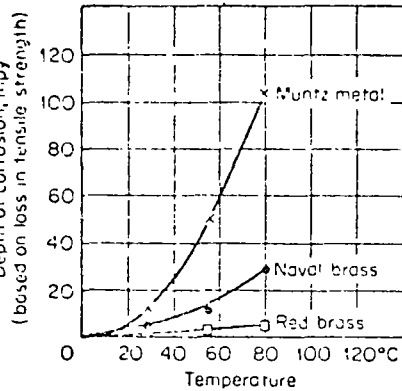


Fig. 3-37. Effect of temperature on corrosion of three brasses.
Efecto de la temperatura sobre la corrosión de 3 bronce.

velocidad de penetración

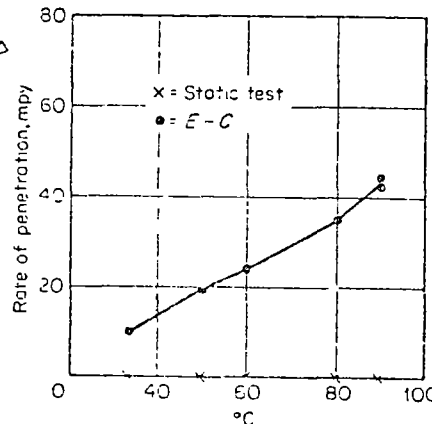
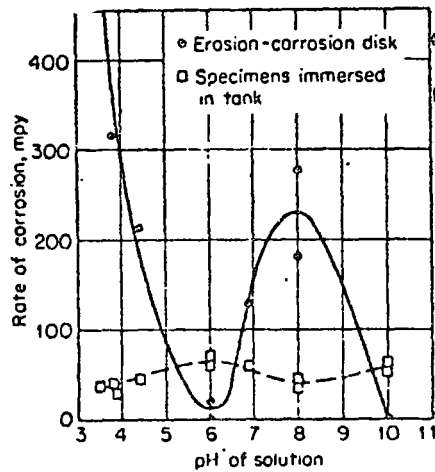


Fig. 3-41. Erosion corrosion of hard lead by 10% sulfuric acid (velocity, 39 ft/sec).

Corrosión-erosión de plomo duro en 10% ácido sulfúrico (velocidad: 39 pies/seg)

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).

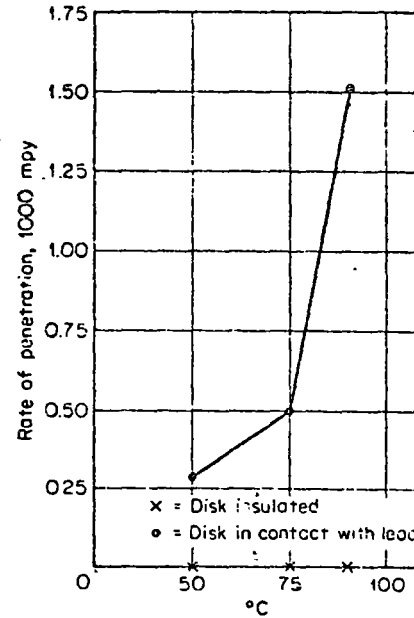
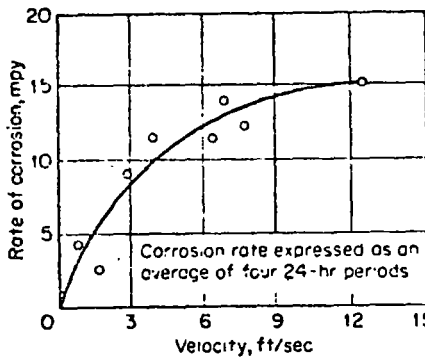


Fig. 3-48. Effect of contact with lead on erosion corrosion of type 316 by 10% sulfuric acid (velocity, 39 ft/sec). Efecto del contacto con plomo sobre la corrosión-erosión de 316 en ácido sulfúrico de 10% (velocidad 39 pies/seg)



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

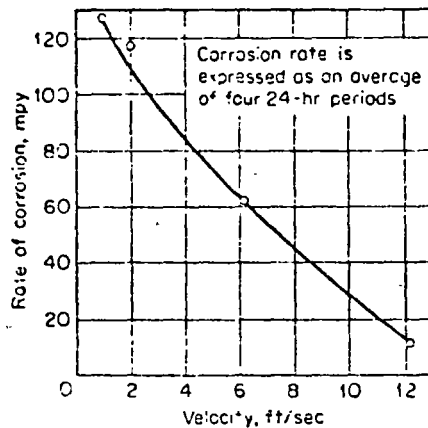


Fig. 3-44. Erosion corrosion of type 347 stainless steel by white fuming nitric acid at 108°F.

Corrosión-erosión de acero inoxidable tipo 347 en ácido nítrico fumante a 108°F

× disco aislado
● disco en contacto con plomo

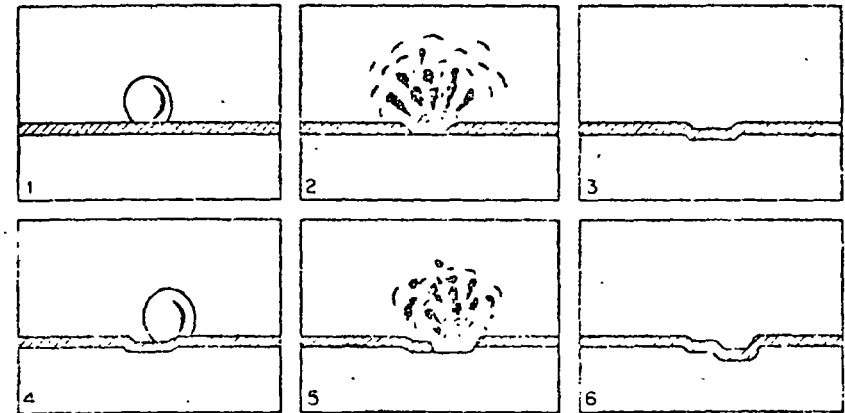


Fig. 3-49. Schematic representation of steps in cavitation. (R. W. Henke.)

Representación esquemática del mecanismo de la corrosión-cavitación.

Desgaste en ajustes apretados sujetos a vibración

Fretting at tight fits subject to vibration

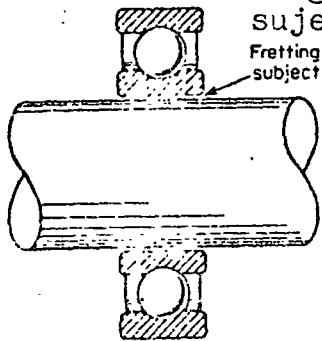


Fig. 3-50. Example of typical fretting corrosion location.

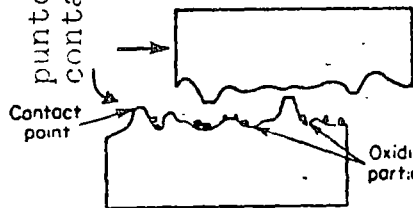
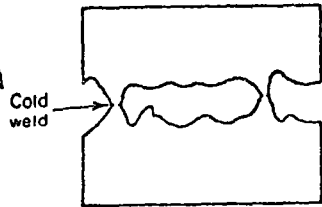
Ejemplo de ubicación típica de corrosión-desgaste.

Soldadura en frío

antes Before

punto de contacto Contact point

después After



partículas oxidadas

Fig. 3-51. Schematic illustration of the wear-oxidation theory of fretting corrosion.

Ilustración esquemática de la teoría "desgaste-oxidación"

antes Before

después After

películas de óxido

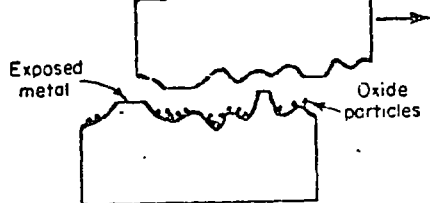
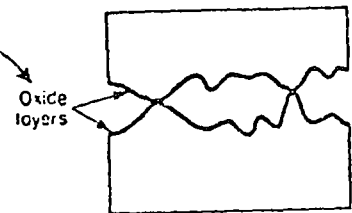


Fig. 3-52. Schematic illustration of the oxidation-wear theory of fretting corrosion.

teoría "oxidación-desgaste"

Resistencia relativa a la corrosión bajo tensión de aceros inoxidables comerciales

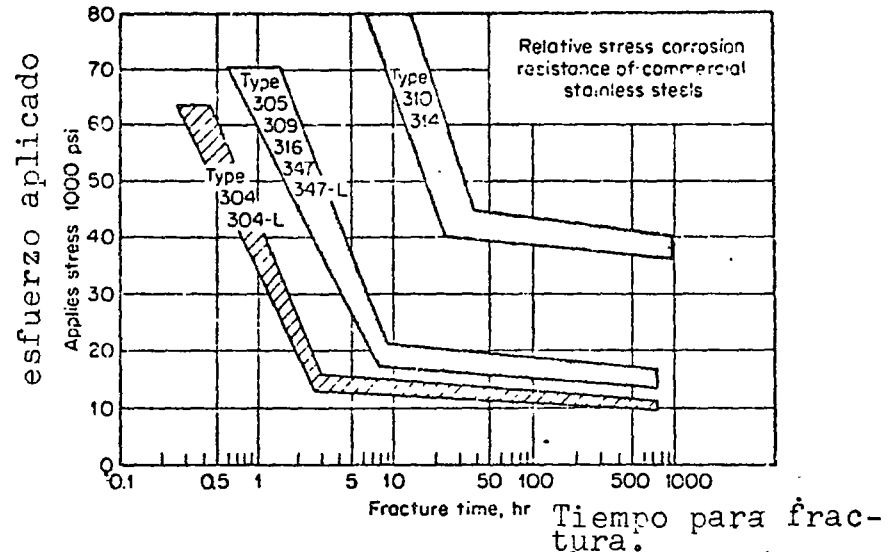


Fig. 3-59. Composite curves illustrating the relative stress-corrosion-cracking resistance for commercial stainless steels in boiling 42% magnesium chloride.

en solución hirviendo de 42% de cloruro de magnesio

Velocidad de propagación de una grieta de corrosión bajo tensión en función de la profundidad de la grieta.

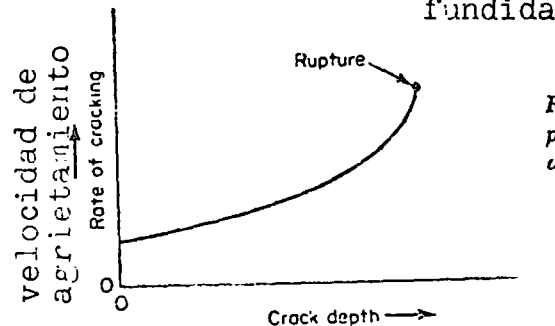


Fig. 3-61. Rate of stress-corrosion crack propagation as a function of crack depth during tensile loading.

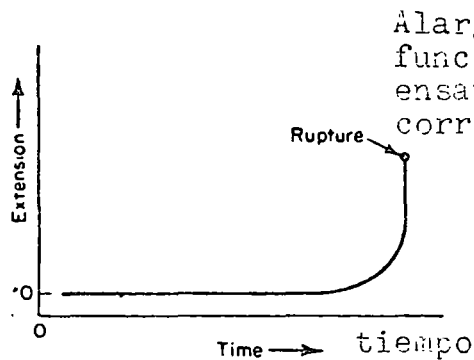
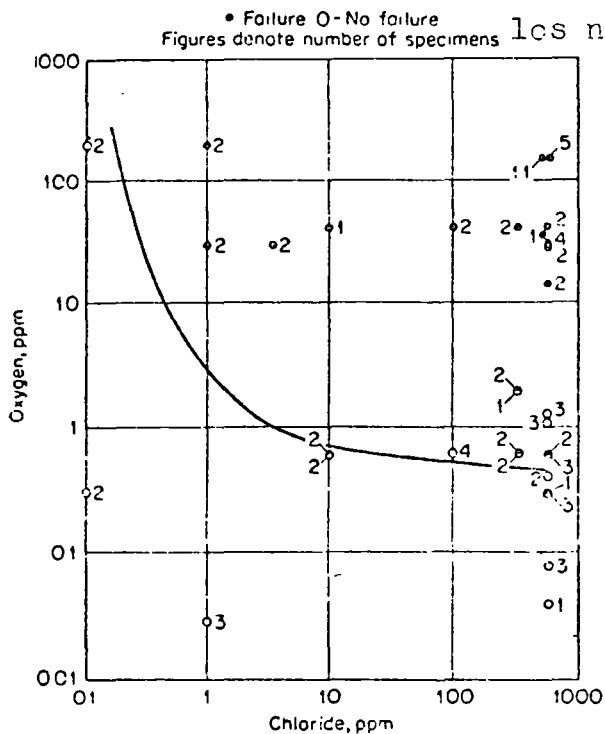


Fig. 3-62. Specimen extension as a function of time during constant-load stress-corrosion cracking test.

• falla ○ intacto

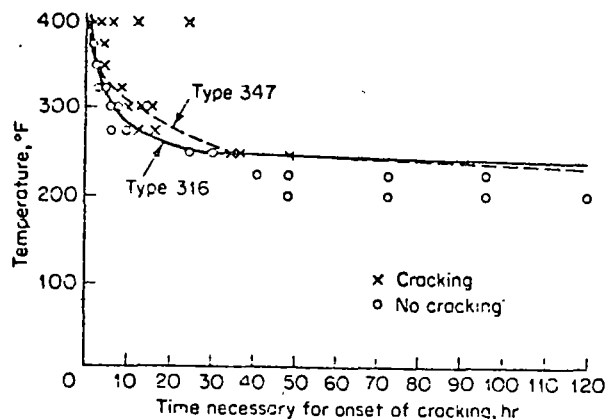


los números indican el número de muestras

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, 13:539t, (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



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.

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. Rhodin (ed.), "Physical Metallurgy of Stress Corrosion Fracture," Interscience Publishers, Inc., New York, 1959.]

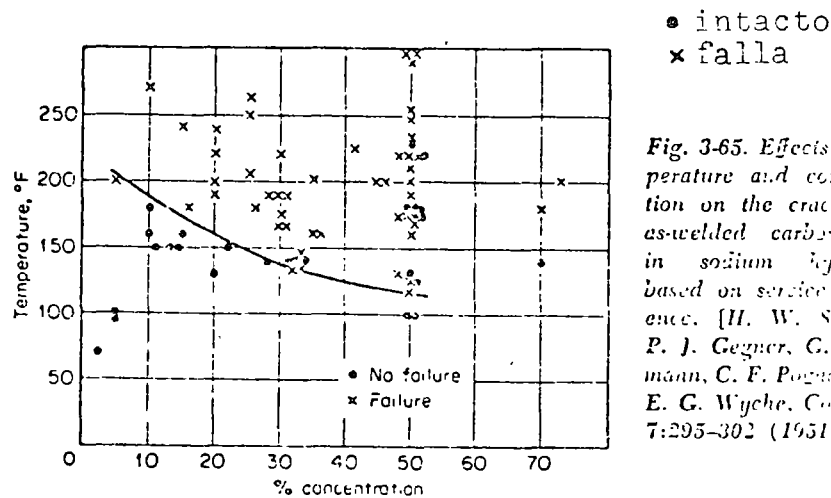


Fig. 3-65. Effects of temperature and concentration on the cracking of as-welded carbon steel in sodium hydroxide based on service experience. [H. W. Schmidt, P. J. Gegner, G. Heinemann, C. F. Pogmar, and E. G. Wyche, Corrosion, 7:295-302 (1951).]

Efectos de la temperatura y de la concentración sobre el agrietamiento de acero al carbono soldado (sin TT) en NaOH.

Corrosión bajo tensión

Sin falla en 500 h

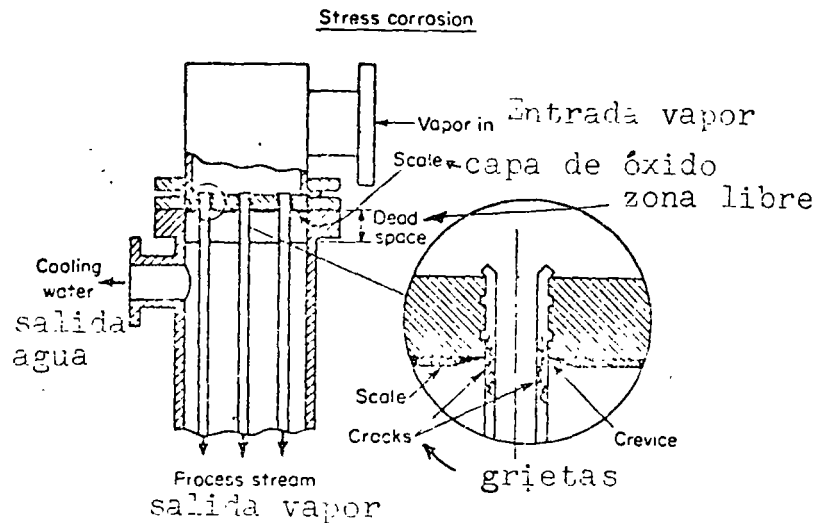


Fig. 3-68. Cracking of type 316 tubes in dead space area. (J. A. Collins.)

Agrietamiento de tubos de 316 en la zona libre

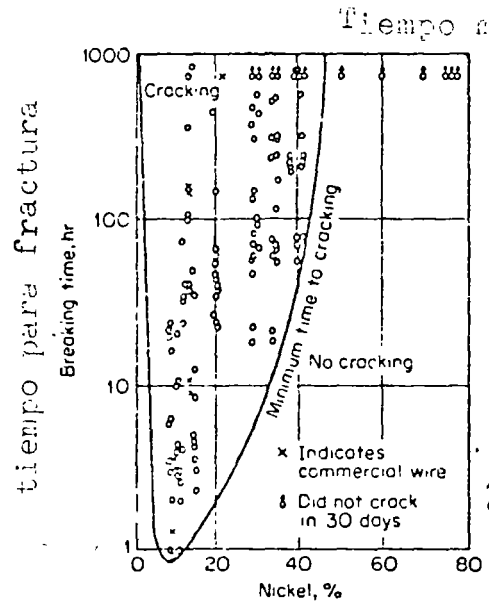
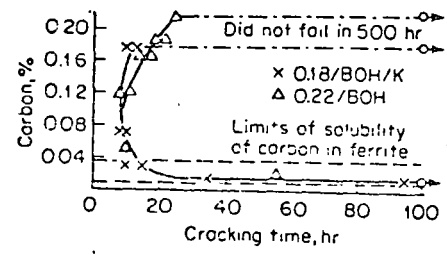


Fig. 3-69. Stress-corrosion cracking of iron-chromium nickel wires in boiling 42% magnesium chloride. [H. R. Copson, Effect of Composition on Stress Corrosion Cracking of Some Alloys Containing Nickel, in T. Rhodin (ed.), "Physical Metallurgy of Stress Corrosion Fracture," Interscience Publishers, Inc., New York, 1959.]

x = alambre comercial / sin grieta 30 días
o = grieta 30 días

Corrosión bajo tensión de alambres de Fe-Cr-Ni en solución de magnesio 42% en ebullición.



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.

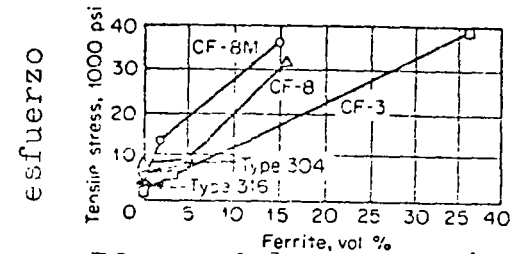


Fig. 3-71. Effect of ferrite on stress required to induce stress-corrosion cracking in several cast stainless alloys. Type 304 and 316 with zero ferrite also plotted. Specimens exposed 8 hr in condensate from 575 ppm chloric water at 400° F. [M. G. Fontana, F. H. Beck, J. W. Flowers, Metal Progr., 86:99 (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 + 275 ppm NaCl a 400° F)

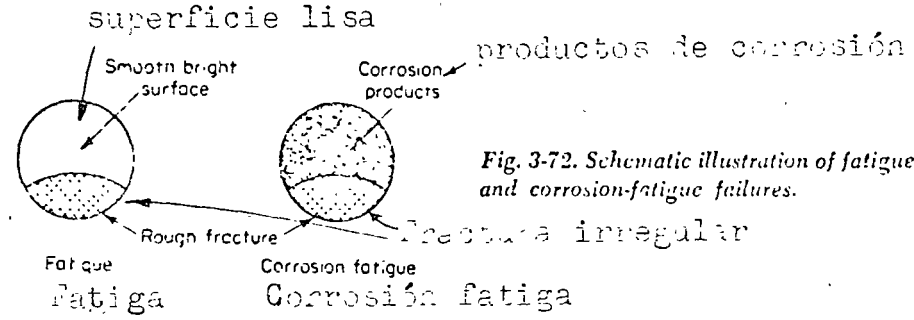


Fig. 3-72. Schematic illustration of fatigue and corrosion-fatigue failures.

Ilustración de la fatiga de fractura por fatiga y por corrosión-fatiga.

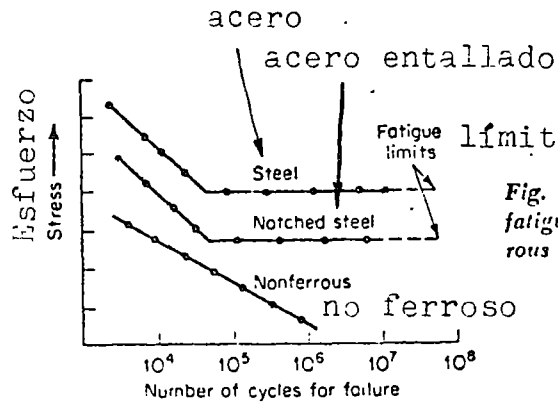


Fig. 3-73. Schematic illustration of the fatigue behavior of ferrous and nonferrous alloys. Comportamiento en fatiga

Número de ciclos para fractura

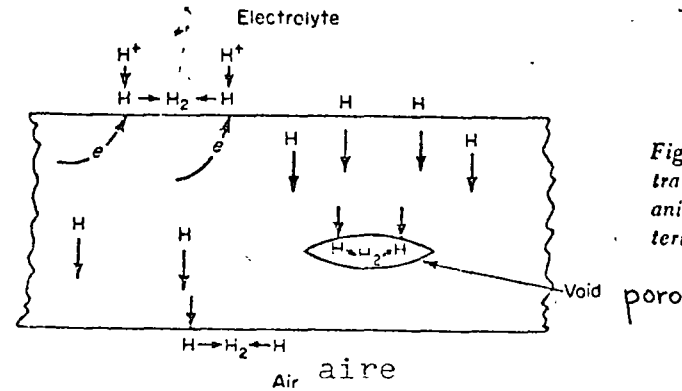


Fig. 3-75. Schematic illustration showing the mechanism of hydrogen blistering.

Mecanismo esquemático de la formación de ampollas de hidrógeno.

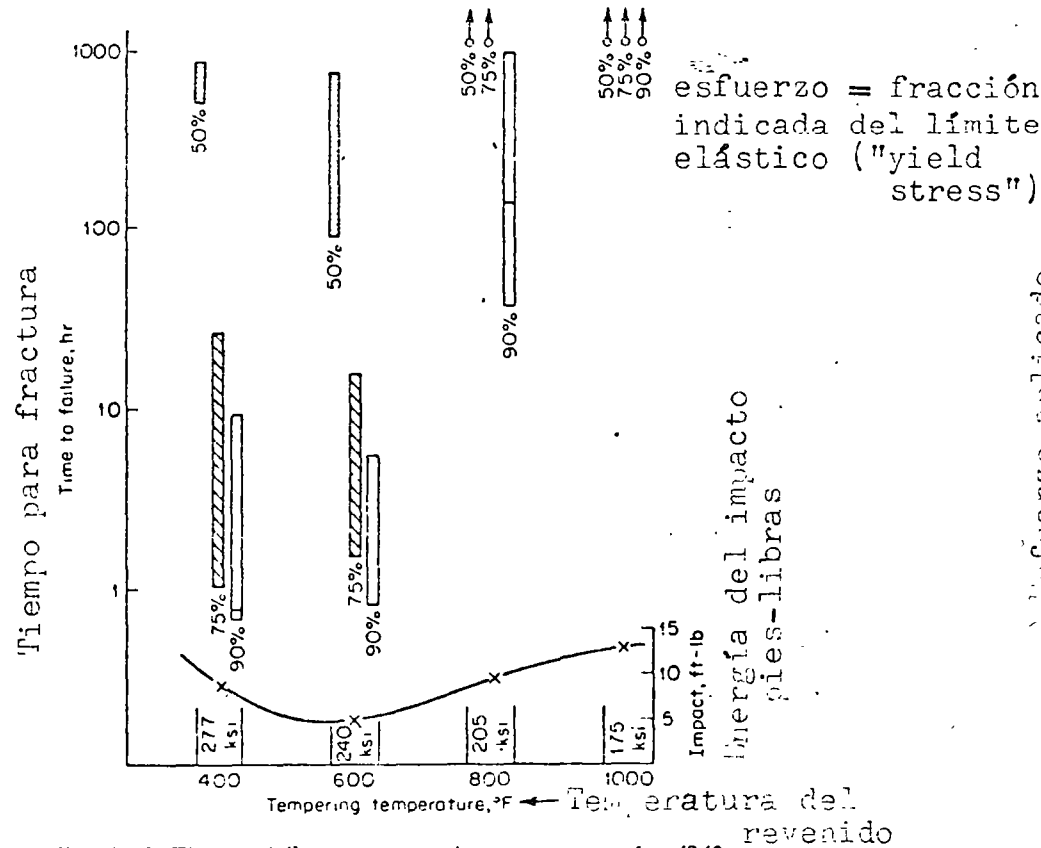


Fig. 3-76. Time to failure vs. tempering temperature for 4340 steel at stress levels of 50, 75, and 90% of the yield stress. Specimens exposed to wetting and drying 3.5% NaCl solution at room temperature.

Muestras expuestas a NaCl (3.5%) a temperatura ambiente y atmósfera intermitente.

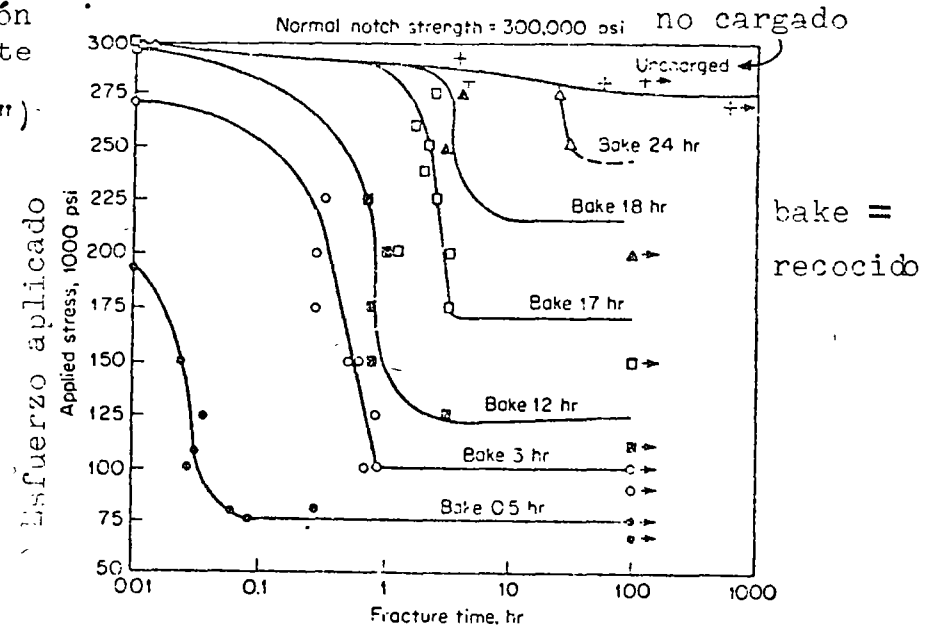
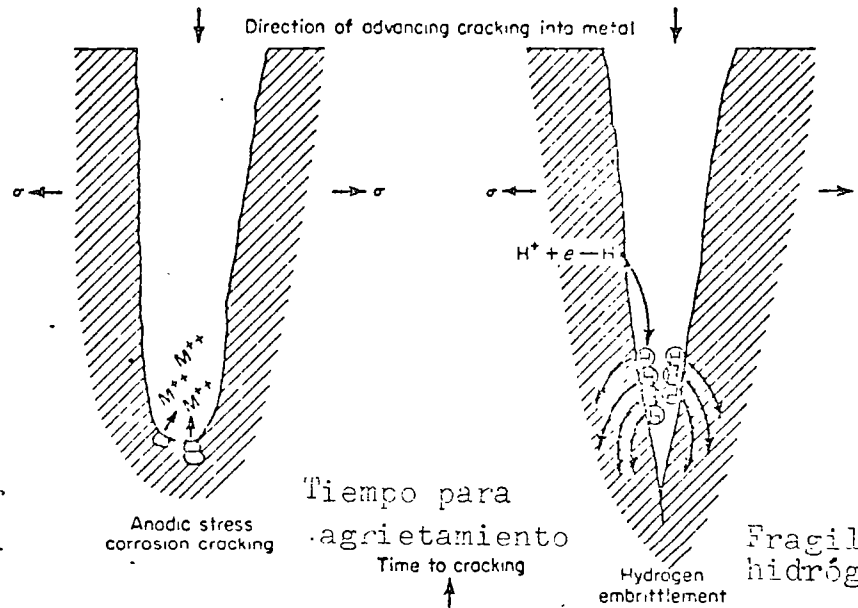


Fig. 3-77. Static fatigue curves for various hydrogen concentrations obtained by baking 4340 steel different times at 300 F.

Curvas estáticas de fatiga para varios porcentajes de hidrógeno, obtenidas por recocido de acero 4340 cargado durante tiempos variables a 300° F.

Dirección del avance de la grieta en el metal



Agrietamiento por corrosión anódica bajo tensión.

Tiempo para agrietamiento
Time to cracking

Fragilización por hidrógeno

Zona de agrietamiento por corrosión anódica bajo tensión.

Region of anodic stress corrosion cracking

Region of immunity

Region of hydrogen embrittlement

Zona de fragilización por hidrógeno

corriente anódica

Anodic current
 $M \rightarrow M^{++} + 2e$

Cathodic current
 $2e + 2H^+ \rightarrow 2H$

corriente catódica

Fig. 3-78. Schematic differentiation of anodic stress-corrosion cracking and cathodically sensitive hydrogen embrittlement. (R. W. Stackle.)

Diferencia esquemática entre el agrietamiento por corrosión anódica bajo tensión y la fragilización por hidrógeno, sensible a corrientes catódicas.

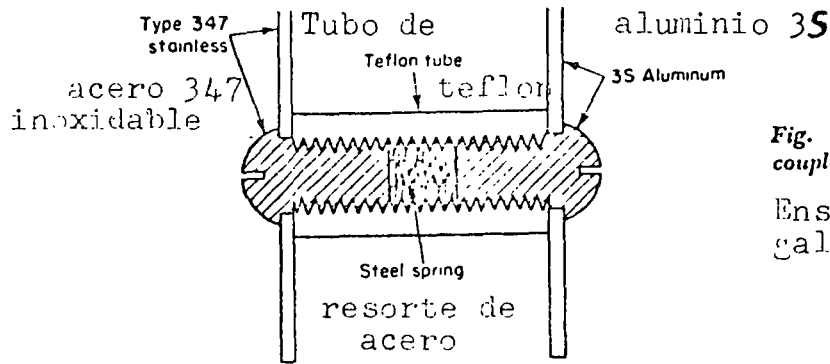


Fig. 4-8. Galvanic test couple assembly.

Ensayo de celda galvánica

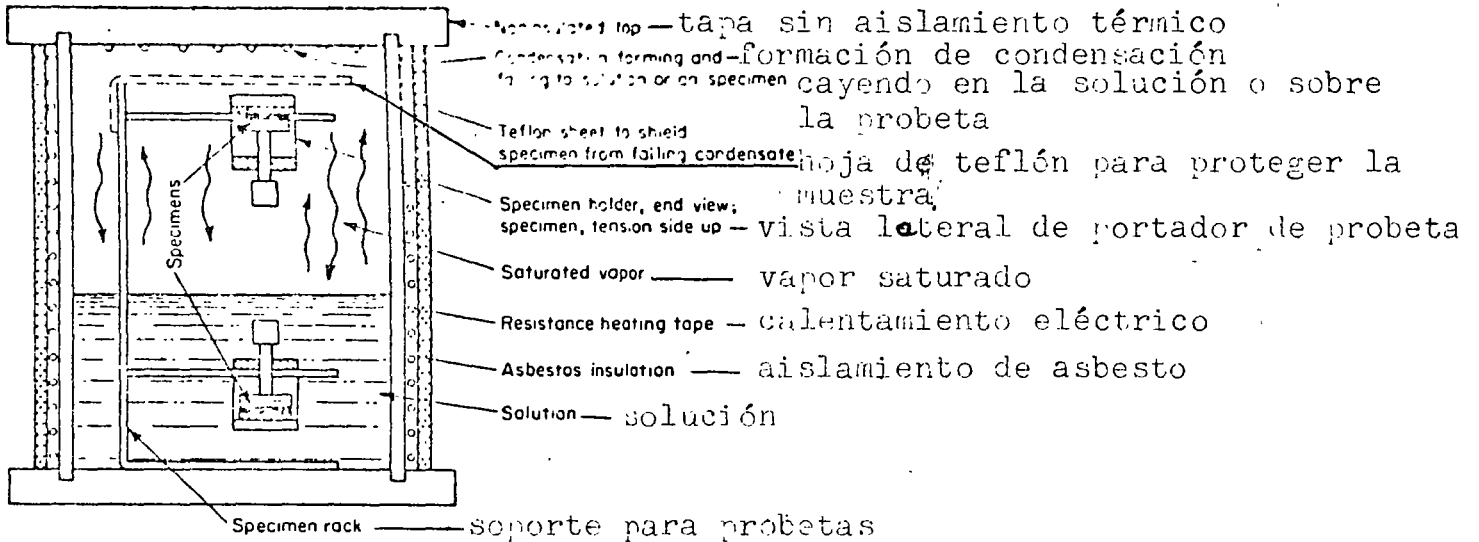


Fig. 4-10. Schematic cross section of autoclave for stress-corrosion tests in chloride-containing waters at high temperatures.

Descripción esquemática de autoclave para pruebas de corrosión bajo tensión en aguas calientes conteniendo iones de cloro.

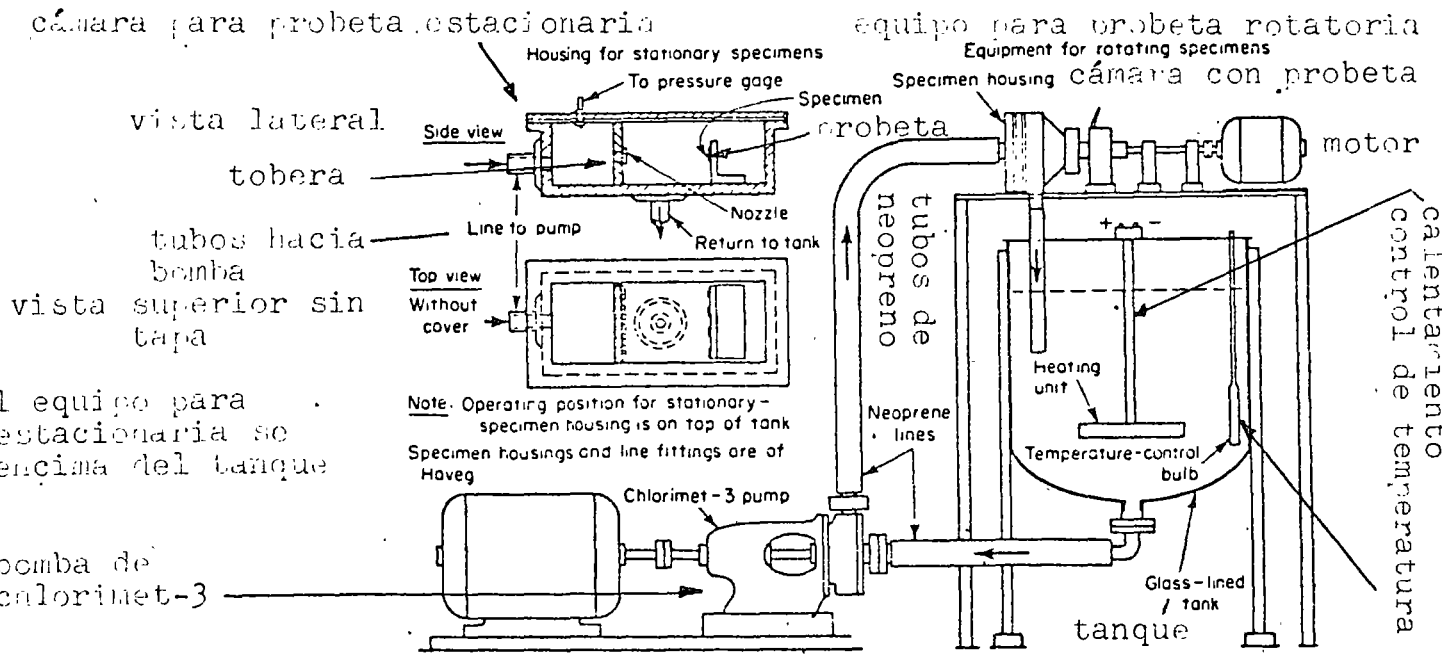


Fig. 4-14. Details of equipment shown in Fig. 4-13.

Equipo de medición de corrosión-erosión

Nota: el equipo para prueba estacionaria se coloca encima del tanque

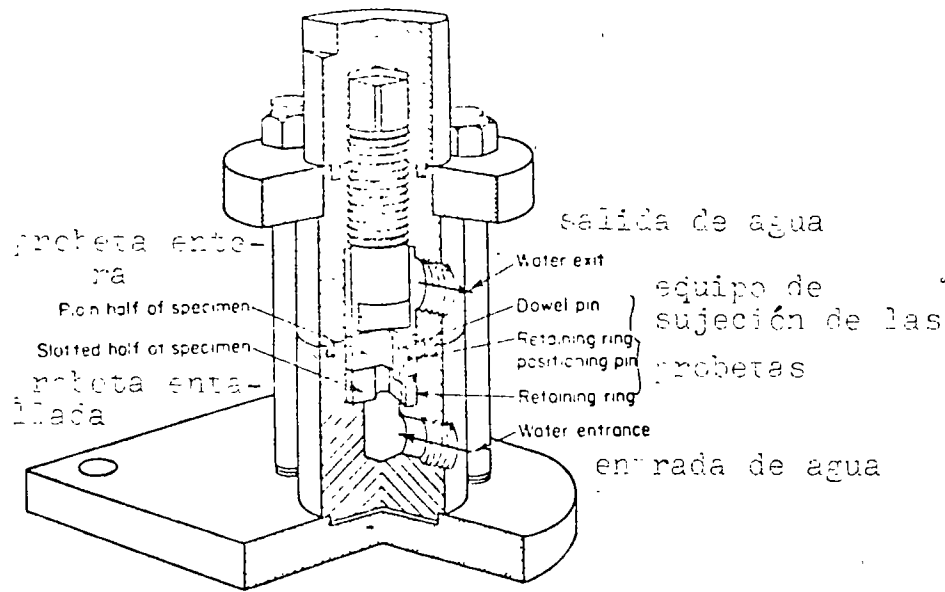


Fig. 4-17. Sectional view of test unit for boiler feed-water. Corte de unidad de ensayo para agua de caldera.

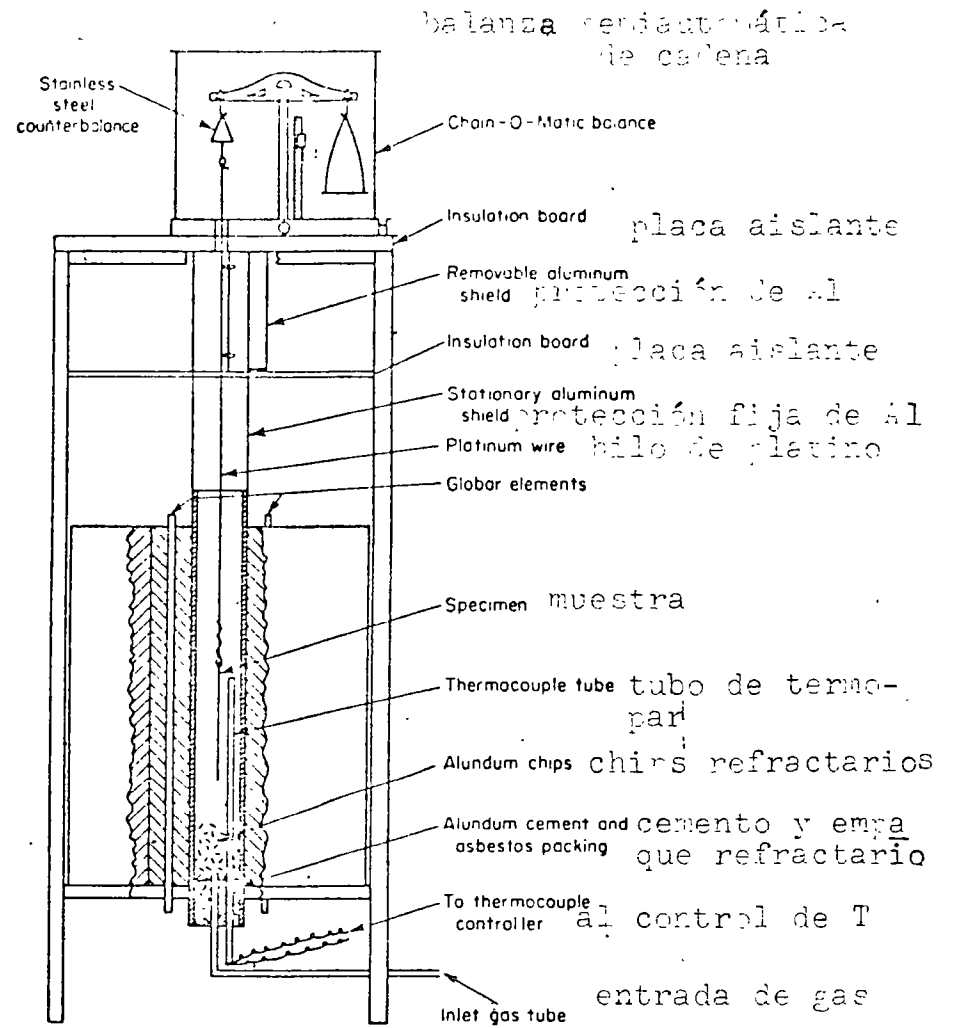


Fig. 4-23. Schematic diagram of furnace and balance in Fig. 4-22. Diagrama esquemático de horno y balanza para medición de oxidación.

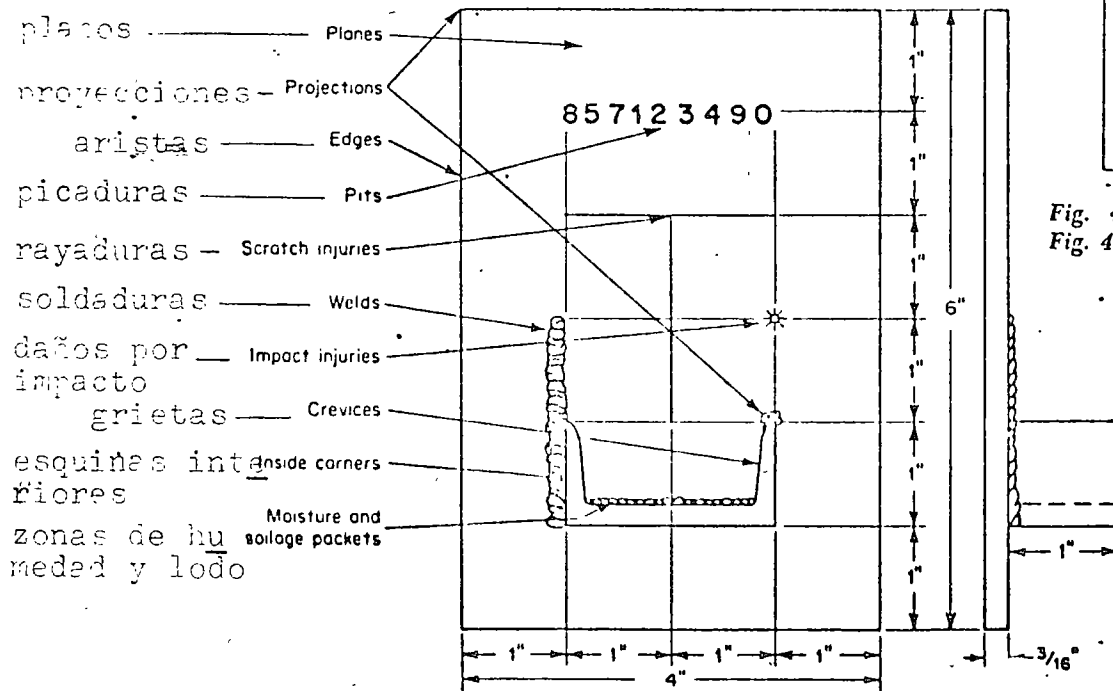
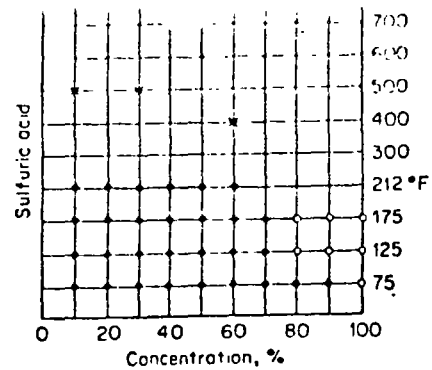


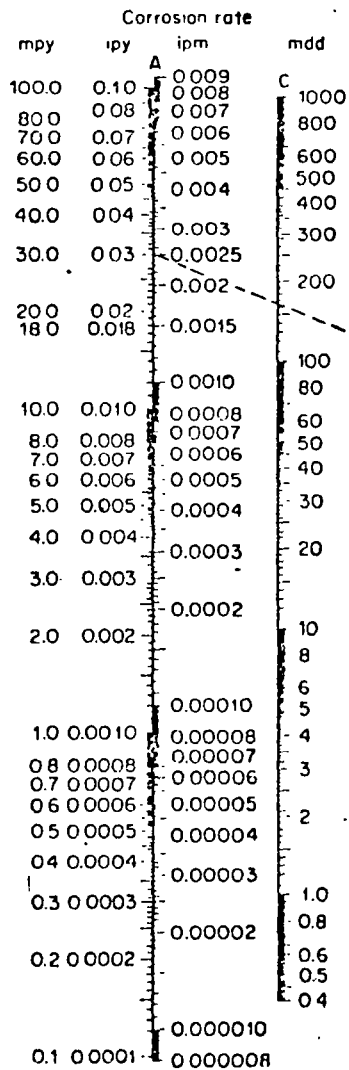
Fig. 4-27. KTA coating test panel. Placa para ensayo de recubrimiento KTA



plomo

Fig. 4-30. Nelson's method for summarizing corrosion data.

Método de Nelson para la recopilación de datos de corrosión.



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. 4-31. Nomograph for mpy, ipy, ipm, and mdd.

Nomo grama para transformación mpy, ipy, ipm, y mdd.

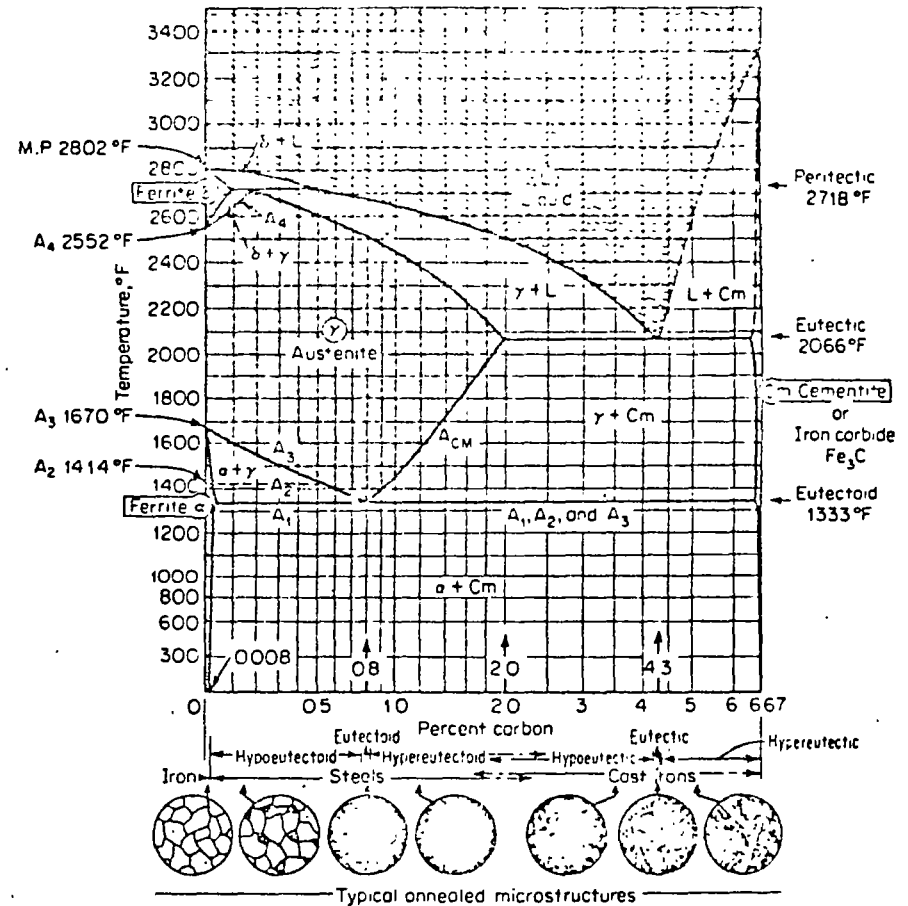


Fig. 5-4. Iron-carbon equilibrium diagram.

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

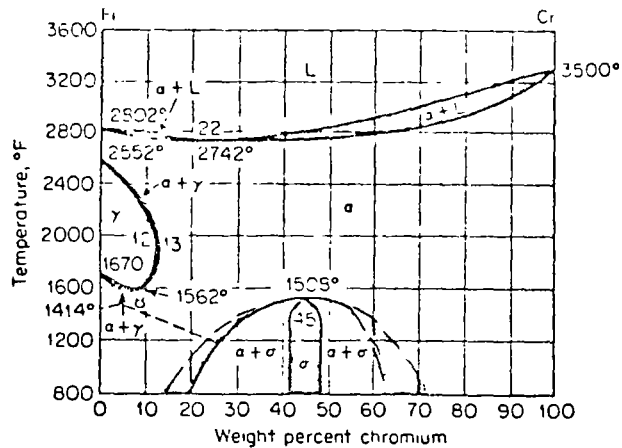


Fig. 5-5. Iron-chromium equilibrium diagram.

Diagrama de equilibrio Fe-Cr

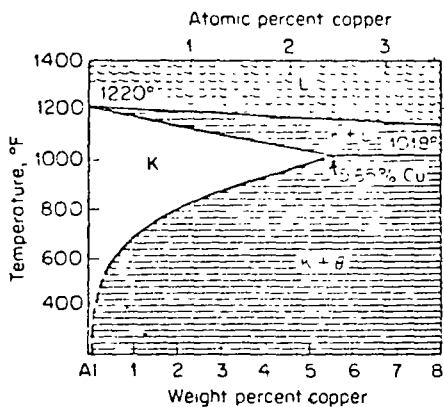


Fig. 5-6. Aluminum end of the aluminum-copper diagram. Extremo hacia Al del diagrama Al-Cu

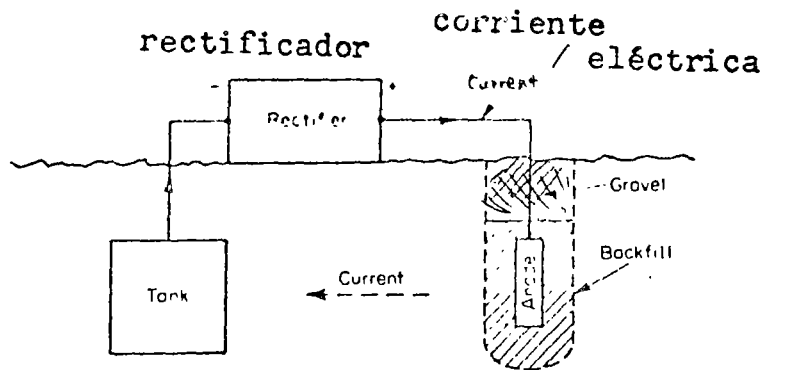


Fig. 6-1. Cathodic protection of an underground tank using impressed currents. Protección catódica por voltaje aplicado

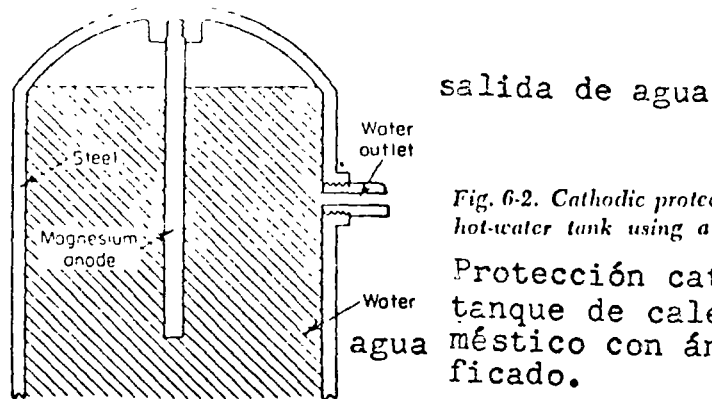


Fig. 6-2. Cathodic protection of a domestic hot-water tank using a sacrificial anode.

Protección catódica de tanque de calentador doméstico con ánodo sacrificado.

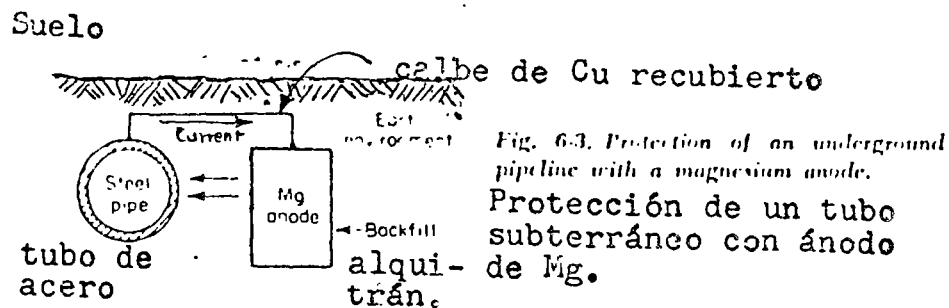


Fig. 6-3. Protection of an underground pipeline with a magnesium anode.

Protección de un tubo subterráneo con ánodo de Mg.

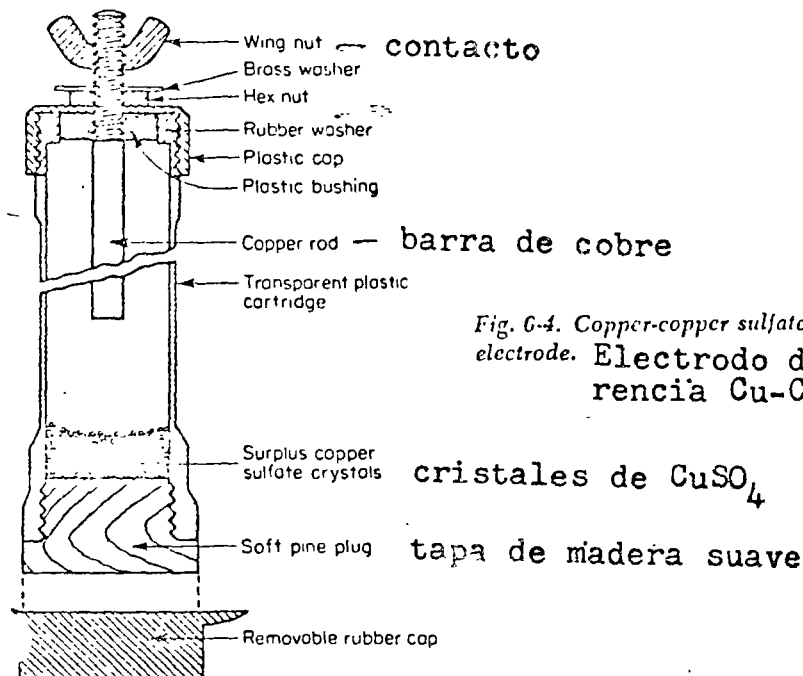


Fig. 6-4. Copper-copper sulfate reference electrode. Electrodo de referencia Cu-CuSO₄.

tapa de madera suave

medidor de voltaje de alta resistencia

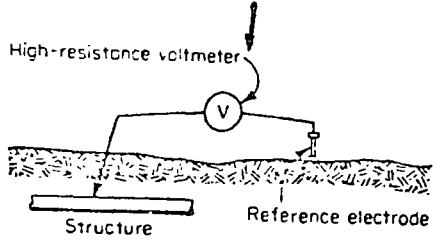
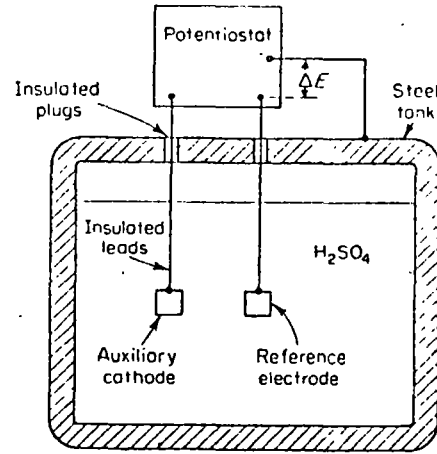


Fig. 6-5. Pipe potential measurements with a reference electrode.

Medición del potencial de un tubo con electrodo de referencia.

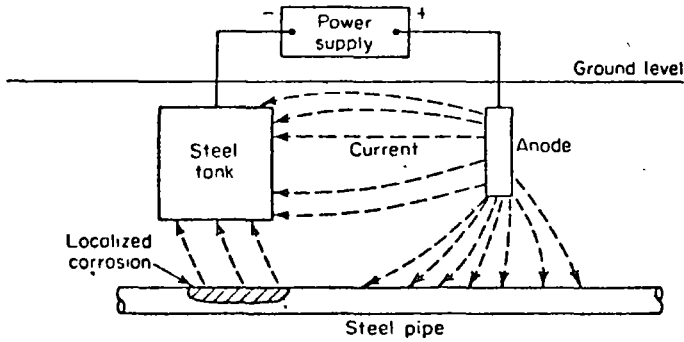
potencioestato



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

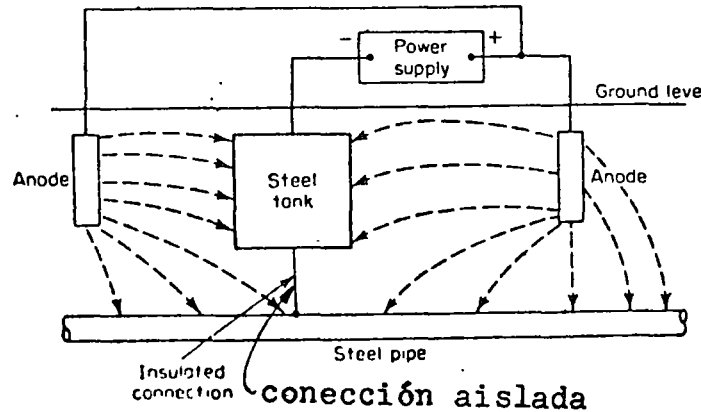
cátodo auxiliar electrodo de referencia



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.

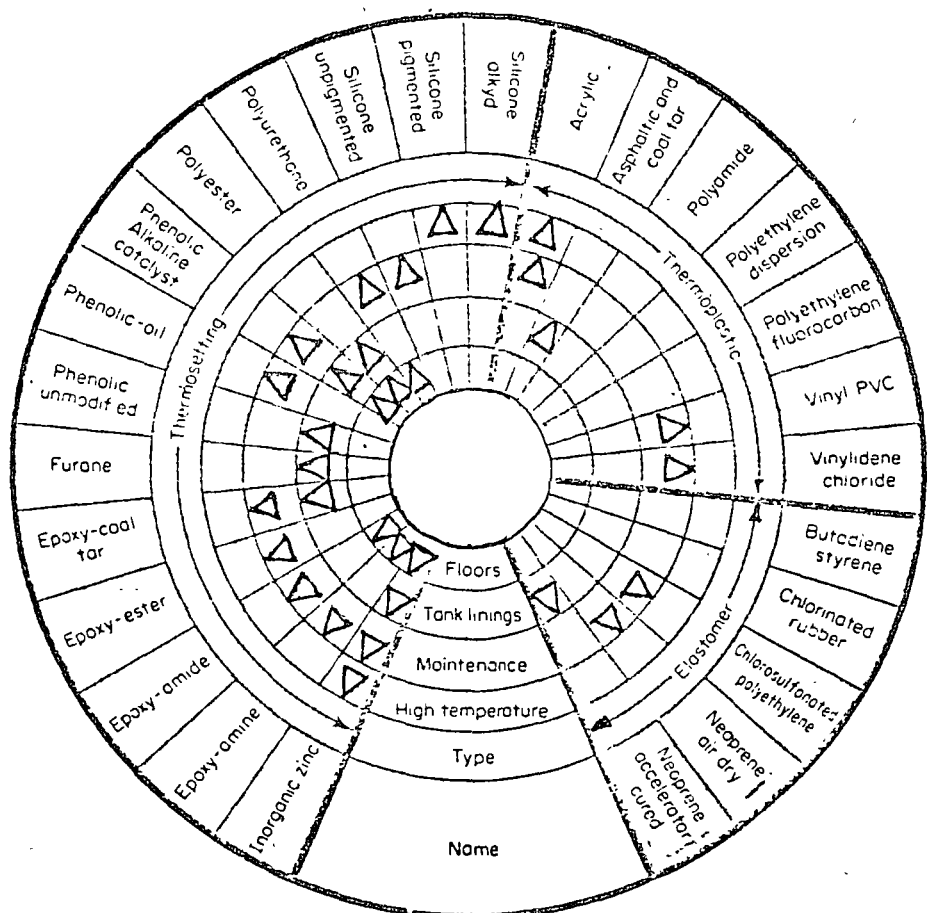


Fig. 6-10. Selector for organic coatings which can be used to make initial selection of the best coating type for a given application. The first four inner circles of the wheel give recommended applications (floors, tank linings, maintenance, and high temperature). The next circle gives three basic classifications 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 alkyd, 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.

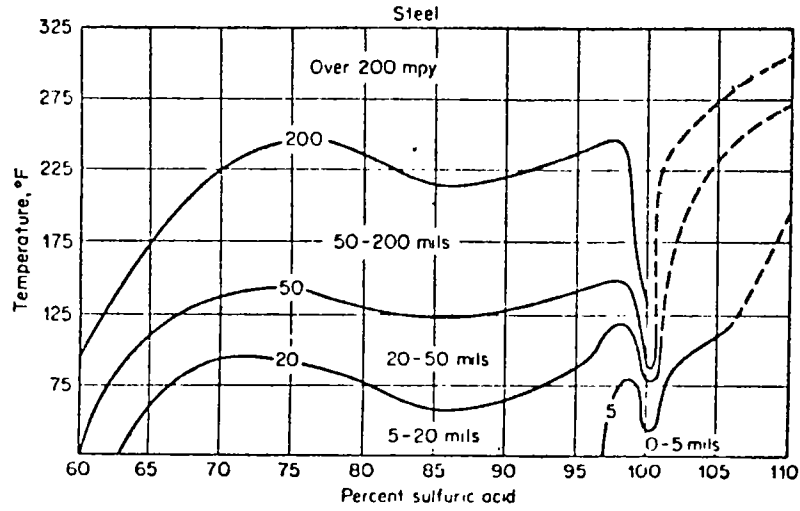


Fig. 7-2. Corrosion of steel by sulfuric acid as a function of concentration and temperature.

Corrosión de acero en ácido sulfúrico en función de concentración y temperatura.

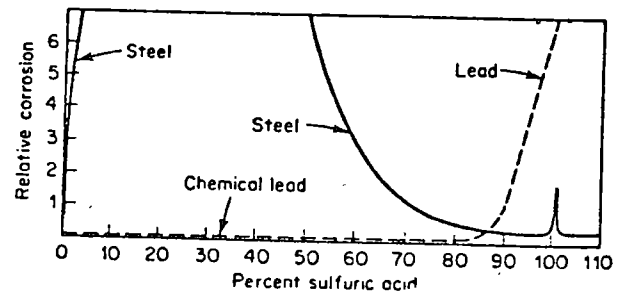
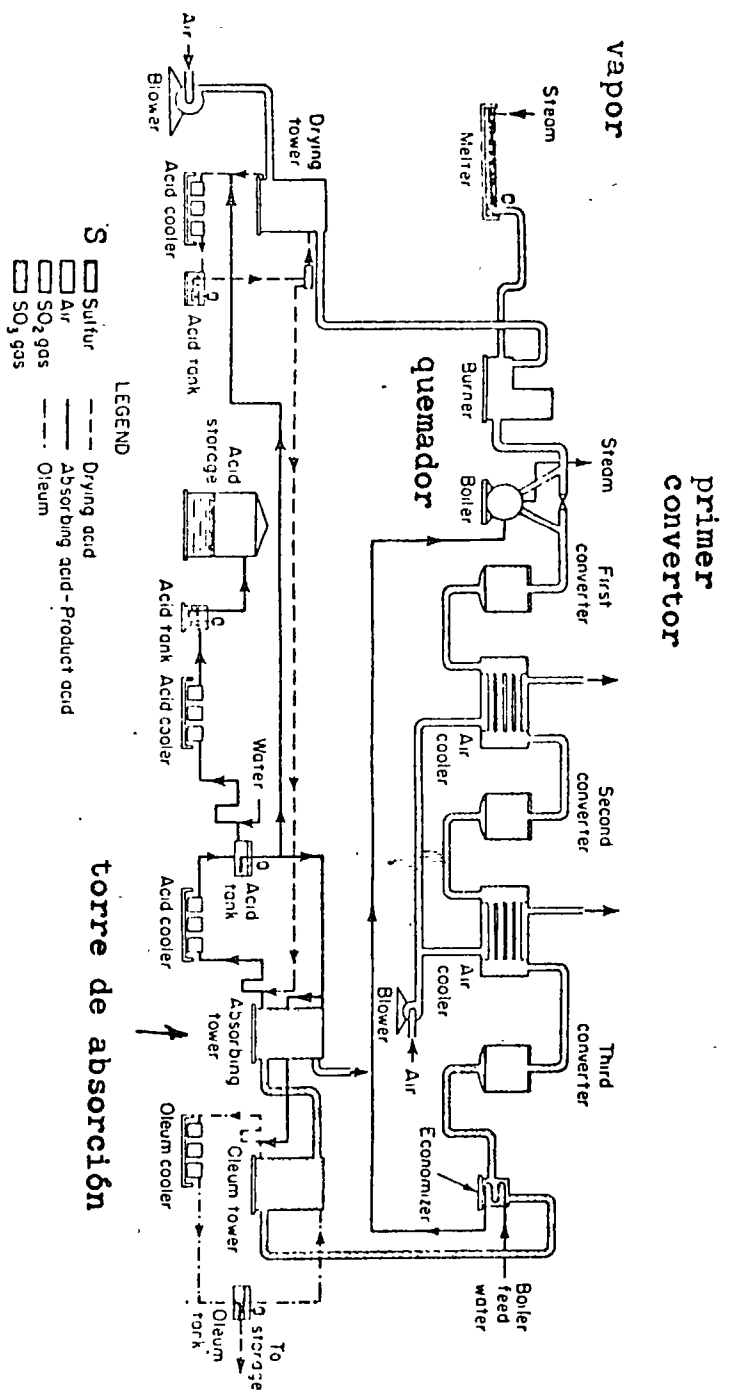


Fig. 7-3. Corrosion of steel and chemical lead at atmospheric temperatures.

Corrosión de acero y de plomo químico a temperatura atmosférica

Diagrama de flujo de una planta típica produciendo H₂SO₄ según el proceso de contacto.



primer convertor

vapor

torre de absorción

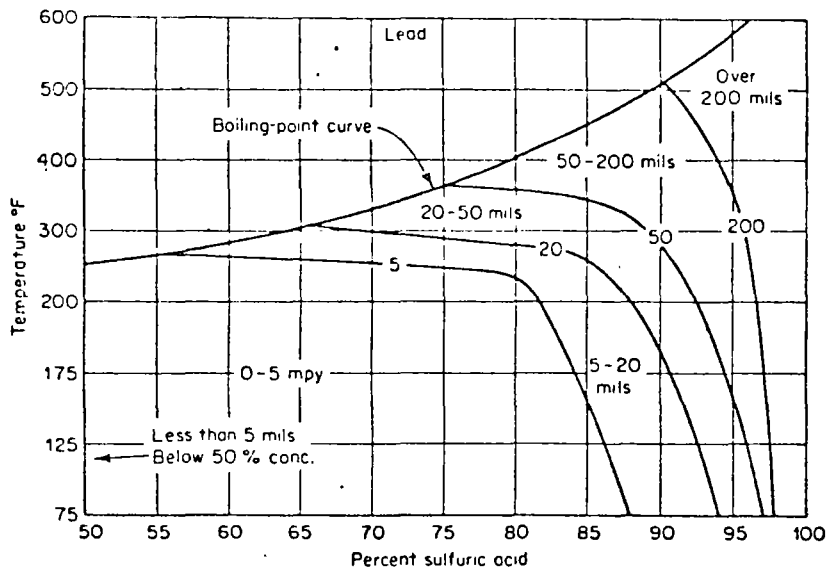


Fig. 7-4. Corrosion of chemical lead by sulfuric acid as a function of concentration and temperature.

Corrosión de plomo químico en H_2SO_4 en función de la concentración y temperatura.

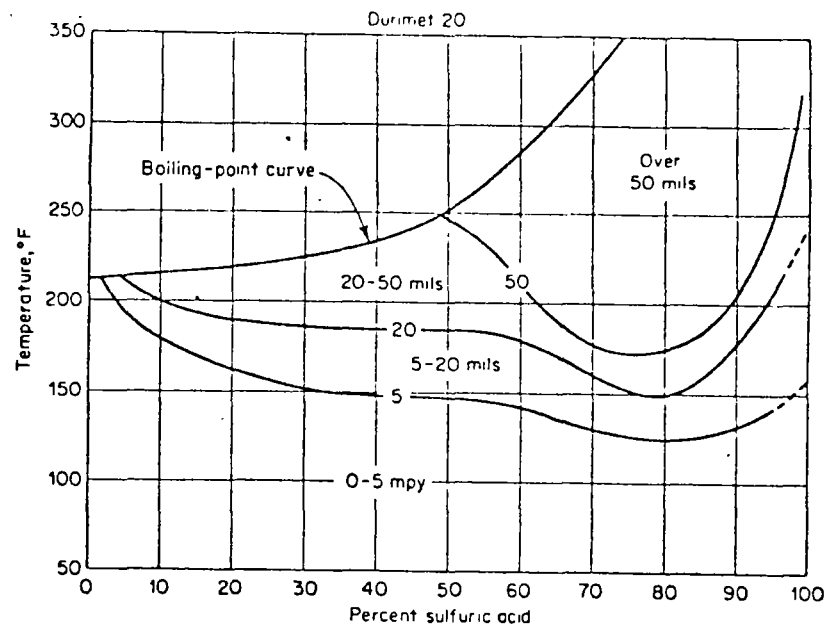


Fig. 7-6. Corrosion of Durimet 20 by sulfuric acid as a function of concentration and temperature.

Corrosión de Durimet 20 en H_2SO_4

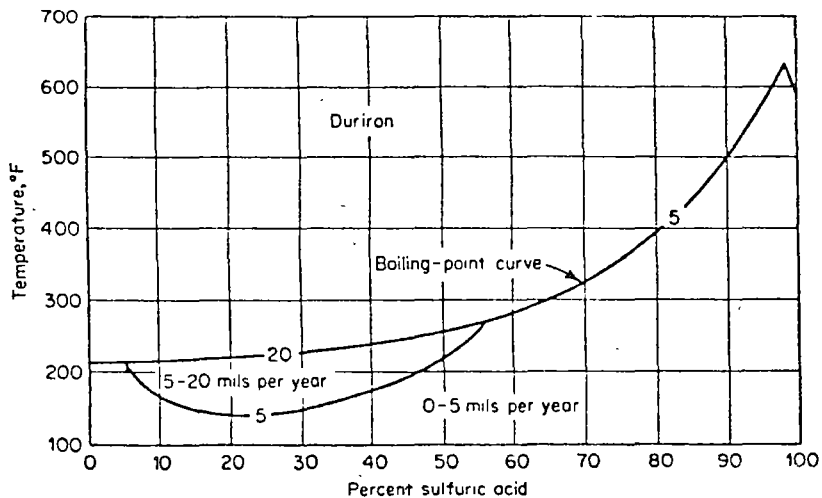


Fig. 7-5. Corrosion of Duriron by sulfuric acid as a function of concentration and temperature.

Corrosión de duriron en H_2SO_4 en función de la concentración y temperatura.

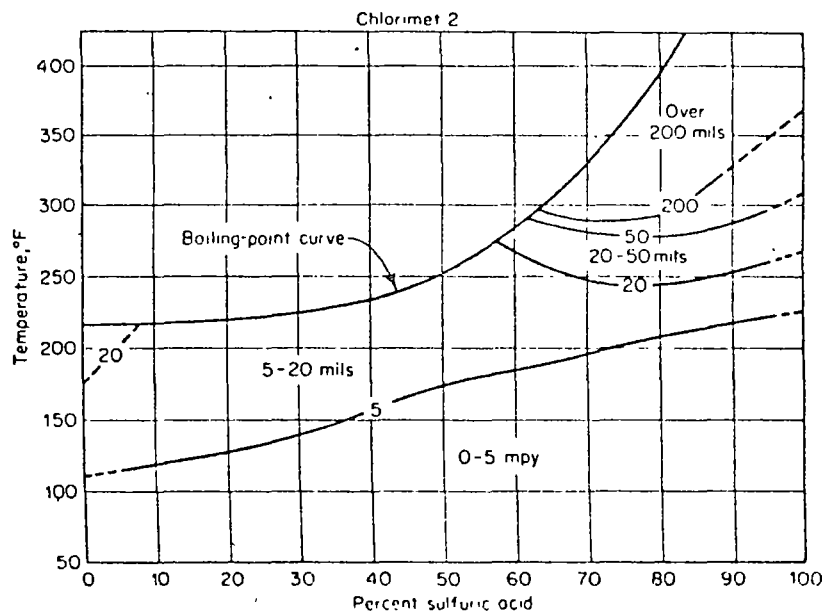


Fig. 7-7. Corrosion of Chlorimet 2 and Hastelloy B by sulfuric acid as a function of concentration and temperature.

Corrosión en chlorimet 2 y hastelloy B en H_2SO_4

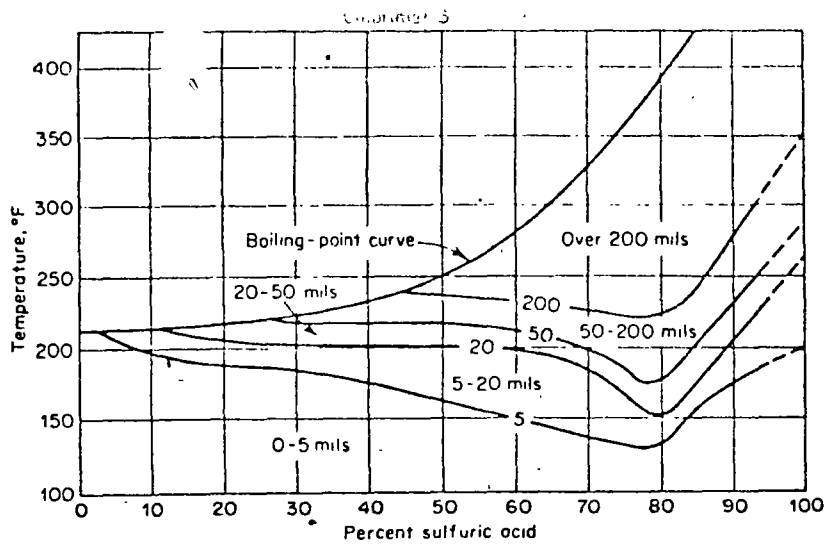


Fig. 7-8. Corrosion of Chlorimet 3 by sulfuric acid as a function of concentration and temperature.

Corrosión de chlorimet 3 en H_2SO_4

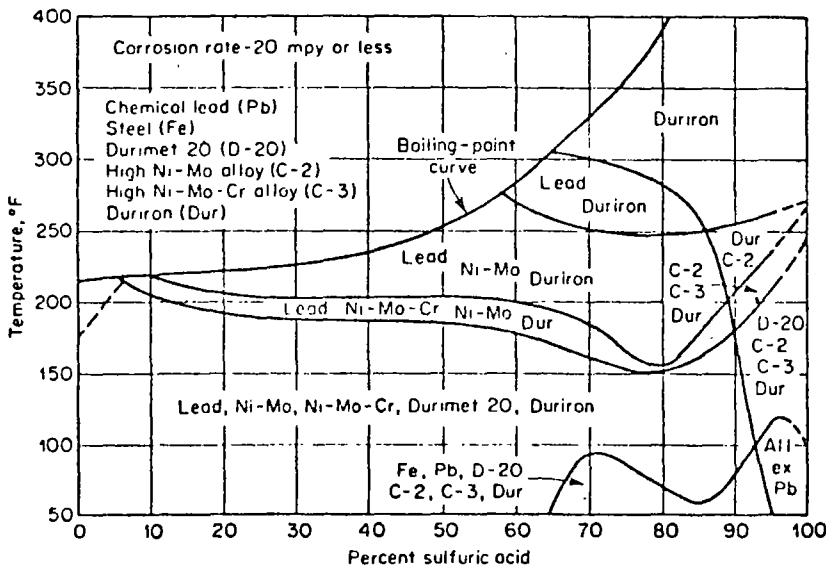


Fig. 7-9. Combined chart for corrosion of six alloys by sulfuric acid.

Mapa combinado de la corrosión de 6 aleaciones en H_2SO_4

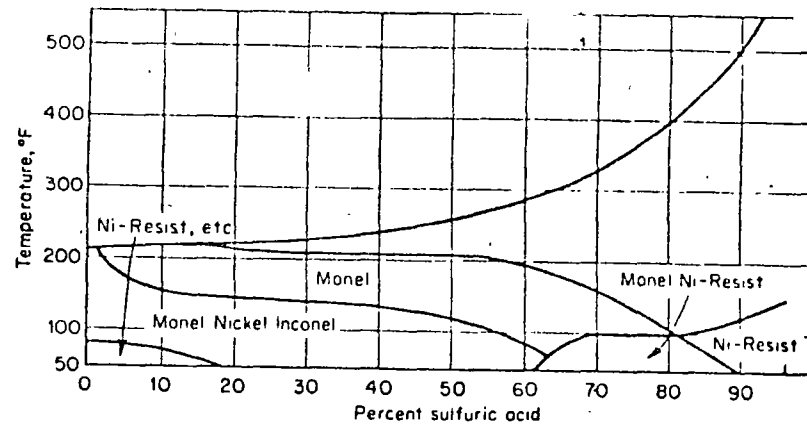


Fig. 7-10. Corrosion of several "nickel" alloys by sulfuric acid as a function of concentration and temperature. (Courtesy W. A. Luce, The Duriron Co., Inc.)

Corrosión de varias aleaciones de níquel en H_2SO_4

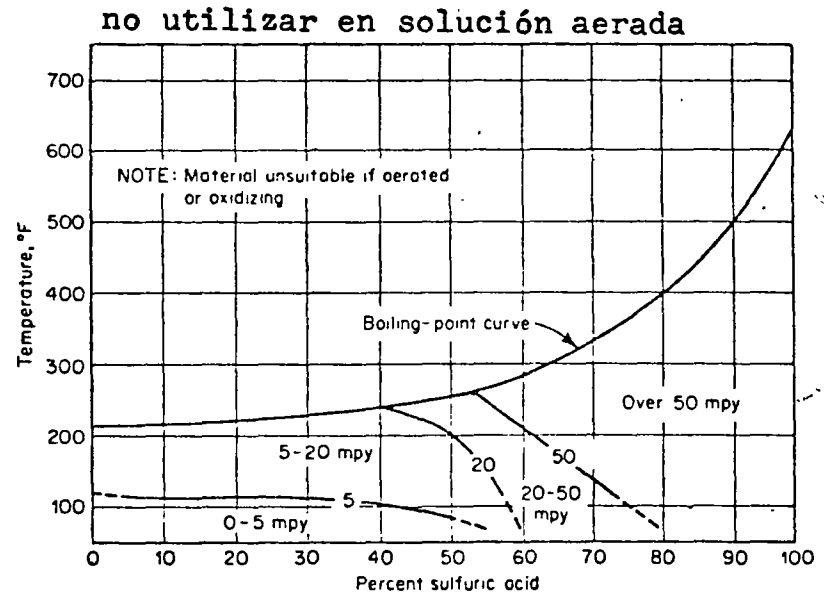


Fig. 7-11. Corrosion of aluminum bronze (90-10) by unacrated sulfuric acid as function of concentration and temperature. (Courtesy W. A. Luce, The Duriron Co., Inc.)

Corrosión de bronce al aluminio (10% Al) en H_2SO_4 no aerado.

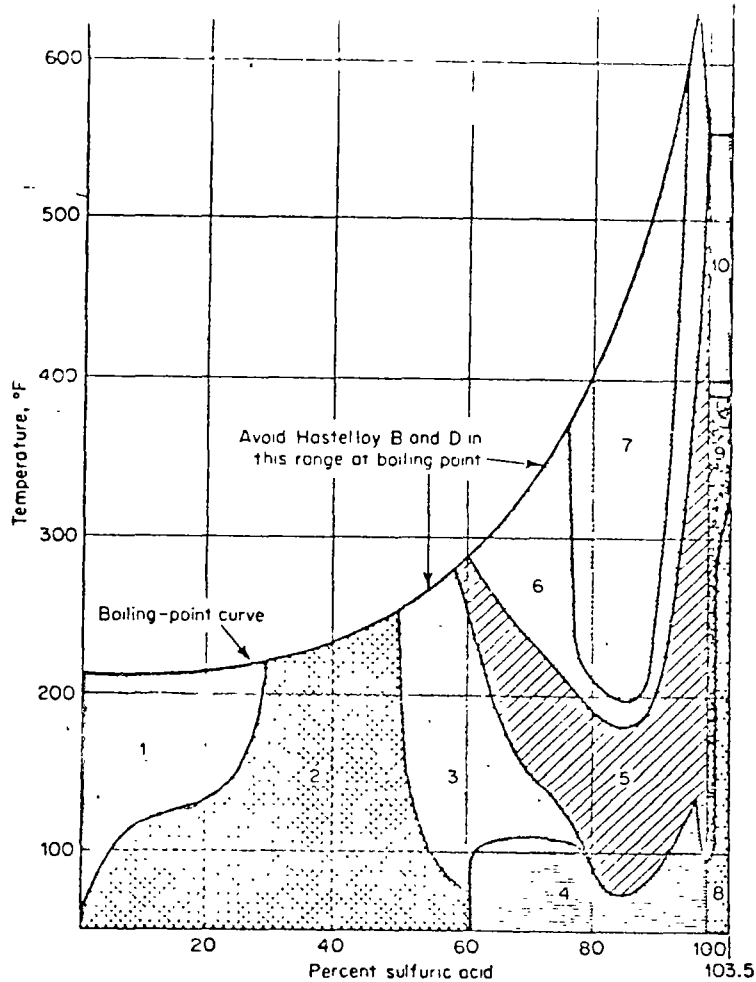
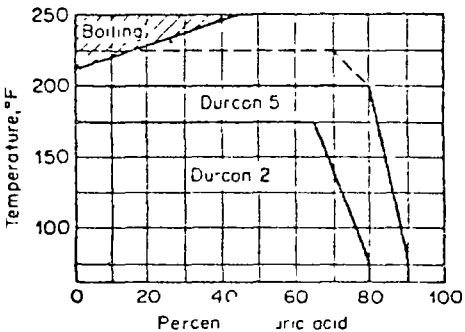


Fig. 7-12. Corrosion resistance of materials to sulfuric acid—corrosion rate less than 20 mpy. (Courtesy G. A. Nelson, Shell Development Co.)

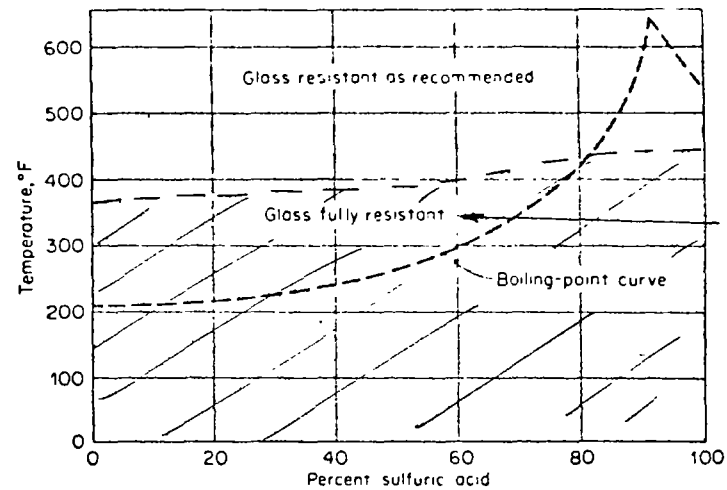
Corrosión menos de 20 mpy en H_2SO_4

hirviendo



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.



vidrio totalmente resistente

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

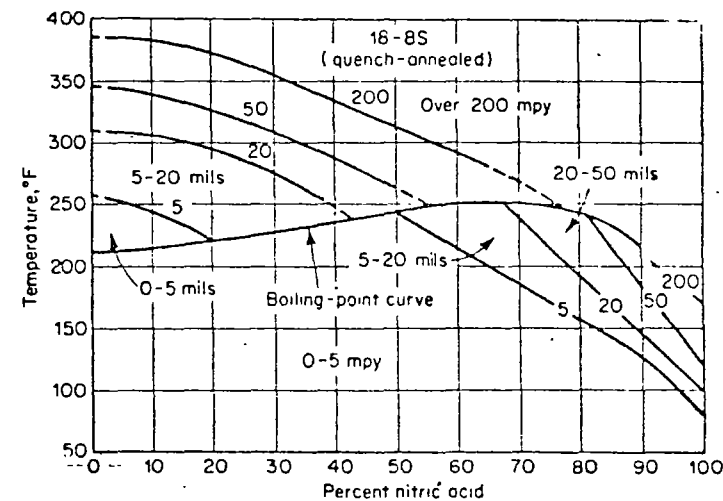


Fig. 7-15. Corrosion of quench-annealed 18-8S by nitric acid including elevated temperatures and pressures.

Corrosión de acero 18-8S tratado en HNO_3 hasta alta temperatura y presión.

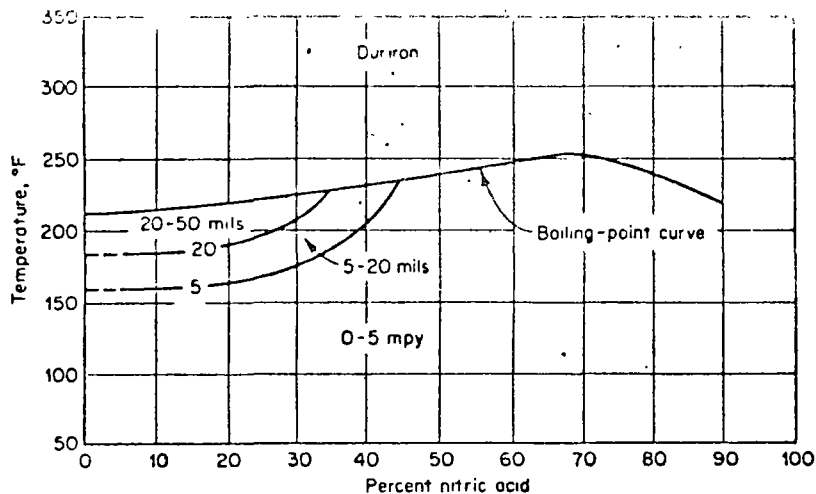


Fig. 7-16. Corrosion of high-silicon iron by nitric acid as function of concentration and temperature.

Corrosión de hierro a alto silicio en HNO_3 en función de concentración y temperatura.

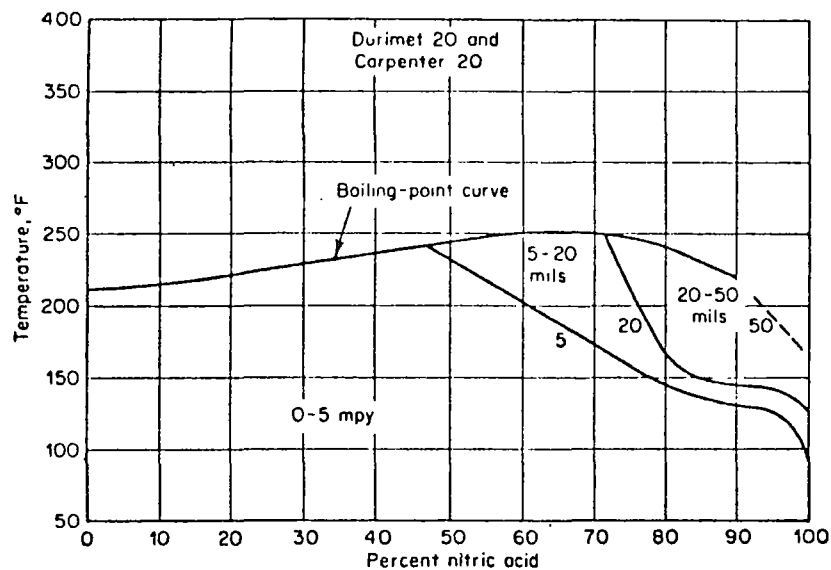


Fig. 7-17. Corrosion of Durimet 20 and Carpenter 20 by nitric acid as function of concentration and temperature.

Corrosión de Durimet 20 y Carpenter 20 en HNO_3 en función de concentración y temperatura

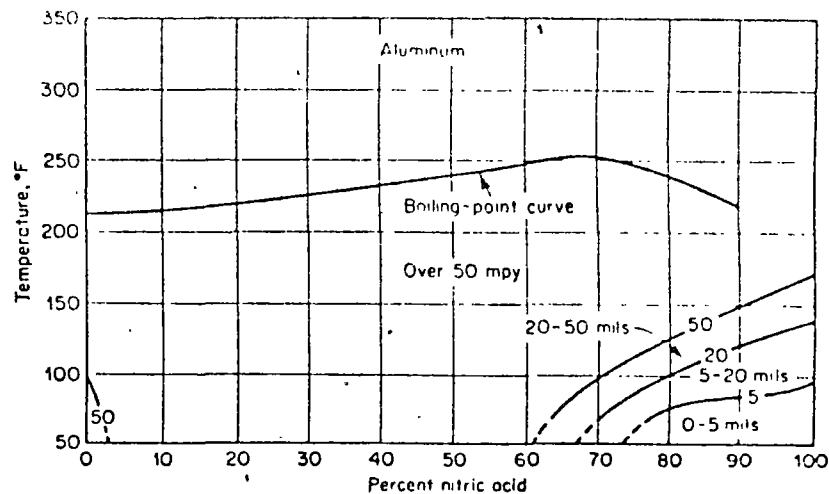


Fig. 7-18. Corrosion of aluminum by nitric acid as a function of concentration and temperature.

Corrosión de aluminio en HNO_3

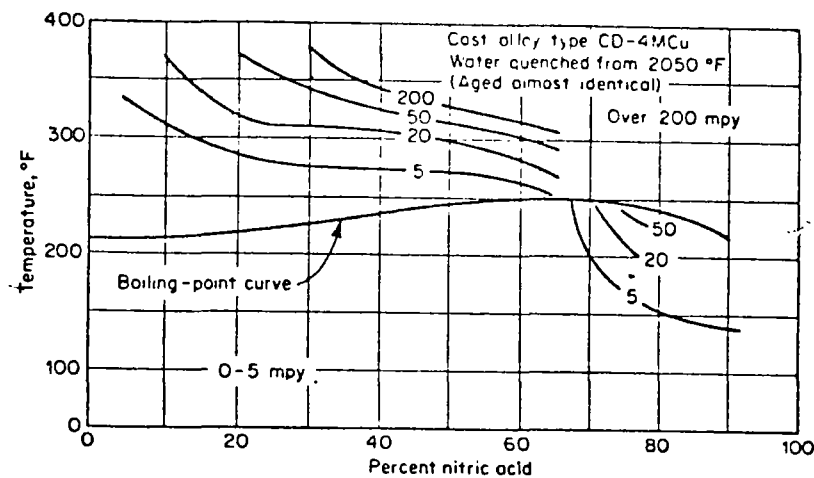


Fig. 7-19. Corrosion of CD-4MCu by nitric acid as a function of concentration and temperature.

Corrosión de CD-4MCu en HNO_3

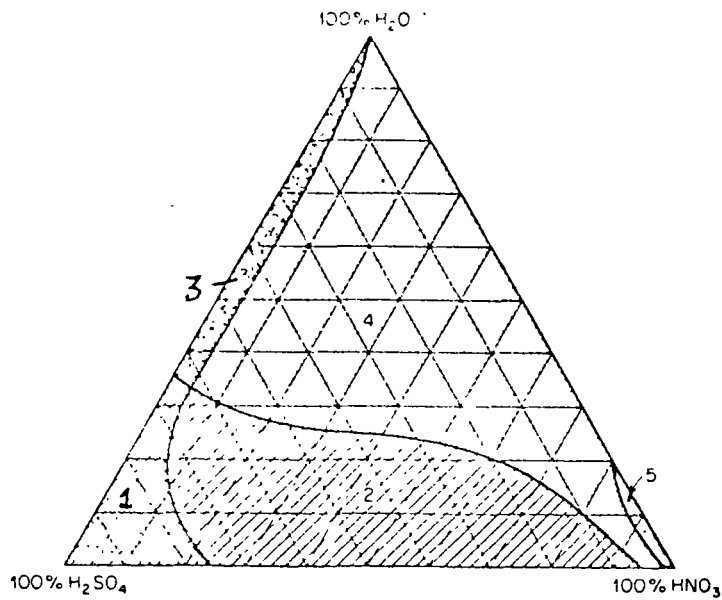


Fig. 7-20. Corrosion resistance of materials to mixtures of sulfuric and nitric acid at room temperature—less than 20 mpy. (Courtesy G. A. Nelson, Shell Development Co.)

Menos de 20 mpy de corrosión a temperatura ambiente en mezclas de H_2SO_4 - HNO_3 - H_2O

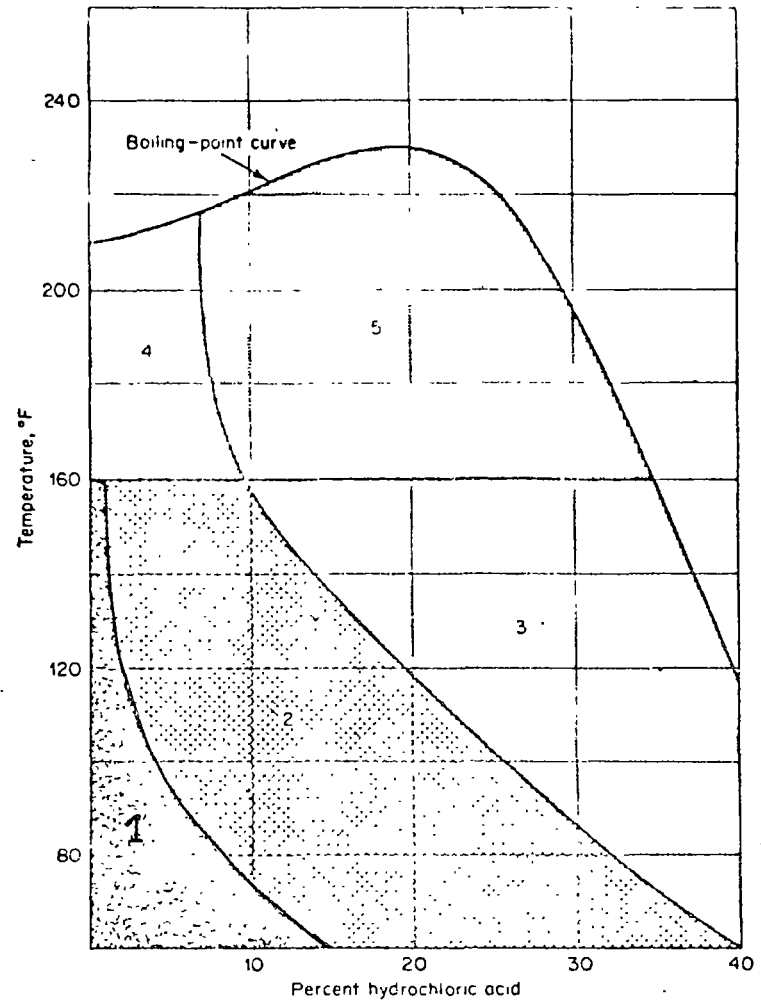


Fig. 7-21. Corrosion resistance of materials to hydrochloric acid—less than 20 mpy. (Courtesy G. A. Nelson, Shell Development Co.)

Resistencia a la corrosión (menos de 20 mpy) en HCl

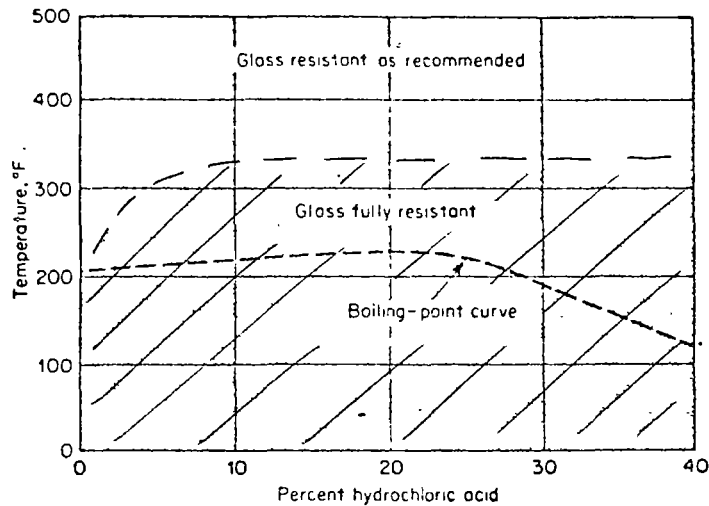


Fig. 7-22. Corrosion resistance of Pfaudler 53 glass to hydrochloric acid. (Pfaudler Permutit Co.)

vidrio totalmente resistente

Resistencia a la corrosión en HCl de vidrio Pfaudler 53

Corrosión en Ácidos ~~Inorgánicos~~

Table 8-1 Corrosion by Organic Acids

Acid	Concentration	Temperature, °F	Aluminum					Copper & bronze†	
			Type 304	Type 316	Durimet 20	Duriron	Type 304	Type 316	
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.

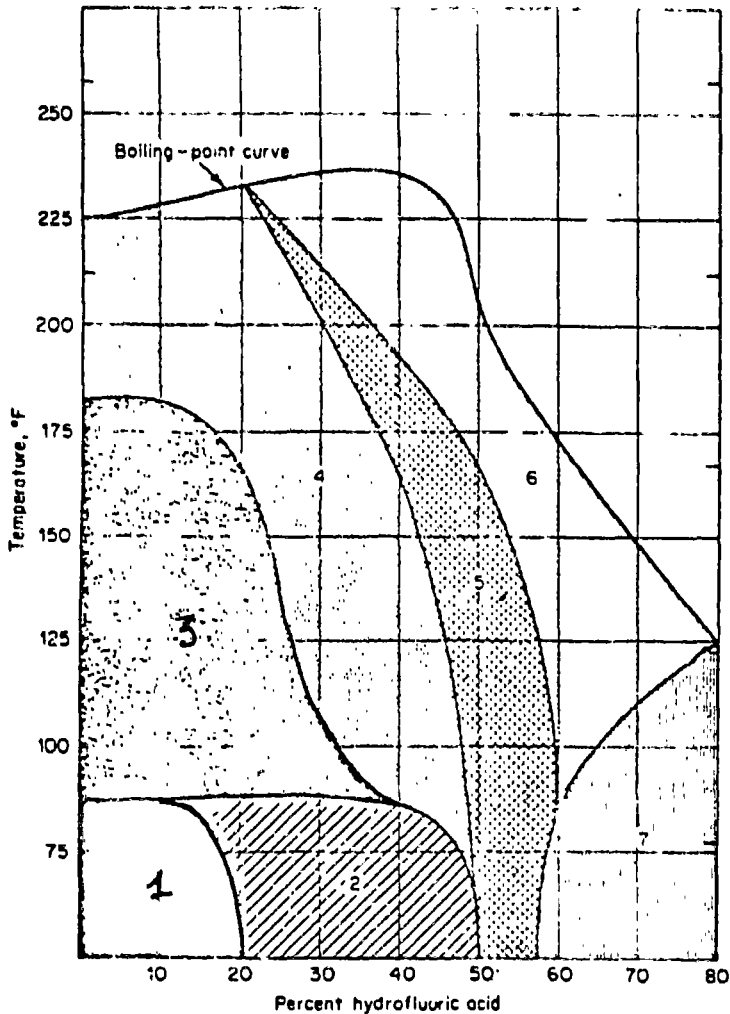


Fig. 7-23. Corrosion resistance of materials to hydrofluoric acid—less than 20 mpy. (Courtesy G. A. Nelson, Shell Development Co.)

Resistencia a la corrosión de algunos materiales en ácido ~~hidrofluorhídrico~~ (menos de .20 mpy)

ácido acético

● menos de 2mpy

cítrico

○ menos de 20 mpy

fórmico

□ de 20 a 50 mpy

láctico

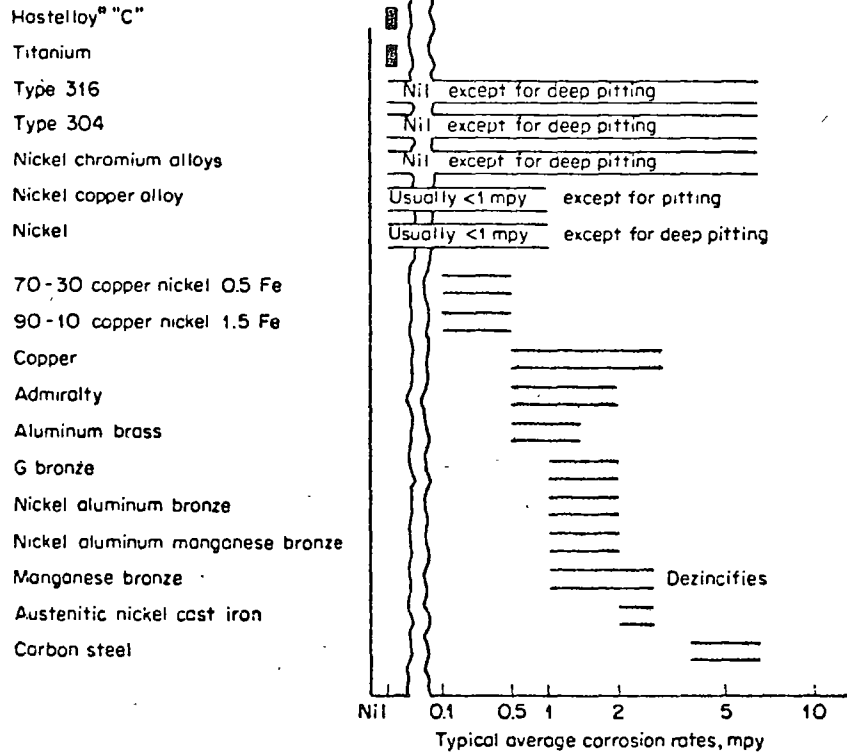
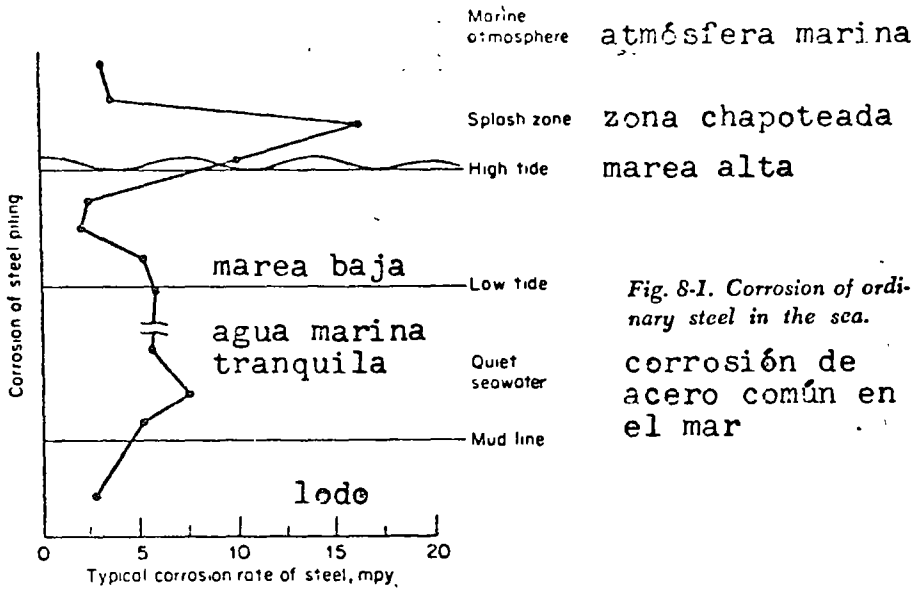
× más de 50 mpy

maleico

nafténico

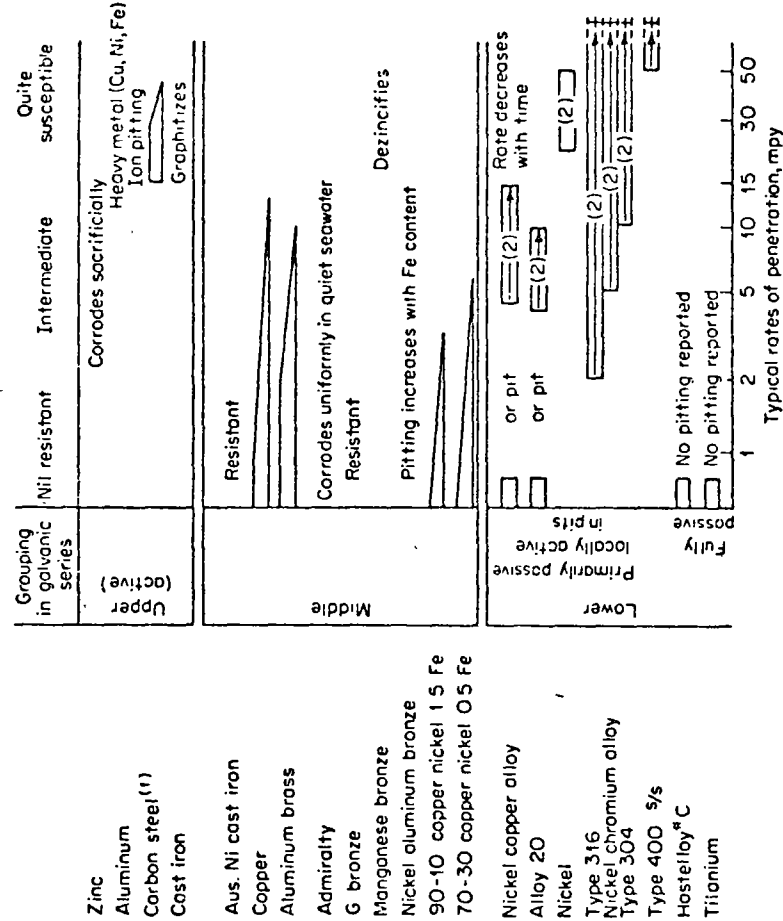
tartárico

fático



* Trademark Union Carbide Corporation

Fig. 8-2. Corrosion of metals and alloys by quiet seawater—less than 2 ft/sec.



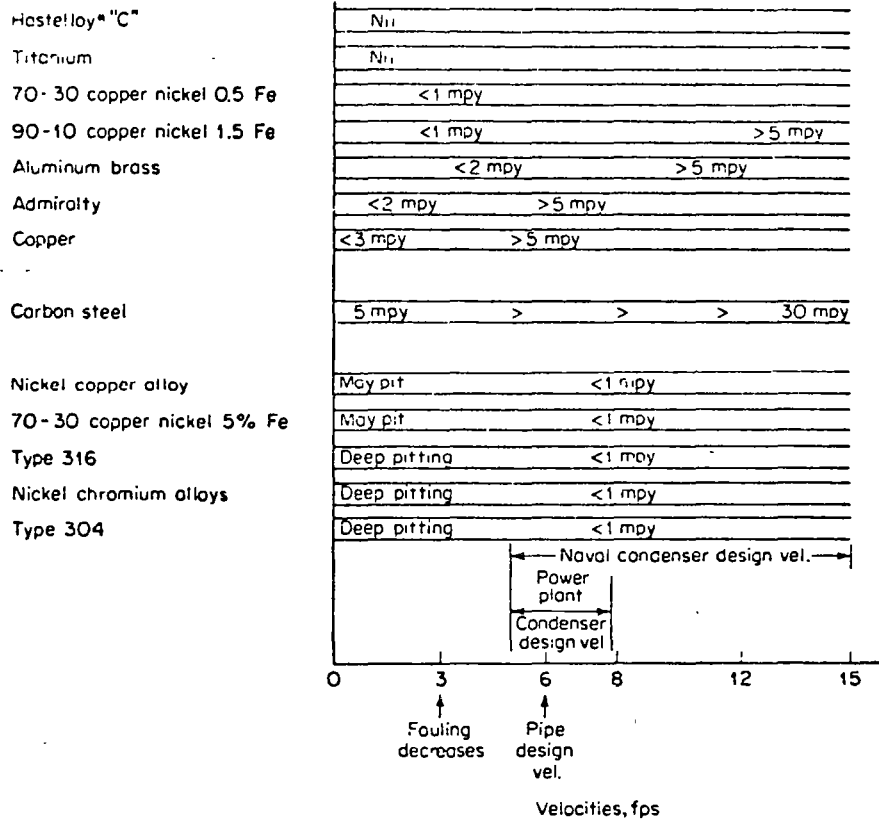
(1) Shallow round-bottom pits

(2) As velocity increases above 3 fps, pitting decreases. When continuously exposed to 5 fps and higher velocities these metals, except series 400 5/s, 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 /seg.



* Trademark Union Carbide Corporation

Fig. 8-4. Effect of velocity on corrosion of piping by seawater.

Efecto de la velocidad de flujo sobre la corrosión de tubos con agua marina

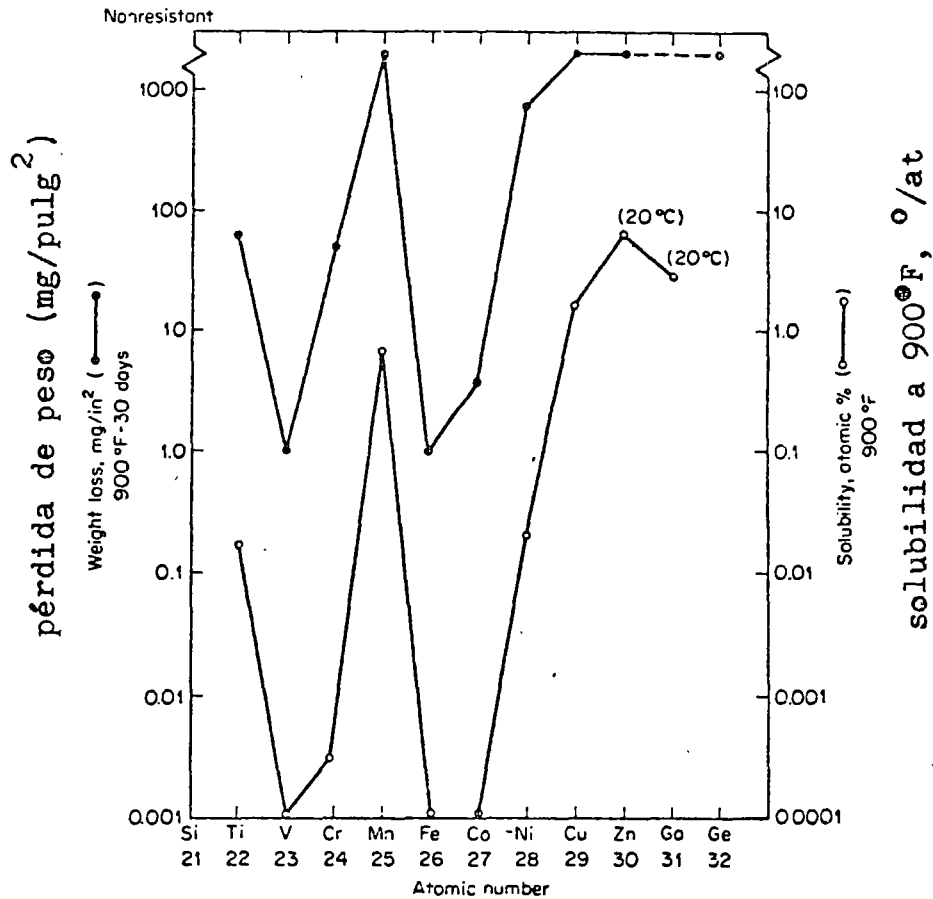


Fig. 8-10. Comparison of corrosion resistance with solubility. [J. F. Nejedlik and E. J. Vargo, *Electrochem. Technol.*, 3:250 (1965).]

Comparación entre resistencia a la corrosión y solubilidad

Solid metal	Liquid metal and melting point in °C	Hg	Na, K, Rb, Cs	Go	Bi-Pb-Sn	Bi-Pb	Sn	Bi	Pb	In	Li	Tl	Cd	Zn	Sb	Mg	Al
		(a)	-38.8	97.9	29.8	97	125	231.9	271.3	327	156.4	186	303	321	419.5	630.5	651
Ferrous metals at °C →																	
Pure iron	600 500 300	Good	Good	Good	Good	Good	Good	Good	Good	Good	Good	Good	Good	Good	Good	Good	Good
Carbon steel (soft or mild)	600 500 300	Good	Good	Good	Good	Good	Good	Good	Good	Good	Good	Good	Good	Good	Good	Good	Good
Gray cast iron	600 500 300	Good	Good	Good	Good	Good	Good	Good	Good	Good	Good	Good	Good	Good	Good	Good	Good
12 to 20% Cr irons	600 500 300	Good	Good	Good	Good	Good	Good	Good	Good	Good	Good	Good	Good	Good	Good	Good	Good
2 to 9 Cr steel (± Ti, Mo, Si)	600 500 300	Good	Good	Good	Good	Good	Good	Good	Good	Good	Good	Good	Good	Good	Good	Good	Good
Low-Cr steel (± V, Mo, Si)	600 500 300	Good	Good	Good	Good	Good	Good	Good	Good	Good	Good	Good	Good	Good	Good	Good	Good
Cr-Ni austenitic stainless	600 500 300	Good	Good	Good	Good	Good	Good	Good	Good	Good	Good	Good	Good	Good	Good	Good	Good
High-speed toolsteel	600 500 300	Good	Good	Good	Good	Good	Good	Good	Good	Good	Good	Good	Good	Good	Good	Good	Good
High-nickel steel	600 500 300	Good	Good	Good	Good	Good	Good	Good	Good	Good	Good	Good	Good	Good	Good	Good	Good
Nonferrous metals																	
Aluminum:	600 500 300	Good	Good	Good	Good	Good	Good	Good	Good	Good	Good	Good	Good	Good	Good	Good	Good
Bi, Co, Cd, Pb, Sb, Sn	600 500 300	Good	Good	Good	Good	Good	Good	Good	Good	Good	Good	Good	Good	Good	Good	Good	Good
Beryllium	600 500 300	Good	Good	Good	Good	Good	Good	Good	Good	Good	Good	Good	Good	Good	Good	Good	Good
Chromium	600 500 300	Good	Good	Good	Good	Good	Good	Good	Good	Good	Good	Good	Good	Good	Good	Good	Good
Copper (± Si, Be)	600 500 300	Good	Good	Good	Good	Good	Good	Good	Good	Good	Good	Good	Good	Good	Good	Good	Good
Aluminum bronze	600 500 300	Good	Good	Good	Good	Good	Good	Good	Good	Good	Good	Good	Good	Good	Good	Good	Good
Brass, tin-bronze	600 500 300	Good	Good	Good	Good	Good	Good	Good	Good	Good	Good	Good	Good	Good	Good	Good	Good
Manganese	600 500 300	Good	Good	Good	Good	Good	Good	Good	Good	Good	Good	Good	Good	Good	Good	Good	Good
Molybdenum	600 500 300	Good	Good	Good	Good	Good	Good	Good	Good	Good	Good	Good	Good	Good	Good	Good	Good
Nickel	600 500 300	Good	Good	Good	Good	Good	Good	Good	Good	Good	Good	Good	Good	Good	Good	Good	Good
Hastelloys A, B, C	600 500 300	Good	Good	Good	Good	Good	Good	Good	Good	Good	Good	Good	Good	Good	Good	Good	Good
High-Ni and Ni-Cr alloys	600 500 300	Good	Good	Good	Good	Good	Good	Good	Good	Good	Good	Good	Good	Good	Good	Good	Good
Monel and Ni-Cu alloys	600 500 300	Good	Good	Good	Good	Good	Good	Good	Good	Good	Good	Good	Good	Good	Good	Good	Good
Columbium	600 500 300	Good	Good	Good	Good	Good	Good	Good	Good	Good	Good	Good	Good	Good	Good	Good	Good
Platinum, gold, silver	600 500 300	Good	Good	Good	Good	Good	Good	Good	Good	Good	Good	Good	Good	Good	Good	Good	Good
Silicon	600 500 300	Good	Good	Good	Good	Good	Good	Good	Good	Good	Good	Good	Good	Good	Good	Good	Good
Co-Cr alloys (Stellite)	600 500 300	Good	Good	Good	Good	Good	Good	Good	Good	Good	Good	Good	Good	Good	Good	Good	Good
Tantalum	600 500 300	Good	Good	Good	Good	Good	Good	Good	Good	Good	Good	Good	Good	Good	Good	Good	Good
Titanium	600 500 300	Good	Good	Good	Good	Good	Good	Good	Good	Good	Good	Good	Good	Good	Good	Good	Good
Tungsten	600 500 300	Good	Good	Good	Good	Good	Good	Good	Good	Good	Good	Good	Good	Good	Good	Good	Good
Zirconium	600 500 300	Good	Good	Good	Good	Good	Good	Good	Good	Good	Good	Good	Good	Good	Good	Good	Good

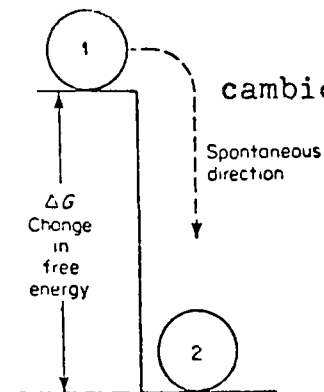
Degree of resistance Attack, mpy → ← Truncated or special shapes indicate →
 that data are for melting point of liquid metal

[Good] Good Considered for long-time use <10
 [Limited] Limited For short-time use only 10 to 10
 [Poor] Poor No structural possibilities >10
 [Unknown] Unknown No data for these temperatures —

(a) Data are for static systems, ferrous alloys attacked by moving Hg unless it contains an inhibitor (Ti or Mg)
 (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. 8-11. 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.)

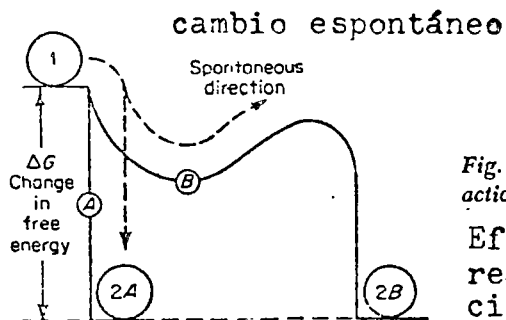
Resumen condensado de la resistencia de los materiales a metales líquidos a 300, 600 y 800° C.



cambio espontáneo

Fig. 9-1. Mechanical analogy of free energy change.

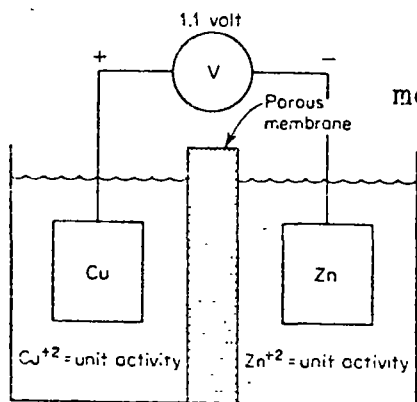
Analogía mecánica del cambio de entalpía libre



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 cinc y cobre en equilibrio con sus iones

actividad unitaria

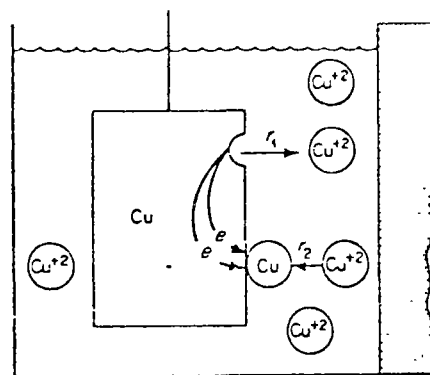


Fig. 9-4. Reversible copper electrode.

Electrodo reversible de cobre

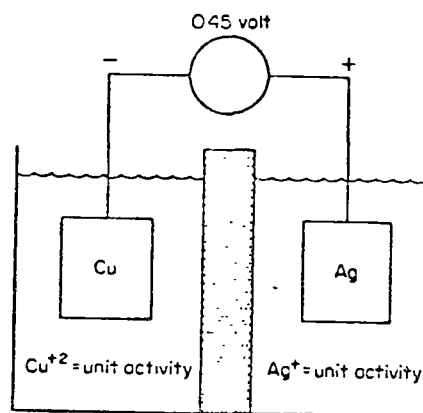


Fig. 9-5. Reversible cell containing copper and silver in equilibrium with their ions.

Celda reversible conteniendo cobre y plata en equilibrio con sus iones.

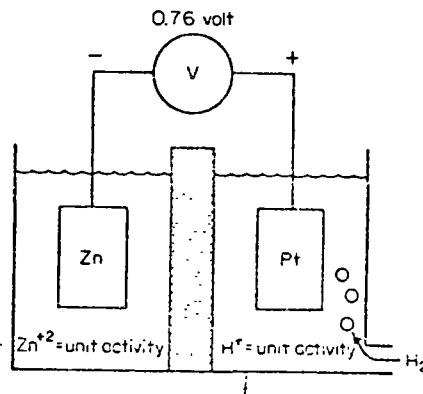


Fig. 9-6. Cell containing reversible zinc and hydrogen electrodes.

Celda con electrodos reversibles de cinc y de hidrógeno.

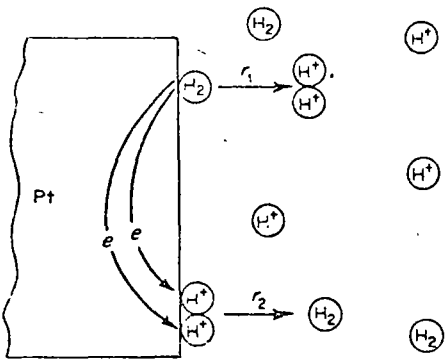


Fig. 9-7. Hydrogen electrode on platinum.
Electrodo de hidrógeno sobre platino

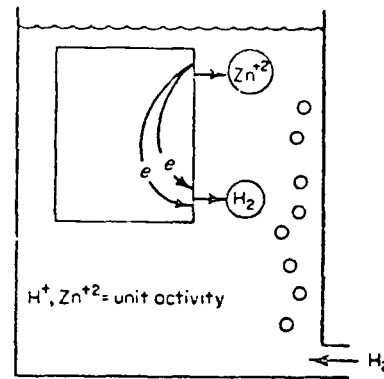


Fig. 9-9. Corroding zinc—schematic. Representación esquemática de la corrosión del cinc en ácido.

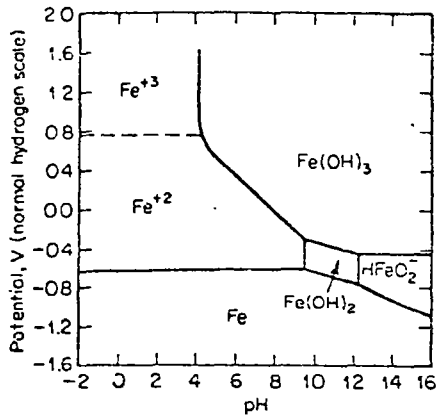


Fig. 9-7a. Simplified potential-pH diagram for the Fe-H₂O system. (M. Pourbaix, "Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions," pp. 307-321, Pergamon Press, New York, 1956.)

Diagrama potencial -pH o diagrama de Pourbaix (simplificado) para el sistema Fe-H₂O

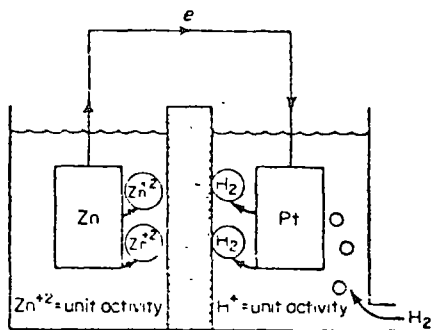


Fig. 9-8. Short-circuited cell containing zinc and hydrogen electrodes. Celda de electrodos de cinc e hidrógeno en corto circuito

potencial contra electrodo de referencia de hidrógeno

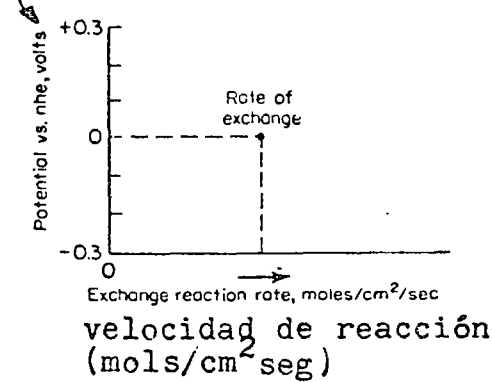


Fig. 9-10. Hydrogen-hydrogen-ion exchange on platinum. Corriente de intercambio hidrógeno-ion de hidrógeno sobre platino.

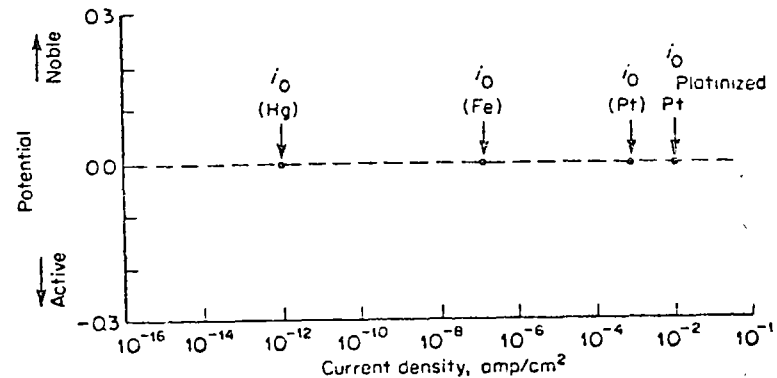


Fig. 9-11. Hydrogen-hydrogen-ion exchange current densities.

Densidad de corriente de intercambio H⁰/1 sobre varios materiales

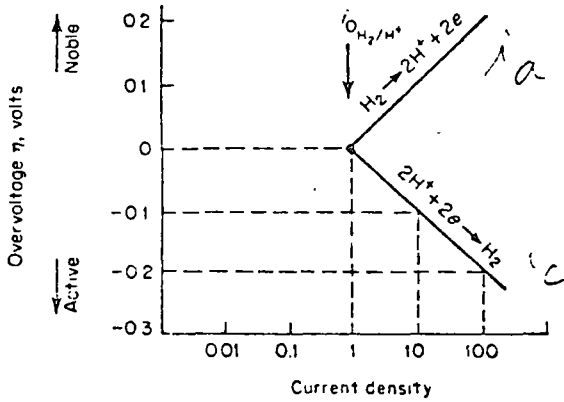


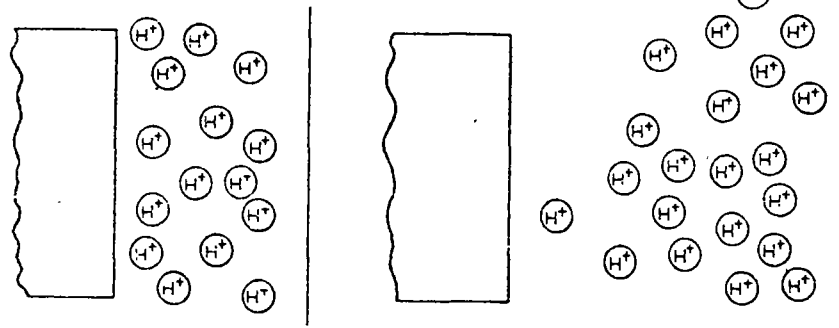
Fig. 9-12. Activation-polarization curve of a hydrogen electrode.

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

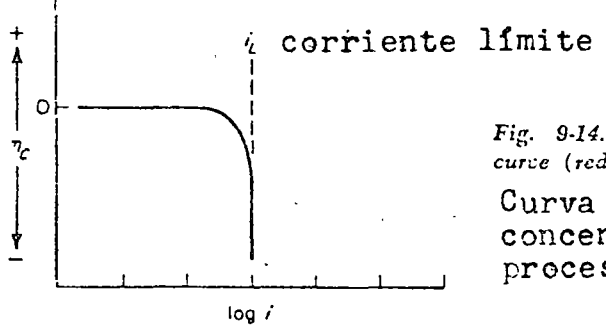


Fig. 9-14. Concentration polarization curve (reduction process).

Curva de polarización de concentración durante un proceso de reducción

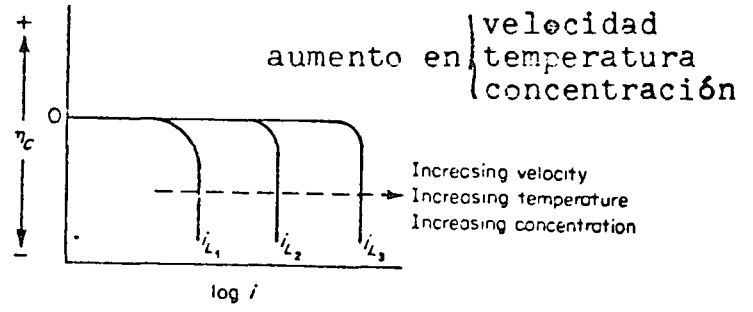


Fig. 9-15. Effect of environmental variables on concentration polarization curve.

Efectos de variables del ambiente sobre las curvas de polarización de concentración.

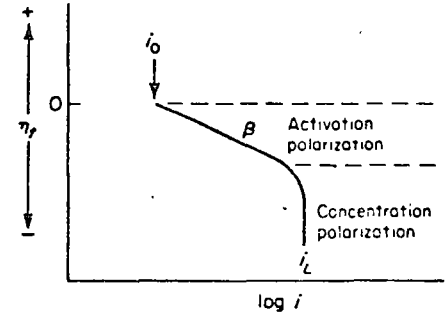


Fig. 9-16. Combined polarization curve—activation and concentration polarization.

Curva de polarización combinada (activación y concentración)

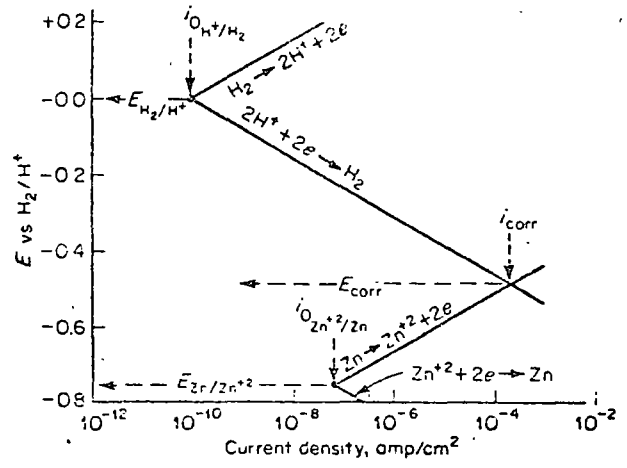


Fig. 9-17. Electrode kinetic behavior of pure zinc in acid solution—schematic.

Comportamiento cinético de cinc puro en una solución ácida (esquemáticamente)

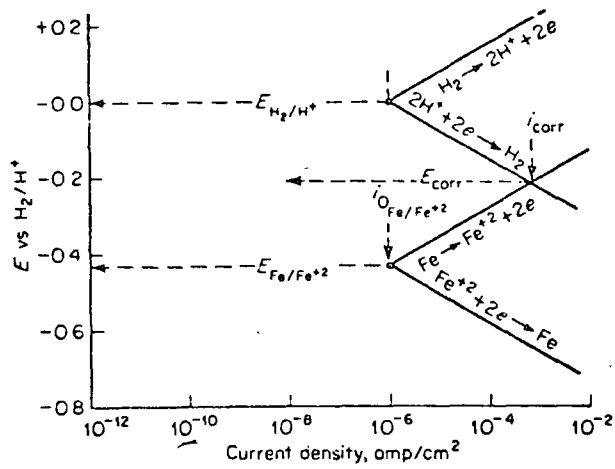


Fig. 9-18. Electrode kinetic behavior of pure iron in acid solution—schematic.

densidad de corriente

Representación esquemática de la cinética del comportamiento de hierro puro en ácido

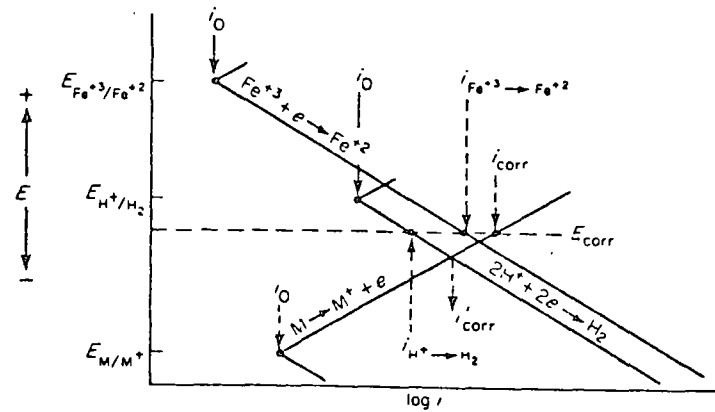


Fig. 9-20. Behavior of metal M in acid solution containing ferric salts showing calculations of reaction rates. Comportamiento del metal M en una solución ácida conteniendo sales férricas para demostrar el cálculo de la velocidad de reacción

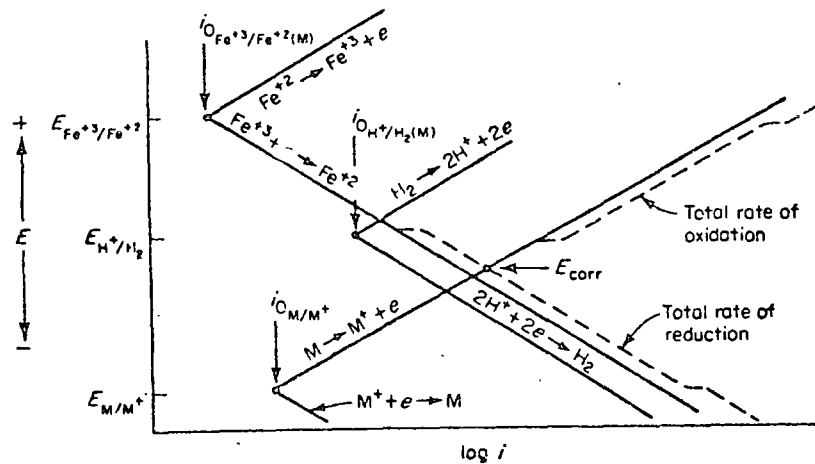


Fig. 9-19. Behavior of metal M in acid solution containing ferric salts showing determination of E_{corr} .

Comportamiento del metal M en una solución ácida conteniendo sales férricas, para determinación del potencial de corrosión E_{corr}

velocidad total de oxidación.
velocidad total de reducción.

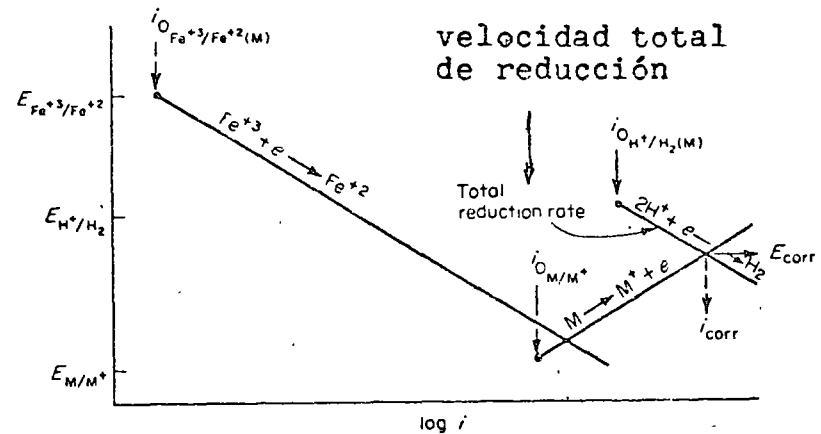


Fig. 9-21. Behavior of metal M in acid solution containing ferric salts showing effect of oxidizer exchange current density.

Comportamiento del metal M en una solución ácida con sales férricas demostrando el efecto de la corriente de intercambio del oxidante.

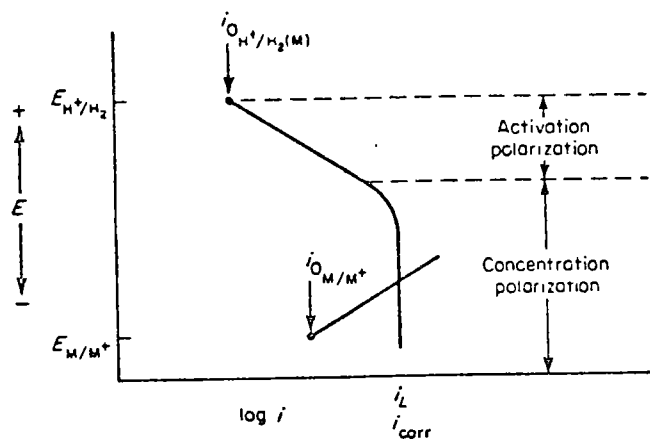


Fig. 9-22. Corrosion of metal M under reduction-diffusion control.

Corrosión del metal M con control de la reducción por difusión.

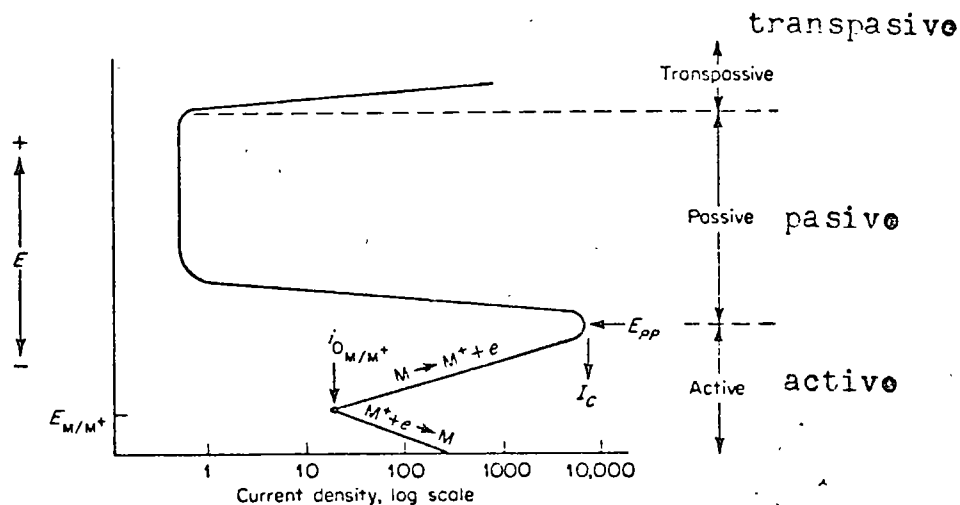


Fig. 9-24. Typical anodic dissolution behavior of an active-passive metal.

Curva típica de la corriente anódica de un metal con pasivación

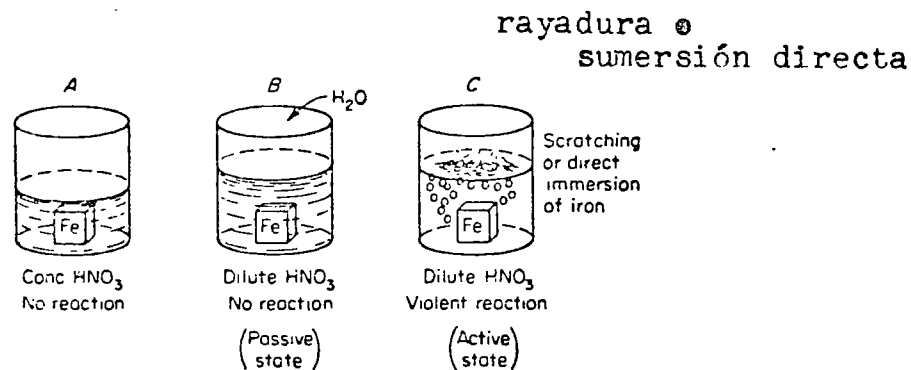


Fig. 9-23. Schematic illustration of Faraday's passivity experiments with iron.

Ilustración esquemática del experimento de Faraday sobre la pasivación del hierro

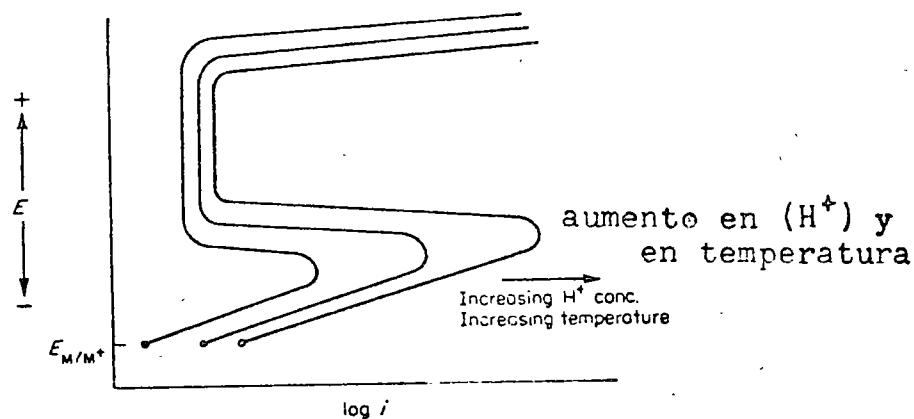


Fig. 9-25. Effect of temperature and acid concentration on anodic dissolution behavior of an active-passive metal.

Efecto de la temperatura y de la concentración sobre el comportamiento anódico de un metal con pasivación.

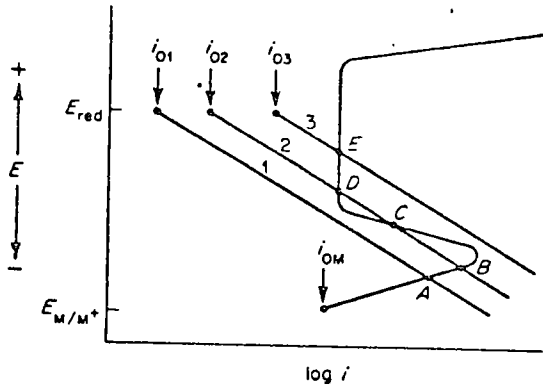


Fig. 9-26. Behavior of an active-passive metal under corrosive conditions.

Comportamiento de un metal con pasivación en condiciones de corrosión

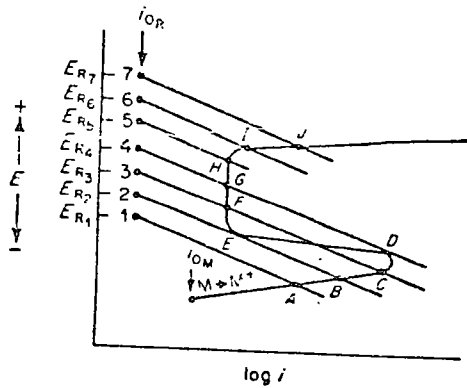


Fig. 10-1. Effect of oxidizer concentration on the electrochemical behavior of an active-passive metal. Efecto de la concentración de un oxidante sobre el comportamiento electroquímico de un metal con pasivación.

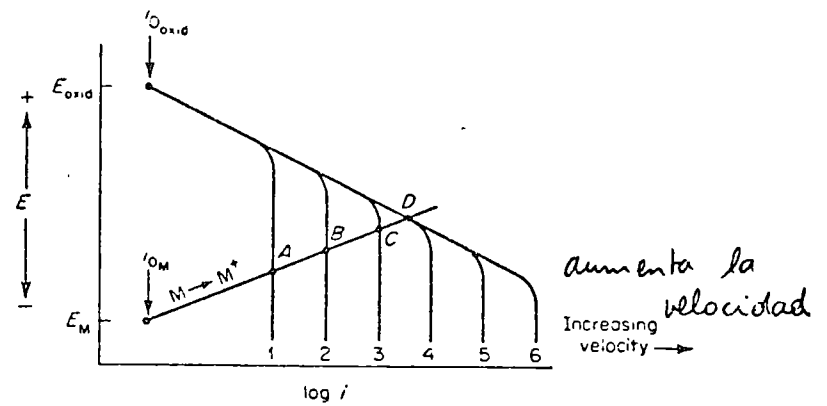


Fig. 10-3. Effect of velocity on the electrochemical behavior of a normal metal corroding with a diffusion-controlled cathodic process.

Efecto de la velocidad de flujo sobre el comportamiento electroquímico de un metal normal con corrosión en control catódico de difusión

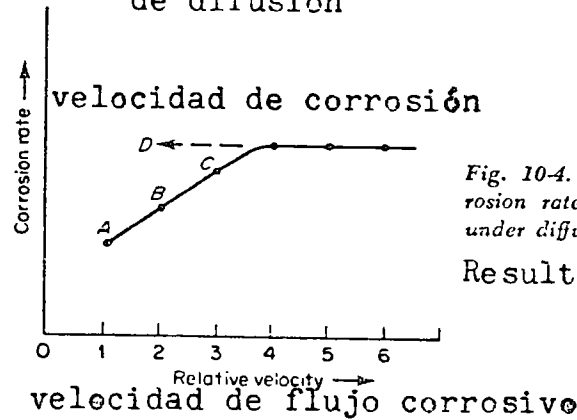


Fig. 10-4. Effect of velocity on the corrosion rate of a normal metal corroding under diffusion control.

Resultado de 10-3

velocidad de corrosión (log)

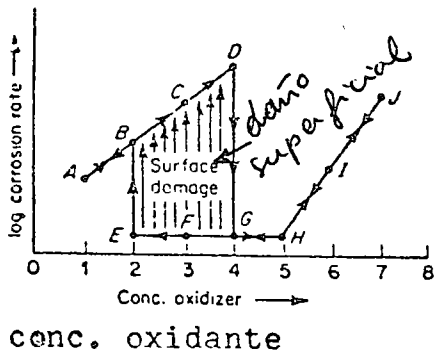


Fig. 10-2. Effect of oxidizer concentration on the corrosion rate of an active-passive metal.

Efecto de la concentración de un oxidante sobre la velocidad de corrosión de un metal pasivable.

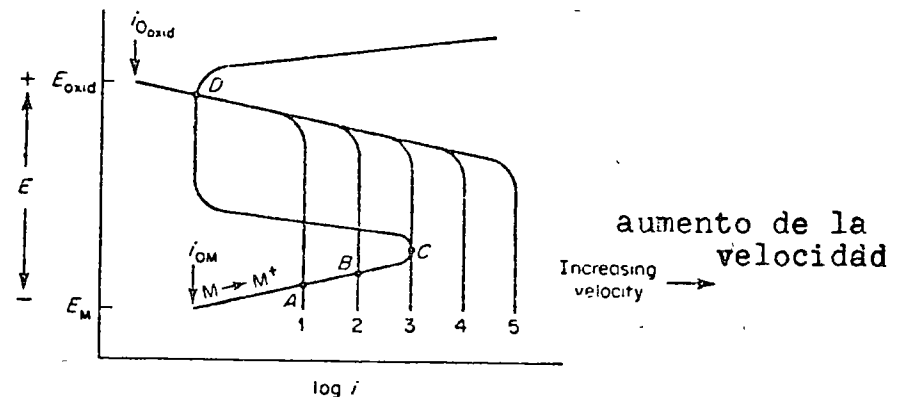


Fig. 10-5. Effect of velocity on the electrochemical behavior of an active-passive metal corroding under diffusion control.

Efecto velocidad sobre metal pasivable

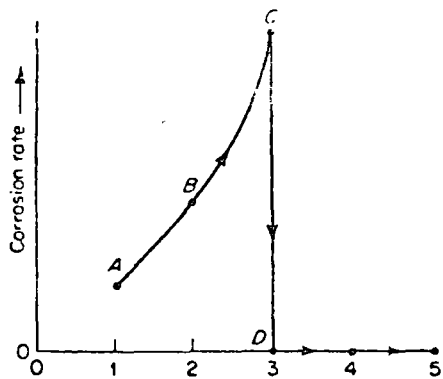


Fig. 10-6. Effect of velocity on the corrosion rate of an active-passive metal corroding under diffusion control.
Efecto de la velocidad del flujo corrosivo sobre la corrosión de un metal pasivable con control de difusión

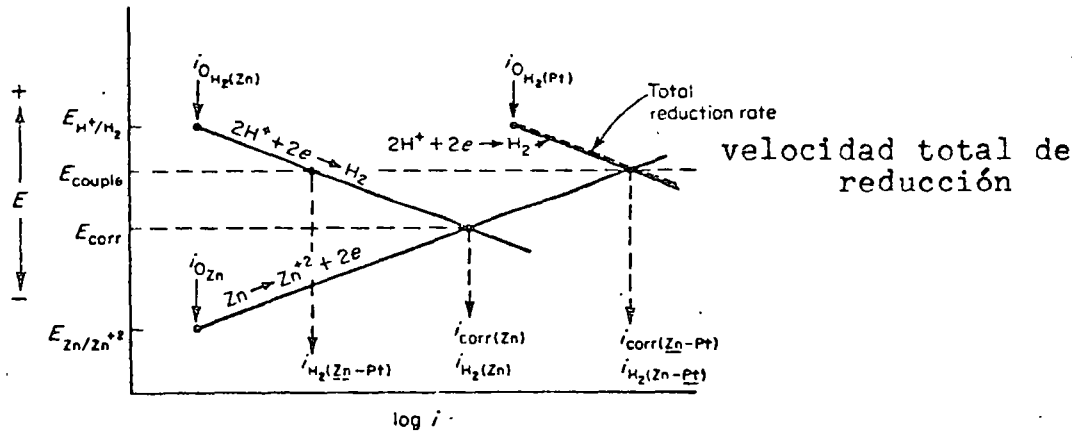


Fig. 10-7. Effect of galvanically coupling zinc to platinum.

Efecto de celda galvánica entre cinc y platino

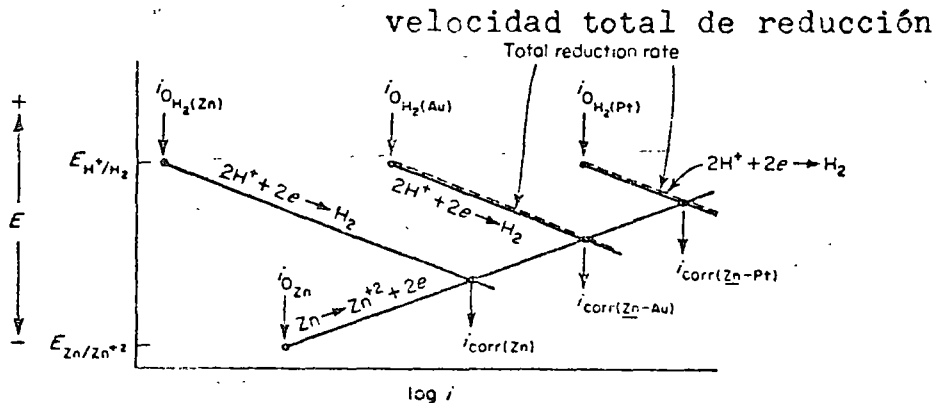


Fig. 10-8. Comparison of zinc-platinum and zinc-gold galvanic couples.

Comparación entre las celdas galvánicas cinc-platino y cinc-oro

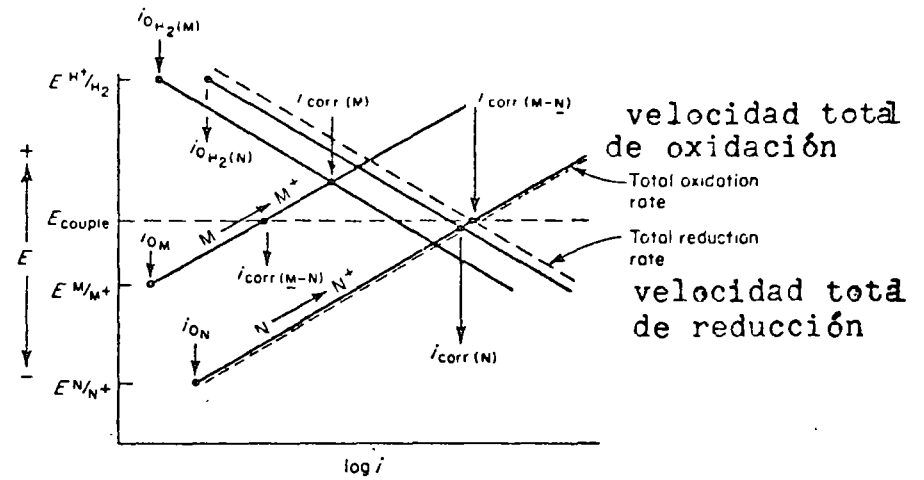


Fig. 10-9. Galvanic couple between two corroding metals.

Celda galvánica entre dos metales con corrosión

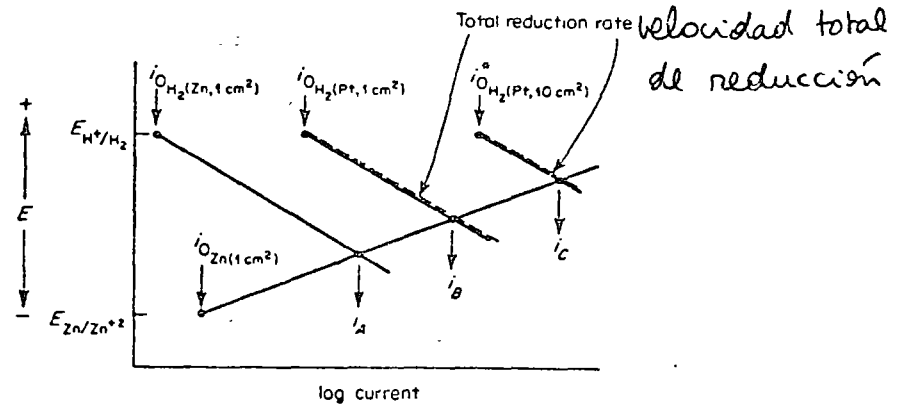


Fig. 10-10. Effect of cathode-anode area ratio on galvanic corrosion of zinc-platinum couples.

Efecto del área relativa cátodo/ánodo sobre la corrosión galvánica de la celda cinc-platino.

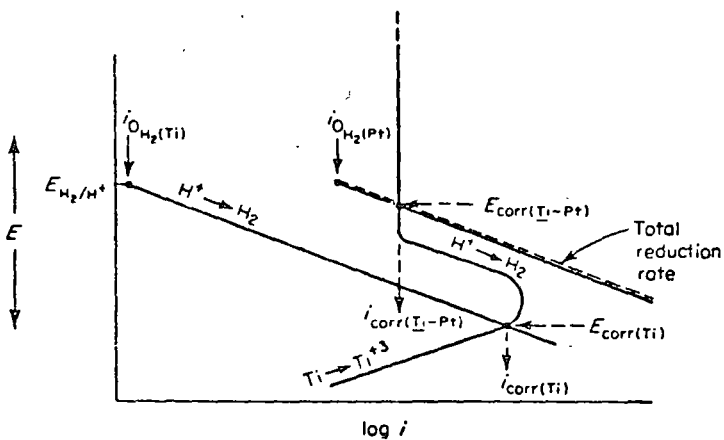


Fig. 10-11. Spontaneous passivation of titanium by galvanically coupling to platinum.

Pasivación espontánea del titanio por celda galvánica con platino

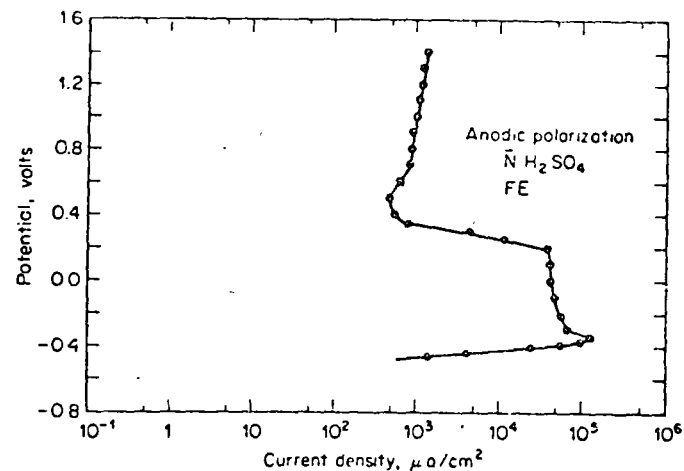


Fig. 10-13. Potentiostatic anodic polarization curve of iron in normal sulfuric acid. [R. F. Steigerwäld and N. D. Greene, *J. Electrochem. Soc.*, 109:1026 (1962).]

Curva potencioestática de la polarización anódica de Fe en ácido sulfúrico 1N

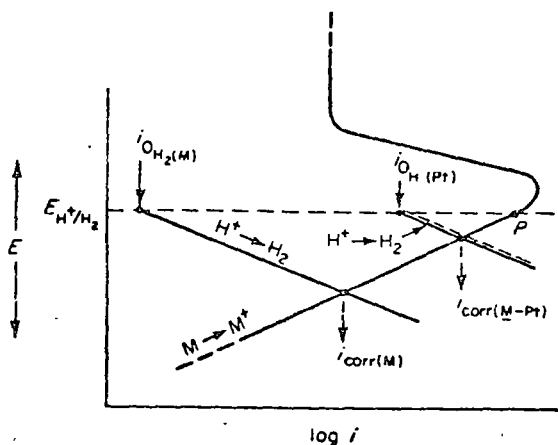


Fig. 10-12. Galvanic couple between an active-passive metal and platinum in air-free acid solution.

Celda galvánica entre un metal con pasivación y platino en una solución ácida no aireada

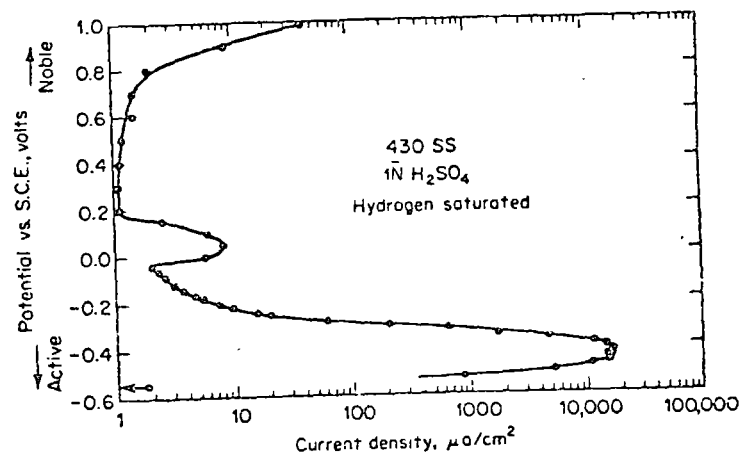


Fig. 10-14. Potentiostatic anodic polarization curve of 18Cr stainless steel (type 430) in normal sulfuric acid. [N. D. Greene, *Corrosion*, 18:136 (1962).]

Curva potencioestática de la polarización anódica de acero inoxidable 430 (18 Cr) en ácido sulfúrico 1N.

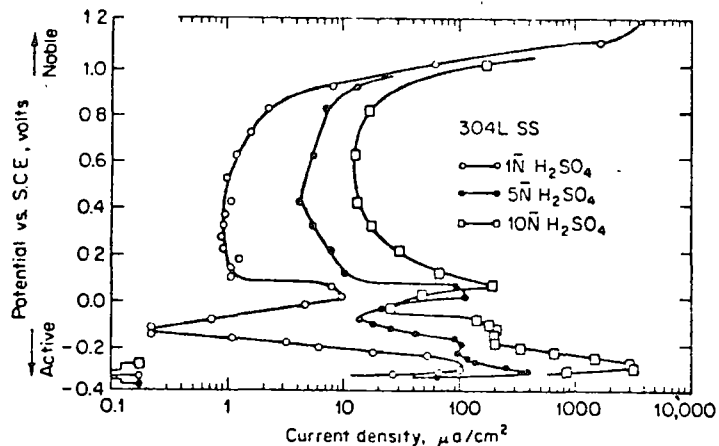


Fig. 10-15. Potentiostatic anodic polarization curve of 18Cr-8Ni stainless steel (type 304L) in normal sulfuric acid (unpublished data).

Curva potencioestática de la polarización anódica de un acero inoxidable 304 L (18 Cr-8 Ni) en ácido sulfúrico.

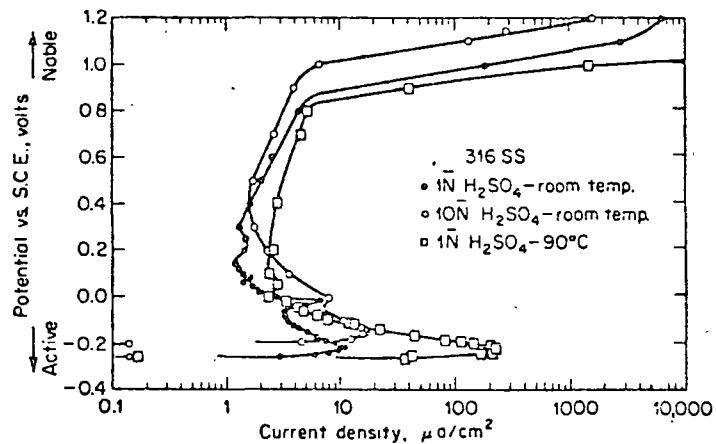


Fig. 10-16. Potentiostatic anodic polarization curve of 18Cr-8Ni-2Mo stainless steel (type 316) in normal sulfuric acid (unpublished data).

Curva potencioestática de la polarización anódica de un acero inoxidable 316 (18Cr-8Ni-2Mo) en ácido sulfúrico.

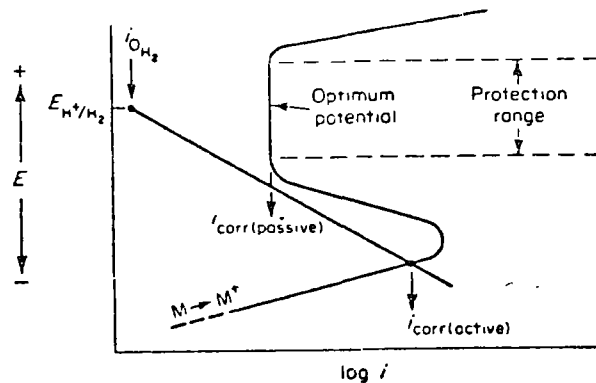


Fig. 10-17. Schematic diagram showing protection range and optimum potential for anodically protecting an active-passive metal.

Diagrama esquemático representando el rango de protección y potencial óptimo para la protección anódica de un metal pasivable

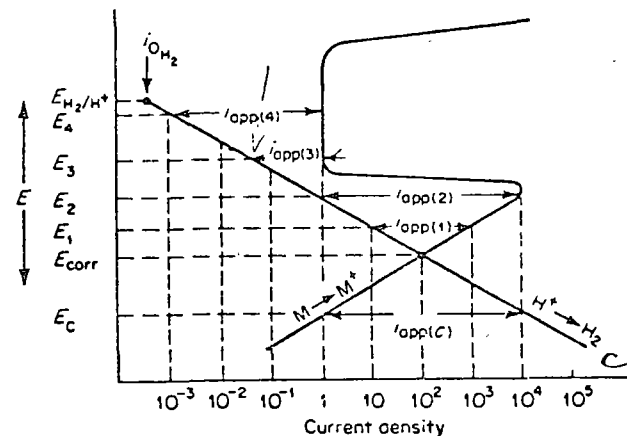


Fig. 10-18. Effect of applied anodic and cathodic currents on the behavior of an active-passive system.

Efecto de corrientes aplicadas (anódicas y catódicas) sobre el comportamiento de un sistema pasivable.

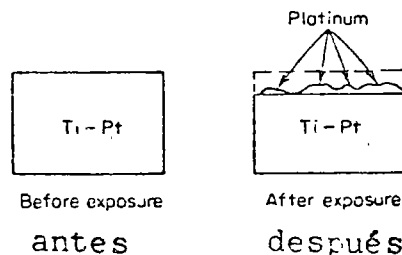


Fig. 10-19. Surface enrichment of platinum during corrosion of a titanium-platinum alloy.

Enriquecimiento superficial en Pt de una aleación Ti-Pt durante la corrosión

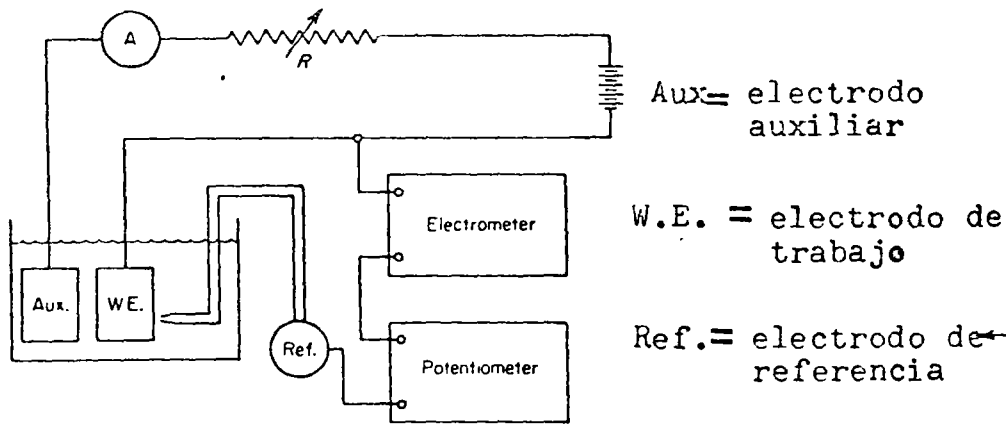


Fig. 10-20. Electric circuit for cathodic polarization measurements.

Circuito eléctrico para medición de la polarización catódica

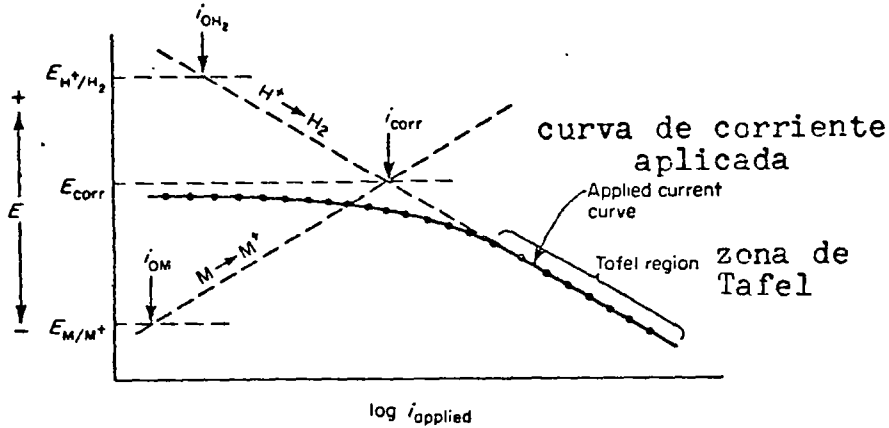


Fig. 10-21. Applied current cathodic polarization curve of a corroding metal showing Tafel extrapolation.

Extrapolación de Tafel en curva de corriente aplicada en polarización catódica

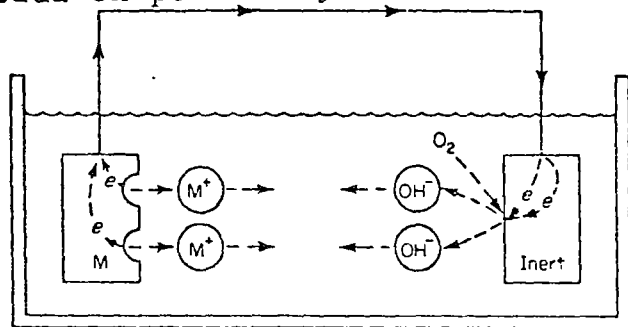


Fig. 11. Aqueous galvanic corrosion system. Sistema acuoso de corrosión galvánica

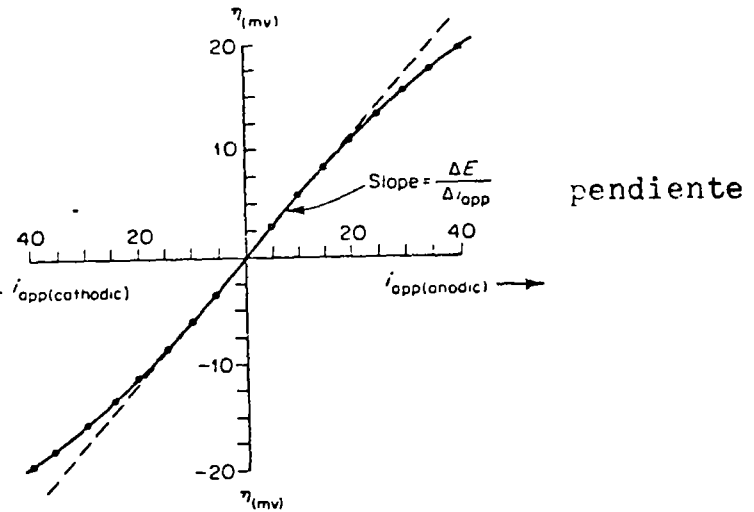


Fig. 10-22. Applied-current linear-polarization curve. Curva de corriente aplicada con polarización lineal

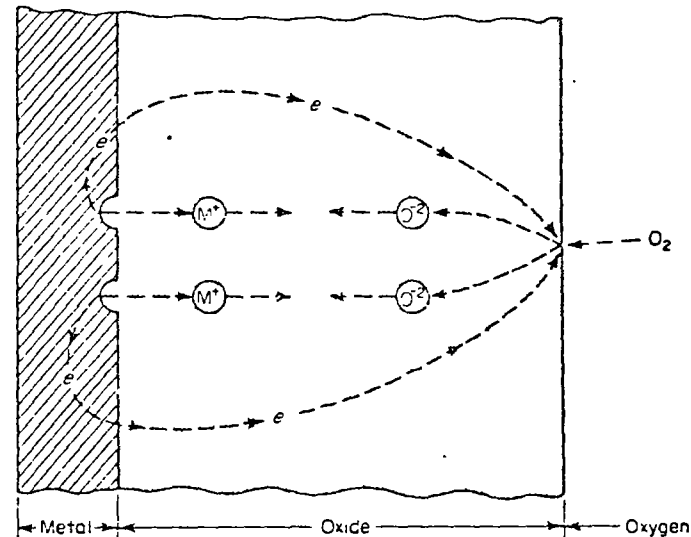


Fig. 11-2. Schematic illustration of electrochemical processes occurring during gaseous oxidation. Representación esquemática del proceso electroquímico durante la oxidación gaseosa (seca)

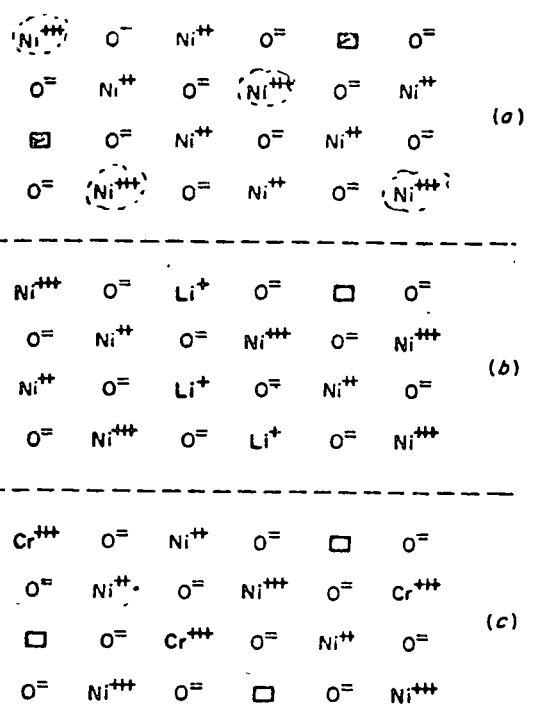


Fig. 11-6. Idealized lattice structure of nickel oxide, a p-type semiconductor. (a) Pure NiO; (b) effect of Li⁺ additions; (c) effect of Cr³⁺ additions.

Estructura cristalina simplificada de NiO como semiconductor tipo p
 a) NiO puro; b) efecto de adición de Li⁺; c) efecto de adición de Cr³⁺

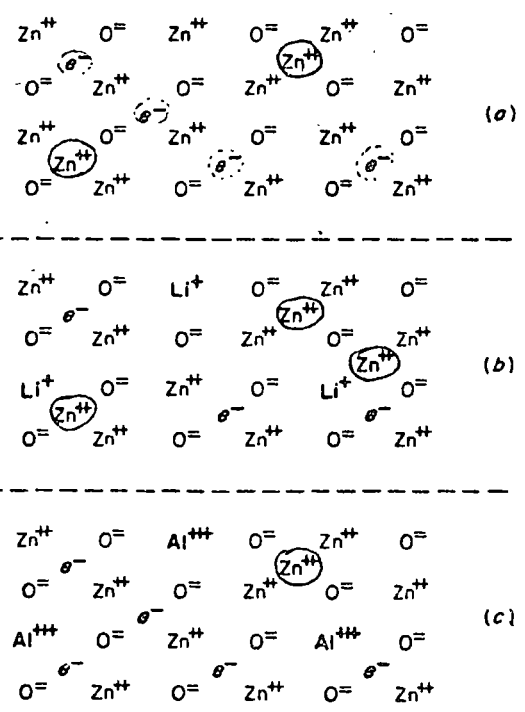


Fig. 11-5. Idealized lattice structure of zinc oxide, and n-type semiconductor. (a) Pure ZnO; (b) effect of Li⁺ additions; (c) effect of Al³⁺ additions.

Estructura cristalina simplificada de ZnO como semiconductor n
 a) ZnO puro; b) efecto de adición de Li⁺; c) efecto de adición de Al³⁺

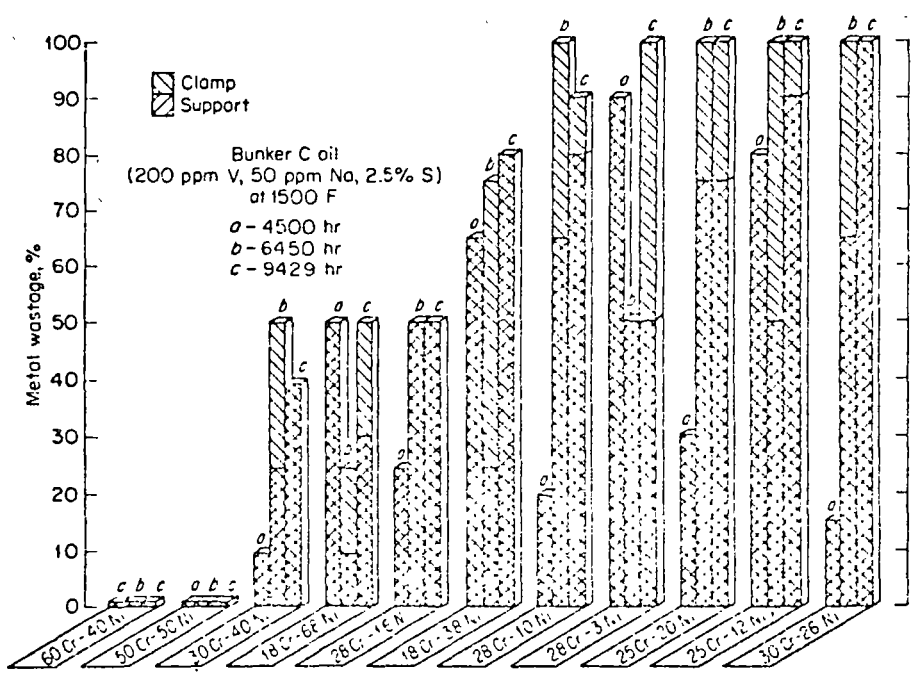


Fig. 11-8. Oxidation of furnace tube supports exposed to high-vanadium fuel oil combustion products. [Nickel Topics, 18:4 (1955), International Nickel Company, New York.]

Oxidación de soportes de tubos de horno expuestos a los productos de combustión de un crudo de alto vanadio

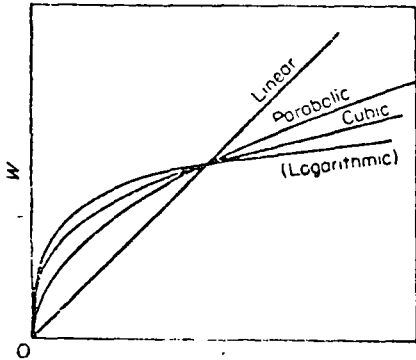


Fig. 11-7. Oxidation-rate laws.
Leyes de oxidación

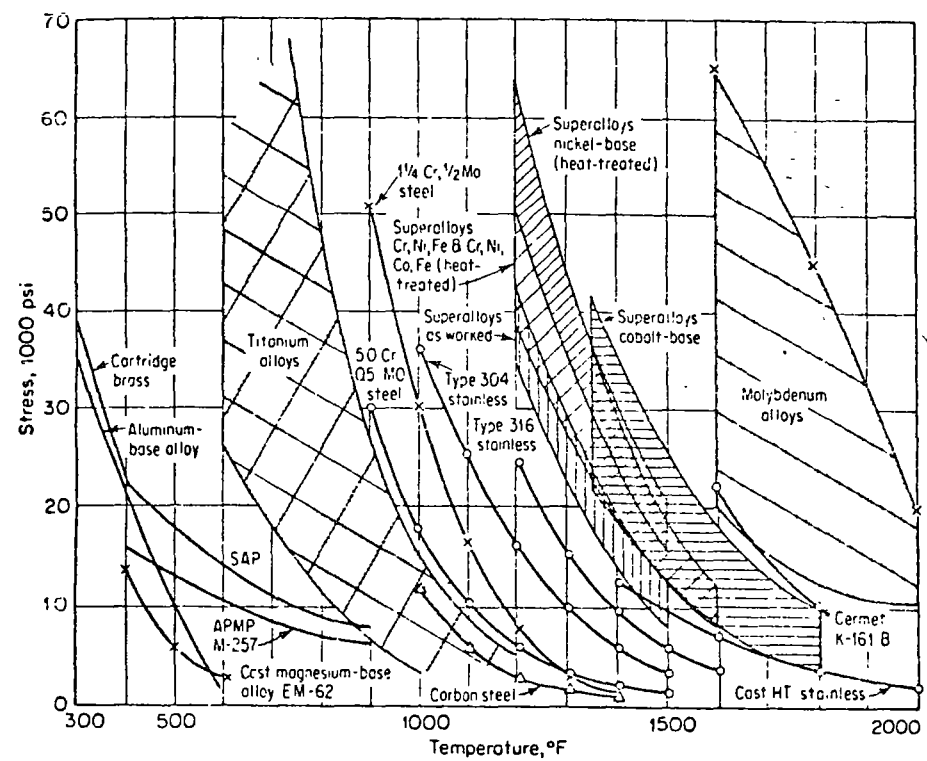


Fig. 11-9. Stress to rupture in 1000 hr vs. temperature. (H. C. Cross and W. F. Simmons, ASM Preprint, 1954. See also "Super Alloys," Universal-Cyclops Steel Corp., Bridgeville, Pa.)

Esfuerzo para ruptura después de 1000 h. en función de la temperatura.

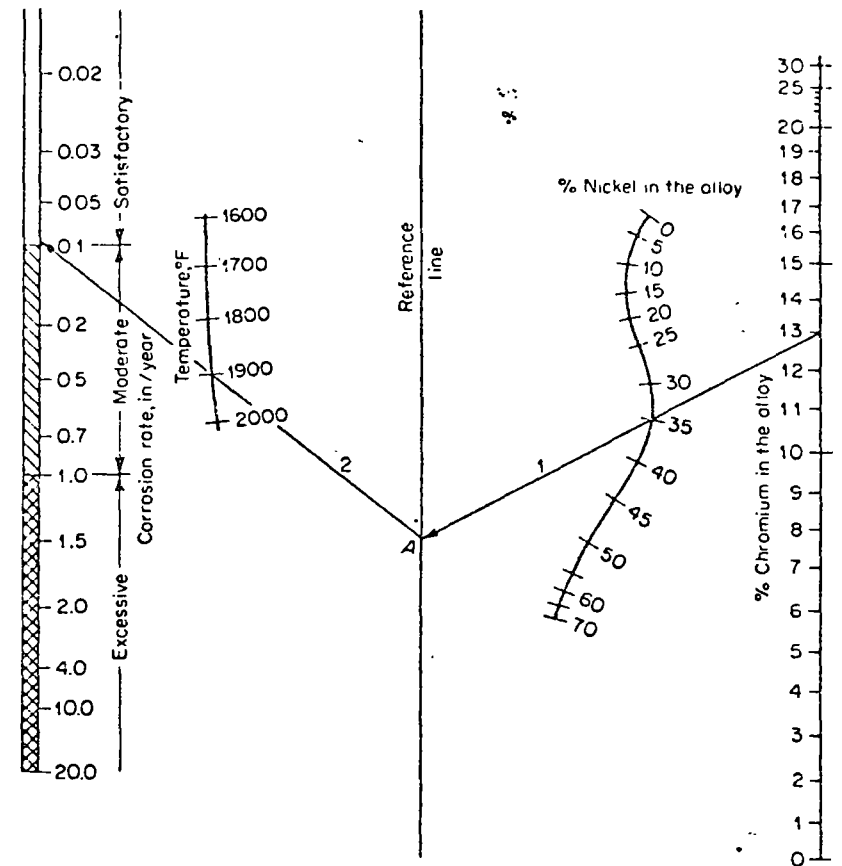


Fig. 11-10. Air corrosion of Fe-Ni-Cr alloys. To use the nomograph: (1) Knowing the composition and temperature: If an alloy of 13% Cr and 35% Ni were contemplated for use in air at 1900°F, estimate the corrosion rate as follows: Draw a straight line (line 1) connecting the % Ni and % Cr to intersect 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 Brasunas, Gow, and Harder, [Proc. Am. Soc. Testing Mater., 46:870 (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, 1964, p. 114B.)

Corrosión de aleaciones Fe-Ni-Cr al a

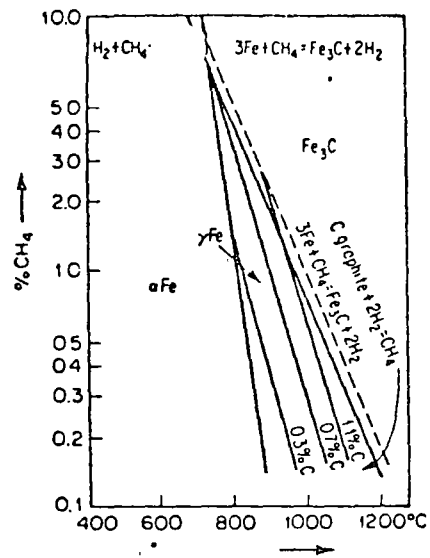


Fig. 11-12. Equilibrium diagram of the Fe-CH₄-H₂ system. [W. D. Jones, "Fundamental Principles of Powder Metallurgy," p. 543, Edward Arnold (Publishers) Ltd., London, 1960.] Note: Figure applied only for pure methane-hydrogen mixtures. Presence of inert gases (e.g., nitrogen) renders it inaccurate.

Diagrama de equilibrio del sistema Fe-CH₄-H₂

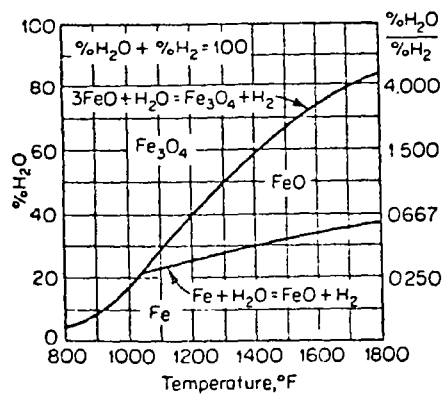


Fig. 11-14. Equilibrium diagram of the Fe-H₂-H₂O system. ("Metals Handbook," vol. 2, p. 68, American Society for Metals, Metals Park, Ohio, 1964.) Note: Figure applies only for pure H₂O-H₂ mixtures.

Diagrama de equilibrio del sistema Fe- H₂-.H₂O

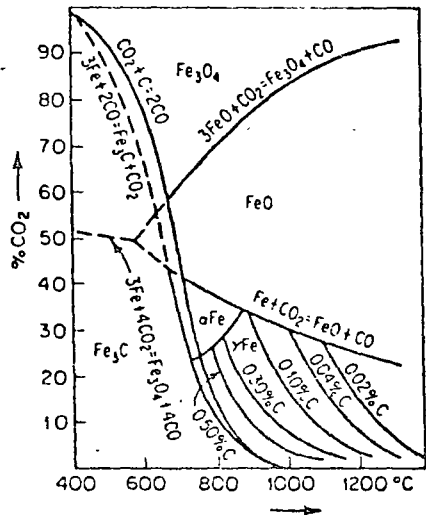


Fig. 11-15. Equilibrium diagram of the Fe-CO-CO₂ system. [W. D. Jones, "Fundamental Principles of Powder Metallurgy," p. 537, Edward Arnold (Publishers) Ltd., London, 1960.]

Diagrama de equilibrio del sistema Fe-CO-CO₂

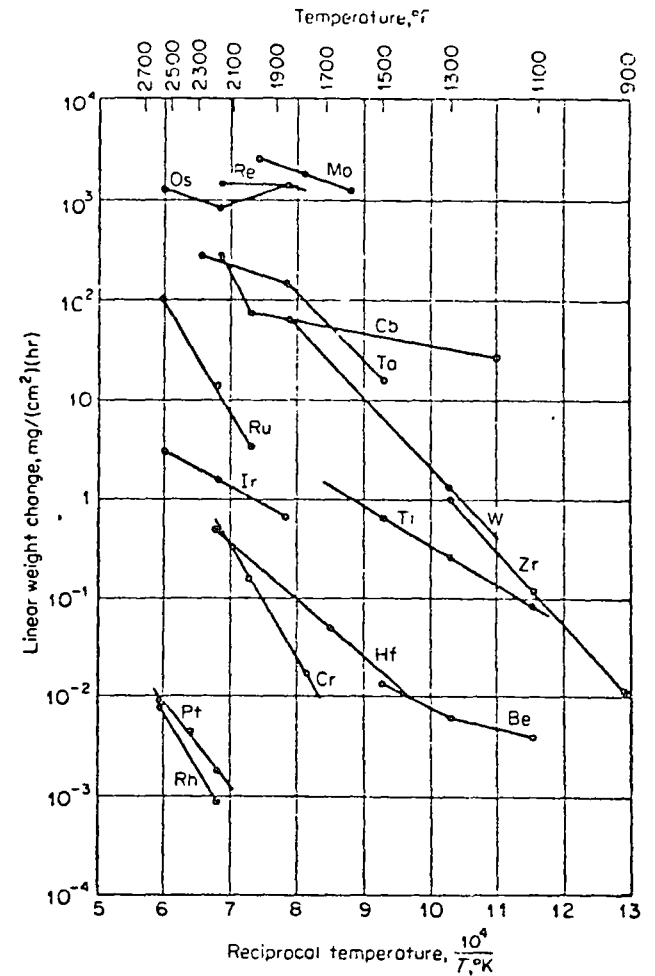


Fig. 11-11. Oxidation of refractory metals. (J. E. Campbell, DMIC Report 160, Oct. 21, 1961, p. 66. Battelle Memorial Institute, Columbus, Ohio.)

Oxidación de metales refractarios

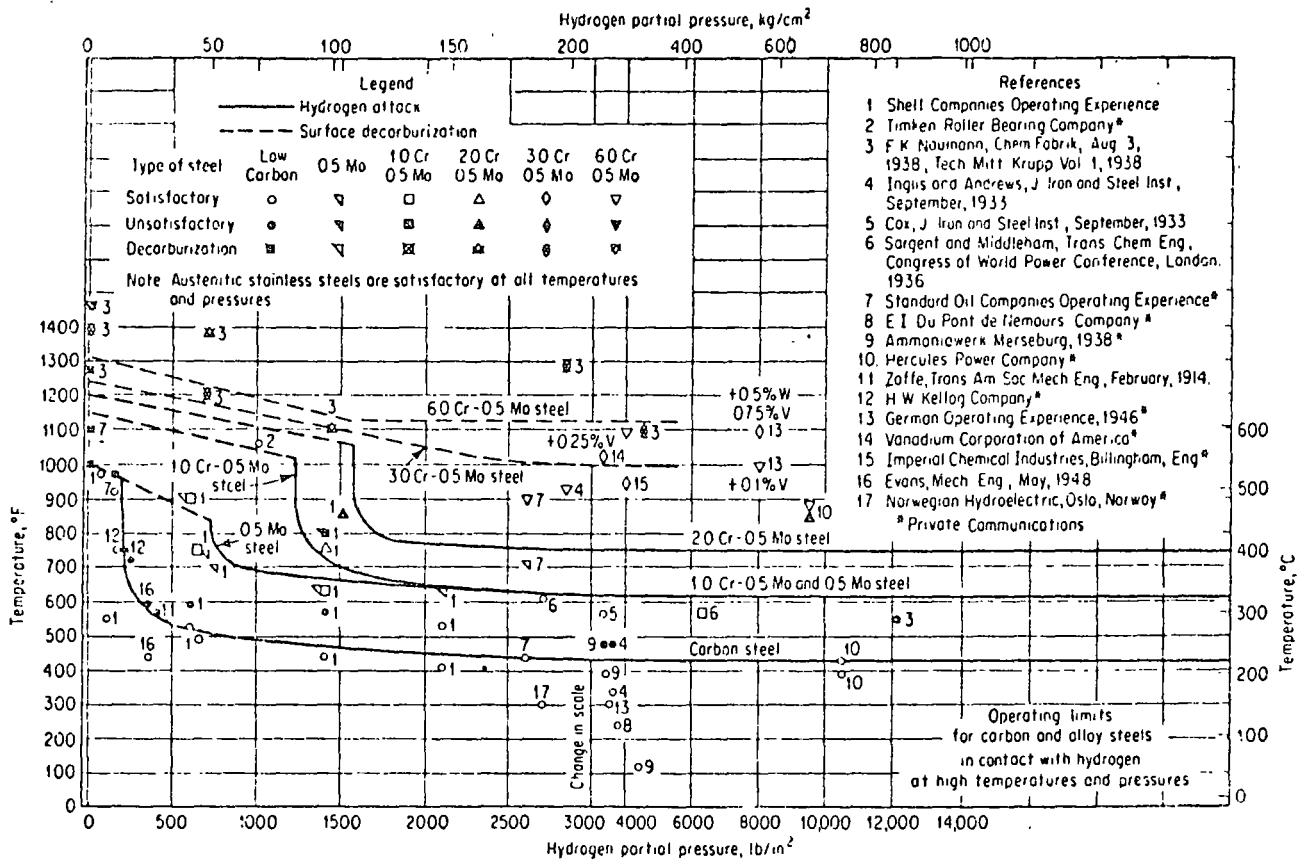


Fig. 11-13. Operating limits for carbon and alloy steels in contact with H₂ at high temperatures and pressures. [C. A. Nelson, *Petrol. Refiner*, 29:104 (1950).]

Líneas límites para la operación de aceros al carbono y aleados en contacto con H₂ a altas temperaturas y presiones.

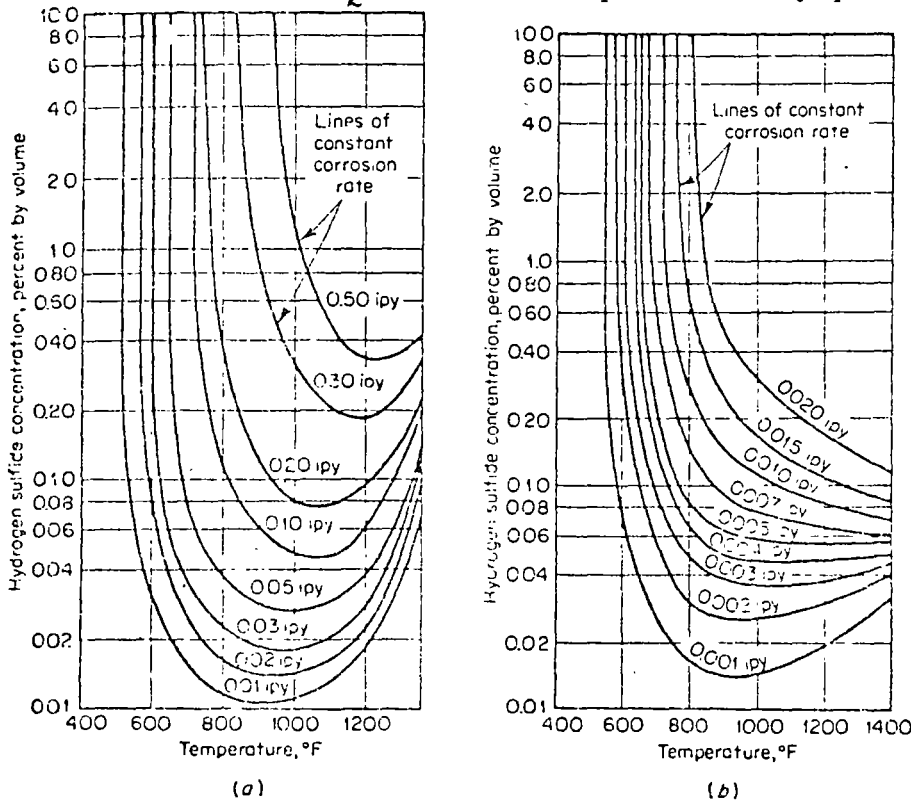


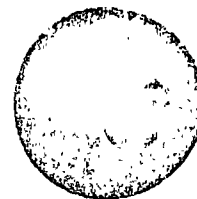
Fig. 11-16. Resistance of Cr and Cr-Ni steels in H₂S at elevated temperatures. (a) Effect of temperature and hydrogen sulfide concentration on corrosion rate of 0 to 5% chromium steels. Graph is from laboratory data at 175 to 500 psig hydrogen pressure. (b) Effect of temperature and hydrogen sulfide concentration on corrosion rate of chromium-nickel austenitic steels. Graph is from laboratory data at 175 to 500 psig hydrogen pressure. [Technical Committee Report 53-10, *Corrosion*, 15:125f (1959).]

Resistencia de aceros al Cr y al Cr-Ni en H₂S a temperatura elevada

- a) efecto de T y CH₂S sobre aceros de 0 a 5% Cr
- b) efecto de T y CH₂S sobre aceros austeníticos.



centro de educación continua
división de estudios superiores
facultad de Ingeniería, unam



INGENIERIA DE CORROSION: TEORIA Y APLICACIONES

3. LAS PRINCIPALES FORMAS DE CORROSION

DR. YVAN HOUBAERT IRMEN

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.

24

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

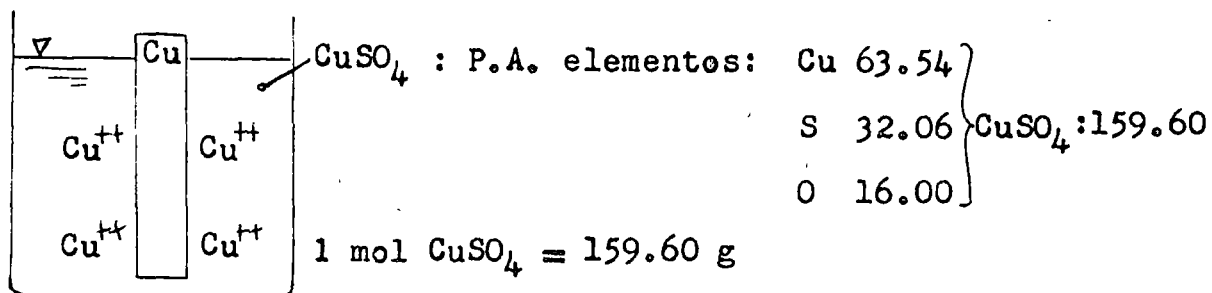
Normalmente, cuando se sumergen dos materiales diferentes en una solución corrosiva o conductora, se establece un potencial eléctrico entre los dos, una corriente de electrones fluye y causa una corrosión en el ánodo (ver cap. 2).

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.

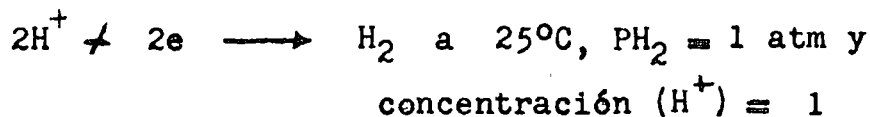
3-1 Fuerza electromotriz y serie galvánica

La base para la predicción de las condiciones de corrósión 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
↑ Noble or cathodic	Au-Au ³⁺	+1.498
	Pt-Pt ²⁺	+1.2
	Pd-Pd ²⁺	+0.987
	Ag-Ag ⁺	+0.799
	Hg-Hg ₂ ²⁺	+0.788
	Cu-Cu ²⁺	+0.337
	H ₂ -H ⁺	0.000
	Pb-Pb ²⁺	-0.126
	Sn-Sn ²⁺	-0.136
	Ni-Ni ²⁺	-0.250
	Co-Co ²⁺	-0.277
	Cd-Cd ²⁺	-0.403
	Fe-Fe ²⁺	-0.440
	Cr-Cr ³⁺	-0.744
	Zn-Zn ²⁺	-0.763
↓ 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) (80 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)	
Active or anodic	↓	Cadmium
		Commercially pure aluminum (1100)
		Zinc
		Magnesium and magnesium alloys

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

<i>Environment</i>	<i>Uncoupled</i>		<i>Coupled</i>	
	<i>Zinc</i>	<i>Steel</i>	<i>Zinc</i>	<i>Steel</i>
0.05 M MgSO ₄	0.00	-0.04	-0.05	+0.02
0.05 M Na ₂ SO ₄	-0.17	-0.15	-0.48	+0.01
0.05 M NaCl	-0.15	-0.15	-0.44	+0.01
0.005 M NaCl	-0.06	-0.10	-0.13	+0.02

Cinc y acero se corren 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 varía, y 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 corren 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 corrrosión galvánica. Algunas veces se usan varias simultánea - mente.

- a. selección de materiales lo más cercano posible en la serie galvánica
- b. evitar el efecto de area 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 e 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

34.

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 capa sellada. Una rayadura de la capa de estaño causa mayor corrosión (efecto de área). También es usual conectar una barra de magnesio a una tubería enterrada o al casco de un barco para lograr una protección catódica. En el capítulo 6 se discutirá la protección catódica por medio de 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

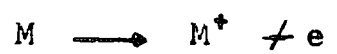
producen condiciones ideales para una solución estancada y entonces corrosión en empaque.

3-8 Mecanismo

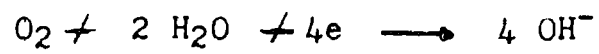
En muchos libros de texto sobre corrosión se explica que la corrosión en grietas se debe a una aireación diferencial, a veces llamada pila o celda de Evans. Este tipo de celda galvánica es una de diferencia de concentración. Actualmente, ya no se acepta la teoría de aireación diferencial, aunque sí hay 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 rechache en una agua marina aireada (pH = 7). Las reacciones generales son:

a) oxidación de metal (ánodo local)



b) reducción de oxígeno (cátodo local)

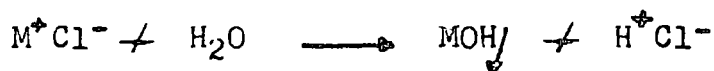


Al principio, esta reacción ocurre sobre toda la superficie del material, incluso en el interior de la grieta. Se conserva el equilibrio de carga debido a la compensación entre los iones M^+ y OH^- . Después de algún tiempo, el porcentaje de O_2 disuelto en la grieta disminuye, debido a la falta de convección, 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.

34

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 o 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 ferrroso 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	ampollas y filamentos deformados
100	ampollas

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 muchos tipos de películas. Desde luego, una película de baja permeabilidad para agua suprimirá la corrosión en filamentos.

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

Mecanismo

No se entiende totalmente el mecanismo de la corrosión filiforme, pero parece ser básicamente un caso especial de corrosión en grieta. En la figura 3-13 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 pueden variar mucho a pesar de condiciones de ensayo parecidas. La falla por picadura es usualmente imprevista y muy rápida.

3-11 Forma y crecimiento de la picadura

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

Usualmente, la picadura crece en la dirección de la gravedad (hacia abajo). Hasta que aparezcan las primeras 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 intermediaria 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 O₂ 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 $Fe(OH)_3$, 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~~^{cloruros} metálicos y a la agresividad del ácido HCl resultante. Las picaduras se deben principalmente a los iones de los halógenos, sobre todo cloruros, bromuros e hipocloruros. Los fluoruros y los yoduros no tienden tanto a provocar picaduras.

Iones metálicos oxidantes juntos con cloruros son muy agresivos para picadura, sobre todo los iones cúpricos, férricos y mercúricos. 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
cromo	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 em bargo, es posible comparar 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 corrosi vo 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.

INTER
CORROSION CRISTALINA

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

La causa de una corrosión intercrystalina puede ser:

- impurezas segregadas en los límites de grano
- enriquecimiento de un elemento de aleación en los límites
- empobrecimiento de uno de los elementos de aleación en los límites de grano

Por ejemplo, pequeñas cantidades de fierro 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_{23}C_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 barranca profunda entre los granos. Los carburos de cromo son muy pequeños, se disuelven y sólo son visibles con la ayuda del microscopio electrónico, en el cual se observa que tienen una estructura de hojas envolviendo los cristales.

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 3-28 muestra una serie de perfiles de temperatura-distan-

cia paralelas y con distancia aumentando hacia la línea de la soldadura (línea negra ancha). Toda la estructura tridimensional visible sobre el bloque se mueve simultáneamente con la soldadura, en el caso presente de la derecha hacia la izquierda. Los perfiles marcados con pequeñas cruces son aquellos que causarían una sensibilización.

La figura 3-29 representa el mismo fenómeno en un diagrama ligeramente diferente: se colocaron termopares en los puntos A, B, C. y D de la placa a soldar y se graficaron las variaciones de la temperatura con el tiempo durante el proceso de soldadura. El metal en los puntos B y C y entre 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.

3-20 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-quenched"

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°F 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 ^{repa}eraciones 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 ^{ur}carburosizantes (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 carbo (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 Cb 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 fué posible bajar el C a menos de 0.08% hasta que se desarrollaren los procesos de aceración, con oxígeno puro (BOF = basic oxygen furnace) y se produjo fierro-cromo de bajo carbono.

Los aceros inoxidable 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 inoxidable establecidos 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)

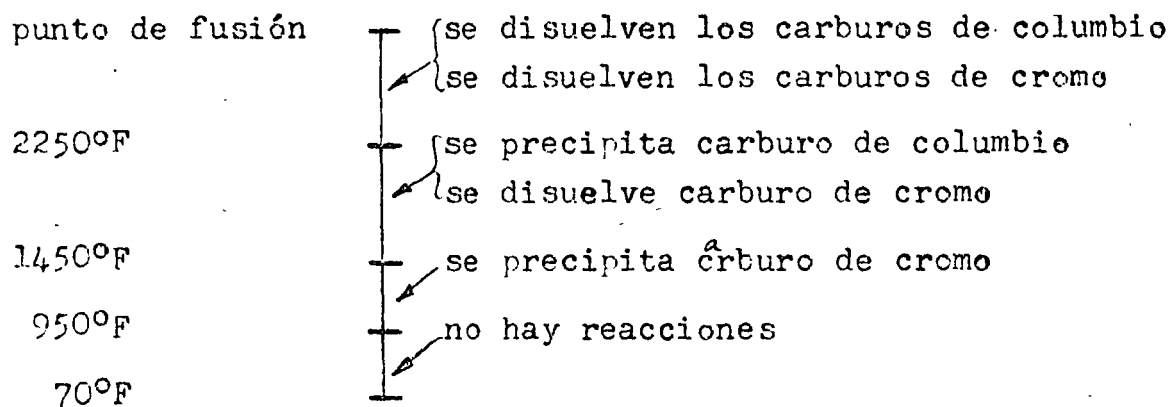
c. Las variaciones térmicas del material fueron diferentes.

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.

3-22 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 potencial 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_5Al_8 , Mg_2Si , MgZn_2 y MnAl_6 también reduce la resistencia a la corrosión intergranular, aunque menos drásticamente.

Aleaciones de cinc conteniendo aluminium 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 "decinquificación". 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 decinquificación

El latón amarillo común es una aleación de 70% Cu con unos 30% Zn. A menudo es posible observar una decinquificación 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 decinquificación: 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 decinquificación. Si la zona decinquificada fuera un cobre puro de buena resistencia mecánica, no habría problema. Desafortunadamente, la sección decinquificada 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 decinquificada 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 decinquificación casi no modifica ni las dimensiones ni el peso del material, de modo que en la práctica es a veces difícil darse cuenta que hubo una decinquificación, sobre todo si el material está recubierto de polvo, lodo o productos de corrosión.

Usualmente, la decinquificación uniforme o de capas ocurre en latones de alto contenido en cinc y en medios claramente ácidos. La decinquificación 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 decinquificación 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 decinquificación

Se propusieron dos teorías para explicar la decinquificación.

a. se disuelve el cinc dejando vacancias en la estructura del latón. Esta teoría no se comprobó y no puede explicar una penetración profunda de la deciniquificación, ya que la difusión de metal hacia la superficie y de iones corrosivos hacia el interior es muy lenta.

b. se acepta generalmente el siguiente mecanismo en tres pasos:

- se disuelve el latón (Cu ≠ Zn)
- los iones de cinc permanecen en la solución
- los iones de cobre se depositan sobre el latón restante.

Se sabe que el cinc es bastante reactivo, mientras que el cobre es mas noble (ver potenciales eletroquímicos). El cinc se corroe en agua pura con la reacción catódica de reducción de H₂O en gas H₂ e iones hidroxílicos. Entonces, una deciniquificación puede ocurrir en la ausencia de O₂ disuelto. Desde luego, la presencia de O₂, 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^o por protección catódica. Sin embargo, estos métodos no son económicos para la práctica. Es más usual elegir una aleación menos susceptible, como p. ej. el latón rojo (15% Zn),

el cual casi no presenta 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

Cuando 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 bajó el cromo hasta un valor de 11% en la superficie, debido a un tratamiento térmico efectuado en atmósfera oxidante, seguido por un decapado.

CORROSION-EROSION

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 ~~o~~ 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 muchos casos, la falla por corrosión-erosión ocurre en un tiempo relativamente corto y es más fuerte que lo esperado debido al hecho que muchas pruebas de evaluación de la resistencia a la corrosión 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 especialmen

te sensibles a la corrosión-erosión.

Muchos tipos de medios corrosivos pueden causar corrusión-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 susp^ensión (lodo) son muy destructivos en términos de corrosión-erosión.

Cualquier tipo de equipo expuesto a fu^lidos 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, continúa 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= 8 e inferior a pH=6. La capa sobre probetas con mucho ataque es de aspecto granular y consiste en Fe_3O_4 (magnetita). Para $pH < 5$, la 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 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ y $\text{Fe}(\text{OH})_3$, 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 y entonces mayor fuerza protectora.

Ejemplo No. 5

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

Ejemplo No. 6

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

Finalmente, hay que mencionar que el uso efectivo de inhibidores para reducir la corrosión-erosión depende en muchos casos de la naturaleza y del tipo de 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)	5	—	236
Aluminum brass	2	—	105
90-10 Cu Ni (0.8% Fe)	5	—	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
Haselloy C	<1	—	3
Titanium	0	—	0

* Immersed in tidal current.
† Immersed in seawater flume.
‡ Attached to immersed rotating disk.
Source: International Nickel Co.

Generalmente, un aumento en velocidad aumenta la corrosión, pero el efecto puede ser nulo o sólo aumentar ligeramente hasta que se alcance alguna velocidad crítica, después de la cual aumenta mucho la corrosión. En la tabla anterior se observa p. ej. que a menudo la corrosión aumenta poco de 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, cosa que ocurre a alta presión de vapor cuando el flujo pasa por válvulas.

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

La velocidad puede reducir la corrosión cuando aumenta la efectividad de los inhibidores, ya que el abasto de estos productos hacia la superficie es mejor si hay más flujo de líquido. Se sabe por ejemplo que se requiere menos nitrato de sodio para proteger el acero en agua dulce 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 108°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 o intercambiadores de calor, porque hay una variación brusca del diámetro de los conductos.

Cualquier obstáculo en el flujo de un líquido, como p. ej. depósitos, grietas, esquinas, cambios bruscos de sección, etc... disturben 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_2O_3 , la cual es 500 mV más noble que el acero, causando así una corrosión galvánica con efecto de área desfavorable.

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

3-34 Naturaleza del metal o de la 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 (\neq 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 fierro 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 bomba de agua, se forman y se destruyen las burbujas rápidamente. Se demostró con cálculos que una burbuja en colapso rápido produce ondas de choque con presiones hasta de 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 otro equipo sujeto a cavitación.

Un daño por cavitación tiene un aspecto semejante a las superficies 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 indefinitivamente 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 loss 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	69.5	65.2
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	15.3	14.5
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	5	52.4	54.5
Bronze (Cu, Zn, Al, Mn)	Forged	60-70	20-30	*	*	19.2	19.9
Bronze (Cu, Zn, Fe, Mn)	Cast	58	40	1	*	53.0	55.4
Bronze (Cu, Sn, Zn)	Cast	88	10	2	65.8	57.4
Nickel (Cu, Fe, Si)	Cast	32-33	4	62-63	2	20.0	21.4
Nickel (Cu, Fe, Mn)	Drawn	29	1	68	1	53.3	53.2
Nickel (Cu)	Rolled	70	30	86.2	87.6
Iron	Cast	3.1	2.3	0.12	0.07	0.75	50.1	80.9
Iron	Cast	3.4	1.3	0.08	0.25	0.75	69.8	115.3
Iron	Cast	3.4	2.3	0.59	89.7	100.2
Iron (Cu, Ni, Cr, Si)	Cast	3.0	1.9	6.0	4.0	14.4	41.6	51.4
Iron (Mo)	Cast	3.3	1.3	0.40	0.51	54.1	63.9
Iron (Mn, Cu, Ni, Cr)	Cast	3.0	1-2	6.0	0.10	0.04	1.0	1-3	12-15	85.3	95.3
Steel	Rolled	0.35	0.45	0.67	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	0.50	78.2	82.4
Steel	Cast	0.37	0.31	0.04	0.04	1.10	44.8	53.6
Steel	Cast	0.26	0.32	0.04	0.04	0.60	72.9	80.9
Steel (Ni, Cr)	Rolled	0.34	0.20	0.03	0.02	0.52	0.60	1.18	20.0	22.0
Steel (Ni)	0.19	0.02	0.02	0.60	2.2	61.3	64.0
Stainless steel (Cr)	Rolled	0.08	0.57	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	0.15	0.50	0.50	16-20	8-12	13.5	13.4
Stainless steel (Cr, Ni)	Rolled	0.07	0.37	0.14	0.19	0.48	18.4	8.7	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 deslizamiento: se forman picaduras y rayas en el material, rodeado de productos de corrosión. Este tipo de corrosión se observó en partes de motores, componentes de automóviles, partes atornilladas y otras máquinas. La corrosión-desgaste (inglés: fretting corrosion) en un caso especial de corrosión-erosión y ocurre 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 ($= 10^{-8}$ 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 fenómeno.

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

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

1. lubricar con aceites y grasas de baja viscosidad y alta tenacidad, reduciendo así la fricción entre las partes y excluyendo el oxígeno; a veces se usan recubrimientos fosfáticos y aceite porque los poros del recubrimiento fungen como pequeños tanques de almacenaje del aceite.

2. aumentar la dureza de uno o ambos materiales en contacto, eligiendo la combinación adecuada de componentes, como se da en la tabla 3-3 siguiente, en la cual se nota que los materiales duros resisten más que los blandos. Un aumento de la dureza superficial p.ej. por perdigonado también aumenta la resistencia a la corrosión desgaste.

Table 3-3 Fretting Resistance of Various Materials

<i>Poor</i>	<i>Average</i>	<i>Good</i>
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 ex
cluir el oxígeno de la superficie

5. aumentar la carga para reducir el deslizamiento en-
tre 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 realtivo 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 MgCl₂ en ebullición (154°C) reduce la resistencia del 304 a aquella del material a la temperatura de 1200°F (=650°C).

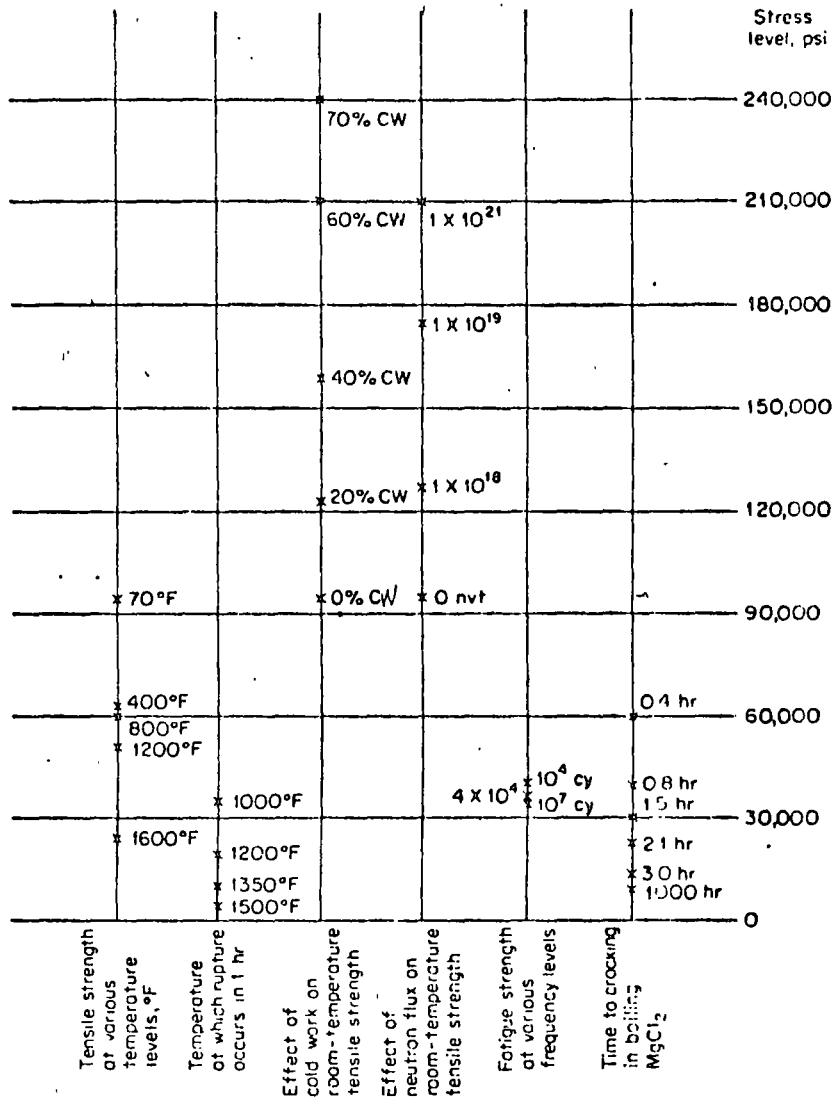


Fig. 3-54. Comparison of fracture stresses by various techniques compared with stress-corrosion cracking. Material: type 304 stainless. (Courtesy Dr. R. W. Stachle, Ohio State University.)

Dos 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

cristalina (a través de los granos o cristales). A veces aparecen las dos formas de grieta en el mismo material, dependiendo 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

bargo, 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
Copper alloys	Ammonia vapors and solutions Amines Water, water vapor		Mixed acids (H ₂ SO ₄ -HNO ₃) HCN solutions Acidic H ₂ S solutions
Gold alloys	FeCl ₃ solutions Acetic acid-salt solutions		Seawater Molten Na-Pb alloys
Inconel	Caustic soda solutions	Stainless steels	Acid chloride solutions such as MgCl ₂ and BaCl ₂
Lead	Lead acetate solutions		NaCl-H ₂ O ₂ solutions Seawater H ₂ S NaOH-H ₂ S solutions
Magnesium alloys	NaCl-K ₂ CrO ₄ solutions Rural and coastal atmospheres Distilled water		Condensing steam from chloride waters
Monel	Fused caustic soda Hydrofluoric acid Hydrofluosilicic acid	Titanium alloys	Red fuming nitric acid, seawater, N ₂ O ₄ , methanol-HCl
Nickel	Fused caustic soda		

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 3-54 representa el efecto de la temperatura sobre el agrietamiento de aceros inoxidable. La figura 3-55 muestra datos parecidos para la fragilización cáustica de aceros soldados, sin tratamiento térmico.

El estado físico del ambiente corrosivo es muy importante: aleaciones expuestas a medios corrosivos homogéneos resisten ~~una~~ 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 30% 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 + 18% 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 CBT en cobre de pureza 99.999% en soluciones conteniendo $\text{Cu}-(\text{NH}_3)_5^{2+}$ (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 es la dirección~~ del laminado, lo que se debe a la distribución diferente de la precipitación durante el proceso de ~~laminado~~ laminación.

La figura 3-71 muestra el aumento en resistencia al AGBT 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 trancos (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, debida 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 o intergranular, se supone que las zonas de límite de grano son más anódicas (menos resistentes a la corrosión), debido a fases precipitadas, empobrecimiento o absorción preferencial, creando así un camino para la grieta de corrosión bajo tensión.

3-44 Métodos de prevención

Como se conoce bien el mecanismo de la corrosión bajo tensión, los métodos de prevención de este tipo de cor-

sión 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 éste último no es satisfactorio. Aunque el acero ordinario es menos resistente a una corrosión general que el inoxidable, es mucho menos susceptible a una corrosión bajo tensión, 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 rfa por ACBT y no por fragilización por hidrógeno, ya que en estos casos la corriente catódica causaría aún más daño (ver 3-51).

5. adición de inhibidores como fosfatos y otros tipos inorgánicos y orgánicos se utilizó ~~ya~~ ya con éxito para reducir

el ACBF 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". Esto 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 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 ferrosas 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, o 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-

tas 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 broncees al aluminio tienen una buena resistencia a la corrosión-fatiga en agua, pero en agua marina, los broncees 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 ~~de~~ 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 esfuerzos 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 perdigado 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.

DAÑO POR HIDRÓGENO

3-46 Características

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

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

La formación de ampollas de hidrógeno se debe a la penetración de hidrógeno en el metal, lo que resulta en una deformación local del material y en casos extremos en una fractura total de la estructura. La consecuencia de una penetración de hidrógeno también puede ser la fragilización (pérdida de ductilidad y de resistencia mecánica) del metal. La descarburización (reducción del porcentaje en carbono del acero) ocurre en atmósferas húmedas de alta temperatura y reduce la resistencia mecánica y la dureza del material. El ataque por hidrógeno es una interacción entre el hidrógeno y algún componente de la aleación a alta temperatura. Estos dos fenómenos se discuten 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 al H_2 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 (H₂) 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 iones 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 umentarán entonces la concentración de hidrógeno atómico en la superficie metálica.

3-48 Amplias 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-

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: 1.3; Cr: 0.20; 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 se trata 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 un empleo de los métodos siguientes:

1) usar aceros "limpios": el acero efervescente tiene muchas microvacancias y la sustitución por acero calmado aumenta 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, plástica o mecánica.

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.



centro de educación continua
división de estudios superiores
facultad de ingeniería, unam



INGENIERIA DE CORROSION: TEORIA Y APLICACIONES

PRUEBAS DE CORROSION

DR. YVAN HOUBAERT IREM

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 todos modos, ensayos bien planeados y bien efectuados resultan en reproducibilidad y confiabilidad.

Cuando se efectúan pruebas de corrosión para selección de un material para un caso específico de la industria, es muy importante duplicar 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 la cual 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 ^{prue}bas 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} o antiguos para determinar los ambientes en

los cuales son utilizables. Una gran parte de este trabajo se efectúa en los laboratorios de los productores de esas aleaciones.

3. control de la resistencia a la corrosión de un material o de corrosividad del ambiente, usualmente en forma de ensayos de rutina para checar la calidad del material, por ejemplo ensayo Huey (ácido nítrico 65% hirviendo) para checar el tratamiento térmico 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

con 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 usa una superficie limpia para efectuar pruebas de corrosión.

Es también importante tener un estado de superficie estándar para facilitar comparaciones; es bastante usual lijar sobre papel esmeril hasta n° 120 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 inoxidable 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

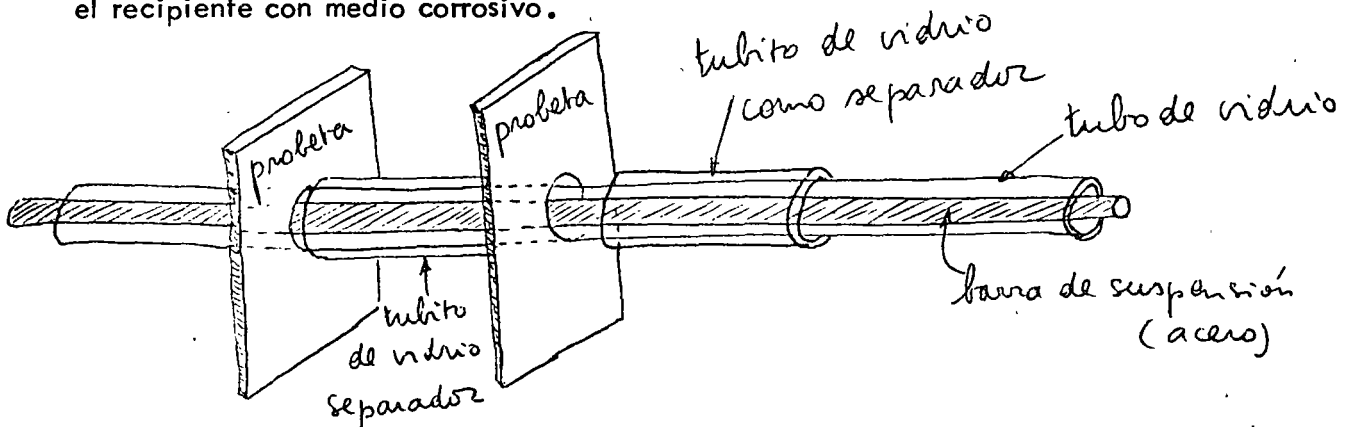
Las siguientes consideraciones son importantes para los métodos de exposición del material al medio corrosivo:

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 checar 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.

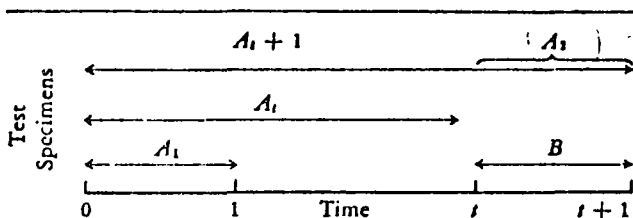
ver tablas 4-1 y 4-2 página 118

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-interval Test



Identical specimens placed in same corrosive fluid; imposed conditions of test constant for entire time ($t + 1$); A_1 , A_1 , $A_1 + 1$, B , represent corrosion damage experienced by each test specimen; A_2 is calculated by subtracting A_1 from $A_1 + 1$.

Occurrences during corrosion test

Liquid corrosiveness	Criteria	Metal corrodibility	Criteria
Unchanged	$A_1 = B$	Unchanged	$A_2 = B$
Decreased	$B < A_1$	Decreased	$A_2 < B$
Increased	$A_1 < B$	Increased	$B < A_2$

Combinations of situations

Liquid corrosiveness	Metal corrodibility	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
5% 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-interval Corrosion Test*

	Interval, days	Weight loss, mg	Penetration, mils	Apparent corrosion rate, mpy
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

$A_2 < B < A_1$
 $0.05 < 0.11 < 1.69$

* Conditions: Duplicate strips of low-carbon steel, $\frac{1}{4} \times 3$ in., immersed in 200 ml of 10% 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 checar con una prueba de corrosión en un medio guardando el tiempo t sin contacto con metales y comparar el resultado obtenido con A_1 .

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

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^ode 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 de producto de corrosión, ya que a menudo el aspecto de la superficie puede proporcionar información sobre las causas o el mecanismo de la corrosión que ocurrió.

Como se mide directamente una pérdida de peso de la muestra, es importante eliminar totalmente la capa que se compone de los productos de corrosión (metal ya oxidado y entonces corroído). Los productos de corrosión pueden ser clasificados en sueltos o 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 electrolíticos: La probeta se hace cátodo por corriente aplicada en una solución específica con o sin inhibidores.

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

Un método de limpieza electrolítica muy usual es el siguiente:

solución	: H_2SO_4 5%
ánodo	: carbono
cátodo	: probeta
densidad de corriente catódica	:
	$20 \text{ A/dm}^2 = 1.3 \text{ A/plg}^2$
inhibidor	: inhibidor orgánico, por ejemplo: Rhodine 2 ml/litro de solución
temperatura	: $165^\circ F$
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 $400^\circ C$. El recipiente y simultáneamente el ánodo puede ser un vaso de Monel. Se aplica una densidad de corriente catódica de 1 A/plg^2 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/plg^2 .

Aluminio y sus aleaciones

Se recomienda un tratamiento alternado de sumersión en HNO_3 (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 $H_2 SO_4$ 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 $H_2 SO_4$ 20% caliente con inhib^{idor} orgánico. Otro método es la exposición en Na OH 20% en ebullición con 10% de cinc en polvo. Una limpieza intermitente con brocha puede ser práctica. Para pruebas de corrosión (oxidación) a alta temperatura, un templado de la probeta puede ser favorable ya que lleva a un agrietamiento de la capa de óxido.

Aceros y aleaciones inoxidables.

Ya se describieron los métodos electrolíticos en solución acuosa y sales fundidas. También se usan los tratamientos Na OH+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 ($Cr O_3$)

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 am^oniaco 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 18-8S.

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

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

$$\text{mpy} = \frac{534 W}{\text{DAT}} \quad \text{con } W = \text{pérdida de peso (mg)}$$

$$D = \text{densidad (g/cm}^3\text{)}$$

$$A = \text{área (plg}^2\text{)}$$

$$T = \text{tiempo (horas)}$$

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.

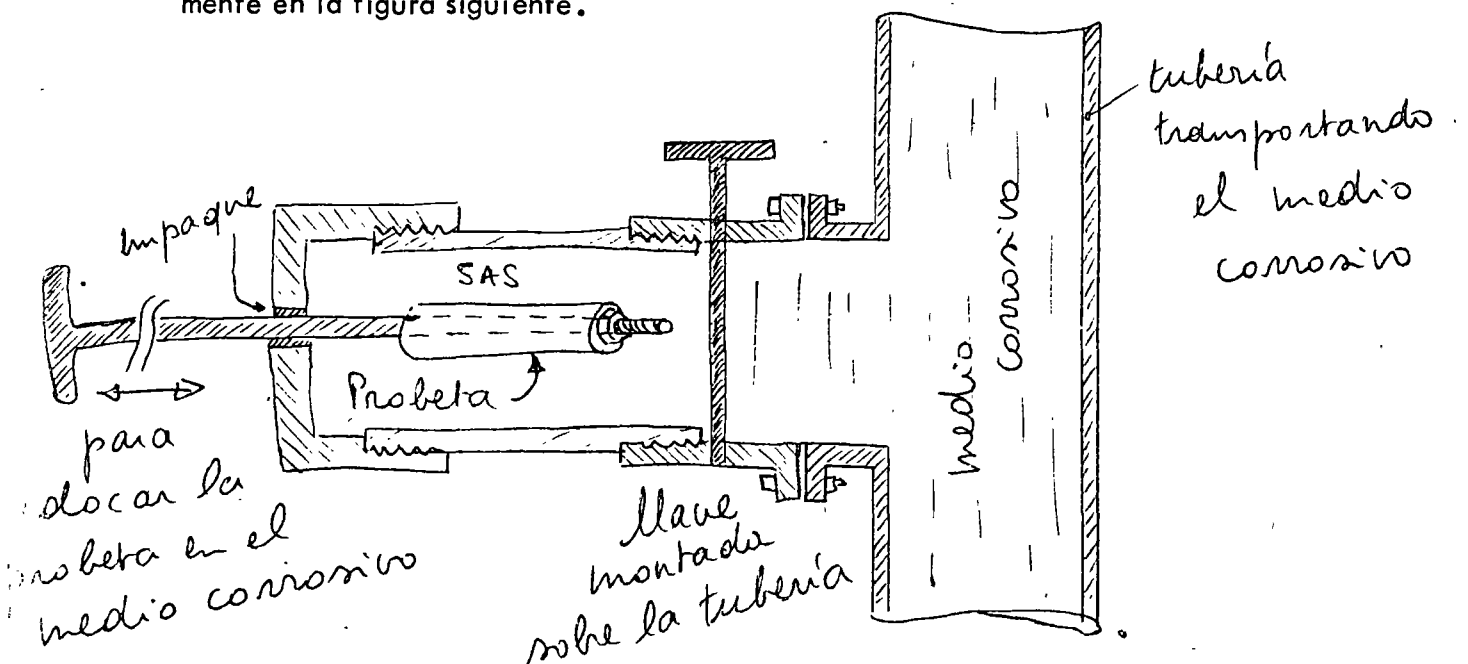
Para estudiar el efecto de área es posible simular la celda compuesta de una tubería de latón con remache de acero por una lámina de latón con llave de acero.

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 lleva el líquido corrosivo directamente sobre una probeta fija (efecto de impacto) o sobre una probeta colocada sobre un disco en rotación (prueba de alta velocidad). Además, es posible colocar probetas directamente en el tanque para examinar su comportamiento a baja velocidad.

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

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, au~~men~~tando 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~~48~~ horas: un acero sensibilizado presenta una corrosión fuerte. Las velocidades de corrosión aceptadas son 18 mpy/ para acero 304 templado (quench-annealed), 30 mpy para CF-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 deletérea 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 σ_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} "granimetúa". 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 continuo 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 alamo

bre, se reduce su sección conductora y aumenta la resistencia eléctrica. Las ventajas principales de esa 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 Taton 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} ~~o en~~ una zona más sensible a la corrosión y la superficie plana. Se supone que la misma relación será aplicable en el caso real si el material se expone a condiciones comparables. Por ejemplo, si se determinó que la relación entre el tiempo para deterioro en una esquina y para deterioro superficial es de 0.2 y se observa una corrosión de 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 sin fin de métodos para presentar y resumir datos de corrosión en informes, literatura comercial y científica, publicaciones, etc. Es bastante difícil llegar a una estandarización de los datos de corrosión, ya que existen diferentes métodos de estudio. 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} 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} 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.



centro de educación continua
división de estudios superiores
facultad de ingeniería, unam



INGENIERIA DE CORROSION

CAPITULO 5: M A T E R I A L E S

DR. IVAN HOUBAERT IRMEN

OCTUBRE, 1978.

CAPITULO 5 : MATERIALES

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

5-1 Propiedades mecánicas

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

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

5-2 Otras propiedades

Otras propiedades importantes para el ingeniero de

corrosión son la densidad, la fluidez o colabilidad, la formabilidad, las propiedades térmicas, eléctricas, ópticas, acústicas y magnéticas, la resistencia a la radiación atómica, etc...

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

METALES Y ALEACIONES

5-3 Fundiciones de hierro

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

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

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

Table 5-1 Typical Mechanical Properties of Gray Iron Test Bars

ASTM class	Tensile* strength, lb/in. ²	Compressive strength, lb/in. ²	Fatigue limit, lb/in. ²	Brinell hardness
20	22,000	83,000	10,000	156
25	26,000	97,000	11,500	174
30	31,000	109,000	14,000	201
35	36,500	124,000	16,000	212
40	42,500	140,000	18,500	235
50	52,500	164,000	21,500	262
60	62,500	187,500	24,500	302

* Can be improved substantially by heat treatment.
SOURCE: ASM Metals Handbook 1:354 (1961).

La alta resistencia a la compresión es la propiedad más notable de la fundición gris, la cual es frágil y casi no tiene ductilidad, debido al efecto de entalladura de las escamas de grafito. La fundición gris no tiene un límite elástico bien definido, pero se usa en general 85% del esfuerzo a la ruptura. El módulo elástico es difícil de determinar, ya que la curva esfuerzo-deformación no es recta; su valor varía entre 9.6 y 23.5×10^6 lbs/plg², con el valor mínimo para la clase 20 y el valor máximo para la clase 60. La resistencia al impacto es bastante baja pero mejor para el material con la máxima relación de resistencia a la tensión entre dureza. La fundición gris tiene una alta capacidad de amortiguamiento, una densidad que varía entre 7 y 7.35 según la composición y conductividades térmicas y eléctricas inferiores que el hierro puro.

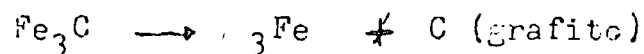
Fundición blanca

En la fundición blanca, casi la totalidad del carbono se encuentra en forma del carburo de hierro Fe_3C , llamado cementita. Este material es extremadamente duro y frágil, contiene poco Si (que es un elemento grafitizante). Se puede evi

tar la formación de grafito (fundición gris) enfriando rápidamente la fundición para obtener una solidificación blanca en lugar de gris (p.ej. para la bancada de un torno)

Fundición maleable

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



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

Hierro dúctil o fundición nodular

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

5-4 Fundición de alto silicio

Cuando el porcentaje en silicio de una fundición gris aumenta hasta más de 14%, el material se hace extremadamente resistente a la corrosión en muchos medios corrosivos, con la excepción notable de HF, representando así la aleación comercial

(no preciosa) más universalmente resistente a la corrosión. Además, debido a su dureza, la aleación resiste bastante la corrosión-erosión.

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

La resistencia a la ruptura de Duriron y de Durichlor 51 es de 20,000 psi ($=14 \text{ kg/mm}^2$), su dureza es de 520 Brinell, y su densidad relativa 70. Ambas aleaciones sólo se dejan maquinar por esmerilado y su soldadura es muy difícil: es posible soldar tuberías, pero no estructuras complejas.

Ambos materiales sólo se usan en forma de piezas coladas como tubería de drenaje, bombas, válvulas, etc... Se usan también mucho como ánodo para una protección catódica (ver capítulo 6).

La excelente resistencia a la corrosión de los hierros

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

5-5 Fundiciones aleadas

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

Las fundiciones austeníticas (Ni-Resist) de alto Ni y Cr pueden llevar hasta 7% de Cu y son las fundiciones grises más dúctiles. Siete variedades de Ni-Resist contienen de 14 a 32% Ni, 1.75 a 5.5% Cr y su resistencia mecánica varía de 25 a 45,000 psi (17.5 a 31.5 kg/mm^2). También pueden producirse con grafito nodular, llegando así a una resistencia de 70,000 psi (49 kg/mm^2) con elongación de 40%. Una variedad con 35% Ni se usa cuando se requiere una expansión térmica muy baja.

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

5-5 Acero al carbono y hierro

La figura 5-4 representa el diagrama de equilibrio para el sistema Fe-C. En cursos de Metalurgia Física o de Tratamientos Térmicos se discute a fondo este diagrama básico.

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

La dureza y la resistencia mecánica de los aceros depende sobre todo de su contenido en carbono y del tratamiento térmico efectuado. Un acero al carbono puede tener las propiedades mecánicas siguientes: resistencia a la ruptura de 40 a 200,000 psi (28 a 140 kg/mm²), dureza Brinell de 100 a 500 y elongación 5 a 50%.

5-7 Aceros de baja aleación

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

5-8 Aceros inoxidables

La característica principal de los aceros inoxidables es su buena resistencia a la corrosión, debido a una concentración de por lo menos 11% de cromo. El cromo es un elemento activo, pero tiene la facultad de pasivarse o de pasivar sus aleaciones, resistiendo así a muchos medios corrosivos. Existen muchos tipos de acero inoxidable y sus propiedades mecánicas, re-

sistencia a la corrosión y precio varían en un rango muy amplio, de modo que es muy importante especificar exactamente el acero que se usará en alguna aplicación.

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

Table 5-2 Chemical Compositions of Stainless Steels

AISI Type	%C	%Cr	%Ni	% other elements	Remarks
Group I Martensitic Chromium Steels					
410	0.15 max	11.5-13.5	—	—	Turbine blades, valve trim
416	0.15 max	12-14	—	Se, Mo, or Zr	"Free" machining
420	0.35-0.45	12-14	—	—	Cutlery
431	0.2 max	15-17	1.25-2.5	—	Improved ductility
410A	0.60-0.75	16-18	—	—	Very hard; cutters
Group II Ferritic Nonhardenable Steels					
405	0.08 max	11.5-14.5	0.5 max	0.1-0.3 Al	Al prevents hardening
430	0.12 max	14-18	0.5 max	—	Auto trim, tableware
442	0.25 max	18-23	0.5 max	—	Resists O ₂ and S at high temperatures
446	0.20 max	23-27	0.5 max	0.25N max	
Group III Austenitic Chromium-Nickel Steels					
201	0.15 max	16-18	3.5-5.5	5.0-7.5 Mn 0.25N max	Mn substitute for Ni
202	0.15 max	17-19	4-6	7.5-10 Mn 0.25N max	Mn substitute for Ni
301	0.15 max	16-18	6-8	2 Mn max	Strain hardens
302	0.15 max	17-19	8-10	2 Mn max	Architectural uses
302B	0.15 max	17-19	8-10	2-3 Si	Si for high temp. oxidation
304	0.08 max	18-20	8-12	1 Si max	Continuous 18-8S
304L	0.03 max	18-20	8-12	1 Si max	Very low carbon
308	0.08 max	19-21	10-12	1 Si max	"High" 18-8
309	0.2 max	22-24	12-15	1 Si max	25-12, heat resistance
309S	0.08 max	22-24	12-15	1 Si max	Lower carbon
310	0.25 max	24-26	19-22	1.5 Si max	25-20, heat resistance
310S	0.08 max	24-26	19-22	1.5 Si max	Lower carbon
314	0.25 max	23-26	19-22	1.5-3.0	Si for high temp. oxidation
316	0.10 max	16-18	10-14	2-3 Mo	18 8S Mo
316L	0.03 max	16-18	10-14	2-3 Mo	Very low carbon
317	0.08 max	18-20	11-14	3-4 Mo	Higher Mo
321	0.08 max	17-19	8-11	Ti 4 X C(min)	Ti stabilized
347	0.08 max	17-19	9-13	Cb + 1a 10 X C(min)	Cb stabilized
Alloy 20*	0.07 max	29	20	3.25 Cu, 2.25 Mo	Best corrosion resistance
Group IV Age-Hardenable Steels*					
322	0.07	17	7	0.07 Ti, 0.2 Al	
17-7PH†	0.07	17	7	1.0 Al	
17-4PH†	0.05	16.5	4.25	4.0 Cu	
14-bMoPH†	0.05 max	14	8.5	2.5 Mo, 1% Al	
AM350†	0.10	16.5	4.3	2.75 Mo	
CD1MCu‡	0.03	25	5	3.0 Cu, 2.0 Mo	

* Typical compositions
 † Commercial designations
 ‡ Cast form only

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

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

En el grupo II se encuentran los aceros ferríticos, los cuales no son templables en un tratamiento térmico, porque nunca forman la austenita necesaria para disolver todo el carbono (ver fig. 5-5). Estos aceros se componen de pura ferrita (fase α) desde el punto de solidificación hasta la temperatura ambiente.

El tipo 430 se deja conformar fácilmente y presenta buena resistencia a la corrosión atmosférica, además resiste bien al ácido nítrico y se usa en esta industria. Sin embargo, ahora se usa cada vez más el acero 304 (18-8) en estas aplicaciones debido a su mejor soldabilidad, mejor ductilidad

y mejor resistencia a la corrosión si el tratamiento térmico fué adecuado.

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

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

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

Los aceros austeníticos tienen mejor resistencia a la corrosión que los aceros de los grupos I y II y casi la mejor resistencia de los cuatro grupos con la excepción de la aleación CD-4Cu. Por eso, los aceros inoxidable se utilizan mucho en condiciones de corrosión más fuerte como en algunas industrias químicas. No se oxidan a la atmósfera y se aplican

nucha a la arquitectura, en la cocina, en la industria de los alimentos y en los casos en los cuales hay que evitar una contaminación del producto.

Los tipos 201 y 202 presentan casi la misma resistencia a la corrosión como el tipo 302. Los aceros del grupo III más utilizados en la industria son los tipos 304, 304 L, 316 y 317. Ya se discutió en el capítulo 3 el efecto del carbono en el tratamiento térmico y en la soldadura. El tipo 316 contiene molibdeno y es superior al 304 en varias aplicaciones, como resistencia a las picaduras, al ácido sulfúrico y a ácidos orgánicos calientes. Además, la resistencia a la corrosión (humeda) y a la oxidación (corrosión seca a alta temperatura) aumenta con el porcentaje en cromo y en níquel. Por ejemplo, el tipo 310, también llamado 25-20 es una aleación refractaria de muy buena calidad.

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

En el grupo IV encontramos los aceros con endurecimiento por precipitación: primero se disuelven los elementos de aleación durante un recocido de disolución (homogeneización), luego se temple la aleación, quedando así sobresaturada, y finalmente se efectúa el revenido de precipitación a temperaturas de 800°F a 1000°F (ver cursos de Tratamientos Térmicos). Es posible obtener resistencias mecánicas hasta 200,000 psi (140 kg/mm²). Las primeras 5 aleaciones del grupo IV de la tabla 5-2 se usan

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

Acero inoxidable colado

Los aceros y las aleaciones inoxidables colados tienen generalmente una composición ligeramente diferente de su tipo conformado (wrought alloy), p.ej. llevan más Si para mejor colabilidad, especialmente para piezas de sección delgada. Otra diferencia en aleaciones coladas es la posibilidad de usar estructuras "duplex" de ferrita-austenita, lo que aumenta la resistencia mecánica del material pero dificultaría mucho el conformado de las aleaciones no coladas (wrought alloys). Es posible aumentar la fracción de ferrita por un aumento en el porcentaje de formadores de ferrita (Cr y Mo) y una disminución del porcentaje de formadores de austenita (Ni, N y C). La tabla 5-3 da la designación del ACI (Alloy Casting Institute) para inoxidables colados y el equivalente según AISI para el inoxidable conformado.

Table 5-3 Alloy Casting Institute Standard Designations and Chemical Composition Ranges for Heat and Corrosion-resistant Castings

Cast alloy designation	Wrought alloy type	Composition, % (balance Fe)						Other elements
		C	Mn max	Si max	Cr	Ni		
CA-15	410	0.15 max	1.00	1.50	11.5-14	1 max	Mo 0.5 max †	
CA-40	420	0.20-0.40	1.00	1.50	11.5-14	1 max	Mo 0.5 max †	
CB-30	431	0.30 max	1.00	1.00	18-22	2 max	—	
CC-50	44G	0.50 max	1.00	1.00	26-30	4 max	—	
CD-1MCu	—	0.010 max	1.00	1.00	25-27	4.75-6.00	Mo 1.75-2.25, Cu 2.75-3.25	
CE-30	—	0.30 max	1.50	2.00	26-30	8-11	—	
CF-3	304L	0.03 max	1.50	2.00	17-21	8-12	—	
CF-8	301	0.08 max	1.50	2.00	18-21	8-11	—	
CF-20	302	0.20 max	1.50	2.00	18-21	8-11	—	
CF-3M	316L	0.03 max	1.50	1.50	17-21	9-13	Mo 2.0-3.0	
CF-8M	316	0.08 max	1.50	1.50	18-21	9-12	Mo 2.0-3.0	
CF-12M	316	0.12 max	1.50	1.50	18-21	9-12	Mo 2.0-3.0	
CF-6C	347	0.08 max	1.50	2.00	18-21	9-12	Cb: 8 × C min, 1.0 max, or Cb-T: 10 × C min, 1.35 max	
CF-16F	303	0.16 max	1.50	2.00	18-21	9-12	Mo 1.5 max, Se 0.20-0.35	
CG-8M	317	0.03 max	1.50	1.50	18-21	9-13	Mo 3.0-4.0	
CH-20	309	0.20 max	1.50	2.00	22-26	12-15	—	
CK-20	310	0.20 max	1.50	2.00	23-27	19-22	—	
CN-7M	—	0.07 max	1.50	*	18-21	21-31	Mo-Cu*	
HA	—	0.20 max	0.35-0.65	1.00	8-10	—	Mo 0.90-1.20	
HC	416	0.50 max	1.00	2.00	26-30	4 max	Mo 0.5 max †	
HD	327	0.50 max	1.50	2.00	26-30	4-7	Mo 0.5 max †	
HE	—	0.20-0.50	2.00	2.00	26-30	8-11	Mo 0.5 max †	
HP	302B	0.20-0.40	2.00	2.00	19-23	9-12	Mo 0.5 max †	
HH	309	0.20-0.50	2.00	2.00	24-28	11-14	Mo 0.5 max † N 0.2 max	
HI	—	0.20-0.50	2.00	2.00	26-30	14-18	Mo 0.5 max †	
HK	310	0.20-0.60	2.00	2.00	24-28	18-22	Mo 0.5 max †	
HL	—	0.20-0.60	2.00	2.00	26-32	18-22	Mo 0.5 max †	
HN	—	0.20-0.50	2.00	2.00	19-23	23-27	Mo 0.5 max †	
HT	330	0.35-0.75	2.00	2.50	13-17	33-37	Mo 0.5 max †	
HU	—	0.35-0.75	2.00	2.50	17-21	37-41	Mo 0.5 max †	
HW	—	0.35-0.75	2.00	2.50	10-14	58-62	Mo 0.5 max †	
HX	—	0.35-0.75	2.00	2.50	15-19	64-68	Mo 0.5 max †	

* There are several proprietary alloy compositions falling within the stated chromium and nickel ranges and containing varying amounts of silicon, molybdenum, and copper.

† Molybdenum not intentionally added.

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

La table 5-4 dá las propiedades mecánicas de algunos aceros inoxidable de los cuatro grupos. Hay que fijarse en

la gran variedad de propiedades disponibles. Los materiales de alta resistencia mecánica tienen una buena relación resistencia/peso y se usan para aviones y cohetes. Una alta dureza es deseable para resistencia a la abrasión y a veces para aplicaciones en las cuales ocurre una corrosión-erosión.

Table 5-4 Nominal Mechanical Properties of Stainless Steels

Material	Condition	Tensile strength, lb/in. ²	Yield point, lb/in. ² 0.2% offset	Elongation, % in 2 in.	Hardness	
					Rockwell	Brinell
Type 410	Annealed	75,000	40,000	30	B82	155
Type 410	Hardened, tempered at 600°F	180,000	140,000	15	C39	375
Type 410	Hardened, tempered at 1000°F	145,000	115,000	20	C31	300
Type 420	Annealed	95,000	50,000	25	B92	195
Type 420	Hardened, tempered at 600°F	230,000	195,000	25	C50	500
Type 440A	Annealed	105,000	60,000	20	B95	215
Type 440A	Hardened, tempered at 600°F	260,000	240,000	5	C51	510
Type 430	Annealed	75,000	45,000	30	B82	155
Type 416	Annealed	80,000	50,000	25	B86	170
Type 301	Annealed	110,000	40,000	60	B85	165
Type 301	Cold worked, 1/2 hard	150,000	110,000	15	C32	320
Type 304	Annealed	85,000	35,000	55	B80	150
CF-8	Annealed (15% ferrite) <i>colado</i>	87,000	47,000	52	—	150
Type 304L	Annealed	60,000	30,000	55	B76	140
Type 310	Annealed	95,000	40,000	45	B87	170
Type 347	Annealed	92,000	35,000	50	B84	160
Alloy 20	Annealed	85,000	35,000	50	B84	160
17-7PH	Annealed	130,000	40,000	35	B85	165
17-7PH	Aged 950°F	235,000	220,000	6	C48	480
17-4PH	Aged 900°F	200,000	178,000	12	C44	420
14 %MoPH	Annealed	130,000	50,000	30	B85	162
14 %MoPH	Cold rolled, aged at 900°F	280,000	270,000	2	C52	520
AM350	Annealed	160,000	55,000	40	B95	215
AM350	Aged at 850°F	220,000	190,000	13	C45	450
CD4MCu	Annealed	105,000	85,000	20	C25	240
CD4MCu	Aged at 950°F	140,000	120,000	15	C31	310

Los aceros inoxidable de las series 200 y 300 presentan casi las mismas propiedades mecánicas después de un recocido (p.ej. de normalización), con la excepción de las aleaciones coladas con estructura duplex. Observe el mayor límite elástico de CF-8 con 15% de ferrita comparado con el acero 304. Los aceros austeníticos conservan una buena ductilidad y

alta resistencia al impacto hasta temperaturas muy bajas y se usan para el manejo de oxígeno y nitrógeno líquido (eso es una propiedad típica para cualquier material cúbico a caras centradas).

El único método para endurecer un acero austenítico es la deformación en frío, lo que sólo reduce ligeramente la resistencia a la corrosión, pero en algunos medios críticos, se puede establecer una celda galvánica entre zona deformada y zona recocida. Se usa mucho el tipo 301 deformado en frío para cuerpo de trenes y camiones. Es posible deformar un acero austenítico por laminado en frío y obtener resistencia mecánica cerca de 300,000 psi (210 kg/mm²) en alambres. No se usan los tipos 301 y 302 para medios muy corrosivos, debido al bajo contenido en Cr y Ni del primero y al alto contenido en carbono del segundo.

Se discutirán las propiedades a alta temperatura de esos materiales en el capítulo 11.

5-9 Aluminio y sus aleaciones

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

bre o de bajo contenido en cobre se usan cuando se requiere mayor resistencia a la corrosión.

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

El aluminio puro es suave y débil, pero es posible alearlo y efectuar tratamientos térmicos para aumentar su resistencia mecánica y su dureza. Por ejemplo, el primer aluminio de alta resistencia contenía cerca de 4% Cu. La figura 5-6 representa el lado rico en aluminio del diagrama Al-Cu con K = solución sólida de Cu en Al y θ un compuesto intermetálico CuAl_2 . Durante un tratamiento térmico adecuado se precipita la fase θ , lo que representa una multitud de obstáculos contra el movimiento de dislocaciones o sea contra la deformación plástica del material. Sin embargo, la presencia de las partículas de una segunda fase reduce la resistencia a la corrosión, sobre todo la resistencia a la corrosión bajo tensión. A menudo, se recubre el aluminio endurecido con una capa delgada de aluminio puro (proceso y material Alclad)

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

Table 5-5 Nominal Composition of Some
Wrought and Cast Aluminum Alloys

Number	%Cu	%Si	%Mn	%Mg	%Cr	%Zn	%Fe	%Ti
<i>Wrought</i>								
1100	Commercially pure—99.2% Al minimum							
2014	4.4	0.8	0.8	0.4	0.1	0.25	1.0	0.15
3003	0.2	0.6	1.2	—	—	0.1	0.7	—
5052	0.10	low	0.1	2.5	0.25	0.10	low	—
6061	0.25	0.6	0.15	1.0	0.25	0.25	0.7	0.15
7075	1.6	0.5	0.30	2.5	0.3	5.6	0.7	0.20
7178	2.0	0.50	0.3	2.7	0.3	6.8	0.7	0.20
<i>Cast</i>								
43	—	5.0	—	—	—	—	—	—
195	4.5	0.8	—	—	—	—	—	—
220	—	—	—	10	—	—	—	—
356	—	7.0	—	0.3	—	—	—	—

La tabla 5-6 muestra las propiedades mecánicas de algunas aleaciones de aluminio: observe el largo rango de propiedades disponibles, p. ej. la resistencia mecánica de un aluminio comercial puro es de 13,000 psi ($= 9 \text{ kg/mm}^2$) pero sube a 66,000 psi ($= 62 \text{ kg/mm}^2$) para una aleación 7178 con tratamiento térmico. La aleación 5052 presenta la mayor resistencia mecánica de las aleaciones sin posibilidad de tratamiento térmico. La aleación 7178 se utiliza en aeronáutica y viajes espaciales, debido a su muy alta resistencia mecánica.

Table 5-6 Nominal Mechanical Properties
of Aluminum Alloys

Number	Temper ^o	Tensile strength, lb/in. ²	Yield strength, lb/in. ²	Elongation, %	Brinell hardness
Wrought					
1100	O	13,000	5000	40	23
1100	H14	18,000	17,000	15	32
2014	O	27,000	14,000	18	45
2014	T6	70,000	60,000	13	135
3003	O	16,000	6000	35	28
3003	H14	22,000	21,000	12	40
5052	O	28,000	13,000	27	47
5052	H34	38,000	31,000	12	68
6061	O	18,000	8000	27	30
6061	T6	45,000	40,000	15	95
7075	O	33,000	15,000	16	60
7075	T6	83,000	73,000	11	150
7178	O	33,000	15,000	15	—
7178	T6	88,000	78,000	10	—
Cast					
43	Sand cast	19,000	8000	8	40
43	Die cast	33,000	16,000	9	—
195	Sand, T6	36,000	24,000	5	75
220	—	46,000	25,000	14	—
356	Sand, T6	33,000	24,000	3.5	70

* O indicates annealed and H hardened by cold work. Strength and hardness increase with cold work; full cold work (H18) increases tensile strength of 1100 to 24,000 lb/in.² 1100, 3003, and 5052 not heat-hardenable. T indicates quench and age heat treatment.

5-10 Magnesio y sus aleaciones

El magnesio, con densidad relativa 1.74, es uno de los metales comerciales más ligeros y se utiliza en camiones, motores de automóviles, escaleras, sierras portátiles, equipaje, aviación y aeronáutica por su buena relación de resis-

cia mecánica/peso. Sin embargo, es uno de los materiales menos resistentes a la corrosión y se usa mucho como ánodo de sacrificio para protección catódica (ver capítulo 3 y 6) y para pilas.

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

El magnesio y sus aleaciones son disponibles en una gran variedad de piezas conformadas y coladas. La resistencia mecánica varía dentro del rango 15,000 a 50,000 psi (10 a 35 kg/mm²). Para mayor información sobre el magnesio y sus aleaciones, consulte el "Metals Handbook" 8a. edición, Vol. I, páginas 1017-1112, American Society for Metals, 1961.

5-11 Plomo y sus aleaciones.

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

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

El plomo químico (0.06% Cu) tiene una resistencia a la tensión de unos 2300 psi (1.6 kg/mm²) a temperatura ambiente. Plomo duro, con 3 a 18% de antimonio, tiene una resistencia doble, pero la resistencia de ambos materiales cae rápidamente cuando aumenta la temperatura y su resistencia es casi igual para unos 230°F. A temperaturas superiores, el esfuerzo permitido en los diseños baja a cero.

5-12 Cobre y sus aleaciones

Cobre es diferente de otros materiales porque combina una resistencia a la corrosión con alta conductividad eléctrica y térmica, deformabilidad, maquinabilidad, resistencia mecánica cuando aleado y tratado térmicamente, excepto para alta temperatura. El cobre tiene buena resistencia a la corrosión atmosférica urbana, marina e industrial y también en aguas. Siendo el cobre un metal noble, el desprendimiento de hidrógeno no es parte del proceso de corrosión, de modo que sólo ocurre una corrosión de cobre en ácidos si hay oxígeno o agentes oxidantes presentes (p.ej. HNO_3). Por ejemplo, según la termodinámica la reacción entre Cu y ácido sulfúrico no es posible, pero sí hay corrosión en presencia de oxígeno, con agua y sulfato de cobre como productos de corrosión. La reacción catódica predominante para la corrosión del cobre y de sus aleaciones es la reducción del oxígeno formando iones hidroxílicos.

Aleaciones a base de cobre resisten en soluciones neutras y ligeramente alcalinas con la excepción de aquellas que contienen NH_4^+ , en las cuales ocurre una corrosión bajo tensión y a veces un ataque general. En condiciones muy reductoras y alta temperatura (300 a 400°C) las aleaciones de cobre son a menudo superiores a los aceros inoxidable y a las aleaciones inoxidable. En el capítulo 3 se discutieron los problemas de la deciniquificación y del agrietamiento por corrosión bajo tensión.

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

Table 5-7 Typical Chemical Composition and Mechanical Properties of Some Copper Alloys

Material	Composition, %	Tensile strength, lb/in. ²		Yield strength, lb/in. ²		Elongation, %		Rockwell hardness	
		Hard*	Soft	Hard	Soft	Hard	Soft	Hard	Soft
High-purity copper	99.9% Cu	46,000	33,000	40,000	10,000	5	40	B-50	F-35
Beryllium copper	98 Cu, 1.9 Be, 0.2 Ni or Co	200,000†	70,000	150,000	30,000	2	35	C-38	B-65
Red brass	85 Cu, 15 Zn	70,000	40,000	55,000	15,000	7	45	B-76	B-5
Casting brass	85 Cu, 5 Zn, 5 Pb, 5 Sn	—	33,000	—	15,000	—	25	—	B-7
Cartridge brass	70 Cu, 30 Zn	76,000	48,000	60,000	17,000	10	65	B-83	B-20
Muntz metal	60 Cu, 40 Zn	80,000	54,000	60,000	20,000	15	45	B-87	B-15
Phosphor bronze A	95 Cu, 5 Sn, 0.25 P	80,000	48,000	65,000	20,000	8	50	B-86	B-28
Phosphor bronze D	90 Cu, 10 Sn, 0.25 P	102,000	66,000	70,000	28,000	12	65	B-98	B-55
Aluminum bronze	92 Cu, 8 Al	105,000	65,000	65,000	25,000	7	60	B-96	B-50
Everdur 1010	96 Cu, 3 Si, 1 Mn	95,000	58,000	60,000	22,000	7	60	B-92	B-35
Aluminum brass (As)	77 Cu, 21 Zn, 2 Al, 0.04 As	85,000	52,000	60,000	20,000	10	65	B-85	B-30
Admiralty arsenical	71 Cu, 28 Zn, 1 Sn, 0.01 As	—	48,000	—	18,000	—	65	—	B-25
Cupronickel 10	88 Cu, 10 Ni, 1 Fe, 0.4 Mn	60,000	10,000	57,000	22,000	15	46	B-68	B-25
Cupronickel 30	69 Cu, 30 Ni, 0.5 Fe, 0.6 Mn	70,000	55,000	60,000	22,000	10	45	B-80	B-35
Nickel silver	65 Cu, 25 Zn, 10 Ni	88,000	55,000	70,000	20,000	7	42	B-87	B-30

* Cold-rolled.

† Cold-rolled and age hardened.

Existen varios cientos de composiciones diferentes con un rango muy largo de propiedades mecánicas: p.ej, la resistencia mecánica va de 30,000 a 200,000 psi (21 a 140 kg/mm²) para el cobre puro al cobre aleado con 2% de berilio.

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

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

Los cuproníqueles con ligera adición de fierro también son resistentes en corrosión-oxidación.

Tubos duplex (metales diferentes para el interior y el exterior) son disponibles de cobre y aleaciones de cobre en combinación con acero, aluminio y acero inoxidable, lo que resuelve a menudo problemas de intercambiadores de calor, p. ej. con vapor por un lado (acero) y agua contaminada por el otro lado (Admiralty Metal).

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

5-13 Níquel y sus aleaciones

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

Otra ventaja importante del níquel como elemento de aleación es el incremento rápido e importante de la resistencia a la corrosión bajo tensión cuando el porcentaje en níquel de un acero inoxidable supera los 10%; p.ej., el Inconel tiene excelente resistencia a la corrosión bajo tensión y un tonelaje bastante importante se usa debido a esa cualidad. El níquel tiene en general una buena resistencia en soluciones neutras y

ligeramente ácidas y se usa mucho en la industria alimenticia, pero no resiste a soluciones fuertemente oxidantes, como p.ej., ácido nítrico y soluciones amoniacales. Además, el níquel es una buena base para aceros que requieren resistencia a alta temperatura. Sin embargo, el níquel y sus aleaciones presentan un ataque y una fragilización por gases calientes conteniendo azufre.

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

Table 5-8 Nominal Composition and Mechanical Properties of Some Nickels and Nickel Alloys

Material	%Ni	%C	%Cr	%Mo	%Cu	%Fe	Other	Tensile strength, lb/in. ²	Yield point, lb/in. ²	Elongation, %	Rockwell hardness
Nickel 200	99.5	0.06	—	—	0.05	0.15		60,000	20,000	40	B-50
Cast nickel 210	95.6	0.80	—	—	0.05	0.50	1.6 Si, 0.9 Mn	50,000	25,000	20	B-55
Duranickel 301	94	0.15	—	—	0.05	0.15	4.5 Al, 0.5 Ti	170,000*	130,000	15	C-34
Monel 400	66	0.15	—	—	31	1.4		75,000	30,000	40	B-65
"K" Monel	66	0.15	—	—	29	0.9	3 Al	150,000*	110,000	25	C-28
"S" Monel (cast)	63	0.10	—	—	30	2	4 Si	120,000*	90,000	2	C-31
Inconel 600	76	0.08	16	—	0.2	8		85,000	35,000	40	B-70
Chlorimet 2 (cast)	62	0.03	—	32	—	3	1 Si	80,000	55,000	10	B-90
Hastelloy B (wrought)	62	0.10	—	28	—	5	1 Si	130,000	56,000	50	B-92
Chlorimet 3 (cast)	60	0.03	18	18	—	3	0.6 Si	75,000	50,000	15	B-90
Hastelloy C (wrought)	56	0.08	15	17	—	5	1 Si, 4 W	120,000	52,000	49	B-94
Hastelloy D (cast)	85	0.12	—	—	3	—	10 Si	115,000	115,000	0	C-34
Hastelloy F	47	0.05	22	7	0.1	17	1 W, 3 Co	102,000	46,000	45	B-86
Ni conel 825	42	—	22	3	1.8	30	1 Ti	90,000	35,000	50	B-91
Inconel G (cast)	56	0.07	22.5	6.5	6.5	6		68,000	38,000	7	B-70
Nichrome	80	—	20	—	—	—		95,000	35,000	30	B-85

* Age hardened

NOTE: Most of the materials are listed by their registered trademark names and all are commonly so designated. Durimet 20 (Alloy 20) with 29% Ni is listed in Table 5-2.

Resumiendo, hay que decir que el níquel, las aleaciones de alto contenido en níquel y aquellas con Ni > 8% son los materiales más utilizados para casos de corrosión grave.

5-14 Cinc y sus aleaciones

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

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

5-15 Estaño y plateado de estaño

Más de la mitad del estaño producido se usa como recubrimiento de otros metales, sobre todo de acero. La ventaja del acero recubierto de estaño no sólo es su resistencia a la corrosión, sino también su buena conformabilidad y soldabilidad, su buena adherencia con recubrimientos orgánicos, sus productos de corrosión no tóxicos y su buena apariencia. Se aplica usualmente el estaño por sumersión en el metal líquido (dipping) o por electrodeposición. Dos ventajas del segundo proceso son el control del espesor de la capa y la posibilidad de obtener un

espesor diferente sobre cada lado de la lámina, p.ej. mayor espesor para el interior de la lata de alimentos. Las latas de acero recubierto con estaño se usan para alimentos, bebidas, productos de petróleo, pinturas, etc... También es posible depositar aleaciones de estaño con cinc, níquel, cadmio o cobre.

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

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

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

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

ciones de cobre en 5-12.

El estaño es un metal débil, suave y dúctil, su resistencia mecánica a temperatura ambiente es de 2500 psi (= 1.75 kg/mm²) y disminuye cuando se eleva la temperatura.

5-16 Cadmio

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

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

Se utiliza un plateado con cadmio sobre aceros de alta resistencia para aviación debido al aumento de la resistencia a la corrosión-fatiga. Un problema importante del cadmio es su fragilización por hidrógeno; técnicas adecuadas de plateado y recocido para eliminar el hidrógeno después del plateado resolvieron este problema. A temperaturas cercanas al punto de fusión del cadmio (610°F), este puede atacar el acero.

El cadmio es un metal relativamente débil con una resistencia mecánica de unos 10,000 psi (= 7 kg/mm²) y una elongación de 50%.

5-17 Titanio y sus aleaciones

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

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

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

Salas como $FeCl_3$ y $CuCl_2$ que provocan picaduras en la mayoría de los metales y aleaciones inhiben la corrosión del titanio. El titanio no resiste en ácido sulfúrico y clorhídrico relativamente puro, pero sirve muy bien en esos ácidos cuando están muy contaminados con iones metálicos férricos y cúpricos. El titanio presenta poco efecto galvánico porque se pasiva fácilmente.

Titanio tiene tendencia pirofórica en ácido nítrico rojo fumante con alto porcentaje de NO_2 y, bajo contenido en agua y también en gases halógenos secos.

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

La tabla siguientes (5-9) da las propiedades mecánicas del titanio y de algunas aleaciones del titanio.

Table 5-9 Nominal Composition and Mechanical Properties of Titanium and Some Alloys

Material	Condition	Tensile strength, lb/in. ²	Yield strength, lb/in. ²	Elongation, %
Commercial Ti	Annealed	85,000	70,000	26
<i>Alpha Alloy</i>				
5% Al, 2.5% Sn	Annealed	125,000	120,000	18
<i>Alpha-beta Alloys</i>				
8% Mn	Annealed	140,000	125,000	15
4 Al, 3 Mo, 1 V	Heat-treated	195,000	165,000	6
6 Al, 4 V	Annealed	135,000	120,000	11
6 Al, 4 V	Heat-treated	170,000	150,000	7
<i>Beta Alloy</i>				
3 Al, 13 V, 11 Cr	Heat-treated	180,000	170,000	6

Observe que hay tres tipos metalúrgicos diferentes, ya que el titanio tiene polimorfismo: a temperatura ambiente, el titanio es hexagonal compacto, (α , alfa), pero se transforma a cúbico a cuerpo centrado (β , beta) a la temperatura de 1625°F. Hay elementos de aleación que estabilizan la fase α y otros que estabilicen la fase β (cómpare con el acero con sus fases α y γ). Generalmente, las aleaciones alfa son más dúctiles y sol^udables. Estructuras duplex (de dos fases) pueden ser endurecidas por un tratamiento térmico. El módulo elástico E del titanio de 16,800,000 psi (= 11,800 kg/mm²) es bajo en comparación con el módulo del hierro (acero) de 30,000,000 psi (= 21,000 kg/mm²).

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

5-18 Metales refractarios

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

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

Los puntos de fusión de estos metales se dan en la tabla siguiente (5-10)

Table 5-10 Melting Point of Refractory Metals

<i>Metal</i>	<i>Melting point</i>	
	<i>°F</i>	<i>°C</i>
Columbium	4474	2468
Molybdenum	4730	2610
Tantalum	3425	2996
Tungsten	6170	3410
Zirconium	3366	1852
Iron (for comparison)	2798	1536

Columbio

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

Molibdeno

El molibdeno tiene buena resistencia en los ácidos fluorhídrico, clorhídrico y sulfúrico, pero agentes oxidantes como ácido nítrico provocan un ataque rápido. El molibdeno es bueno en soluciones acuosas alcalinas. El metal forma el óxido volátil MoO_3 en el aire a temperaturas superiores a $1300^{\circ}F$. Una gran ventaja mecánica del molibdeno es su alto módulo elástico $E = 50,000,000$ psi ($= 45,000$ kg/mm²): el metal se deforma muy poco con la carga aplicada.

Tantalio

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

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

Tungsteno

Como se indica en la tabla 5-10, el tungsteno tiene el mayor punto de fusión de todos los metales. En sus principales aplicaciones se aprovecha su buena resistencia mecánica a alta temperatura, p.ej. para filamentos de focos. El tungsteno tiene buena resistencia en ácidos y alcalinos, pero no se usa mucho para soluciones acuosas. Su resistencia mecánica es de 20,000 psi (140 kg/mm^2) a 3000°F .

Zirconio

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

El circonio aleado con ligeras adiciones de estaño, fierro, cromo y níquel (Zircalloys) tiene mejor resistencia al agua de alta temperatura. *El circonio y sus aleaciones en agua de alta temperatura* presentan primero una velocidad decreciente de corrosión, pero que puede ser seguida por un ataque linear rápido, llamado a veces "breakaway". Además, tiende a absorber hidrógeno y fragilizarse. El circonio tiene una resistencia mecánica de unos 16,000 psi (= 11.2 kg/mm²) a 800°F y 80,000 psi (= 56 kg/mm²) a temperatura ambiente. Su módulo de elasticidad es 13,700,000 psi (= 9,600 kg/mm²).

5-19 Metales nobles

La característica de estos materiales es su potencial electroquímico muy alto comparado al hidrógeno, su excelente resistencia a la corrosión, sus óxidos inestables (o sea que no se

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

Oro

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

Además de joyería, el oro se usa como material dental, contactos eléctricos, recubrimientos (dorado), cubiertos, equipo especial de producción industrial, circuitos integrados, etc...

Una subcapa muy delgada de oro recubierto de cadmio evita la penetración (fragilización) de hidrógeno en aceros de alta resistencia.

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

Platino

Se usa el platino para termopares (Pt - PtRh), tanques para vidrio fundido, crisoles para química analítica, resistencia para hornos eléctricos (aleado hasta 3200°F) y para cámaras de combustión o de reacción de productos extremadamente corrosivos a temperatura superior a 1800°F, debido a su resistencia a muchos medios oxidantes y sobre todo al aire a alta temperatura. A veces se aplica el platino como recubrimiento sobre una base más barata con mayor resistencia mecánica; una capa intermedia de alumina (Al₂O₃) u otro producto evita la aleación o reacción del platino con el elemento de base. El platino reemplazó el cuarzo fundido en muchas aplicaciones químicas. Un contacto casual entre platino y cuarzo a muy alta temperatura fragiliza el platino. Una prueba del carácter inerte de platino es su uso amplio como catalizador.

Otras aplicaciones del platino y de sus aleaciones son hiladores para rayón (70 Au 30 Pt), absorbentes de ácido sulfúrico, ánodos para electroplateado, ánodos para voltaje aplicado (ver

capítulo 6), equipo químico y joyería de alta calidad. El platino resiste al mercurio.

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

Table 5-11 Some Mechanical and Physical Properties of Noble Metals

Material	Temperature, °F	Tensile strength, lb/in. ²	Yield strength, lb/in. ²	Elongation, %	Brimell hardness	Modulus of elasticity	Melting point, °F
Silver	Room	18,000	8000	55	26	11,000,000	1761
Gold	Room	19,000	nil	70	25	11,600,000	1945
70 Au-30 Pt	Room	29,000	3500	—	130	16,500,000	2640
Platinum	Room	21,000	<2000	40	40	21,000,000	3217
Platinum	750	13,000					
Platinum	1830	4000					
Platinum	2190	2400					

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

Plata

El uso principal de la plata es para monedas y cubiertos en forma sólida (maciza) o plateada. La plata Sterling no contiene más de 7.5% Cu para mayor dureza. La plata pierde su carácter noble (no reactivo) en contacto con azufre y se "oxida" formando sulfuros. Se usa mucho en contactos eléctricos, soldaduras y aleaciones dentales con mercurio, además en la industria química en forma sólida y maciza o como recubrimiento de equipo,

p.ej., en tubería calentadora y condensadores para ácido fluorhídrico puro; en crisoles de evaporación para la producción de NaOH puro; en autoclaves para la producción de urea y en toda clase de equipo para la producción de alimentos y medicinas cuando la pureza es de suma importancia. La plata resiste muy bien *en* a los ácidos orgánicos.

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

MATERIALES NO METALICOS

5-20 Hules naturales y sintéticos

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

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

Hule natural

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

El hule suave puede ser utilizado hasta unos 160°F o hasta 180°F si se endurece por la adición de algunos elementos, como p.ej., el azufre. Charles Goodyear descubrió en 1839 el proceso de la ^{vulcanización} ~~mecanización~~ del hule con azufre, el cual forma "puentes" entre las cadenas y endurece el material: un porcentaje de 50% S, da un hule duro llamado "ebonita". Hules duros y semi-duros se usan para llantas y recubrimientos de tanques. Normalmente, la resistencia a la corrosión aumenta con la dureza. A veces, el recubrimiento de hule se aplica cuando todavía está suave y luego se le somete a un tratamiento de endurecimiento. El módulo elástico varía de 500 a 500,000 psi para el hule suave y el hule duro, respectivamente.

Hules sintéticos

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

Table 5-12 Property Comparisons—Natural and Synthetic Rubbers

Property	Natural rubber	Butyl (GR-I)	Buna S (GR-S)	Neoprene	Nitrile (buna N)	Polybutyl rubber	Silicone rubber
Hardness range (Shore "A")*	40-100	40-90	40-100	30-90	15-100	30-90	40-80
Tensile strength, psi†	4500	3000	3500	3500	4000	1500	900
Max elongation, %	900	900	600	1000	700	200	250
Abrasion resistance‡	Excellent	Good	Excellent	Very good	Excellent	Fair	Poor
Resistance to compression set at 158°F‡	Good	Fair	Excellent	Good	Excellent	Good	Excellent
Resistance to compression set up to 250°F‡	Poor	Poor	Excellent	Fair	Excellent	Good	Excellent
Aging resistance (normal temp)	Good	Excellent	Excellent	Excellent	Excellent	Excellent	Excellent
Max ambient temp allowable, °P	160	275	275	225	300	400	580
Resistance to weather and ozone‡	Fair	Very good	Fair	Excellent	Fair	Excellent	Excellent
Resistance to flexing	Excellent	Excellent	Good	Excellent	Fair	Excellent	Poor
Resistance to diffusion of gases	Fair	Excellent	Fair	Very good	Fair		
Resilience	Excellent	Poor at low temp. Good at high temp.	Fair	Very good	Fair	Poor	
Resistance to petroleum oils and greases	Poor	Poor	Poor	Good	Excellent	Very good	Good
Resistance to vegetable oils	Good	Good					
Resistance to non-aromatic fuels and solvents	Poor	Poor	Poor	Fair to good	Very good		Fair
Resistance to aromatic fuels and solvents	Poor	Poor	Poor	Fair	Good		Poor
Resistance to water and anti-freezes‡	Good	Good	Good	Fair	Excellent	Poor	Fair
Resistance to dilute acids	Good	Good	Good	Good	Good		
Resistance to oxidizing agents	Poor	Fair	Poor	Poor	Poor		
Resistance to alkali	Fair	Fair	Fair	Good	Fair		
Dielectric strength‡	Excellent	Good	Excellent	Fair	Fair		
Flame resistance	Poor	Poor	Poor	Good	Good		
Processing characteristics	Excellent	Good	Good	Good	Good	Fair	Poor
Low temp resistance‡	Very good	Fair	Good	Fair	Good	Poor	Excellent
Tear resistance‡	Excellent	Excellent	Good	Good	Good	Fair	Poor

* 100 Durometer reading is bone hard and indicates that ebonite or hard rubber can be made.
 † Indicates soft rubber type. Hard rubber types run higher in value.
 ‡ These properties available in specific compounds.

Hay que observar la gran variedad en durezas, elongaciones, resistencia mecánica, elasticidad, resistencia a la temperatura y a la corrosión. El neopreno y el hule nitrílico (buna N) resisten en gasolina y aceites (mangueras para gasolina), el hule butílico (GR-I) es impermeable a los gases y se usa como sellador; además, tiene una buena resistencia en medios oxidantes como aire y ácido nítrico diluido. La resistencia a la temperatura en la tabla 5-12 es para el aire (580°F para silicones). En medios corrosivos, esta resistencia disminuye mucho, p.ej., el hule natural en H₂SO₄ 70% sólo resiste a temperatura ambiente. Tanques recubiertos de neopreno o de hule nitrílico se usan para

el manejo de NaOH puro y fuerte.

Uno de los elastómeros recientes es el Hypalón (polietileno clorosulfanado) que tiene mayor resistencia a la oxidación: p.ej., a temperatura ambiente en H_2SO_4 90% y HNO_3 40%.

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

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

5-21 Plásticos

Los plásticos son productos conteniendo macromoléculas en estado sólido después de su manufactura y que pueden ser conformados por flujo (o sea por moldeado, extrusión, inyección, etc...). Existe una enorme variedad de productos plásticos, en gran mayoría artificiales.

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

Se clasifican los plásticos en dos categorías: los termoplásticos y los termoduros o termofijados. Los primeros se suavizan al calentarlos, regresan a su dureza original al enfriarse

y pueden fundir sin disociación. Los termofijados se hacen más duros en un calentamiento, conservan su dureza al enfriarse y no son reutilizables.

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

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

Termoplásticos

5-22 Fluorocarbonos

El teflón, Kel F (marcas registradas) y otros fluorocarbonos son como los metales nobles entre los plásticos, ya que resisten a casi todos los medios corrosivos hasta temperaturas de 550°F. Los fluorocarbonos se componen de carbono y fluor y el primero fué el Teflón ó PTFE (politetrafluoretileno) desarrollado por Du Pont.

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

Table 5-13 Mechanical and Physical Properties of Some Plastics

Material	Tensile strength, lb/in ²	Elongation, %	Hardness, Rockwell P	Impact Izod, ft lb	Modulus of elasticity, lb/in ² × 10 ⁶	Specific gravity	Heat-distortion temperature, °F/264 lb/in ²
Thermoplastics							
Fluorocarbons	2500	100-350	70	4	60	2.13	270
Methyl methacrylate	8000	5	220	0.5	420	1.19	200
Nylon	10,000	45	110	1.5	400	1.14	325
Polyether chlorinate	6000	130	200	0.4	150	1.1	210
Polyethylene (low density)	2000	90-800	10	16	25	0.92	—
Polyethylene (high density)	4000	15-100	40	1-12	120	0.95	120
Polypropylene	5000	10-700	90	1-11	200	0.91	150
Polystyrene	7000	1-2	75	0.3	450	1.05	180
Rigid polyvinyl chloride	6000	2-30	110	1	400	1.4	150
Vinyls (chloride)	2500	100-150	80	good	low	1.18	145
Thermosetters							
Epoxy (cast)	10,000	nil	90	0.8	1000	1.1	350
Phenolics	7500	nil	125	0.3	1000	1.4	300
Polyesters	4000	nil	100	0.1	1000	1.1	350
Silicones	3500	nil	89	0.3	1200	1.25	350-900
Ureas	7000	nil	115	0.3	1500	1.8	265

Table 5-14 Plastics Versus Environmental Factors

Material	Acids		Alkalies		Organic solvents	Water absorption, %/24 hr	Oxygen and ozone	High vacuum	Ionizing radiation	Temperature resistance	
	Weak	Strong	Weak	Strong						High	Low
Thermoplastics											
Fluorocarbons	inert	inert	inert	inert	inert	0.0	inert	—	P	550	G-275
Methyl methacrylate	R	A-O	R	A	A	0.2	R	decomp.	P	180	—
Nylon	G	A	R	R	R	1.5	SA	—	F	300	G-70
Polyether (chlorinated)	R	A-O	R	R	G	0.01	R	—	—	280	G
Polyethylene (low density)	R	A-O	R	R	G	0.15	A	F	F	140	G-80
Polyethylene (high density)	R	A-O	R	R	G	0.1	A	F	G	160	G-100
Polypropylene	R	A-O	R	R	R	<0.01	A	F	G	300	P
Polystyrene	R	A-O	R	R	A	0.04	SA	P	G	160	P
Rigid polyvinyl chloride	R	R	R	R	A	0.10	R	—	P	150	P
Vinyls (chloride)	R	R	R	R	A	0.45	R	P	P	160	—
Thermosetters											
Epoxy (cast)	R	SA	R	R	G	0.1	SA	—	G	400	L
Phenolics	SA	A	SA	A	SA	0.6	—	—	G	400	L
Polyesters	SA	A	A	A	SA	0.2	A	—	G	350	L
Silicones	SA	SA	SA	SA	A	0.15	R	—	F	550	L
Ureas	A	A	A	A	R	0.6	A	—	P	170	L

NOTE: R = resistant, A = attacked, SA = slight attack, A-O = attacked by oxidizing acids, G = good, F = fair, P = poor, L = little change.

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

5-23 Acrílicos

Lucita y Plexiglass son dos metilmetacrílicos muy conocidos, usados como mango de brochas y cepillos, objetos transparentes, modelos, luces traseras de carros, etc... Los acrílicos son suaves, fácilmente rayables y no resisten mucho a la temperatura.

5-24 Nylon

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

5-25 Poliéteros clorinados

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

5-26 Polietileno

Los polietilenos son los plásticos más producidos y más utilizados. Unas marcas son Alaton, Aeroflex, Polythene, etc... Se utilizan para envolturas, botellas, recipientes, tu-

bería para agua o productos químicos, pero algunos productos pueden ocasionar una corrosión bajo tensión.

5-27 Polipropileno

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

5-28 Poliestireno

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

5-29 Cloruro de polivinil rígido (PVC)

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

5-30 Vinílicos

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

Termofijados

5-31 Epoxy

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

5-32 Fenólicos

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

5-33 Poliester

Mylar, Dacron, Dypol, Vibrin son unos tipos de poliester muy usados (p. ej. el satélite "Echo" se hizo de un globo de Mylar recubierto de una película de metal). Su resistencia a la corrosión es inferior a la de los demás plásticos (ver la tabla 5-14). Se usa mucho el poliester como material reforzado, p.ej. para equipaje.

5-34 Silicones

Los silicones tienen buena resistencia al calor y sus propiedades mecánicas varían poco con la temperatura. Estos plásticos difieren de los demás porque el silicio inorgánico es un elemento básico de su estructura. Se usan silicones para moldear, evitar pegamiento, aislar partes eléctricas, etc... Su resistencia

5-35 Ureas

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

5-36 Plásticos laminados y reforzados

Estos plásticos son generalmente termofijados laminados, unidos o mezclados con materiales de relleno como tela, papel, fibras de vidrio, etc... para proporcionarles una mayor resistencia mecánica, la cual puede llegar hasta 50,000 psi ($=35 \text{ kg/mm}^2$), resultando así una buena relación resistencia mecánica/peso. Se utilizan estos plásticos en tanques, tuberías, barcos, cohetes y satélites.

Otros materiales no metálicos

5-37 Cerámica

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

En general, comparados con los metales, los materiales cerámicos resisten a mayor temperatura, tienen mayor resistencia a la corrosión y a la abrasión, incluyendo la corrosión-erosión y son mejores aisladores. Sin embargo, los materiales cerámicos son frágiles, más débiles en tensión y sensibles a

los choques térmicos. La mayoría de las cerámicas resisten bien a la corrosión, con la excepción del ácido fluorhídrico y de cáusticos. Se pueden conformar por compresión, extrusión o colada (porcelana).

Ladrillos ácidos

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

Barro y porcelana

Se utilizan ambos por su buena resistencia a la corrosión, la porcelana es sobre todo para piezas más pequeñas. La porcelana es menos porosa que el barro, pero es posible glasear ambas para evitar problemas de limpieza. La resistencia mecánica para los productos es de 2000 y 5000 psi (1.5 a 3.5 kg/mm^2) respectivamente. Se construye alcantarilla de barro, torres de absorción, tubería, válvulas, etc... de barro o de porcelana.

Arcilla estructural

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

Vidrio

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

Sílice vitrosa

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

Concreto

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

La tabla siguiente 5-15 da algunas propiedades de refractarios para muy alta temperatura, llamados super-refractarios, los cuales se usan para resistir a metales fundidos, escorias y gases calientes. Alúmina (Al_2O_3) se aplica para bombas

y asientos de válvulas por su alta dureza y buena resistencia al desgaste y a la corrosión-erosión. En el capítulo 11 se discutirán más materiales para alta temperatura.

Table 5-15 Some Properties of High-temperature Refractories

	<i>Magnesia</i> ^o	<i>Mullite</i>	<i>Silicon carbide</i>	<i>Stabilized zirconia</i>	<i>Bonded 99% Al₂O₃</i>
Fusion point, °F	4800	3300	—	4700	3650
Use limit, °F	4170 oxid. 3100 red.	3000	3000	4400	3300
Modulus of rupture, lb/in ²	2500	1500	2000†	1900	2000
Moh's hardness†	6	6.5	9.6	7	9
Thermal shock resistance	Poor	Good	Good	Fair	Fair
Relative cost	2.8	1	2.1	10	3.1

* Basic refractories have poor resistance to hot acids.
 † Scale 1 to 10. Talc = 1, low carbon steel = 4, diamond = 10.
 ‡ At 2500°F.

5-38 Carbono y grafito

Estos materiales son los únicos no metálicos buenos conductores eléctricos y térmicos. Una alta conductividad térmica resulta en excelente resistencia al choque térmico. Se utilizan el carbono y el grafito para intercambiadores de calor, columnas, bombas, ánodos para protección catódica, etc... Estos materiales son inertes en muchos medios corrosivos, pero son débiles y frágiles en comparación con los metales: su resistencia mecánica varía de 500 a 3000 psi (35 a 210 kg/cm²) y su resistencia al impacto es nula. La resistencia a la abrasión es muy reducida, su estabilidad a alta temperatura es buena y pueden utilizarse hasta 4000 a 5000°F si están protegidos contra la oxidación (quemado). Recubrimientos a base de silicio (silícidos o carburo de silicio) y de iridio dan protección hasta 2900°F.

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

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

5-39 Madera

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

Literatura recomendada

- American Society for Metals: "Metals Handbook" vol. I, 8a. ed., 1961
- Simonds, H.R., y J. M. Church: "A Concise Guide to Plastics", 2a. ed., Reinhold Publishing Corporation, New York, 1963

- Seymour, R.B., y R. H. Steiner: "Plastics for Corrosion Resistant Applications", Reinhold Publishing Corporation, New York, 1955.



centro de educación continua
división de estudios superiores
facultad de ingeniería, unam



INGENIERIA DE CORROSION

CAPITULO 6: PREVENCION DE CORROSION

DR. IVAN HOUBAERT IRMEN

OCTUBRE, 1978.

Capítulo 6: Prevención de corrosión.

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

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

SELECCION DE MATERIALES

6-1 Metales y aleaciones

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

Uno de los errores más comunes de personas que no están familiarizadas con metalurgia ni con ingeniería de corrosión, ^{consiste} en la aplicación del acero inoxidable. El acero inoxidable (11.5 a 30 % Cr y 0 a 22% Ni) se usa mucho ^{en} ~~las~~ condiciones corrosivas, pero no resiste en cualquier medio, por ejemplo: en medios conteniendo cloruros y estructuras bajo tensión, los aceros inoxidables son menos resistentes que el acero ordinario de construcción. Además, los aceros inoxidables son más susceptibles a una corrosión local, como la corrosión intergranular, por picaduras y corrosión bajo tensión.

A veces se chequea la calidad de un acero inoxidable con un imán, suponiendo que los aceros (austeníticos) son mejor que los magnéticos, lo que está equivocado y descartando: no hay ninguna correlación

entre la susceptibilidad magnética y la resistencia a la corrosión. En algunas ocasiones, ^u en acero magnético (ferrítico) puede ser superior a la variedad magnética (austenítica)

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

1. Acero inoxidable - ácido nítrico
2. Níquel y sus aleaciones - soluciones caústicas
3. Monel - ácido fluorhídrico
4. Hastello_y (Chlorimet) - ácido clorhídrico caliente.
5. Plomo - ácido sulfúrico diluido
6. Aluminio - exposición atmosférica no agresiva
7. Estaño - agua destilada
8. Titanio - soluciones oxidantes concentradas y calientes
9. Tantalio - última resistencia
10. Acero - ácido sulfúrico concentrado

La lista anterior solo representa algunas combinaciones y en la mayoría de los casos, existen materiales más baratos y ^{otras} más resistentes.

El tantalio resiste a la mayoría de los ácidos a cualquier temperatura y concentración y se usa generalmente en aplicaciones en las cuales se requiere una corrosión mínima, como por ejemplo en implantaciones en el cuerpo humano. Además, el tantalio tiene casi la misma resistencia a la corrosión como el vidrio y a menudo se usa tantalio para sellar

o refaccionar equipo de vidrio o equipo recubierto de un forro de vidrio.

Finalmente, hay que mencionar unas reglas muy generales para la resistencia a la corrosión de metales y aleaciones; para medios reductores y no oxidantes, como ácidos sin aire disuelto y soluciones acuosas, se utilizan mucho el níquel, el cobre y sus aleaciones. Para condiciones oxidantes, se utilizan aleaciones conteniendo cromo y para condiciones oxidantes extremadamente fuertes, el titanio y sus aleaciones tienen la mayor resistencia.

6-2 Purificación del metal.

Ya se mencionó antes que la resistencia a la corrosión generalmente es mayor para un metal puro que para uno conteniendo impurezas y pequeñas cantidades de otros elementos. Sin embargo, los metales puros son usualmente más caros y relativamente débiles y suaves y sólo se usan en algunos casos especiales.

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

Otro ejemplo es el circonio fundido por arco eléctrico (en vacío), el cual es más resistente a la corrosión que un circonio fundido por inducción, debido al mayor porcentaje de impurezas en el último.

6-3 Materiales no - metálicos.

En esta categoría tenemos las estructuras enteras no - metálicas y además los recubrimien-

tos o forros de espesor considerable (difiere de las pinturas). Las cinco clases más importantes de materiales no-metálicos son:

1. hules naturales y artificiales
2. plásticos,
3. cerámicos
4. carbono y grafito,
5. madera,

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

Generalmente, los hules y los plásticos, comparados con los metales y las aleaciones, son mucho más débiles, más suaves, más resistentes a los iones de cloruro y al ácido clorhídrico, pero menos resistentes a disolventes y tienen limitaciones de temperatura bastante estrechas (para la mayoría hasta 170 - 200 °F). Los materiales cerámicos tienen excelente resistencia a la corrosión y a alta temperatura, pero tienen la desventaja de ser frágiles y tener una baja resistencia mecánica a la tensión. Los carbonos tienen buena resistencia a la corrosión, buena conductividad térmica y eléctrica, pero son frágiles. Finalmente, las maderas no resisten en medios corrosivos agresivos.

ALTERACION DEL MEDIO CORROSIVO

6-4 Cambios en el medio corrosivo.

Es posible reducir la corrosión por los siguientes cambios o modificaciones del medio corrosivo:

1. reducción de la temperatura
2. reducción de la velocidad de flujo del medio corrosivo.

3. eliminación de oxígeno y/o de oxidantes

4. modificación de la concentración y/o composición (inhibidores).

Algunos de los efectos de estas modificaciones ya se discutieron en el capítulo 2.

Reducción de la temperatura.

Usualmente, una reducción de la temperatura disminuye mucho la rapidez de corrosión. Sin embargo, bajo algunas condiciones, variaciones de la temperatura casi no afectan la velocidad de corrosión (ver sección 2-8) y en otros casos, una mayor temperatura reduce el ataque por corrosión. Por ejemplo, agua marina en ebullición es menos corrosiva que agua marina caliente (por ejemplo a 150 °F), porque la solubilidad de oxígeno en agua disminuye cuando aumenta la temperatura.

Reducción de la velocidad de flujo del medio corrosivo.

Como ya se discutió en la sección 2-7, la velocidad aumenta generalmente el ataque corrosivo, aunque hay algunas excepciones importantes. Usualmente, metales y aleaciones pasivables, como los aceros inoxidable, tienen mayor resistencia a medios en movimiento que a soluciones estancadas. Sin embargo, siempre hay que evitar velocidades muy altas, porque podrían causar daño por corrosión-erosión (capítulo 3).

Eliminación de oxígeno y/o de oxidantes.

Esto es una técnica de control de corrosión muy antigua; es usual desairear el agua para las calderas dejándola correr sobre una gran cantidad de chatarra. Actualmente, se llevan a cabo desaireaciones por tratamiento al vacío, por un lavado con gas inerte o por la adición de productos que ligan el oxígeno (ver sección 6-5).

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

Aunque la desaireación es una técnica muy aplicada, no conviene para metales y aleaciones con comportamiento activo-pasivo; estos materiales requieren condiciones oxidantes para formar y mantener sus películas protectoras y usualmente tienen poca resistencia en medios reductores y no-oxidantes (ver también sección 2-6).

Modificación de la concentración.

Ya se describió este efecto en la sección 2-9: la disminución de la concentración del agente corrosivo generalmente reduce la corrosión. En muchos procesos, la presencia de un agente corrosivo es accidental: por ejemplo, la corrosividad del agua de enfriamiento para reactores nucleares se reduce eliminando los iones de Cl^- (cloruro). Muchos ácidos como el sulfúrico y el fosfórico son virtualmente inertes a alta concentración a temperatura moderada. En estos casos, es posible reducir la corrosión aumentando la concentración del ácido.

6.5 Inhibidores.

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

Inhibidores de tipo absorción.

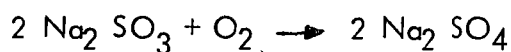
La mayoría de los inhibidores son de este tipo: son compuestos orgánicos que se absorben en la superficie del metal y suprimen la disolución del metal y las reacciones de reducción (catódicas). Normalmente, el inhibidor afecta ambas reacciones catódicas y anódicas, aunque en muchos casos el efecto es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

Venenos para el desprendimiento de hidrógeno.

Algunos productos, como iones de arsénico (As) y de antimonio (Sb) retardan especialmente la reacción catódica de desprendimiento de hidrógeno, de modo que son muy efectivos en soluciones ácidas pero inefectivas en medios en los cuales la reacción catódica no es el desprendimiento de hidrógeno, sino por ejemplo, la reducción de oxígeno disuelto, etc. (ver capítulo 2).

Scavengers (eliminadores de los oxidantes)

Estas sustancias actúan eliminando el agente corrosivo de la solución, por ejemplo el sulfito de sodio $\text{Na}_2 \text{SO}_3$ y la hidrazina $\text{N}_2 \text{H}_4$ eliminan el oxígeno disuelto en soluciones acuosas según



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

Oxidantes .

Oxidantes como cromatos, nitratos y sales férricas pueden actuar como inhibidor en algu-

nos sistemas, sobre todo en fenómenos de corrosión de metales y aleaciones que presentan transiciones activo-pasivo, como el hierro y las aleaciones inoxidables.

Inhibidores en la fase de vapor.

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

La tabla 6-1 da unos inhibidores importantes y sus aplicaciones. Es muy importante recordar que los inhibidores son productos específicos con respecto a metal, medio corrosivo, temperatura y rango de concentración y sólo hay que usarlos en las condiciones descritas en los folletos de la industria productora del producto. También es muy importante utilizar una cantidad suficiente de inhibidor, ya que varios agentes inhibidores pueden acelerar la corrosión, sobre todo la corrosión local como picaduras, si está presente ^{en} muy baja concentración: demasiado poco inhibidor es peor que ningún inhibidor. Para evitar esta posibilidad, conviene utilizar siempre un exceso del producto y checar a menudo la concentración del inhibidor.

Cuando se añaden dos sustancias inhibidores, el efecto puede ser más fuerte que para uno o más productos sueltos (efecto sinérgico). Varios inhibidores de la tabla 6-1 son combinaciones de varios productos.

Aunque los inhibidores tienen muchas ventajas existen algunas restricciones en su uso:

Table 6-1 Corrosion Inhibitor Reference List

Metal	Environment	Inhibitor
Aluminum	Ammonia, 5%	0.5% hydrofluoric acid
Aluminum	Sodium hydroxide, 4% Be	0.6 moles H ₂ S per mole NaOH
Aluminum	Acid hydrochloric, 1N	0.003 M α -phenylpicoline, β -naphthoquinone, acridine, thiourea or 2-phenylquinoline
Aluminum	Acid nitric, 2-5%	0.05% hexamethylene tetramine
Aluminum	Acid nitric, 10%	0.1% hexamethylene tetramine
Aluminum	Acid nitric, 10%	0.1% alkali chromate
Aluminum	Acid nitric, 20%	0.5% hexamethylene tetramine
Aluminum	Acid phosphoric	Alkali chromates
Aluminum	Acid phosphoric, 20%	0.5% sodium chromate
Aluminum	Acid phosphoric, 20-80%	1.0% sodium chromate
Aluminum	Acid sulphuric, conc.	5.0% sodium chromate
Aluminum	Alcohol anti-freeze	Sodium nitrite and sodium molybdate
Aluminum	Bromine water	Sodium silicate
Aluminum	Bromoform	Amines
Aluminum	Carbon tetrachloride	0.05% formalin
Aluminum	Chlorinated aromatics	0.1-2.0% nitrochlorobenzene
Aluminum	Chlorine water	Sodium silicate
Aluminum	Calcium chloride, sat	Alkali silicates
Aluminum	Ethanol, hot	Potassium dichromate
Aluminum	Ethanol, commercial	0.01% alkali carbonates, lactates, acetates or borates
Aluminum	Ethylene glycol	Sodium tungstate or sodium molybdate
Aluminum	Ethylene glycol	Alkali borates and phosphates
Aluminum	Ethylene glycol	0.01-1.0% sodium nitrate
Aluminum	Hydrogen peroxide, alkaline	Sodium silicate
Aluminum	Hydrogen peroxide	Alkali metal nitrates
Aluminum	Hydrogen peroxide	Sodium metasilicate
Aluminum	Methyl alcohol	Sodium chlorate plus sodium nitrite
Aluminum	Methyl chloride	Water
Aluminum	Polyoxyalkene glycol fluids	2% Emery's dimer acid (dilinoleic acid), 1.25% N(CH ₂ Me) ₃ , 0.05-0.2% mercaptobenzothiazole
Aluminum	Seawater	0.75% sec. amyl stearate
Aluminum	Sodium carbonate, dilute	Sodium fluosilicate
Aluminum	Sodium hydroxide, 1%	Alkali silicates
Aluminum	Sodium hydroxide, 1%	3-4% potassium permanganate
Aluminum	Sodium hydroxide, 4%	18% glucose
Aluminum	Sodium hypochlorite contained in bleaches	Sodium silicate
Aluminum	Sodium acetate	Alkali silicates
Aluminum	Sodium chloride, 3.5%	1% sodium chromate
Aluminum	Sodium carbonate, 1%	0.2% sodium silicate
Aluminum	Sodium carbonate, 10%	0.05% sodium silicate
Aluminum	Sodium sulfide	Sulfur
Aluminum	Sodium sulfide	1% sodium metasilicate
Aluminum	50% sodium trichloroacetate soln.	0.5% sodium dichromate
Aluminum	Tetrahydrofurfuryl alcohol	1% sodium nitrate or 0.3% sodium chromate
Aluminum	Triethanolamine	1% sodium metasilicate
Brass	Carbon tetrachloride, wet	0.001-0.1% aniline
Brass	Furfural	0.1% mercaptobenzothiazole
Brass	Polyoxyalkene glycol fluids	2.0% Emery's acid (dilinoleic acid), 1.25% N(CH ₂ Me) ₃ , 0.05-0.2% mercaptobenzothiazole
Brass	50% sodium trichloroacetate soln	0.5% sodium dichromate
Cadmium plated steel	55/45 ethylene glycol-water	1% sodium fluorophosphate
Copper	Fatty acids as acrylic	H ₂ SO ₄ , (COOH) ₂ or H ₂ SiO ₄

Table 6-1 Corrosion Inhibitor Reference List (Continued)

Metal	Environment	Inhibitor
Copper	Hydrocarbons containing sulfur	P-hydroxybenzophenone
Copper	Polyoxyalkene glycol fluids	2% Emery's acid (dilinoleic acid), 1.25% N(CH ₂ Me) ₃ , 0.05-0.2% mercaptobenzothiazole
Copper & brass	Acid sulfuric, dil	Benzyl thiocyanate
Copper & brass	Ethylene glycol	Alkali borates & phosphates
Copper & brass	Polyhydric alcohol anti-freeze	0.1-1.6% Na ₃ PO ₄ plus 0.3-0.6% sodium silicate plus 0.2-0.6% sodium mercaptobenzothiazole
Copper & brass	Rapeseed soil	Succinic acid
Copper & brass	Sulfur in benzene solution	0.2% 9-10 anthraquinone
Copper & brass	Tetrahydrofurfuryl alcohol	1% sodium nitrite or 0.3% sodium chromate
Copper & brass	Water-alcohol	0.25% benzoic acid, or 0.25% sodium benzoate at a pH of 7.5-10
Galvanized iron	Distilled water	15 ppm mixture calcium and zinc metaphosphate
Galvanized iron	55/45 ethylene glycol-water	0.025% trisodium phosphate
Iron	Nitroylamines	Dibenzylamine
Lead	Carbon tetrachloride, wet	0.001-0.1% aniline
Magnesium	Alcohol	Alkyl metal sulfides
Magnesium	Alcohol, methyl	1% oleic or stearic acid neutralized with ammonia
Magnesium	Alcohols, polyhydric	Soluble fluoride at pH 8-10
Magnesium	Glycerine	Alkaline metal sulfides
Magnesium	Glycol	Alkaline metal sulfides
Magnesium	Trichlorethylene	0.05% formalin
Magnesium	Water	1% potassium dichromate
Monel	Carbon tetrachloride, wet	0.001-0.1% aniline
Monel	Sodium chloride, 0.1%	0.1% sodium nitrite
Monel	Tap water	0.1% sodium nitrite
Nickel & silver	Sodium hypochlorite contained in bleaches	Sodium silicate
Stainless steel	Acid sulfuric, 2.5%	5-20 ppm CaSO ₄ ·5H ₂ O
Stainless steel	Cyanamide	50-500 ppm ammonium phosphate
Stainless steel, 18-8	Potassium permanganate contained in bleaches	Sodium silicate
Stainless steel, 18-8	Sodium chloride, 4%	0.8% sodium hydroxide
Steel	Acid citric	Cadmium salts
Steel	Acid sulfuric, dil	Aromatic amines
Steel	Acid sulfuric, 60-70%	Arsenic
Steel	Acid sulfuric, 80%	2% boron trifluoride
Steel	Aluminum chloride-hydrocarbon complexes formed during isomerization	0.2-2.0% iodine, hydroiodic acid or hydrocarbon iodide
Steel	Ammoniacal ammonium nitrate	0.2% thiourea
Steel	Ammonium nitrate-urea solns	0.05-0.10% ammonia
Steel	Brine containing oxygen	0.1% ammonium thiocyanate
Steel	Carbon tetrachloride, wet	0.001-0.1% aniline
Steel	Caustic-cresylate solution as in regeneration of refinery caustic wash solutions, 240-260F	0.1-1.0% trisodium phosphate
Steel	Ethyl alcohol, aqueous or pure	0.02% ethylamine or diethylamine
Steel	55/45 ethylene glycol-water	0.025% trisodium phosphate
Steel	Ethylene glycol	Alkali borates & phosphates
Steel	Ethylene glycol	Guanidine or guanidine carbonate

Table 6-1 Corrosion Inhibitor Reference List (Continued)

Metal	Environment	Inhibitor
Steel	Ethyl alcohol, 70%	0.15% ammonium carbonate plus 1% ammonium hydroxide
Steel	Furfural	0.1% mercaptobenzothiazole
Steel	Halogenated dielectric fluids	0.05-4% (γ -C ₁₁ H ₃ S), Sn γ (C ₆ H ₅) ₃ Sn or γ C ₆ H ₅ S SnPh ₃
Steel	Halogenated organic insulating materials as chlorinated diphenyl	0.1% 2, 4(NH ₂) ₂ C ₆ H ₃ NHPh, <i>o</i> -MeH ₂ NH ₂ or <i>p</i> -NO ₂ C ₆ H ₄ NH ₂
Steel	Herbicides as 2, 4 dinitro-6-alkyl phenols in aromatic oils	1.0-1.5% furfural
Steel	Isopropanol, 30%	0.03% sodium nitrite plus 0.015% oleic acid
Steel	1:4 methanol-water	To 4 l. water and 1 l. methanol add 1 g. pyridine and 0.05 g. pyragallof
Steel	Nitrogen fertilizer solutions	0.1% ammonium thiocyanate
Steel	Phosphoric acid, conc.	0.01-0.5% dodecylamine or 2 amino bicyclohexyl and 0.001% potassium iodide, potassium iodate or isalacetic acid
Steel	Polyoxyalkene glycol fluids	2% Emery's acid (dilinoleic acid) 1.25% N(CH ₃) ₃ 0.05-0.2% mercaptobenzothiazole
Steel	Sodium chloride, 0.05%	0.2% sodium nitrite
Steel	50% sodium tetrachlorate soln.	0.5% sodium dichromate
Steel	Sulphide containing brine	Formaldehyde
Steel	Tetrahydrofurfuryl alcohol	1% sodium nitrate or 0.3% sodium chromate
Steel	Water	Benzoic acid
Steel	Water for flooding operations	Rosin amine
Steel	Water saturated hydrocarbons	Sodium nitrite
Steel	Water, distilled	Aerosol (an ionic wetting agent)
Tin	Carbon tetrachloride, wet	0.001-0.1% aniline
Tin	Chlorinated aromatics	0.1-2.0% nitrochlorobenzene
Tinned copper	Sodium hypochlorite contained bleaches	Sodium silicate
Tin plate	Alkali cleaning agents as tri-sodium phosphate, sodium carbonate, etc.	Dierhylene diaminocobaltic nitrate
Tin plate	Alkaline soap	0.1% sodium nitrite
Tin plate	Carbon tetrachloride	2% mesityl oxide, 0.001% diethylaniline
Tin plate	Sodium chloride, 0.05%	0.2% sodium nitrite
Titanium	Hydrochloric acid	Oxidizing agents as chromic acid or copper sulfate
Titanium	Sulfuric acid	Oxidizing agents or inorganic sulfates
Zinc	Distilled water	15 ppm. mixture calcium and zinc metaphosphates

SOURCE: Maxey Brooke, Corrosion Inhibitor Checklist, *Chem. Eng.*, December, 230-234.

- a veces el inhibidor representaría una contaminación del medio corrosivo.
- muchos inhibidores son productos tóxicos y no se pueden usar en la industria de alimentos o de medicina.
- los inhibidores se usan sobre todo en circuitos cerrados en los cuales el medio corrosivo se recircula durante mucho tiempo, y no son prácticas para casos de flujo continuamente nuevo.
- los inhibidores pierden rápidamente su efectividad cuando la temperatura y la concentración del medio corrosivo aumentan.

DISEÑO ANTICORROSIVO

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

6-6 Espesor de la pared.

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

6-7 Reglas para diseño anticorrosivo.

Una de las muchas reglas para un diseño anticorrosivo se dan a continuación:

1. Usar soldadura en lugar de remaches para la construcción de tanques y otros recipientes, ya que las juntas remachadas son susceptibles a corrosión en grietas (ver capítulo 3).
2. diseñar tanques y otros recipientes para un drenaje y limpieza fácil y completo, inclinando el fondo del tanque hacia el desagüe para que no se quede nada en el tanque. Por ejemplo, el ácido sulfúrico concentrado no ataca mucho el acero, pero si un tanque de acero para $H_2 SO_4$ no se vacía totalmente, el ácido restante, siendo higroscópico, atrae la humedad de la atmósfera, se diluye y causa un ataque fuerte del acero.
3. diseñar sistemas en los cuales las partes que fallarán primero sean fácilmente reemplazables: en la industria química, las bombas fallan rápidamente y hay que diseñar la tubería de tal manera que sea fácil y rápido cambiarlas.

4. evitar tensiones mecánicas excesivas y concentraciones de esfuerzo en componentes expuestas a medios corrosivos, ya que esfuerzos mecánicos o residuales son los requisitos para que ocurra un agrietamiento de corrosión bajo tensión (ver capítulo 3); habrá que respetar esta regla sobre todo cuando se usan materiales susceptibles a la corrosión bajo tensión, como los aceros inoxidable y los latones.

5. evitar el contacto eléctrico entre materiales disimilares para prevenir la corrosión galvánica (capítulo 3); si es posible, conviene utilizar materiales similares para toda la estructura, o aislar los elementos disimilares entre sí.

6. evitar codos fuertes en sistemas de tubería, ya que los lugares en los cuales ocurre un cambio brusco en la dirección de flujo de un líquido puede presentarse una corrosión-erosión, sobre todo con los materiales susceptibles a este tipo de ataque como el plomo, el cobre y sus aleaciones.

7. evitar puntos calientes durante operaciones de transferencia de calor, diseñando intercambiadores de calor con gradientes de temperatura uniformes; una distribución irregular de la temperatura lleva a un calentamiento local y altas velocidades de corrosión. Además, los puntos calientes producen tensiones mecánicas, las cuales pueden llevar a una corrosión bajo tensión.

8. diseñar para excluir el aire, ya que la reducción del oxígeno es una de las reacciones catódicas más comunes durante procesos de corrosión; si se elimina el oxígeno, muchas veces se reduce o previene la corrosión. En el diseño de equipo para la industria química hay que tener mucho cuidado en los agitadores, entradas de líquidos y otros puntos por los cuales es posible que penetre el aire. Los metales y las aleaciones con transición activo-pasivo son una excepción a esta regla; el titanio y los aceros inoxidable son más resistentes.

tes a los ácidos que contienen aire disuelto y otros oxidantes.

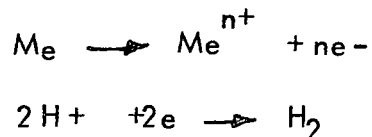
9. la regla más general para el diseño es evitar la heterogeneidad. Materiales metálicos diferentes, espacios de vapor, distribuciones desiguales de calor y de esfuerzos y otras diferencias entre puntos de un sistema llevan a un daño, por corrosión.

PROTECCION CATODICA Y ANODICA.

6-8 Protección catódica.

La protección catódica ya se usó antes del desarrollo de la ciencia electroquímica:

Humphrey Dany aplicó una protección catódica a barcos británicos en 1824. Para explicar los principios de la protección catódica, veamos la corrosión de un metal M_e típico en un medio ácido. Las reacciones electroquímicas son la disolución del metal y el desprendimiento de hidrógeno, según:



Se logra una protección catódica suministrando electrones a la estructura metálica a proteger, ya que la examinación de las reacciones anteriores nos muestra que la adición de electrones a la estructura tiende a suprimir la disolución de metal y a acelerar la producción de hidrógeno. Si consideramos que la corriente eléctrica fluye de (+) a (-), como en la teoría electrónica convencional, entonces, una estructura estará protegida si la corriente eléctrica entra desde el electrolito. *Si se usa, ocurrirá una corrosión acelerada si la corriente*

Hay dos métodos para proteger catódicamente una estructura:

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

La figura 6-1 ilustra esquemáticamente la protección galvánica por voltaje o corriente aplicada: una fuente externa de corriente eléctrica directa se conecta con su polo negativo a un tanque enterrado, mientras que el polo positivo se conecta a un electrodo de grafito o de Duriron. Los conductos eléctricos hacia el tanque y hacia el electrodo inertes se aíslan cuidadosamente para evitar pérdidas de corriente. Usualmente, se rodea el electrodo inerte con un relleno que consiste de cisco de coque, yeso o bentonita para mejorar el contacto eléctrico entre el ánodo y el suelo. Se ve en la figura 6-1 que la corriente entra desde el suelo hacia el tanque, eliminando así su corrosión.

La figura 6-2 muestra la protección catódica con magnesio de un tanque doméstico de agua caliente. Como ya discutimos en el capítulo 3, el magnesio es anódico con respecto al acero y se corroe en la celda galvánica Mg (ánodo) - Fe (cátodo). En el caso presente, se habla de un ánodo de sacrificio o ánodo sacrificado porque se destruye el ánodo durante el tiempo de protección del acero.

La protección catódica con ánodo de Mg sacrificado también se usa para proteger tubería enterrada, como se muestra en la figura 6-3. Se colocan varios ánodos a lo largo de la tubería para lograr una distribución uniforme de la corriente.

La determinación de las corrientes de protección es usualmente empírica. La tabla 6-2 muestra algunos valores típicos.

Table 6-2 Typical Current Requirements for Cathodic Protection of Steel

Structure	Environment	Conditions	Current density, ma/ft ²
Tank	Hot H ₂ SO ₄	Static	50,000
Pipelines and storage tanks	Underground (soil)	Static	1-3
Pipelines	Freshwater	Flowing	5-10
Water heaters	Hot, freshwater	Slow flow	1-3
Pilings	Seawater	Tidal motion	6-8
Reinforcing rods	Concrete	Static	0.1-0.5

SOURCE: Some data taken from M. Stern, Principles of Cathodic Protection, Symposium on Corrosion Fundamentals, 1956:8-1, University of Tennessee Press.

La corriente de protección contra corrosivos agresivos como ácido caliente requiere valores demasiado altos por ser práctica, mientras que se requieren corrientes mucho más bajas para proteger acero en medios menos agresivos (por ejemplo acero en concreto). La tabla anterior 6-2 sólo da valores típicos promedio de las corrientes de protección y en aplicaciones específicas pueden variar bastante. Por ejemplo, en algunos suelos muy ácidos, se necesita una corriente de 10 a 15 mA/pie² para reducir la corrosión de estructuras de acero a un nivel aceptable, mientras que para proteger tubería con recubrimiento orgánico se requiere mucho menos corriente, porque sólo hay que proteger algunas zonas descubiertas (vacancias) ^{en} la capa protectora.

En la mayoría de los casos, se requieren ajustes del tamaño del ánodo y del valor del voltaje aplicado ^h hasta que se llegue a la protección deseada. Otro método menos empírico y más rápido es de medir el potencial electroquímico de la estructura a proteger con un electrodo de referencia adecuado.

Se sabe que una estructura de acero expuesta a suelos, aguas limpias y sucias y agua marina están protegidas si su potencial es -0.85 Volt. con respecto a un electrodo de referencia sobre/sulfato de cobre. La figura 6-4 muestra tal electrodo de referencia para el trabajo de protección catódica, con las ventajas de ser barato, bastante exacto y resistente a un manejo algo rudo. Se mide el potencial de una estructura con un voltímetro de alta resistencia interna, como se muestra en la figura 6-5: se coloca el electrodo de referencia sobre el suelo o mejor sobre una esponja impregnada de solución salina para mejorar el contacto eléctrico con el suelo y se determina fácilmente la densidad de corriente catódica necesaria para polarizar la tubería a -0.85 Volt. En el caso de uso de ánodos de sacrificio (por ejemplo Mg), la medición es la misma y sirve para determinar el número

y el tamaño de los ánodos necesarios para lograr una protección total. Se efectúa un control programado de los potenciales de tubería larga o de estructuras más complejas para determinar la uniformidad de la corriente aplicada.

La selección de un ánodo de sacrificio se efectúa a partir de consideraciones ingenieriles y económicas. La tabla siguiente 6-3 compara varios tipos de ánodo de sacrificio y de ánodos para voltaje aplicado.

tabla 6-3 en la página 204

El magnesio es el ánodo sacrificado más utilizado: su eficiencia es baja (50%), pero su potencial es muy negativo y produce una alta densidad de corriente.

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

Sistemas de protección catódica provocan a menudo efectos de "corrientes vagabundas" o "corrientes parásitas" (inglés: "Stray currents"), o sea de corrientes directas difundéndose a través de los suelos. Si se coloca un material metálico en un campo eléctrico fuerte, se desarrolla una diferencia de potencial sobre su superficie, lo que lleva a una

Table 6-3 Comparisons of Sacrificial and Impressed-current Anodes for Cathodic Protection

Sacrificial Anodes			
	Magnesium	Zinc	Aluminum-tin
Theoretical consumption, lb/amp-year	9	23	6.5
Actual consumption, lb/amp-year	18	25	16-20
Potential vs. Cu/CuSO ₄	-1.7	-1.15	-1.3

Impressed-current Anodes		
Material	Typical applications	Typical loss, lb/amp-year
Scrap steel	Soil, fresh- and sea-water	20
Aluminum	Soil, fresh- and sea-water	10-12
Graphite	Soil and freshwater	0.25-5.0
High-silicon iron and Si-Cr iron	Soil, fresh- and sea-water	0.25-1.0
Lead	Seawater	0.1-0.25
Platinized titanium	Seawater	nil

SOURCE: Modified from J. H. Morgan, "Cathodic Protection" The Macmillan Company, New York, 1960.

Table 6-4 Anodic Protection of Austenitic Stainless Steel at 30°C (Protected at 0.500 volt vs. Saturated Calomel Electrode)

Alloy type	Environment (air exposed)	Corrosion rate, mpy	
		Unprotected	Anodically protected
304 (19Cr-9Ni)	N H ₂ SO ₄ + 10 ⁻⁵ M NaCl	14	0.025
	N H ₂ SO ₄ + 10 ⁻³ M NaCl	2.9	0.045
	N H ₂ SO ₄ + 10 ⁻¹ M NaCl	3.2	0.20
	10N H ₂ SO ₄ + 10 ⁻⁵ M NaCl	1930	0.016
	10N H ₂ SO ₄ + 10 ⁻³ M NaCl	1125	0.04
	10N H ₂ SO ₄ + 10 ⁻¹ M NaCl	77	0.21

SOURCE: S. J. Acello and N. D. Greene, *Corrosion*, 18:286t (1962).

corrosión acelerada en la zona de la cual sale la corriente eléctrica convencional. El problema de las corrientes vagabundas es especialmente importante en zonas con transporte colectivo eléctrico (tranvías) y en zonas industriales o de producción de petróleo en las cuales se aplica mucho la protección catódica.

La figura 6-6 muestra las corrientes vagabundas resultando de una protección catódica y la zona de la tubería atacada por corrosión acelerada (donde sale la corriente). Si ahora una persona o compañía diferente de aquella que protegió catódicamente el tanque aplica a su vez una protección catódica a la tubería enterrada, se entra a un círculo vicioso con una escalación de las corrientes parásitas.

La figura 6-7 representa la solución del problema anterior, que consiste en una colaboración entre los diferentes propietarios: se conecta el tanque a la tubería con un conductor eléctrico bien aislado, el cual llevará la corriente directamente de regreso a la fuente de energía. Los propietarios se ahorran los problemas de corrosión y la adquisición de un equipo de protección catódica doble.

6-9 Protección anódica.

La protección anódica es un método relativamente nuevo, sugerido por primera vez en 1954 y desarrollado a partir de los principios de cinética electroquímica. El principio de la protección anódica es la formación de una película protectora sobre metales y aleaciones por medio de una corriente anódica. Considerando las reacciones electroquímicas del principio de la sección 6-8, parece que la aplicación de corriente anódica aumentaría la disolución del metal, o sea mayor corrosión, y reduciría el desprendimiento de hidrógeno. Esto es efectivamente lo que pasa con la mayoría de los materiales, con la excepción de aquellos que presentan una transición de estado activo-pasivo como el níquel, fierro, cromo, titanio y sus aleaciones. Si se les aplica una corriente anódica cuidadosa-

mente controlada, se pasivan y la velocidad de corrosión disminuye.

Para efectuar una protección anódica, se requiere un equipo electrónico llamado potencioestato, para mantener el material a un potencial constante con respecto a un electrodo de referencia. La figura 6-8 representa esquemáticamente la protección anódica de un tanque de acero conteniendo ácido sulfúrico. El potencio-estato tiene tres terminales: una se conecta al tanque, otra a un cátodo auxiliar (platino o electrodo recubierto de platino) y ^{la} ~~es~~ tercera a un electrodo de referencia (por ejemplo de calomelano). Durante la operación, el potencioestato mantiene un potencial constante entre el tanque y el electrodo de referencia. El potencial óptimo de protección se determina por mediciones electroquímicas.

La protección anódica puede reducir mucho la corrosión, como se aprecia en la tabla siguiente (6-4) que compara algunas velocidades de corrosión para aceros inoxidables austeníticos en soluciones de ácido sulfúrico conteniendo iones de cloro (cloruros Cl^-) con y sin protección anódica.

tabla 6-4 en la página 204

Examinando la tabla se nota que la protección anódica ocasiona una reducción de 100,000 veces en la velocidad de corrosión.

Aunque la protección anódica está limitada a metales y aleaciones pasivables, la mayoría de los materiales estructurales de la tecnología moderna contienen elementos pasivables y

y la restricción descrita no es tan fuerte como parece a primera vista. La tabla siguiente (6-5) indica varios sistemas en los cuales se aplicó una protección anódica con éxito.

ver tabla 6-5 en la pág. 208

Las mayores ventajas de la protección anódica son que se puede aplicar en casos de medios corrosivos extremadamente fuertes y que se requiere sólo una baja densidad de corriente (ver también capítulo 10)

6-10 Comparación entre protección anódica y catódica .

La tabla 6-6 siguiente indica unas de las principales diferencias entre la protección anódica y catódica.

ver tabla 6-6 en la pág. 208

Cada método tiene ventajas y desventajas y los dos se complementan uno a otro. La protección anódica puede aplicarse en medios corrosivos desde ligera hasta extremadamente corrosivos, mientras que la protección catódica sólo se puede utilizar en medios moderadamente corrosivos debido a la alta densidad de corriente requerida cuando aumenta la -

Table 6-5 Current Requirements for Anodic Protection

Fluid and concentration	Temperature, °F	Metal	Current density, ma/ft ²	
			To passivate	To maintain
H₂SO₄				
1 molar	75	316SS	2100	11
15%	75	304	390	67
30%	75	304	500	22
45%	150	304	165,000	8.0
67%	75	304	4700	3.6
67%	75	316	470	0.09
67%	75	Carpenter 20	400	0.8
93%	75	Mild steel	260	21
Oleum	75	Mild steel	4400	11
H₂PO₄				
75%	75	Mild steel	38,000	19,000
115%	180	304SS	0.03	0.00014
NaOH				
20%	75	304SS	4400	9.4
50%	140	Mild steel	41	125

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

Table 6-6 Comparison of Anodic and Cathodic Protection

	Anodic protection	Cathodic protection
Applicability		
Metals	Active-passive metals only	All metals
Corrosives	Weak to aggressive	Weak to moderate
Relative cost		
Installation	High	Low
Operation	Very low	Medium to high
Throwing power	Very high	Low
Significance of applied current	Often a direct measure of protected corrosion rate	Complex—does not indicate corrosion rate
Operating conditions	Can be accurately and rapidly determined by electrochemical measurements	Must usually be determined by empirical testing

La agresividad del medio corrosivo (compare acero en H_2SO_4 en las tablas 6-2 y 6-5).

No es práctico aplicar una protección catódica a metales en medios muy agresivos. La protección anódica requiere mucho menos corriente eléctrica y sirve hasta en medios muy corrosivos.

Los costos de instalación de un sistema de protección catódica son relativamente bajos ya que los elementos son sencillos y no hay problema de montaje. La protección anódica requiere de una instrumentación compleja, incluyendo un potencioestato y un electrodo de referencia y sus costos de instalación son altos. Los costos de operación de los métodos difieren debido a la diferencia en densidad de corriente requerida. La uniformidad de la distribución de la densidad de corriente (en la tabla "Throwing power") de la protección catódica es baja y se requieren varios electrodos bastante cerca para lograr una protección uniforme, mientras que los sistemas de protección anódica se distribuyen más uniformemente y un sólo cátodo auxiliar puede proteger mayor longitud de tubería.

La protección anódica tiene dos ventajas muy importantes.

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

RECUBRIMIENTOS

6-11 Recubrimientos metálicos y otros inorgánicos.

Un recubrimiento relativamente delgado de material metálico o inorgánico puede proporcio-

nar una barrera satisfactoria entre el metal y el medio corrosivo. La mayor función de tales recubrimientos es la formación de una barrera eficaz (con la excepción de los recubrimientos de sacrificio, como el cinc, protección catódica).

Los recubrimientos metálicos se aplican por depósito electrolítico, rociado con llama, cladding (recubrir con placa), sumersión en calor (hot-dipping) y depósito por vapor.

Los recubrimientos inorgánicos se aplican o forman por rociado, difusión o conversión química. Usualmente, se efectúa un quemado a alta temperatura después del rociado.

Los recubrimientos ^{de} metales presentan generalmente alguna deformabilidad (ductilidad), mientras que los inorgánicos son frágiles. En ambos casos hay que proporcionar una barrera completa.

Una porosidad del recubrimiento u otro defecto puede resultar en una corrosión local acelerada debido a efectos bimetálicos y de relación de área.

Ejemplos de artículos recubiertos de metal son defensas y otras partes de automóviles, equipo doméstico, cubiertos, acero galvanizado y hojalatería recubierta con estaño. Bañeras y tanques de acero vidrificados ("glassed") son representantes de recubrimientos inorgánicos. Recubrimientos de conversión o de difusión son el aluminio anodizado y el acero cromado, respectivamente.

Depósito electrolítico

Este proceso, también llamado (electro) plateado, consiste en la inmersión de la parte a recubrir en una solución del metal a depositar y en la aplicación de una corriente eléctrica directa entre la parte a recubrir y otro electrodo. El caracter del depósito depende de varios factores incluyendo la temperatura, la densidad de corriente, el tiempo y la compo-

sición del baño, las cuales se ajustan para producir recubrimientos gruesos (por ejemplo 20 mils) o delgados (a veces milésimos de mils para algunas láminas de estaño), mates o brillantes, suaves (plomo) o duros (cromo), dúctiles o frágiles. Plateados duros se utilizan para reducir la corrosión-erosión.

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

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

Rociado con llama (flame spraying)

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

Hay que dar rugosidad a la superficie que será recubierta, por ejemplo por medio de un chorro de arena (sandblasting), para lograr un buen contacto mecánico. A veces, se aplica

un recubrimiento de pintura sobre el metal rociado para llenar los poros y formar una barrera de mejor calidad.

La metalización es un buen método para efectuar reparaciones de piezas con superficies desgastadas (por ejemplo). Metales de alto punto de fusión se depositan con un quemador de plasma (plasma-jet spraying).

Las aplicaciones del rociado en llama influyen tanques y recipientes de toda clase, puentes, cascos de barcos, equipo de refrigeración, etc... Un recubrimiento con aluminio rociado y sellado con una pintura orgánico de siliconas-aluminio protege hasta 900°F. Acero inoxidable (18-8) recubierto con aluminio rociado resiste en el aire hasta 1500°F. El precio promedio para un recubrimiento de 5 mils es de 0.06 U.S.\$ para aluminio y de 0.12 U.S. \$ para cinc.

Cladding

Se trata aquí de una capa superficial en forma de una lámina de metal, usualmente fijada por un laminado de ambos materiales juntos. Por ejemplo, se laminan en caliente una lámina de níquel y de acero para producir una lámina compuesta con, por ejemplo, 1/8" de níquel sobre 1" de acero.

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

A veces se suelda por puntos un forro delgado a las paredes de un tanque. Los metales usuales para el recubrimiento por lámina (=cladding) de acero son: níquel, aluminio, cobre, ti-

tanio, acero inoxidable y otros materiales.

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

La gran ventaja del recubrimiento con lámina (cladding) es económica, ya que la barrera de corrosión (o sea el metal resistente, pero caro) es una capa relativamente delgada sobre el material de base barato. Un tanque de alta presión con una lámina de $\frac{1}{16}$ o $\frac{1}{8}$ " sobre 3" de acero tiene un precio incomparablemente inferior al precio del mismo tanque, pero de puro inoxidable.

Hot dipping (recubrimiento en líquido)

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

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

Depósito por vapor.

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

Difusión.

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

Conversión química.

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

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

anodizado se usa mucho para aplicaciones arquitectónicas y otras aplicaciones que requieren una apariencia agradable. Se puede considerar el anodizado del aluminio como una corrosión controlada para producir una superficie uniforme.

Otros recubrimientos del mismo tipo son la fosfatización, el cromatizado y el oxidado de acero para uso a alta temperatura. Las carrocerías de automóviles se fosfatizan antes de aplicarles la pintura, para proporcionar una mejor base a la pintura y una protección contra la corrosión si ocurre un daño al recubrimiento de pintura.

Se aplican tratamientos de cromado a partes de magnesio y de cinc para una cierta protección contra la corrosión. Capas de óxido se producen sobre el acero calentándolo al aire o exponiéndolo a líquidos calientes. Estos recubrimientos se tratan después con derivados del petróleo para evitar la corrosión, dejando una superficie colorada (azul).

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

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

6-12 Recubrimientos orgánicos.

Estos recubrimientos son una barrera relativamente delgada entre el material del sustrato y

el medio corrosivo: pinturas, lacas y recubrimientos análogos protegen seguramente más metal (en tonelaje) que cualquier otro método de control de corrosión.

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

Una regla general es de nunca usar recubrimientos cuando el medio corrosivo atacaría rápidamente el material del sustrato. Por ejemplo, no conviene pintar el interior de un tanque de acero para el transporte de ácido clorhídrico, ya que un solo defecto del recubrimiento resulta en un ataque muy fuerte y localizado, llevando a la perforación del tanque o equipo.

A parte de la aplicación adecuada del recubrimiento, los tres factores siguientes son importantes para los recubrimientos orgánicos.

1. preparación de la superficie.
2. selección del "primer" o primer recubrimiento
3. selección del recubrimiento exterior (final).

Si la superficie metálica está mal preparada, la pintura puede pelar debido a la falta de enlace. Si el "primer" no tiene buena adherencia o si es incompatible con la capa exterior, la falla del recubrimiento ocurrirá pronto. Si los primeros dos factores están mal seleccionados, el recubrimiento fallará con cualquier capa exterior. El mal resultado de una pintura se debe en la mayoría de los casos, a una aplicación y preparación superficial deficiente.

La preparación de la superficie involucra aumentar su rugosidad para obtener un enlace mecánico y eliminar polvo, herrumbre, óxidos, aceite, grasas, etc. . . De todos modos se requiere una superficie muy limpia, lo que se logra usualmente por un chorro de arena o de grava proyectado sobre la superficie del acero. Además existen procedimientos químicos como el decapado, limpiar con una brocha dura, con llama, etc. . . Hay que limar y eliminar agujeros o defectos producidos por la soldadura y por esquinas agudas.

Otros métodos químicos son la disolución de la grasa y de los aceites en productos orgánicos y tratamiento del tipo de fosfatizado y del anodizado para preparar la superficie. A parte de consideraciones económicas, la selección del método de preparación superficial depende del metal a pintar, del tamaño, forma y accesibilidad de la estructura, del tipo de recubrimiento y de las condiciones de servicio.

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

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

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

Existen varios métodos para reducir los costos de mantenimiento de estructuras pintadas:

- establecer un programa de revisión y reparación del recubrimiento ("touch-up program"), ya el recubrimiento no falla al mismo tiempo sobre toda su superficie, sino que aparecen algunas fallas locales menores que fácilmente pueden ser corregidas,

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

- aplicar cintas protectoras sobre las esquinas de la estructura, ya que estas zonas son más difíciles de proteger.

- diseñar estructuras con un mínimo de superficie y de esquinas a proteger, por ejemplo utilizar perfiles tubulares en lugar de perfiles en I.

Resumiendo, un buen recubrimiento con pintura requiere una preparación adecuada de la superficie, una selección exacta de los tipos de pinturas y una aplicación en regla. Existe una variedad muy extensa de pinturas y la mejor solución se podrá hacer con la asesoría de las casas productoras de las pinturas. Pinturas a base de asfalto y de alquitrán se usan mucho para envoltura de telas para reforzar el recubrimiento de pintura. La figura 6-10 puede ayudar para la primera selección del tipo de recubrimiento para una determinada aplicación (sacada de R.M. Garrett, "How to Choose the Right Protective Coating", Material Protection, 3 : 8-13, marzo 1964).

FACTORES ECONOMICOS

6-13 Consideraciones económicas .

El control de la corrosión es sobre todo un problema económico y la determinación de usar o no usar algún método de prevención de corrosión dependerá de los gastos ahorra dos: el criterio más general es el porciento de recuperación de la inversión ("return on investment" = ROI). Si un material más barato da un resultado equivalente, la selec ción es muy fácil, pero en la práctica, los sistemas alternativos de control de corrosión tienen cóstos variables y hay que justificar el mayor gasto según criterios que pueden va- riar de una industria a otra. Un factor importante es el tiempo de vida útil del equipo entero: algunas plantas industriales se diseñan para una vida de 1 año, otras para vidas de 50 años o más. Un puente se diseña para funcionar 100 años, un automóvil para 5-10 años y un cohete para un minuto o menos.

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

Ejemplo: un intercambiador de calor en acero cuesta 10,000 U.S. \$ y trabaja 2 años, mien- tras que un intercambiador en 316 costaría 20,000 U.S. \$ pero ^{serviría} ~~recorrería~~ 8 años. La recu- peración de la inversión (ROI) es:

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

La fórmula general es:

$$ROI = \frac{(O_a + I_a/n_a) - (O_b + I_b/n_b)}{I_b - I_a} \cdot 100$$

con O = gastos anuales incluyendo mantenimiento, pérdida de producción, etc.

I/n = depreciación lineal con

I = gasto de instalación (inversión)

n = vida anticipada en años

a, b = instalación presente y propuesta, respectivamente.

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

Además, otros factores afectan mucho el precio del producto al consumidor: por ejemplo una barra de acero con determinado peso puede costar 5 U.S. \$ con poco trabajo de manufactura, pero tener un valor de 5,000 U.S. \$ en forma de agujas para máquina de coser y de 200,000 U.S. \$ como ruedas de balanza para relojes. Fundiciones de acero son más caras que fundiciones de hierro, porque su fabricación es más difícil.

La corrosión no es un mal necesario: es posible ahorrar grandes cantidades de inversión por un control de corrosión adecuado. Una planta pudo reducir sus gastos de corrosión anuales de 2,000,000 U.S. \$ a 53,000 U.S. \$ por un esfuerzo intenso y bien dirigido.

Literatura adicional.

Protección catódica

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

Protección Anódica.

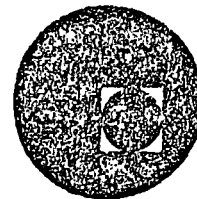
Edeleanu, C.: Metallurgia, 50: 113 (1954)

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

Shock, D.A., O.L. Riggs, and J.D. Sudbury : Corrosión, 16: 47t (1960).



centro de educación continua
división de estudios superiores
facultad de Ingeniería, unam



INGENIERIA DE CORROSION

CAPITULO 7: ACIDO SULFURICO
NITRICO
CLORHIDRICO
FLUORHIDRICO
FOSFORICO

DR. IVAN HOUBAERT IRMEN

OCTUBRE, 1978.

CAPITULO 7: ACIDO NITRICO, CLORHIDRICO, FOSFORICO Y FLUORHIDRICO

La mayoría de los grandes problemas de corrosión ocurre en contacto con ácidos minerales y sus derivados. Estos ácidos se utilizan mucho y representan por eso un factor importante en los costos y destrucciones por corrosión.

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

ACIDO SULFURICO

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

70% del ácido sulfúrico se produce por el proceso de contacto y lo demás en las cámaras de plomo. La fig. 7-1 muestra esquemáticamente una planta típica de contacto. El azufre o el compuesto conteniendo azufre (a menudo minerales en forma de sulfuros, como p. ej. sulfuro de cobre) se quema para formar SO_2 , el cual se transforma luego en SO_3 en la presencia de O_2 y de un catalizador. El gas SO_3 se absorbe en agua y forma H_2SO_4 . Si se disuelve SO_3 en ácido de 100%, se forma el ácido fumante (oleum), cuya concentración se expresa en función del porcentaje de SO_3 disuelto o del porcentaje equivalente de H_2SO_4 . Por ejemplo, un ácido con 20% de SO_3 libre se denomina oleum 20% o ácido sulfúrico de 104.5%. La mayoría del ácido producido se maneja y vende en concentraciones de 78%, 93% y oleum.

7-1 Acero

El acero ordinario se usa mucho para el manejo de ácido sulfúrico de más de 70%: tanques de almacenamiento, tuberías, etc... de acero son muy comunes para ácido sulfúrico de 78%, 93%, 98% y oleum. La mayoría del equipo de la figura 7-1 se hace de acero.

La figura 7-2 muestra un mapa de isocorrosión para acero en ácido sulfúrico de alta concentración en función de la temperatura y de la concentración: se nota que el ácido diluido ataca fuertemente el acero. La corrosión del acero es algo complicada debido a la irregularidad de las curvas cerca de la concentración de 101%. Como las puntas de las curvas en esta zona son bastante profundas, se requiere mayor cuidado en los ensayos de esta zona. La disminución de resistencia a la

corrosión cerca de los 85% no es tan aguda y más fácil de determinar.

La figura 7-2 indica claramente que el acero no sería conveniente para concentraciones inferiores a 65% a ninguna temperatura, pero que puede ser aplicada para concentraciones superiores a 70%, dependiendo eso de la temperatura. En general, el uso del acero se limita a una temperatura máxima de 175°F y a concentraciones hasta de 100%.

Aplicaciones con acero presentando una corrosión de 50 a 200 mpy serían de vida útil relativamente corta y sólo se aplicarían cuando el reemplazo frecuente de los elementos no causa problemas económicos.

En el rango de concentraciones cerca de 101%, el acero presenta una corrosión bastante fuerte (ver figura 7-2), pero los datos de corrosión no son muy exactos ni muy numerosos, de modo que las curvas a la derecha de 101% no se conocen exactamente (líneas en trazos).

Acidos con flujo de alta velocidad provocan una corrosión superior a aquella anotada en la figura 7-2: bombas de acero no serían satisfactorias. No hay muchos datos disponibles sobre los efectos de la velocidad, pero parece que unos pies/seg no alteran la situación. Sólidos en suspensión pueden causar una corrosión-erosión.

La aireación del ácido sulfúrico concentrado no afecta la corrosión del acero, ya que el medio corrosivo tiene propiedades oxidantes inherentes. Sin embargo, burbujas de aire llevadas por el líquido pueden causar daños importantes al acero en

servicio en ácido concentrado por efectos de corrosión-erosión.

Se observaron algunas fallas específicas, como la corrosión "gusano" (2-12) en ácido sulfúrico concentrado, atribuidas a la esferoidización de la perlita. Estructuras perlíti-cas normales (nómalizadas) presentan muy poca corrosión. Los factores metalúrgicos ya se discutieron en el capítulo 2: un tra-tamiento térmico de normalizado a 1550°F recupera la resisten-cia a la corrosión.

7-2 Fundición de hierro

La fundición gris ordinaria presenta el mismo compor-tamiento en ácido sulfúrico como el acero. No hay mapa de iso-corrosión para las fundiciones, porque sus composiciones usua-les varían mucho. La fundición de hierro es algo mejor que la mayoría de los materiales, incluso los inoxidables, para el uso en ácido muy fuerte y muy caliente. Sin embargo, el grado de corrosión es alto y la mejor resistencia se debe probablemente a la red de grafito que interfiere con la reacción entre el me-tal y el ácido.

Ocurre un fenómeno especial en el oleum y la fundición no se recomienda para este servicio: la pérdida de peso por co-rrosión es inferior, pero el metal puede formar grietas. Parece que el ácido penetra en el metal a lo largo de las escamas de grafito. Los productos de corrosión que se forman en esas zonas actúan como cuña y pueden llevar a un agrietamiento del material. Una probeta de fundición gris en aleum a temperatura ambiente au-menta en peso. Si se lava la probeta y se seca, después de algún tiempo aparecerá ácido sobre su superficie: el metal actúa como

esponja. Parece que la condición para el agrietamiento es una red continua de escamas de grafito; la fundición maleable y la nodular tendrían que resistir en oleum.

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

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

7-3 Plomo químico

Se usa mucho el plomo para ácido sulfúrico de menor concentración; el plomo y el acero se complementan como se observa en la figura 7-3. El límite se encuentra en unos 70%; de bajo se usa el plomo, arriba el acero.

La figura 7-4 da un mapa de isocorrosión para el plomo químico (con 0.06% Cu): casi no hay ninguna corrosión para concentraciones bajas, pero la corrosión aumenta con mayor temperatura y mayor concentración, porque la película superficial de sulfato de plomo se disuelve.

El plomo químico se usa mucho para aplicaciones de corrosión, ya que el plomo de alta pureza resiste menos, sobre todo en ácido fuerte y caliente y además tiene propiedades mecánicas inferiores. El plomo al telurio resiste más a la corrosión en ácido concentrado y caliente, pero es igual o inferior al plomo químico para las demás concentraciones de ácido.

El plomo duro (con 4 a 15% Sb) se usa a menudo cuando se requiere un material con mayor resistencia mecánica que el plomo químico, p. ej. para piezas coladas. Sin embargo, la diferencia en resistencia mecánica entre los tipos de plomo desaparece para temperaturas superiores a 190°F. La resistencia a la corrosión de plomo duro (hard lead) químico es mejor para uso en condiciones más agresivas, incluyendo el ácido sulfúrico.

El factor más importante que modifica el comportamiento indicado en la figura 7-4 es la corrosión-erosión: ácidos de alta velocidad y sólidos en suspensión pueden eliminar la capa protectora de sulfato de plomo (ver fig. 3-4). El plomo es suave y sensible a la abrasión, de modo que el plomo se usa muy poco para bombas y para válvulas. El forro de plomo de un tanque se protege por un forro interior de ladrillos resistentes al ácido si hay problemas de altas temperaturas y de abrasión.

7-4 Fundición de hierro de alto silicio

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

La figura 7-5 muestra un mapa de isocorrosión para el Duriron: la línea de ebullición coincide con las líneas de 5 y 20 mpy, lo que indica la buena resistencia a la corrosión, incluyendo la temperatura de ebullición. Como los demás hierros grises, el Duriron no se recomienda para ácido fumante o de más de 100%. Dióxido de azufre y fluoruros presentes en el ácido sulfúrico pueden acelerar mucho la corrosión. El Duriron ya se utilizó para temperaturas cercanas a los 1000°F, pero hay que calentarlo y enfriarlo lentamente para evitar los choques térmicos.

7-5 Durimet 20

La figura 7-6 da un mapa de isocorrosión para la aleación Durimet 20, muy utilizada para las aplicaciones en ácido sulfúrico. Su composición es: Fe \neq 29% Cr \neq 20% Ni \neq 3.25% Cu \neq 2.25% Mo \neq 0.07% C. Esta aleación se desarrolló originalmente para uso en H_2SO_4 , pero ahora ya se aplica en muchos otros medios corrosivos. Durimet 20 es sólo un nombre comercial (de la Duriron Co.) y cada productor le pone su propia designación, pero siempre con el número 20 (Alloy 20). En estado conformado se denomina Carpenter 20; la aleación FA-20 es un material austenítico y dúctil con propiedades mecánicas parecidas a las de los aceros inoxidable tipo 18-8.

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

El mayor uso de Durimet 20 en ácido sulfúrico es para bombas y válvulas.

7-6 Aleaciones a base de níquel-molibdeno y de níquel-molibdeno-cromo

La figura 7-7 dá el mapa de isocorrosión para Chlorimet 2 colado, consistiendo de aproximadamente dos tercios de níquel y un tercio de molibdeno. El Hastelloy B colado o conformado tiene una composición parecida. En el capítulo 5 se discutieron la composición y las propiedades físicas y mecánicas de estas aleaciones.. Se requiere siempre el tratamiento térmico adecuado para obtener la máxima resistencia a la corrosión.

Obsérvese en la fig. 7-7 la buena resistencia del material sobre todo en ácido de concentración media y alta, y la baja resistencia en ácido diluído y caliente. Además, es muy importante saber que estas aleaciones son especialmente sensibles a la contaminación por productos oxidantes como ácido nítrico, cloruros, hipocloruros, cloruros férricos y cúpricos, sulfato férrico y aún aireación.

Es posible endurecer estas aleaciones por precipitación, pero se hacen frágiles y la resistencia a la corrosión disminuye.

La figura 7-8 es un mapa de isocorrosión para Chlorimet 3, una aleación a base de níquel con cerca de 18% Mo y 18% Cr. El Hastelloy C colado y conformado tiene una composición similar. La aleación se usa en todo el rango de concentraciones de ácido sulfúrico. Debido a la presencia del cromo, la aleación no es sensible a condiciones oxidantes y resiste perfectamente en ácidos diluídos y calientes en condiciones reductoras.

7-7 Mapa combinado de iso-corrosión

Los seis materiales (con fundición gris) descritos en las secciones 7-1 a 7-6 cubren la mayoría de las instalaciones y equipos para el manejo de ácido sulfúrico. En la figura 7-9 se representan las resistencias a la corrosión de las seis aleaciones en un solo mapa de isocorrosión, en el cual se indican las líneas de 20 mpy. Cada zona o región de la gráfica muestra cuáles materiales presentan una corrosión de 20 mpy o menos en las condiciones de concentración y temperatura correspondientes. La zona en ácido diluido cerca de 200°F (línea en trazos) no lleva denominación: en esa zona la corrosión de aleaciones Ni-Mo es superior a 20 mpy.

La fig. 7-9 indica que plomo, Ni-Mo, Ni-Mo-Cr, Durimet 20 y Duriron son los materiales adecuados para la mayor zona del mapa de isocorrosión. Cuando aumenta la temperatura, se elimina el Durimet 20 y quedan los 4 materiales indicados en la zona estrecha del centro de la figura. Si aumenta la concentración para esta zona, se elimina el Pb cerca de los 90% y sólo quedan el Ni-Mo (C-2), el Ni-Mo-Cr (C-3) y el Duriron (Dur). Para ácidos concentrados y calientes, se ve que sólo el Duriron presenta una corrosión inferior a 20 mpy.

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

7-8 Aceros inoxidables convencionales

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

Los aceros inoxidables comunes presentan una buena resistencia en ácido concentrado, pero su uso no se puede justificar contra el acero ordinario, a menos que haya que evitar una contaminación del ácido con fierro. Una excepción es el ácido de 101%.

Ya se observó la corrosión relativamente fuerte de los materiales en ácido de 101% (ver fig. 7-2 y 7-3). Se resuelve usualmente este problema con el 430, aunque cualquier acero inoxidable resistiría en estas condiciones.

7-9 Monel, níquel, Inconel y Ni-Resist

Estas aleaciones a base de níquel o conteniendo níquel se utilizan para ácido sulfúrico en condiciones reductoras y a temperatura moderada. La figura 7-10 es un mapa de isocorrosión (líneas de 20 mpy) para monel, níquel, inconel y Ni-resist (una fundición gris austenítica). Condiciones fuertemente oxidantes modifican totalmente la situación.

7-10 Cobre y sus aleaciones

No se usan mucho el cobre y sus aleaciones para el manejo de ácido sulfúrico, debido a su susceptibilidad a la aireación o a

otras condiciones oxidantes. La corrosión en la línea líquido-aire puede ser muy fuerte. Los latones se dicitinifican.

Los bronce al estaño presentan una resistencia aceptable a la corrosión en ácido hasta de 60% y 175°F. Bronce al silicio (Everdur) se puede usar para medios ligeramente más agresivos.

Los bronce al aluminio son probablemente las únicas aleaciones de esta categoría que se usan para ácido sulfúrico, ya que resisten más a la corrosión-erosión y no son tan susceptibles a condiciones oxidantes. La figura 7-11 muestra los datos de isocorrosión de una aleación con 10% Al.

7-11 Otros metales y aleaciones

Los metales nobles como oro y platino tienen una resistencia excelente al ácido sulfúrico y se aplican cuando no se puede tolerar ninguna corrosión o ninguna contaminación del producto. El tantalio es excelente excepto en ácido muy concentrado y muy caliente. El circonio es adecuado hasta 60% a temperatura de ebullición y hasta 200°F para ácidos más concentrados. El titanio se disuelve en cualquier concentración excepto en la muy diluida; sin embargo, impurezas pueden actuar como inhibidores. Por ejemplo, una de las aplicaciones de mayor tonelaje de titanio es para el ataque de mineral de níquel con ácido sulfúrico caliente. La tabla 10-1 (ver capítulo 10) da unos datos de corrosión para aleaciones de titanio. El aluminio sólo se aplica para ácido diluido.

El molibdeno tiene una resistencia excelente al ácido sulfúrico: menos de 1 mpy en ácido de 10 a 95% hasta 160°F, menos de 5 mpy hasta 50% en ebullición. La aireación no causa cambios apreciables. A 400°F, el molibdeno presenta menos de 1 mpy en 10% y menos de 4 mpy en ácido de 20%.

7-12 Mapa general

Quizás el mejor mapa para presentar datos de corrosión para materiales en ácido sulfúrico sea la representación de George A. Nelson (Corrosion Data Survey), mostrada en la figura 7-12, con la clave de la tabla en la página siguiente.

Esta figura indica los materiales que presentan una corrosión de menos de 20 mpy en las condiciones correspondientes. Hay que tomar en cuenta que factores como corrosión-erosión y contaminantes pueden modificar mucho el comportamiento de los materiales.

7-13 Equipo para temperatura ambiente

En la página 234 se da una tabla (7-1) de los materiales para la construcción de equipo y tubería para concentraciones estándar de ácido sulfúrico y oleum para temperatura ambiente, tomada de R.W.King. capítulo 23 en "Manufacture of Sulfuric Acid", por W. E. Duecker y J. R. West, de la Reinhold Publishing Corporation, New York, 1959.

7-14 Equipo para planta de ácido sulfúrico

La figura 7-1 representa una planta típica de producción de ácido sulfúrico por contacto. El azufre se funde en un crisol de ladrillos calentado por tuberías de acero, fundición o aluminio. El azufre líquido se transporta por bombas y válvulas de acero inoxidable (p. ejemplo FA-20). El azufre sólido se transporta hacia los quemadores por medio de equipo de fundición o de Ni-resist. Los gases calientes se transportan de los quemadores hacia los intercambiadores de calor en larga tubería de fundición gris. Los intercambiadores de calor son de acero, los gases se mueven por medio de ventiladores de fundición gris (de preferencia con 20% Cu). Las

Code for Sulfuric Acid Chart

Materials in shaded zones having reported corrosion rate less than 20 mpy

<p>10% aluminum bronze (air free) Incon G Glass Hastelloy B and D Durimet 20 Wrothite Lead Copper (air free) Monel (air free) Havg 43 Rubber (up to 170°F)</p>	<p>Zone 1</p> <p>Impervious graphite Tantalum Gold Platinum Silver Zirconium Niobium Tungsten Molybdenum Type 316 stainless (up to 10% aerated)</p>
<p>Glass Silicon iron Hastelloy B and D Durimet 20 (up to 150°F) Wrothite (up to 150°F) Lead Copper (air free) Monel (air free) Havg 43 Rubber (up to 170°F) 10% aluminum bronze (air free)</p>	<p>Zone 2</p> <p>Ni-Resist (up to 20% at 75°F) Impervious graphite Tantalum Gold Platinum Silver Zirconium Niobium Tungsten Molybdenum Type 316 stainless (up to 25% at 75°F) aerated</p>
<p>Glass Silicon iron Hastelloy B and D Durimet 20 (up to 150°F) Wrothite (up to 150°F) Lead Monel (air free)</p>	<p>Zone 3</p> <p>Impervious graphite Tantalum Gold Platinum Zirconium Molybdenum</p>
<p>Steel Glass Silicon iron Hastelloy B and D Lead (up to 96% H₂SO₄) Durimet 20 Wrothite</p>	<p>Zone 4</p> <p>Ni Resist Type 316 stainless (above 80%) Impervious graphite (up to 96% H₂SO₄) Tantalum Gold Platinum Zirconium</p>
<p>Glass Silicon iron Hastelloy B and D Durimet 20 (up to 150°F) Wrothite (up to 150°F)</p>	<p>Zone 5</p> <p>Lead (up to 175°F and 96% H₂SO₄) Impervious graphite (up to 175°F and 96% H₂SO₄) Tantalum Gold Platinum</p>
<p>Glass Silicon iron Hastelloy B and D (20-50 mpy)</p>	<p>Zone 6</p> <p>Tantalum Gold Platinum</p>
<p>Glass Silicon iron Tantalum</p>	<p>Zone 7</p> <p>Gold Platinum</p>
<p>Glass Steel 18 Cr-8 Ni Durimet 20</p>	<p>Zone 8</p> <p>Wrothite Hastelloy C Gold Platinum</p>
<p>Glass 18 Cr-8 Ni Durimet 20</p>	<p>Zone 9</p> <p>Wrothite Gold Platinum</p>
<p>Glass Gold</p>	<p>Zone 10</p> <p>Platinum</p>

Table 7-1 Summary of Materials of Construction for Equipment and Piping for Standard Strengths and Grades of Sulfuric Acid and Oleum at Ambient Temperatures

Products	Storage tank materials	Pipe and fittings	Valves	Gaskets	Pumps	Pump packings
Sulfuric acid 34°-60° Be' 60° Be'-100%	Heavy steel	Steel, schedule 80 pipe, welding fittings and 150-lb welding flanges Cast-iron pipe, with cast-iron flanged 250-lb fittings	FA 20 alloy (§) with TFE plastic packing and 150-lb flanges Plug type, FA-20 alloy, TFE plastic sleeve and 150-lb flanges	TFE plastic (*) CFE plastic (†) Compressed asbestos Blue African asbestos	Centrifugal-type FA-20 alloy All iron with FA-20 alloy impeller, High-silicon cast iron	Packless or mechanical seals TFE plastic CFE plastic Graphited-lubricated blue African asbestos
Sulfuric acid electrolyte and other grades up to 60° Be'	Steel or wood with chemical lead lining	Chemical lead pipe, ½-in. minimum wall thickness, with 6% antimony lead 125-lb flanges or lap-joint flanges High-silicon cast-iron pipe and fittings Rigid, unplasticized, normal impact polyvinyl chloride (PVC) schedule 80 pipe and fittings	FA-20 alloy or high-silicon cast iron with TFE plastic packing and 150-lb flanges 6% antimony lead with TFE plastic packing and 125-lb flanges Plug type, FA-20 alloy, TFE plastic sleeve and 150-lb flanges	TFE plastic CFE plastic Compressed asbestos Blue African asbestos	Centrifugal type FA 20 alloy High-silicon cast iron	Packless or mechanical seals TFE plastic CFE plastic Graphited-lubricated blue African asbestos
Sulfuric acid electrolyte 66° Be'	Steel or wood with chemical lead lining Steel with baked phenolic lining such as "Heresite" P-403	Chemical lead pipe, ½-in. minimum wall thickness, with 6% antimony lead 125-lb flanges or lap-joint flanges High-silicon cast-iron pipe and fittings	FA-20 alloy or high-silicon cast iron with TFE plastic packing and 150-lb flanges 6% antimony lead with TFE plastic packing and 125-lb flanges Plug type, FA-20 alloy, TFE plastic sleeve and 150-lb flanges	TFE plastic CFE plastic Compressed asbestos Blue African asbestos	Centrifugal type FA-20 alloy High-silicon cast iron	Packless or mechanical seals TFE plastic CFE plastic Graphited-lubricated blue African asbestos
Sulfuric acid chemically pure (reagent ACS) 93.5-96.5%	Glass-lined steel	"Pyrex" glass TFE plastic-lined hose	Porcelain "Y" valves with TFE plastic discs and 150-lb flanges	TFE plastic envelope type	Centrifugal type glass lined Diaphragm type with TFE or CFE plastic diaphragm	TFE plastic CFE plastic
Oleum all strengths	Heavy steel	Steel, schedule 80 pipe, welding fittings and 150-lb welding flanges (§)	FA-20 alloy with TFE plastic packing and 150-lb flanges	TFE plastic CFE plastic Compressed asbestos Blue African asbestos	Centrifugal type FA-20 alloy Mechanite CB-3	Packless or mechanical seals TFE plastic CFE plastic Graphited-lubricated blue African asbestos
Sulfan (stabilized sulfuric anhydride)	Steel	Steel, schedule 80 pipe, welding fittings and 150-lb welding flanges (§)	FA-20 alloy with TFE plastic packing and 150-lb flanges	TFE plastic CFE plastic	Centrifugal type FA-20 alloy Mechanite CB-3	Packless or mechanical seals TFE plastic CFE plastic Graphited-lubricated blue African asbestos

* TFE—polytetrafluoroethylene—representative trade name, Teflon.

† CFE—polychlorotrifluoroethylene—representative trade names, Genetron Plastic VK, Kel-F and Fluorothane.

‡ FA-20 Alloy—representative trade names, Durimet 20, Alcovco 20, Carpenter 20.

§ Cast iron and high-silicon cast iron must not be used for oleum.

234

torres de absorción tienen un forro de ladrillos con anillos de cerámica o de acero y tubería de enfriamiento de acero. El ácido concentrado se enfría en intercambiadores de calor en Duriron. Para válvulas y bombas es usual la aleación FA-20, para tubería, acero o fundición. Los tanques de almacenamiento y de transporte se hacen de acero. Generalmente, la corrosión es mayor en la cúpula superior, la cual se hace más gruesa para aumentar el tiempo de vida útil del tanque. Se reduce la corrosión en la línea líquido-aire agitando el producto para evitar una dilución en la zona superior.

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

Para concentrar el ácido, se utiliza tubería calentadora de Duriron y a veces de Hastelloy D, el cual a veces presenta corrosión en 57% H_2SO_4 (ver fig. 7-12). Los tanques se hacen usualmente de acero con forro de ladrillos y forro intermedio de plomo.

7-15 Materiales no-metálicos

En la fig. 7-12 se indica la resistencia de algunos materiales no-metálicos en ácido sulfúrico. Sin embargo, no se pueden olvidar las propiedades mecánicas inferiores de estos materiales

sobre todo con respecto a la termofluencia y al comportamiento a alta temperatura y a su fragilidad. Por ejemplo el Teflón ya fluye plásticamente bajo carga a temperatura ambiente. La tabla siguiente (7-2) da alguna información sobre el comportamiento de algunos productos no-metálicos en ácido sulfúrico.

Table 7-2 Concentration and Temperature Limits in Sulfuric Acid for some Nonmetallics

Material	Temperature, °F	
	Ambient	Elevated
Polyvinyl chloride (PVC—Type 1)	93%	93% at 150°
Polyvinyl chloride (PVC—Type 2)	93%	93% at 130°
Polyvinylidene chloride (Saran)	60%	50% at 125°
Polyethylene (high density)	98%	98% at 125°
Polypropylene	98%	? at 200°
Polyether (Penton)	98%	60% at 220°
Acrylonitrile-butadiene-styrene (Kralastic)	60%	10% at 140°
Fluoropolymers (Teflon and Kel F)	100%	100% at 400°
Polyesters	80%	75% at 150°
Epoxies (Durcon)*	90%	75% at 200°
Phenolics (Bakelite)	90%	70% at 200°
Butyl rubber	75%	50% at 175°
Neoprene	75%	50% at 185°
Hypalon	93%	—
Pyrex	All conc.	All conc. at 600°
Acidproof brick	All conc.	All conc. at 600°
Haveg 43	60%	50% at 250°
Impervious graphite	100%	96% at 175°
Natural rubber (soft)	70%	60% at 170°
Natural rubber (hard)	80%	60% at 180°
Wood (cypress and redwood)	8%	5% at 125°

* See Fig. 7-14.

SOURCE: W. A. Luce, *Proceedings of Short Course on Process Industry Corrosion*, OSU and NACE, 1960, with additions by M. G. Fontana.

La figura 7-13 muestra la resistencia a la corrosión de acero con forro de vidrio Pfaudler en ácido sulfúrico de concentración y temperatura variable.

Otro aspecto importante de los no-metálicos es que su resistencia a la corrosión puede variar mucho según la forma de la estructura (plastificado o no-plastificado, con o sin relleno etc...), sobre todo para plásticos, hules y elastómeros.

La figura 7-14 muestra el diferente comportamiento en corrosión de las resinas epoxy Durcon 2 y Durcon 5.

ACIDO NITRICO

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

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

7-16 Aceros inoxidables

Los aceros inoxidables son las aleaciones más utilizadas desde el punto de vista de la cantidad (tonelaje). Hay varios tipos de acero inoxidable y la selección depende principalmente del contenido en cromo, de consideraciones de fabricación y del precio. La tabla siguiente (7-3) da la velocidad de corrosión de aleaciones Fe-Cr en ácido nítrico 65% en ebullición.

Table 7-3 Influence of Chromium on Resistance of Low-carbon Steel to Boiling 65% Nitric Acid

% Cr	Average corrosion rate, mpy
4.5	155,000
8.0	1700
12.0	120
18.0	30
25.0	8

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

7-17 Materiales de la clase 1:

Los materiales de la clase 1 son

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

en orden de resistencia a la corrosión decreciente.

a) Hierro de alto silicio

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

rrosión, como a alta temperatura, alta concentración o erosión-corrosión.

b) Aceros tipo 18-8S

El acero 18-8S (304) es el material más usado para servicio en ácidos nítricos: la figura 7-15 da sus datos de isocorrosión y sirve para todas las aleaciones de este tipo, cuando lleven el tratamiento térmico adecuado (tipos 304, 304 L, 321, 347 y CF-8, CF-3, CF-8T y CF-8C). Los aceros 316 y CF-8M o sea los 18-8SMo son ligeramente menos resistentes en ácido nítrico y son más caros, de modo que no son específicos para el servicio en ácido nítrico.

La figura 7-15 muestra que los aceros 18-8S tienen una excelente resistencia en ácido nítrico en todas las concentraciones de temperatura ambiente hasta 80°F y en ácido nítrico en ebullición hasta 50% de concentración. La resistencia a la corrosión disminuye cuando aumentan temperatura y/o concentración. El 18-8S presenta poca resistencia a la corrosión en ácido caliente muy concentrado, pero resiste perfectamente a temperatura ambiente, incluyendo a ácido fumante blanco y rojo.

Una diferencia de la figura 7-15 en comparación con las figuras anteriores es que se dan líneas de isocorrosión para temperaturas superiores al punto de ebullición atmosférico. Estos datos se obtuvieron por ensayos en autoclaves con presión de equilibrio para la temperatura utilizada. Casi no hay ninguna corrosión de 18-8S en ácido hirviendo de 5 y 20%, pero el ataque es bastante rápido a temperaturas cercanas y superiores a 300°F. La corrosión en ácido de 65% aumenta rápidamente cuando la temperatura

sobrepasa la temperatura de ebullición: se observa p. ej. 500 mpy a 320°F. La alta velocidad de corrosión a temperatura elevada fué confirmada en experiencias prácticas de planta.

c) Aceros tipo 430

El primer acero inoxidable que se utilizó para la construcción de plantas químicas fué un Fe ϕ 15 - 16% Cr (tipo 430). La resistencia a la corrosión del acero 430 y de su equivalente colado es algo inferior a aquella de los 18-8S y una de sus mayores limitaciones es la fragilidad de partes coladas y de zonas soldadas en material conformado, debido a la aparición de la fase σ (ver capítulo 5). A estos factores se debe que los aceros austeníticos reemplazaran en gran parte los aceros tipo 430 para el servicio en ácido nítrico.

La figura 7-16 dá los datos de isocorrosión para Duriron (fundición con 14.5 % Si), que presenta una excelente resistencia a la corrosión en concentraciones superiores a 45% y a temperaturas incluyendo el punto de ebullición. Debajo de 160°F, la resistencia es buena para cualquier concentración.

Los datos para ácido diluído son relativamente nuevos, Previamente, se creía que el Duriron y sus equivalentes resistían bien ^{en} cualquier concentración. Hay que observar en la fig. 7-16 como aumenta la corrosión en ácido diluído cuando sube la temperatura. En realidad, la resistencia a la corrosión aumenta con la concentración. Observe también las zonas 6 y 7 de la fig. 7-12.

Otro hierro fundido de alto silicio es el Durichlor con 3% de molibdeno. Su resistencia a la corrosión en ácido nítrico no es

mejor, sino probablemente inferior que para el Duriron. En general, la presencia de Mo como elemento de aleación no aumenta la resistencia a la corrosión en HNO_3 , sino que usualmente tiende a reducirla.

El Duriron es disponible en forma de una gran variedad de piezas coladas para servicio en plantas químicas, como bombas, válvulas, intercambiadores de calor, ventiladores, tubería y pequeños tanques, sobre todo para el manejo de ácido nítrico, pero también en procesos de la oxidación de amoniaco, de ácido nítrico fumante, de mezclas de ácido nítrico con otros productos químicos como ácido sulfúrico, sulfatos y nitratos.

d) Otras aleaciones

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

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

La figura 7-17 proporciona datos de isocorrosión para Durimet 20 y Carpenter 20: estos materiales presentan una resistencia excelente en cualquier concentración hasta 100°F y en ácido hirviendo hasta 50%. En la parte derecha de la figura, se nota como aumenta la corrosión para mayores temperaturas y concentraciones.

Comparando las figuras 7-15 y 7-17, se observa mucha semejanza para la zona 0-5 mpy, pero la aleación 20 es mucho mejor para alta T y concentración, de modo que la aleación 20 se aplicará en condiciones representadas en la parte derecha superior de la figura, cuando el 18-8S ya no es adecuado.

A veces surge la pregunta, si una determinada aleación resiste más a la corrosión en estado colado que en estado conformado. Esta pregunta es bastante académica, ya que la forma de la pieza determina generalmente si se producirá por colado o por conformado, y no el comportamiento en corrosión. Además, en la mayoría de los casos, la resistencia de las dos formas es muy parecida.

7-18 Materiales de la clase 2

El titanio presenta una excelente resistencia en ácido nítrico de cualquier concentración, y para temperaturas hasta muy superiores al punto de ^{ebullición} ~~fusión~~ atmosférico: p. ej., menos de 5 mpy en 65% a 350°F. Este material relativamente nuevo se utiliza para los ácidos calientes y es además conformable y dúctil. Es un material caro, pero a veces el único adecuado: es p. ej. ideal para el ácido nítrico fumante que se usa como oxidante en los cohetes y vehículos espaciales. Sin embargo, el titanio presenta tendencias pirofóricas en ácido nítrico fumante rojo y no se recomien

da si el contenido del ácido en agua es inferior a 1.5% y en dióxido de nitrógeno superior a 2.5%. El titanio y sus aleaciones son generalmente muy buenos con respecto a la corrosión bajo tensión, con la única excepción conocida del ácido nítrico rojo fumante que sí puede causar un ACBT (ver capítulo 3).

La presencia de iones oxidantes (p. ej. iones de Cr^{6+}) tiende a reducir la corrosión del titanio, mientras que iones Cr^{6+} aumentan mucho la corrosión de acero inoxidable en HNO_3 .

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

La figura 7-18 representa los datos de isocorrosión de aluminio en HNO_3 . Para concentraciones superiores a 80%, la resistencia aumenta rápidamente con la concentración. El aluminio es uno de los pocos materiales adecuados y de uso comercial para el manejo de ácido nítrico concentrado, incluyendo el ácido fumante, en los cuales se observa una corrosión de 3 mpy a temperatura ambiente. Cuando la prueba de corrosión se prolonga mucho, la corrosión se reduce aún más. Siempre hay que evitar una dilución del ácido. El comportamiento de Al en HNO_3 es algo parecido al comportamiento de Fe en H_2SO_4 : ambos resisten en ácido concentrado, pero se disuelve en ácido diluido.

Los datos de la fig. 7-18 son directamente aplicables para el aluminio de pureza comercial (tipo 1100), para el aluminio comercial de alta pureza (mín. 99.6%) y para la aleación muy común y más fuerte 3003 (ver capítulo 5). Sin embargo, los datos se pueden utilizar para aleaciones 3004, 5052 y 6061. Las aleaciones de

alta resistencia mecánica 2014, 2017, y 2024 (tipo "Dural") sólo coinciden en el rango de ácido concentrado a baja temperatura.

Comparando las figuras 7-15 y 7-18, observamos que el acero inoxidable es mejor para baja concentración y el aluminio para ácido concentrado hasta temperaturas ligeramente superiores a la T. A. Un aumento en el flujo de ácido nítrico fumante reduce la corrosión de acero inoxidable y acelera la corrosión de aluminio (ver 3-30). Se observó un efecto galvánico inusual entre 18-8S y Al en HNO₃ fumante: los dos metales en contacto, la corrosión del Al fué muy rápida y la del acero muy lenta, lo que está en contradicción con la observación del comportamiento de cada uno por separado. Esto indica que el Al se podría utilizar como ánodo de sacrificio para proteger acero austenítico en ácido nítrico fumante.

Se utiliza aluminio en la manufactura y manejo de ácido nítrico concentrado, incluyendo el ácido fumante, p. ej. en tubería de enfriamiento, condensadores, tubería, tapas de bomba, conductos, tanques de almacenamiento, etc... La presencia de óxidos o de nitrógeno no afecta apreciablemente la corrosión.

La aleación CD-4MCu (designación del ACI = Alloy Casting Institute, composición: 0.03 C - 25 Cr - 5 Ni - 3 Cu - 2 Mo) tiene una resistencia excelente en ácido nítrico (ver fig. 7-19) y es prácticamente la única aleación inoxidable con posibilidad de endurecimiento por precipitación que conserva una buena resistencia a la corrosión en ácido nítrico en estado endurecido.

Los aceros inoxidables austeníticos de alta aleación (309 y 310) son ligeramente mejor que el 18-8S, pero más caros.

Los aceros inoxidable de bajo contenido en cromo como el 410 se usan poco en ácido nítrico y sólo a baja temperatura y diluido.

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

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

La tabla siguiente (7-4) da la resistencia a la corrosión de algunos materiales no-metálicos en ácido nítrico.

Table 7-4 Concentration and Temperature Limits in Nitric Acid for Some Nonmetallics

<i>Material</i>	<i>Temperature, °F</i>	
	<i>Ambient</i>	<i>Elevated</i>
Teflon	100%	100% up to 300°
Polyethylene	60%	20% at 100°
PVC (unplasticized)	50%	40% at 140°
Butyl rubber	50%	30% at 150°
Saran	10%	5% at 100°
Karbate	30%	10% at 185°
Penton	70%	30% at 250°
Durcon	60%	40% at 150°

SOURCE: L. R. Honnaker, *Proceedings of Short Course on Process Industry Corrosion*, OSU and NACE, 1960, with additions by M. G. Fontana.

Teflón tiene una muy buena resistencia a la corrosión. Se usa mucho el Teflón relleno de fibra de vidrio para anillos rotatorios en empaques mecánicos de bombas para ácido nítrico.

Aparte del Teflón, los materiales no-metálicos orgánicos o con enlace orgánico no resisten en ácido concentrado. El hule butílico es mucho mejor que los demás hules y elastómeros, los cuales resisten muy poco en HNO_3 . En general, no se usa plástico para tubería o equipo, sobre todo porque el acero inoxidable sirve perfectamente en el rango de temperaturas y concentraciones adecuadas para los plásticos.

7-19 Materiales de clase 3

Fundición ordinaria, fundición al níquel, magnesio, acero y acero de baja aleación no resisten en casi ninguna concentración de ácido nítrico. En algunas ocasiones se usa fundición y acero en ácidos muy fuertes a temperatura ambiente cuando no hay peligro de dilución. Cobre, níquel y sus aleaciones como latón, bronce, Monel y cuproníquel se disuelven rápidamente en ácido nítrico. La plata resiste muy poco en HNO_3 . Las aleaciones níquel molibdeno como Hastelloy B y Chlorimet 2 se corroen fácilmente. Hastelloy D, una aleación a base de níquel con Si y Cu no se recomienda para servicio en HNO_3 . El plomo no se usa para ácido nítrico de concentración apreciable.

7-20 Mezclas de ácido

Una mezcla común de ácido es la de H_2SO_4 y HNO_3 . La figura 7-20 muestra la resistencia a la corrosión (menos de 20 mpy) a temperatura ambiente para el sistema $\text{H}_2\text{O} - \text{H}_2\text{SO}_4 - \text{HNO}_3$. Obsérvese que el acero ordinario es adecuado cuando el contenido en agua es bajo.

Code for Mixed Acids Chart

Materials in shaded zones having reported corrosion rate less than 20 mpy

para fig. 7-20

Zone 1			
Steel Durimet 20 Worthite	Glass Silicon iron	Tantalum Platinum	Gold
Zone 2			
Cast iron Steel 18 Cr-8 Ni	Durimet 20 Worthite Glass	Silicon iron Tantalum Platinum	Gold Lead
Zone 3			
Durimet 20 Worthite	Glass Silicon iron	Tantalum Platinum	Gold
Zone 4			
18 Cr-8 Ni Durimet 20	Worthite Glass	Silicon iron Tantalum	Platinum Gold
Zone 5			
18 Cr-8 Ni Durimet 20 Worthite	Glass Silicon iron	Tantalum Platinum	Gold Aluminum

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

ACIDO CLORHIDRICO

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

Quando existen simultáneamente agentes oxidantes o una aireación, las condiciones de corrosión son extremadamente severas. Muchas fallas inesperadas en servicio se debieron a la presencia de pequeñas cantidades de este ácido como impureza. El ácido comercial, llamado muriático (lleva Fe^{3+}) se comporta a menudo muy diferentemente desde el punto de vista corrosivo que el ácido puro. En el mercado, se ofrece cada vez más ácido de subproducto, que puede llevar cualquier tipo de impurezas, según el proceso de base de su producción. Muchas veces lleva cloruro férrico, que es un agente muy peligroso formador de picaduras. De hecho, ácido clorhídrico caliente conteniendo cantidades sustanciales de cloruro férrico o cúprico es un medio corrosivo en el cual ningún metal o aleación comercial y muy pocos no-metálicos resisten.

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

Se clasifican los metales y aleaciones en tres grupos:

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

7-21 Metales y aleaciones de la clase 1

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

La figura 7-21 con la tabla siguiente proporciona un resumen excelente de la resistencia a la corrosión en HCl de una gran variedad de materiales.

Debido a trabajos adicionales, hay que añadir el Mo a la zona 1. Una aireación del ácido no provocó efectos apreciables en los ensayos que se efectuaron hasta 20%.

El Durichlor es una fundición de alto silicio conteniendo molibdeno y es mucho más resistente a la corrosión en ácido clorhídrico que la aleación sin molibdeno. El Durichlor presenta efectos de pasivación, ya que ^{la} velocidad inicial de corrosión es alta, pero disminuye rápidamente con el tiempo. En la industria, se usa esta aleación para todas las concentraciones de ácido clorhídrico y muriático a temperaturas moderadas. Acido concentrado en ebullición lo ataca rápidamente. Una aireación no afecta la resistencia a la corrosión. Bombas en Durichlor dan servicio satisfactorio en ácido de 30% HCl y en medios con lodos con 10% ácido a temperatura ambiente.

Code for Hydrochloric Acid Chart

Materials in shaded zones having reported corrosion rate less than 20 mpy

para fig. 7-21

Zone 1

Chlorimet 2	Rubber
Glass	Silicon bronze (air free)
Silver	Copper (air free)
Platinum	Nickel (air free)
Tantalum	Monel (air free)
Hastelloy B	Zirconium
Durichlor (FeCl ₃ free)	Tungsten
Haveg	Titanium—up to 10% HCl at room temperature
Saran	

Zone 2

Chlorimet 2	Haveg
Glass	Saran
Silver	Rubber
Platinum	Silicon bronze (air free)
Tantalum	Zirconium
Hastelloy B	Molybdenum
Durichlor (FeCl ₃ free)	Impervious graphite

Zone 3

Chlorimet 2	Haveg
Glass	Saran
Silver	Rubber
Platinum	Molybdenum
Tantalum	Zirconium
Hastelloy B (chlorine free)	Impervious graphite
Durichlor (FeCl ₃ free)	

Zone 4

Chlorimet 2	Durichlor (FeCl ₃ free)
Glass	Monel (air free, up to 0.5% HCl)
Silver	Zirconium
Platinum	Impervious graphite
Tantalum	Tungsten
Hastelloy B (chlorine free)	

Zone 5

Chlorimet 2	Tantalum
Glass	Hastelloy B (chlorine free)
Silver	Zirconium
Platinum	Impervious graphite

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

7-22 Metales y aleaciones de la clase 2

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

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

7-23 Metales y aleaciones de clase 3

No se usan nunca los aceros ordinarios ni la fundición para servicio en ácido clorhídrico: una corrosión rápida ocurre desde pH 4 a 5, sobre todo si la velocidad de flujo del medio corrosivo es apreciable. Condiciones oxidantes y/o aireación resultan en un ataque muy destructivo, aún en soluciones muy diluidas. Se

requieren inhibidores cuando se limpia equipo de hierro o de acero por un decajada en ácido clorhídrico. El cinc y el magnesio se disuelven rápidamente en HCl. El estaño y recubrimiento de estaño se usan para soluciones conteniendo una cantidad reducida de ácido, como p. ej. alimentos. La aireación también puede causar destrucción del estaño.

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

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

7-24 Aireación y Agentes Oxidantes

Es muy importante poner énfasis en los efectos de la aireación y de los agentes oxidantes sobre la corrosión en ácido clorhídrico, porque su influencia es muy grande para algunos materiales, sobre todo sobre el cobre y sus aleaciones. Estos materiales resisten bien al HCl en condiciones reductoras, pero presentan un ataque fuerte en condiciones oxidantes: un pedazo de cobre completamente sumergido en ácido clorhídrico presenta poca corrosión, pero una muestra semi-sumergida presenta una corrosión localizada bastante fuerte en la línea líquido-aire, debido a la presencia de oxígeno

en esta zona. Los mismos fenómenos ocurren en las aleaciones que no llevan cromo, como el níquel y las aleaciones de níquel-molibdeno, de modo que no conviene utilizar estas aleaciones en ácido clorhídrico en condiciones oxidantes, causadas por aireación y/o presencia de agentes oxidantes como ácido nítrico y cloruro férrico. El cloruro férrico en baja concentración es más destructivo que el oxígeno disuelto.

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

En muchos casos prácticos ocurren fallas de materiales perfectamente resistentes al ácido clorhídrico, como p. ej. el Chlorimet 2 y Hastelloy B, cuando por alguna razón se introduce oxígeno (aire) en el proceso. En estos casos conviene utilizar una aleación con cromo, como, p. ej. Chlorimet 3 (18% Cr).

7-25 Materiales no-metálicos

Los materiales no-metálicos se utilizan mucho en aplicaciones con ácido clorhídrico por su buena resistencia y por su inmunidad al ataque por iones oxidantes. Además, el precio de los no-metálicos es una ventaja con respecto al alto costo de los metales y aleaciones utilizables. Se incluyen varios materiales no metálicos en la figura 7-21. Con las restricciones de sus propios límites en temperatura, la mayoría de los plásticos y hules es adecuada para el uso en cualquier concentración de HCl. Por ejemplo,

es muy usual usar acero con forro de hule para tubería y tanques para servicio en ácido clorhídrico. La madera se utiliza a veces como material barato para ácido diluído.

La figura 7-22 muestra la resistencia de acero con forro de vidrio en HCl.

7-26 Cloruro de hidrógeno (seco) y cloro (Cl₂)

La mayoría de los metales de construcción, incluyendo el acero, es adecuada para cloruro de hidrógeno seco y cloro (gas) a temperatura ambiente. Sin embargo, la presencia de humedad modifica el comportamiento del material en el gas seco en el comportamiento en el ácido (ver párrafos anteriores). La tabla siguiente (7-5) da los límites máximos en temperatura para el uso continuo en HCl y Cl₂ seco para algunas aleaciones y metales.

Table 7-5 Maximum Suggested Temperature for Continuous Service in Dry Hydrogen Chloride and Dry Chlorine

<i>Material</i>	<i>Hydrogen chloride, °F</i>	<i>Chlorine, °F</i>
Platinum	2200	500
Gold	1600	300
Nickel	950	1000
Inconel	900	1000
Hastelloy B	850	1000
Hastelloy C	850	950
Carbon steel	500	400
Monel	450	800
Silver	450	150
Cast iron	400	350
18-8	750	600
18-8Mo	750	650
Copper	200	400

SOURCE: M. H. Brown, W. B. DeLong, and J. R. Auld, *Ind. Eng. Chem.*, 39:839-844 (1947).

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

ACIDO FLUORHIDRICO

El ácido fluorhídrico es único en lo que se refiere a su comportamiento en corrosión: la fundición de alto silicio, las cerámicas y el vidrio son generalmente resistentes a la mayoría de los ácidos, pero todos estos se disuelven en el ácido fluorhídrico. El magnesio es un material que resiste mal en la mayoría de los ácidos, pero que se puede usar en ácido fluorhídrico: algunos tanques para el transporte de este ácido se construyeron en magnesio. Se presenta un ligero ataque para concentraciones inferiores a 1%, pero en concentraciones a partir de 5%, el magnesio es prácticamente inmune en HF debido a la formación de una película superficial de fluoruro que retrasa la corrosión del metal. El mismo fenómeno de superficie ocurre en algunos otros materiales que resisten a la corrosión en ácido fluorhídrico.

El ácido fluorhídrico y el fluor (F_2 , gas) son productos tóxicos y se requiere un cuidado extremo para su manejo. Quemaduras de HF son dolorosas y tardan mucho en curarse.

7-27 Acido fluorhídrico acuoso

El acero es adecuado para el manejo de concentraciones de 60 a 100%, pero la corrosión del acero aumenta mucho cuando la concentración se reduce hasta debajo de 60%. El ácido puro causa un ataque apreciable en concentración de 62%, pero el ácido comercial de 60% contiene ácido sulfúrico y ácido fluorsílico como impurezas, las cuales reducen la corrosión a un valor aceptable. En algunos casos, sobre todo a alta temperatura, el contenido

en silicio del acero ordinario al carbono es importante: un aumento del porcentaje en silicio de esencialmente cero a unos dé cimos de porciento acelera el ataque. Se prefiere un acero cal mado para evitar la formación de ampollas de hidrógeno.

El Monel conformado es un material excelente porque re siste a todas las concentraciones de ácido fluorhídrico a todas las temperaturas, incluyendo la de ebullición. Monel y ácido fluorhídrico forman una combinación natural. Una aireación y/o la presencia de sales oxidantes aumenta la corrosión de Monel, pero las impurezas usualmente presentes en los procesos de alki- lación de hidrocarburos involucrando ácido fluorhídrico no afec- tan la resistencia del Monel. A veces se utilizan recipientes recubiertos de Monel (clad) para bajar el precio del equipo. Pie- zas coladas de Monel también son adecuadas para el uso en ácido fluorhídrico, a condición de que las piezas tengan buena calidad y están sanas. Cuando se requiere mayor resistencia a la abrasión, se usa a veces el Monel-S, que se puede endurecer por precipita- ción (tratamiento térmico).

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

En general, el cobre es adecuado para soluciones diluí- das calientes y frías y para altas concentraciones hasta unos 150°F pero el cobre es muhco más sensible que el Monel a la aireación y/o agentes oxidantes en el HF y también a la corrosión-erosión; el ataque del cobre aumenta mucho cuando el medio corrosivo es de al- ta velocidad de flujo o si lleva partículas sólidas en suspensión.

Estas observaciones sobre el cobre valen también para latón y bronce. El latón es susceptible a la corrosión bajo tensión en ácido fluorhídrico. El cuproníquel es mejor que el cobre, pero menos resistente que el Monel.

El plomo resiste bastante bien en HF de menos de 60% a temperatura ambiente. Mayores temperaturas en el rango superior de concentraciones aumentan la corrosión del plomo: p.ej., plomo en ácido de 25% a 176°F da 9 mpy, pero el ataque en 50% a 176°F es 28 mpy. Acido más fuerte, sobre todo sin agua, ataca el plomo.

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

El ácido fluorhídrico comercial, sobre todo de alta concentración, contiene a menudo una cantidad sustancial de sólidos en suspensión. Conviene eliminar una parte de las impurezas para evitar el depósito de sales sobre tubería u otras partes del equipo, ya que esto puede provocar el inicio de picaduras debajo del depósito.

La figura 7-23 muestra la resistencia de varios materiales en ácido fluorhídrico, con la clave de la tabla siguiente.

clave para fig. 7-23

Code for Hydrofluoric Acid Chart
Materials in shaded zones having reported corrosion rate less than 20 mpy

Zone 1	
Monel (air free)	Platinum
Copper (air free)	Silver
70 Cu-30 Ni (air free)	Gold
Lead (air free)	Impervious graphite
Nickel (air free)	Haveg 43
Alloy 20	Rubber
Ni-Resist	25 Cr-20 Ni steel
Hastelloy C	
Zone 2	
Monel (air free)	Platinum
70 Cu-30 Ni (air free)	Silver
Copper (air free)	Gold
Lead (air free)	Impervious graphite
Nickel (air free)	Rubber
Alloy 20	Haveg 43
Hastelloy C	
Zone 3	
Monel (air free)	Platinum
70 Cu-30 Ni (air free)	Silver
Copper (air free)	Gold
Lead (air free)	Impervious graphite
Alloy 20	Haveg 43
Hastelloy C	Rubber
Zone 4	
Monel (air free)	Platinum
70 Cu-30 Ni (air free)	Silver
Copper (air free)	Gold
Lead (air free)	Impervious graphite
Hastelloy C	Haveg 43
Zone 5	
Monel (air free)	Silver
70 Cu-30 Ni (air free)	Gold
Lead (air free)	Impervious graphite
Hastelloy C	Haveg 43
Platinum	
Zone 6	
Monel (air free)	Silver
Hastelloy C	Gold
Platinum	Haveg 43
Zone 7	
Carbon steel	Silver
Monel (air free)	Gold
Hastelloy C	Haveg 43
Platinum	

7-28 Acido fluorhídrico anhídrico

Este ácido no es muy corrosivo y se usa mucho el acero ordinario. Partes críticas como elementos de válvulas y de bombas se hacen de Monel. Los aceros y aleaciones inoxidables no presentan ninguna ventaja particular sobre el acero al carbono. Una grafitización puede ocurrir cuando se usa fundición gris. Para temperaturas superiores a 150°F, se prefiere el Monel o cuproníquel al acero, ya que este se corroe bastante. Para muy altas temperaturas (1000°F), el níquel, Monel y cuproníquel tienen buena resistencia, mientras que el acero al carbono y los aceros inoxidables se disuelven rápidamente.

7-29 Fluor F₂

El gas fluor seco, al igual del cloro, prácticamente no es corrosivo para metales y aleaciones. Celdas electrolíticas para la producción de fluor (desde ácido fluorhídrico anhídrico y bifluoruro de potasio fundido) se construyen en acero al carbono soldado. El fluor se almacena y transporta en cilindros a presión de acero.

Sin embargo, el fluor húmedo o soluciones acuosas de este gas son muy corrosivas: atacan casi todos los metales con la excepción de oro y platino. Soluciones de fluor causan picadura de acero inoxidable, como lo hacen también el cloro y el bromo. El fluor seco y húmedo ataca el acero a alta temperatura: el acero al rojo vivo se quema rápidamente en una atmósfera de fluor. Níquel, Monel y aluminio resisten bien hasta 400°F, mientras que los aceros inoxidables ya se corroen rápidamente.

ACIDO FOSFORICO

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

7-30 Materiales para construcción

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

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

Table 7-8 Concentration and Temperature Limits in Hydrofluoric Acid for Some Nonmetallics

Material	Temperature	
	Ambient	Elevated
Teflon	100%	100% up to 500°F
Polyethylene	60%	50% at 100
Karbate	60%	60% at 185, 48% boiling
PVC	60%	60% at 120
Haveg (carbon filled)	60%	60% at 150
Saran	60%	50% at 100
Soft natural rubber	10%	10% at 100
Flexible hard rubber	50%	50% at 150
Butyl rubber	60%	60% at 150
Neoprene	60%	60% at 150
Penton	100%	60% at 220, 30% at 250
Durcon 5	60%	50% at 200

SOURCE: L. R. Honnaker, *Proceedings of Short Course on Process Industry Corrosion*, OSU and NACE, 1960, with additions by M. G. Fontana.

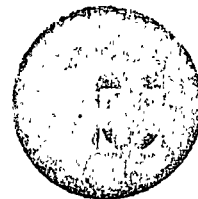
Table 7-7 Concentration and Temperature Limits in Phosphoric Acid for Some Nonmetallics

Material	Concentration and temperature
Teflon	85% up to 500°F
PVC unplasticized	85% at 110
Polyethylene	85% at 120
Saran	85% at 150
Karbate	85% boiling
Soft natural rubber	85% at 150
Hard natural rubber	85% at 160
Butyl rubber	85% at 150
Neoprene	85% at 160
Haveg 41	85% at 250
Penton	85% at 250
Carbon and graphite	85% to 500 plus
Durcon	85% at 200

SOURCE: L. R. Honnaker, *Proceedings of Short Course on Process Industry Corrosion*, OSU and NACE, 1960, with additions by M. G. Fontana.



centro de educación continua
división de estudios superiores
facultad de ingeniería, unam



INGENIERIA DE CORROSION

CAPITULO 8: OTROS MEDIOS CORROSIVOS

DR. IVAN HOUBAERT IRMEN

OCTUBRE, 1978.

Capítulo 8 : Otros medios corrosivos.

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

8-1 Acidos orgánicos.

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

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

A veces ocurre una corrosión del cobre en ácido acético cuando hay iones cúpricos en solución, según la reacción $\text{Cu}^{++} + \text{Cu} \rightarrow 2\text{Cu}^+$

9/64

Los ácidos orgánicos son más "débiles" que los anorgánicos porque son sólo ligeramente ionizados. El ácido fórmico es uno de los más fuertes y más corrosivos: el aluminio no es adecuado para uso en ácido fórmico. Los ácidos maléico y láctico son más agresivos que el acético con respecto a la corrosión intergranular de aceros inoxidable. Los ácidos grasos, como p. ej. el steárico, son menos corrosivos, pero todavía se requiere un 316 para alta temperatura. El ácido nafténico causa problemas en las refineries de petróleo debido a las altas temperaturas del proceso. Se encuentran ácido cítrico y tartárico en alimentos. La tabla 8-1 de las ilustraciones da una lista de algunos datos de corrosión en ácidos orgánicos.

8-2 Alcalinos.

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

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

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

Muchos metales y aleaciones presentan bajas velocidades de corrosión en cáusticos, pero el acero, la fundición gris, el níquel y las a-

leaciones con níquel son adecuadas para la gran mayoría de las aplicaciones.

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

8-3 Corrosión atmosférica.

La corrosión en atmósferas de tipos diferentes ^{es} la causa de la mayoría de las fallas y de los costos desde el punto de vista de la cantidad de material involucrado. Se estima la pérdida por este tipo de corrosión en 2×10^9 U.S. anuales en los Estados Unidos. Es usual clasificar las atmósferas en industrial, marina y rural. La corrosión se debe principalmente a la humedad y al oxígeno, pero se acelera por la presencia de contaminantes como compuestos de azufre y cloruro de sodio. La corrosión del acero en la costa marina es 400 a 500 veces superior a la corrosión en una zona desértica. Probetas de acero a 80 pies de la costa se corroen 12 veces más rápidamente que aquellas a 800 pies. El cloruro de sodio es el principal contaminante y causa una gran parte de la corrosión de automóviles cuando se usa para quitar el hielo de las carreteras. Una atmósfera industrial puede ser de 50 a 100 veces más corrosiva que las zonas desérticas. -

La mayor agresividad de la atmósfera industrial comparada con la rural se debe principalmente a los sulfuros producidos por la combustión de petróleo y sus derivados. El gas SO_2 en presencia de humedad forma ácido sulfúrico y sulforoso, ambos muy corrosivos. La tabla 8-2 de la página siguiente demuestra la amplia variación de la corrosión en varias partes del mundo.

Table 8-2 Corrosiveness of Atmospheres at 37 Test Sites Relative to That at State College, Pa. (Taken as Unity). Based on Losses of Two 4 by 6-in. Specimens.

Location	Type of atmosphere	Steel				Zinc				
		Grams		1960-1961 rating	1948-1956† rating	Grams		1960-1961 rating	1948-1956† rating	
		Avg loss	Range*			Avg loss	Range*			
1	Norman Wells, N.W.T.	Rural	0.1	0.0	0.02	0.03	0.052	0.001	0.2	0.4
2	Saskatoon, Sask.	Rural	1.4	0.1	0.2	0.6	0.074	0.001	0.2	0.6
3	Fort Clayton, C.Z.	Tropical jungle	2.8	0.1	0.4		0.266	0.018	0.8	
4	Rocky Point, B.C.	Marine	4.6	0.1	0.7	0.5	0.110	0.009	0.3	0.4
5	Potter County, Pa.	Rural	5.2	0.1	0.8		0.250	0.029	0.7	
6	Detroit, Mich. (R)‡	Urban	5.9	0.1	0.9		0.270	0.015	0.8	
7	Ottawa, Ont.	Rural	5.8	0.0	0.9		0.233	0.002	0.7	1.3
8	Morenci, Mich.	Rural	6.4	0.2	1.0		0.261	0.014	0.8	
9	State College, Pa.	Rural	6.4	0.1	1.0	1.0	0.334	0.035	1.0	1.0
10	York Redoubt, N.S.	Marine	7.4	0.3	1.2	1.5	0.371	0.008	1.1	2.1
11	Montreal, Que (R)‡	Industrial	8.3	0.0	1.3	1.5	0.492	0.033	1.5	3.0
12	Middletown, Ohio	Semi-industrial	8.8	0.1	1.4	1.2	0.323	0.010	1.0	1.0.
13	New Hampshire Coast, N.H.	Marine	9.4	0.3	1.5		0.458	0.032	1.4	
14	South Bend, Pa.	Semirural	10.5	0.1	1.6	1.5	0.396	0.014	1.2	1.0
15	Columbus Ohio (R)‡	Urban	10.9	0.1	1.7		0.468	0.009	1.4	
16	New Cristobal, C.Z. (R)‡	Tropical marine	11.1	0.0	1.7		0.740	0.003	2.2	
17	Pittsburgh, Pa. (R)‡	Industrial	11.4	1.2	1.8		0.512	0.002	1.5	
18	London (Battersea), England (R)‡	Industrial	12.7	0.0	2.0		0.409	0.004	1.2	
19	Trail, B.C.	Industrial	13.2	0.1	2.1	1.4	0.501	0.004	1.5	
20	Miraflores, C.Z.	Tropical urban	13.2	0.1	2.1		0.334	0.008	1.0	
21	Research Center, Pittsburgh, Pa.	Semi-industrial	14.0	0.2	2.2		0.488	0.006	1.5	
22	Daytona Beach, Fla.	Marine	14.3	1.2	2.2	7.1	0.418	0.017	1.3	2.1
23	Bethlehem, Pa.	Industrial	15.2	0.2	2.4		0.262	0.003	0.8	
24	Cleveland, Ohio	Industrial	15.5	0.1	2.4		0.485	0.016	1.5	
25	Newark, N.J.	Industrial	16.8	0.2	2.6		0.779	0.002	2.3	
26	Brazos River, Tex.	Marine	17.1	0.3	2.7		0.466	0.001	1.4	
27	Bayonne, N.J.	Industrial	21.6	0.5	3.4		1.020	0.026	3.1	
28	Kure Beach (800-ft site), N.C.	Marine	23.2	3.4	3.6	2.0	0.640	0.000	1.9	1.4
29	Pilsey Island, England	Marine	25.8	0.8	4.0		1.058	0.016	3.2	
30	East Chicago, Ind.	Industrial	33.5	0.0	5.2					
31	London (Stratford), England	Industrial	41.3	1.6	6.5		1.608	0.019	4.8	
32	Halifax, N.S. (Fed Bldg.)	Marine industrial	46.9	2.7	7.3	3.8	2.913	0.096	8.7	22
33	Point Reyes, Calif	Marine	61.0	0.6	9.5	1.8	0.338	0.017	1.0	1.4
34	Dungeness, England	Marine	97.2	5.1	15		0.768	0.001	2.3	
35	Galeta Point Beach, C.Z.	Tropical marine	117.3	§	18		2.577	§	7.7	
36	Widnes, England	Industrial	119.5	1.3	19		2.716	0.038	8.1	
37	Kure Beach (80-ft site), N.C.	Marine	210.1	12.4	33	13	2.114	0.071	6.4	5.7

* Plus or minus.

† Table XXII, Report of Committee B-3 (Appendix II), *Proc. Am. Soc. Testing Mater.*, 59:200 (1959).

‡ Exposure made on roof of building

§ Only one specimen exposed at this location.

SOURCE: *ASIM Bull.*, Report of Committee B-3, December, 1961.

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

La corrosión en lugares recubiertos causa mucho daño. Se trata de una corrosión en lugares en los cuales la humedad se condensa, se acumula y no seca por mucho tiempo, como p. ej.: en el interior de las puertas de automóviles y en la parte superior del tanque de gasolina de un carro cuando baja la temperatura (en la noche). El problema es aún peor cuando el aire lleva sales como cloruros. A veces se resuelve el problema secando la superficie con nitrógeno o con aire seco.

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

8-4 Agua marina.

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

La figura 8-1 indica unas velocidades típicas de corrosión de acero ordinario en el mar. El ataque más fuerte ocurre en la zona chapoteada debido a las condiciones intermitentes seco/húmedo y a la aireación. La figura 8-2 da la velocidad de corrosión de algunos materiales en agua marina tranquila y la figura 8-3 la probabilidad de picadura. La figura 8-4 muestra el efecto de la velocidad del agua sobre la corrosión de tubería. La figura siguiente (8-5) ilustra el efecto de la corrosión bimetalica en bombas y válvulas. Los datos de corrosión en estas figuras pueden depender de las condiciones locales, pero los valores son relativamente exactos.

Body material ↓	Trim		
	Brass or bronze	Nickel copper alloy	Type 316
Cast iron	Protected	Protected	Protected
Austenitic nickel Cast iron	Protected	Protected	Protected
M or G bronze 70/30 copper nickel	May vary (1)	Protected	Protected
Nickel copper alloy	Unsatisfactory	Neutral	May vary (2)
Alloy 20	Unsatisfactory	Neutral	May vary (2)

- (1) Bronze trim commonly used. Trim may become anodic to body if velocity and turbulence keep stable protective film from forming on seat.
- (2) Type 316 is so close to nickel-copper alloy in potential that it does not receive enough cathodic protection to protect it from pitting under low velocity and crevice conditions.

Fig. 8-5. Galvanic compatibility—pump and valve trim.

Las siguientes tablas 8-3, 8-5 y 8-6, indican la resistencia a la corrosión en grietas, la resistencia relativa al "fouling" (= recubrimiento con algas y otros organismos marinos), la resistencia a la cavitación y unos potenciales galvánicos, respectivamente.

Table 8-3 Tolerance for Crevices Immersed in Quiet Seawater

Inert	Useful resistance			Crevices tend to initiate deep pitting
	Best	Neutral	Less	
Hastelloy* "C"	90/10 copper nickel 1.5 Fe	Aus. nickel cast iron	Incoloy† alloy 825	Type 316
	70/30 copper nickel 0.5 Fe	Cast iron	Alloy 20	Nickel-chromium alloys
Titanium	Bronze	Carbon steel	Nickel-copper alloy	Type 304
	Brass			Copper

* Trademark Union Carbide Corporation.

† INCO trademark.

Table 8-4 Fouling Resistance— Quiet Seawater

Above 3 ft/sec continuous velocity (abt. 18 knots) fouling organisms have increasing difficulty in attaching themselves and clinging to the surface, unless already attached securely.

*Arbitrary rating scale
of fouling resistance*

Arbitrary rating scale of fouling resistance	Materials
Best 90-100	Copper 90/10 copper nickel
Good 70-90	Brass & bronze
Fair 50	70/30 copper-nickel, aluminum bronzes, zinc
Very slight 10	Nickel copper alloy
Least 0	Carbon and low-alloy steels, stainless steels, Hastelloy* "C" Titanium

* Trademark Union Carbide Corporation.

Table 8-5 Cavitation Resistance
(Ship propellers, pump impellers hydrofoils)

Based on field experience	Based on laboratory test
Stellite*	1 Stellite*
17-7 Cr-Ni stainless steel weld	2 Two layers 17-7 Cr-Ni stainless steel weld
18-8 Cr-Ni stainless steel weld	3 18-8 Cr-Ni stainless steel weld
Ampco† No. 10 weld	4 Ampco† No. 10 weld
25-20 Cr-Ni weld	5 Cast Ampco† No. 18 bronze
Eutectic Xyron 2-24 weld	6 Nickel-aluminum bronze
Ampco† bronze castings	7 18-8 Cr-Ni cast stainless
18-8 Cr-Ni cast stainless	8 13% Cr, cast stainless
Nickel-aluminum bronze, cast	9 Manganese bronze, cast
13% Cr cast	10 Cast steel
Manganese bronze, cast	11 Bronze
18-8 stainless spray metallizing	12 Cast iron
Cast steel	13 Sprayed stainless 18-8 Cr-Ni
Bronze	14 Rubber
Rubber	15 Aluminum
Cast iron	16
Aluminum	17

* Trademark Union Carbide Corporation.

† Trademark Ampco Metals, Inc.

Table 8-6 Galvanic Potentials in Flowing Seawater

Velocity = 13 ft/sec except where noted

<i>Metal or alloy</i>	<i>Temperature, °C</i>	<i>Volt* vs. saturated calomel</i>
Zinc	26	-1.03
Mild steel	24	0.61
Gray cast iron	24	0.61
Austenitic cast iron †	14	0.47
Copper	24	0.36
Admiralty brass	24.6	0.36
Gunmetal	24	0.31
Aluminum brass	24.6	0.29
Admiralty brass	11.9	0.30 ‡
Lead-tin solder (50/50)	17	0.28
90/10 Cu/Ni (1.4 Fe)	6	0.24
90/10 Cu/Ni (1.4 Fe)	17	0.29
90/10 Cu/Ni (1.5 Fe)	24	0.22
70/30 Cu/Ni (0.51 Fe)	6	0.22
70/30 Cu/Ni (0.51 Fe)	17	0.24
70/30 Cu/Ni (0.51 Fe)	26.7	0.20
Monel § alloy 400	22	0.11
Nickel	25	0.10 ‡
Titanium	27	-0.10
Graphite	24	+0.25
Platinum	18	+0.26 ‡

* All values negative vs. saturated calomel reference electrode except those for graphite and platinum.

† Ni-Resist § ductile cast iron type D-2 (3.0 C, 1.5-3 Si, 0.7-1.25 Mn, 18-22 Ni, 1.75-2.75 Cr).

‡ Seawater velocity = 7.8 ft/sec.

§ INCO trademark.

Usualmente, la corrosión en agua marina muy profunda (p.ej. 1 milla) disminuye porque la temperatura baja a unos 40°F.

El agua salobre es agua contaminada con cloruros, usualmente debido a la acción de la marea en ríos y bahías cerca del océano. Los

problemas de corrosión son menos severos que en agua marina pura, pero los consejos para la selección de materiales de construcción son prácticamente iguales.

8-5 Agua potable.

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

El agua pura puede ser dura o blanda, según los minerales disueltos. En agua dura, los carbonatos se precipitan a menudo sobre la superficie metálica y la portegen, pero hay peligro de picadura si la capa no es completa. El agua blanda es usualmente más corrosiva porque no se forman depósitos protectores.

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

Los materiales más utilizados para el manejo de agua limpia (potable) son fundición gris, acero y acero galvanizado. Cuando la temperatura, la contaminación o una mayor vida útil son factores importantes, se usan cobre, latón, aluminio, algunos aceros inoxidables, Monel y cuproníquel. La tabla siguiente 8-7 indica algunos materiales y diseños para intercambia

dores de calor con agua como refrigerante.

Table 8-7 Heat Exchanger Design and Materials

Material required by process	Materials						
	Tube sheets	Channel or head	Tubes	Shell	Baffles	Tie rods	Spacers
<i>Condensers & Coolers with Cycle Water on Shell Side</i>							
Steel Ss*	Steel Ss	Steel Ss	Steel Copper clad ss or ss	Steel Copper	Steel Ss, Everdur, Admiralty or naval brass	Steel Ss, Everdur	Steel Everdur, copper, or ss
Copper	Everdur	Copper	Copper	Copper	Everdur, Admiralty or naval brass	Ss, Everdur	Everdur, copper, or ss
<i>Condensers & Coolers with Cycle Water on Tube Side</i>							
Steel Ss	Steel Ss	Steel* Copper	Steel Copper-lined ss	Steel Ss	Steel Ss	Steel Ss	Steel Ss
Copper	Everdur	Copper	Copper	Copper	Everdur, Admiralty or naval brass	Everdur	Copper

* Stainless steel.

8-6 Agua de alta pureza

Cuando se usa agua para medio de transporte de calor y no se puede tolerar mucha corrosión, entonces se requiere agua de alta pureza, por ejemplo en plantas termonucleares y unidades convencionales de alta presión. Cuando la pureza del agua aumenta, la corrosión disminuye porque la resistencia eléctrica es mayor y el agua contiene menos sólidos y menos gases disueltos. Agua destilada ordinaria tiene una resistencia eléctrica de unos 200,000 Ω cm. La resistencia eléctrica es una medida de la pureza del agua. En algunas aplicaciones atómicas, se utiliza agua de 1 a 2 M Ω cm. A alta temperatura (600 - 700°F) se forma más o menos 10 ppm de O₂ y H₂ por la descomposición del agua, pero una sobrepresión de H₂ puede reducir la cantidad de O₂ en el agua. Se ha observado un ata-

que intergranular y agrietamiento de aceros y aleaciones inoxidables tratados por disolución en agua de alta pureza conteniendo oxígeno.

Los productos de corrosión pueden causar contaminación, depósito sobre superficies de transferencia de calor o tapar espacios estrechos de la tubería o equipo de control. En estos servicios se usan el circonio, los Zircalloys (a base de Zr), aceros inoxidables, Inconel e Incoloy. En realidad, la industria del circonio nació debido a los requerimientos de la industria nuclear.

8-7 Suelos.

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

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

8-8 Espacio interplanetario.

Desde luego, el alto vacío del espacio interplanetario no cau-

sa corrosión. Los problemas de corrosión se deben a los líquidos como oxidantes y combustibles y a las altas temperaturas encontradas en las toberas y durante el regreso a la atmósfera. Se utilizan metales refractarios como el tungsteno (W) para las boquillas, aprovechando su alta resistencia mecánica a alta temperatura. El calentamiento durante el regreso a la atmósfera se resuelve por medio de materiales orgánicos ablativos.

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

En el diseño de cohetes y de vehículos interplanetarios, el peso del equipo es de suma importancia, de modo que hay que seleccionar materiales con alta relación resistencia mecánica/peso. La consecuencia de los esfuerzos mecánicos muy elevados es el peligro de corrosión bajo tensión. Se presentó por ejemplo un agrietamiento por corrosión bajo tensión de una aleación a base de Ti con 6% Al y 4% V en unas pocas horas por el contacto con N_2O_4 (oxidante para combustible). El ácido nítrico fumante causó corrosión bajo tensión en acero inoxidable martensítico.

Limpieza e inspección muy cuidadosa de todos los elementos de construcción son de suma importancia durante el montaje del equipo. Una oxidación de acero de alta resistencia debido a agua condensada puede causar corrosión bajo tensión y fragilización por hidrógeno. Una carga en hidrógeno de acero durante un proceso de electroplateado puede causar fractura frágil.

Los principales materiales utilizados en esta industria son el aluminio, magnesio, titanio y hierro y sus aleaciones respectivas. Los problemas son de tipo de corrosión bajo tensión, picadura, ataque intergranular, corrosión en grietas y corrosión galvánica. El Al y el Mg son anó-

dicos con casi todos los demás materiales. Los sistemas de protección incluyen anodizado, cladding (recubrimiento con lámina) y recubrimientos de conversión (ver cap. 6). Los remaches causan muchos problemas. La selección de los materiales y el diseño adecuado son muy importante. Aviones supersónicos necesitan materiales superficiales resistentes al calor para soportar el calentamiento aerodinámico. Los motores a chorro ponen exigencias muy estrictas a los materiales: las temperaturas suben hasta 2000^oF y hay problemas de resistencia mecánica y de resistencia a la oxidación. Se necesitan nuevos materiales como los compuestos de metal mas no-metal para el uso a alta temperatura y alta velocidad.

8-9 Industria petrolera.

Existe una gran variedad de medios corrosivos en la industria petrolera: algunos ya se describieron en este texto, otros son específicos para esta industria. Los problemas de corrosión en la industria petrolera ocurren en tres áreas:

- producción
- transporte y almacenamiento
- operaciones de refinera

PRODUCCION

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

Pozos condensados

En los pozos condensados se encuentran fluidos a presiones hasta de 10,000 psi (700 kg/cm^2), como gas conteniendo hidrocarburos disueltos. Las profundidades llegan hasta 15,000 pies.

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

- profundidad más de 5,000 pies
- temperatura del fondo más de 160°F , presión más de 1500 lb/in^2 ($= 100 \text{ kg/cm}^2$)
- presión parcial de CO_2 más de 15 lb/in^2
- pH del fondo menos de 5.4

Se determinan las características corrosivas del pozo por

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

Para checar la efectividad del tratamiento con inhibidor se determina el porcentaje de fierro en el medio corrosivo y el diámetro de la tubería. Se utilizan mucho los inhibidores orgánicos, solubles en aceite y dispersibles o solubles en agua (ver capítulo 6).

En algunas aplicaciones, se reemplazaron los aceros de medio carbono y manganeso (J-55 y N-80) utilizados anteriormente por acero aleado. La siguiente tabla 8-8 muestra el efecto de una adición de cromo y níquel sobre la corrosión de acero en el líquido de un pozo condensado. Se usan mucho aceros inoxidable al cromo, Stelita, Monel y aleaciones a base de cobre para las válvulas y otras partes de equipo de perforación. La corro-

Table 8-8 Effect of Chromium and Nickel Additions on Corrosion of Steel by Condensate-Well Fluid

<i>% Ni</i>	<i>Corrosion, mpy</i>	<i>% Cr</i>	<i>Corrosion, mpy</i>
0	36	0	36
3	4	2.25	50
5	3	5	21
9	2	9	1.5
		12	0

sión galvánica no causa muchos problemas porque no hay mucha agua de alta conductividad presente.

Pozos de crudo dulce

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

- tubería recubierta
- inhibidores
- aleaciones

En la mayoría de los casos se usa tubería recubierta; generalmente con fenólicos quemados y en los últimos años cada vez más resinas epoxy secadas al aire y quemadas (ver capítulo 6 para más detalle).

Pozos de crudo ácido

El crudo de estos pozos contiene más sulfuros que el crudo de los pozos dulces y representa un medio más corrosivo. Se presenta un ataque severo de la funda del taladro en pozos de alto contenido en H_2S , sobre todo en las zonas superiores donde el espacio se llena con gas. El vapor de agua se condensa en estas zonas y se disuelve algo de H_2S y CO_2 .

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

Producción en mar abierto (Offshore Drilling)

En los equipos de búsqueda y producción de petróleo en mar abierto se presentan muchos tipos interesantes de corrosión y se aplican varios métodos de prevención de corrosión:

1. adición de inhibidores en las zonas conteniendo agua marina estancada
2. protección catódica con ánodos sacrificados o voltaje aplicado de las estructuras submarinas
3. pintura y otros recubrimientos orgánicos para proteger la estructura expuesta a la intemperie
4. recubrimiento con Monel en la zona de chapoteado, ya que es la zona más susceptible a una corrosión acelerada (ver fig. 8-1).

TRANSPORTE Y ALMACENAMIENTO

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

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

La corrosión interna de "pipelines" de producción se controla por recubrimientos o adiciones de inhibidor (unas partes por millón) como aminas y nitrosos. Se desarrollaron métodos ingeniosos para recubrir las tuberías ya instaladas.

OPERACIONES DE REFINERIA

La mayoría de los problemas de corrosión en las refinerías se deben a productos inorgánicos, como agua, H₂S, CO₂, ácido sulfúrico, cloruro de sodio y también a los propios productos orgánicos, de modo que la industria petrolera tiene mucho en común con la industria química.

Se clasifican los agentes corrosivos en dos categorías:

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

Agua

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

Dióxido de carbono

En los últimos años se reconoció que el CO₂ es uno de los agentes corrosivos más importantes, sobre todo en operaciones en las cuales se maneja gas como fluido de producción. Muchos pozos de petroleo producen gran cantidad de dióxido de carbono (gas carbónico).

Agua salina

La mayoría de los pozos producen agua salina, la cual puede llegar en cantidad relativamente grande hasta la refinería, en forma de emulsión o en forma cristalina dispersada en el crudo. Las sales usuales son cloruro de calcio, cloruro de magnesio y cloruro de sodio. Los métodos para eliminar las sales son el lavado, decantado, adición de productos químicos como sulfonatos para destruir la emulsión, centrifugado y filtrado. En general se eliminan agua y sales lo más rápidamente posible, pero a menudo, la operación no es completa y muchas veces es posible que se forme

ácido clorhídrico por hidrólisis, sobre todo del cloruro de magnesio. En estos casos, una adición de amoníaco puede ser necesaria en una concentración de 3 veces el equivalente estequiométrico de los iones de cloruro y sulfuros (ver más adelante: amoníaco).

Sulfuro de hidrógeno (H₂S), mercaptanos y otros sulfuros.

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

Nitrógeno

En algunos procesos recientes se considera más el nitrógeno, el cual se encuentra en algunos crudos, pero proviene sobre todo del aire. Se utilizan grandes cantidades de aire para operaciones de combustión en procesos catalíticos de cracking. En algunas condiciones, el nitrógeno puede formar amoníaco y cianuros. El primero puede dañar intercambiadores de calor en aleaciones a base de cobre y los cianuros son importantes porque controlan la difusión del hidrógeno en el acero (consecuencias: ver cap. 3 y 11).

Oxígeno (aire)

Aire y oxígeno entran al equipo durante la fase de relleno o durante paros, además puede ser introducido por bombas o como resultado de la reacción química de otros compuestos, como agua y gas carbónico. A veces, el agua usada en el sistema contiene oxígeno disuelto.

Acido sulfúrico

Este ácido se usa mucho en operaciones de refinería como la alky

lación y polimerización. El ácido puede ser contaminado y modificar su comportamiento en corrosión; su utilización y recuperación o concentración causan problemas muy importantes a la industria petrolera. Por ejemplo, los lodos pueden contener gran cantidad de carbono o de material carbonazo, lo que hace el ácido muy reductor, atacando entonces los aceros inoxidable, mientras que en estas condiciones aleaciones a base de cobre serían adecuadas.

Amoniaco

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

Adido clorhídrico

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

Caústico (NaOH) y cal (CaO)

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

Acido nafténico

Este producto en el crudo puede ser bastante corrosivo a temperaturas de 900°F y más y a veces se requiere el 316 como material de construcción. Algunos crudos contienen cantidades sustanciales de este ácido.

Para condiciones menos severas, el uso de un acero con 5% Cr es satisfactorio, y el Monel se aplica para temperaturas inferiores a 500°F.

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

- 1) corrosión a baja temperatura
- 2) corrosión a alta temperatura

El límite se pone usualmente a 500°F, ya que el agua puede existir a temperaturas inferiores a 500°F y el mecanismo es de una corrosión acuosa. Para mayor temperatura, se aplican los mecanismos de la corrosión (oxidación) a alta temperatura (ver capítulo 11).

Otra razón para esta separación es que el acero al carbono ordinario es económico para el manejo de la mayoría de los crudos y naftás hasta 500°F, pero que se requieren otros metales y aleaciones para aplicación a mayor temperatura. De todos modos esta clasificación es muy general y no se puede considerar como división estricta.

Tal clasificación no es totalmente satisfactoria, aunque puede aplicarse directamente para las condiciones actuales de temperatura del proceso. Pero cuando se para temporalmente un equipo que trabaja en condiciones de alta temperatura, pueden aparecer problemas fuertes de corrosión con agua u otros productos condensados, o cuando se lava el sistema con agua o vapor. Muchas veces se olvida considerar las condiciones que existen cuando el equipo no está en operación y esto no sólo en refinerías sino también en otros procesos industriales.

ALEACIONES PARA OPERACION DE REFINERIAS

La aleación más importante y más utilizada es el acero al car-

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

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

La corrosión en crudos ácidos aumenta con la temperatura (rápidamente cerca de 800°F) y con el porcentaje en azufre. El cromo es el mejor elemento de aleación para aumentar la resistencia del acero a los compuestos de azufre: el contenido en cromo del acero se aumenta de acuerdo con el porcentaje de azufre y con la temperatura, empezando con 1% Cr. Experimentos y la práctica demostraron que el acero con 2.25% Cr, 1% Mo es el más adecuado para menos de 0.2% H₂S en el gas. Altos contenidos en sulfuros requieren 5% Cr o más. El acero al Cr-Mo mencionado antes y otro con 4-6% Cr y 0.5% Mo son los más usuales en las refinerías. En el capítulo 11 se discuten las características de corrosión de estos materiales.

8-10 Corrosión biológica

La corrosión biológica no es un tipo de corrosión: es la deterioración de un metal por procesos de corrosión que ocurren como consecuencia directa o indirecta de la actividad de organismos biológicos, incluyendo microorganismos como bacterias y macroorganismos como algas y lapas. Se observó la vida y la reproducción de organismos micro y macroscópicos en medios con pH de 0 a 11, a temperaturas de 30 a 180°F y a presiones hasta

de 15,000 lb/in² (= 10 kg/mm² = 1000 atm). Entonces, la actividad biológica puede tener una influencia sobre la corrosión en medios incluyendo suelos, agua natural y agua marina, productos naturales del petróleo y emulsiones agua-aceite para enfriamiento de herramientas.

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

1. influencia directa sobre reacciones anódicas y catódicas
2. influencia sobre películas superficiales protectoras
3. creación de condiciones corrosivas
4. producción de depósitos

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

MICROORGANISMOS

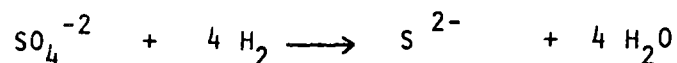
Es usual clasificar los microorganismos según su habilidad para crecer en presencia o ausencia de oxígeno. Los aeróbicos requieren oxígeno para su proceso de metabolismo y sólo viven en medios nutritivos que contienen oxígeno disuelto. Los anaeróbicos crecen sobre todo en medios que contienen muy poco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

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

Bacterias anaeróbicas

Las bacterias anaeróbicas más importantes son probablemente aquellas que afectan el comportamiento en corrosión de las estructuras de

acero enterradas del tipo reductor de sulfatos (*D. desulfuricans*). Estas bacterias reducen los sulfatos a sulfuros según la siguiente reacción esquemática:



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

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

Bacterias aeróbicas

Bacterias aeróbicas oxidantes de azufre, como p. ej. el "*thiobacillus thiooxidans*", son capaces de oxidar el azufre elemental o compuestos conteniendo azufre para formar ácido sulfúrico según la reacción siguiente:



Estos organismos medran mejor en medios de bajo pH y pueden producir localmente ácido sulfúrico en concentraciones hasta de 5%, de modo que estas bacterias son capaces de crear condiciones extremadamente corrosivas. Necesitan azufre en forma elemental o combinado para su existencia y se encuentran entonces a menudo en minas de azufre, zonas de petróleo y en cualquier tipo de industria manejando productos orgánicos conteniendo azufre.

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

Otros microorganismos

Existen otros microorganismos que tienen una influencia directa o indirecta sobre el comportamiento de metales en condiciones de corrosión biológica, pero que no han sido estudiados en gran detalle. Por ejemplo: hay varios tipos de bacterias que utilizan hidrocarburos y pueden dañar los recubrimientos asfálticos de tubería. Las bacterias del hierro son un grupo de microorganismos que asimilan los iones ferrosos en una solución y los precipitan como hidróxido ferroso o férrico en su estructura celular biológica. El crecimiento de bacterias de hierro resulta usualmente en tubérculos sobre la superficie del acero, los cuales tienden a provocar una corrosión en grietas (depósitos, ver capítulo 3). Algunas bacterias son capaces de oxidar el amoníaco, produciendo ácido nítrico: el ácido nítrico diluido ataca el hierro y la mayoría de los demás metales. Sin embargo, en la mayoría de los suelos, la cantidad de amoníaco no es suficiente para provocar una acumulación importante de ácido nítrico, pero estas bacterias sí pueden ser importantes en suelos sobre los cuales se utilizó una gran cantidad de fertilizante artificial a base de amoníaco. Además, la mayoría de las bacterias produce gas carbónico (CO_2), el cual puede contribuir a la formación de ácido carbónico y así a un aumento de la corrosividad del suelo.

La tabla siguiente (8-9) da unos de los microorganismos más importantes y sus características.

Table 3-9 Physiological Properties of Microorganisms

Group and type	Oxygen requirement	Soil components reduced or oxidized	Major end products	Habitat	Approximate optimum reaction pH	Temperature limits, °C
I. Sulfate reducing (Desulfotribiodesulfuricans)	Anaerobic	Sulfates, thiosulfates, sulfites, sulfur, hyposulfides	Hydrogen sulfide	Water, muds, sewage, oil wells, soils, bottom deposits, concrete	Optimum: 6.-7.5 Limits: 5.-9.0	Optimum: 25-30 Maximum: 55-65
II. Sulfur oxidizing (Thiobacillus thiooxidans)	Aerobic	Sulfur, sulfides, thiosulfates	Sulfuric acid	Soil composts, sulfur and rock phosphates, soils containing incompletely oxidized sulfur compounds	Optimum: 2.0-4.0 Limits: 0.5-6.0	Optimum: 28-30 18-37 slow growth
III. Thiosulfate oxidizing (Thiobacillus thio-parus)	Aerobic	Thiosulfates, sulfur	Thiosulfate to sulfate and sulfur Sulfur to sulfate	Widely distributed, sea and river water, mud sewage, soil	Optimum: Close to neutral Limits: 7.0-9.0	Optimum: 30
IV. Iron bacteria (Crenothrix and Leptothrix)	Aerobic	Ferrous carbonate, ferrous bicarbonate, manganese bicarbonate	Ferric hydroxide	Stagnant and running water containing iron salts and organic matter		Optimum: 24 Limits: 5-40

SOURCE: F. L. Kulman, Corrosion, 9:11 (1955).

Prevención de la corrosión biológica

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

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

También se aplicó protección catódica para prevenir la corrosión microbio-
 lógica, lo que es especialmente efectivo cuando se usa simultáneamente con
 un recubrimiento. En algunos casos es posible alterar el medio y reducir
 así los efectos de corrosión microbiana. Por ejemplo: el azufre y los
 compuestos de azufre pueden ser eliminados a menudo por aireación de las
 aguas negras. Además, es posible añadir inhibidores o utilizar germicidas
 como el cloro y compuestos clorinados en sistemas de recirculación. En al-
 gunos casos es posible evitar los suelos húmedos y pantanosos cuando se di-
 seña una red de tubería enterrada. También se utilizaron materiales de sus-
 titución como asbesto y tubos de plástico en lugar de acero para prevenir
 los efectos perjudiciales de la actividad microbiana en determinadas lo-
 calizaciones en suelos agresivos.

MACROORGANISMOS

Hongos y moho

En realidad, hongos y moho son lo mismo, ya que ambos térmi-
 nos se refieren a un grupo de plantas caracterizado por su carencia de clo-
 rofila. Estas plantas asimilan materia orgánica y producen cantidades con-
 siderables de ácidos orgánicos incluyendo los ácidos oxálico, láctico, acé-
 tico y cítrico. Hongos pueden crecer sobre una gran variedad de sustratos
 y son un problema particularmente desagradable, sobre todo en áreas tropi-
 cales. El tipo de ataque más usual es el enmohecer de piel y de telas.
 Además, los hongos pueden atacar el hule y superficies metálicas recubier-
 tas o libres. En muchos casos, la presencia de los hongos no causa ningún
 daño mecánico severo, pero afecta la apariencia del producto. Además de
 producir ácidos orgánicos, los hongos pueden iniciar el ataque en grietas
 de superficies metálicas.

El crecimiento de moho sobre superficies metálicas, recubier-
 tas o no, puede evitarse o reducirse por un servicio periódico de limpieza.
 La reducción de la humedad relativa durante el almacenamiento y el uso de
 agentes orgánicos tóxicos (p. ej. "gentian violet") también es efectivo pa-
 ra reducir el enmohecer de superficies metálicas. El crecimiento de moho
 sobre el hule de cables subterráneos es particularmente desagradable, ya

210

que una perforación local del recubrimiento de hule resulta en una pérdida de corriente eléctrica. Un método efectivo para evitar este tipo de falla es la sustitución de hule natural por hule artificial.

Organismos del agua

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

La acumulación de macroorganismos acuáticos es una función de las condiciones ambientales. El problema más grave ocurre en agua relativamente poco profunda, ya que en agua muy profunda, no hay superficies a las cuales se podrían adherir los organismos. Entonces, las condiciones portuarias son especialmente propicias para la formación de depósitos sobre los cascos de barco. En forma general, agua tibia favorece largas temporadas de crianza y una multiplicación rápida de microorganismos como conchas (almejas). En agua marina de regiones nórdicas, el crecimiento de macroorganismos es generalmente sólo importante en verano, mientras que en aguas tropicales, el problema se presenta continuamente. Un movimiento relativo entre el objeto y el agua generalmente tiende a inhibir la fijación de organismos, de modo que barcos rápidos sólo acumularán pequeñas cantidades de organismos y la mayor parte de la fijación ocurrirá cuando el barco está parado. El mismo efecto se observa en los intercambiadores de calor usando agua marina como refrigerante: el flujo rápido del fluido tiende a suprimir el depósito en los intercambiadores mientras que el flujo lento y los períodos de descanso favorecen la fijación de organismos. Además, la naturaleza

01

de la superficie tiene gran influencia sobre la adhesión de macroorganismos: superficies duras y lisas ofrecen una posibilidad excelente de adhesión, mientras que superficies ásperas y escamosas tienden a inhibir la adhesión. Por ejemplo, la adhesión de organismos sobre acero inoxidable y hierro ocurre con la misma velocidad inicial en agua marina. Sin embargo, después de algún tiempo de exposición, la superficie del hierro se recubre de una capa de óxido de hierro de baja adherencia de modo que el depósito de organismos tiende a ser menos importante sobre el hierro que sobre el acero inoxidable, después de largos periodos de exposición.

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

8-11 Cuerpo humano

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

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

Se usan generalmente componentes metálicos para aplicaciones ortopédicas, ya que se necesitan elementos de alta resistencia mecánica para la reparación y reemplazo de huesos. Los esfuerzos mecánicos locales encontrados en los huesos humanos son sorprendentes. Por ejemplo, no es poco frecuente observar una deformación plástica de placas de hueso con una resistencia elástica de 40,000 psi ($\cong 28 \text{ kg/mm}^2$). Además, la mayoría de las implantaciones ortopédicas se encuentran sujetas a esfuerzos cíclicos (fatiga).

El "líquido" del cuerpo humano consiste en una solución aireada conteniendo aproximadamente 1% de cloruro de sodio, acompañado de cantidades menores de otras sales y compuestos orgánicos, todo a una temperatura de 98 a 99^of. Entonces, la agresividad del cuerpo humano es parecida a aquella de agua marina caliente y aireada. Como se discutió en la sección 8-4, el agua marina tiende a provocar una corrosión localizada, incluyendo corrosión en grietas, picaduras y corrosión galvánica.

En la mayoría de los casos de un ataque corrosivo de elementos ortopédicos, no ocurre ninguna falla mecánica (fractura del elemento). El problema más bien consiste en una irritación o infección de los tejidos debido a los productos de corrosión. En estos casos, hay que retirar el artefacto metálico del cuerpo humano.

La compatibilidad, o sea la ausencia de reacción con los fluidos corporales, es el mayor problema de los implantados metálicos. Estimaciones cualitativas sugieren que la corrosión de estos elementos tiene que ser de 0.01 mpy o menos para evitar la posibilidad de reacción con los tejidos.

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

En general, el acero inoxidable 316 y la aleación llamada "Vitalium" (equivalente a Stellite 21: 30 Cr-5 Mo - 65 Co) son las dos aleaciones más utilizadas para implantados quirúrgicos, aunque ninguna de las dos es totalmente satisfactoria. El tipo 316 presenta una corrosión localizada, después de una exposición de 6 meses a 2 años (ver ejemplo anterior) y el Vitalium, aunque resiste bien al ataque, solo puede ser producido por colada y le falta ductilidad. Además, el límite elástico de ambas aleaciones (40 a 80,000 psi = 28 a 56 kg/mm²) es demasiado bajo para varias aplicaciones.

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

8-12 Metales líquidos y sales fundidas.

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

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

1. baja presión de vapor: medios con alto punto de fusión permiten el uso de tubería delgada en el intercambiador de presión, lo que facilita la transferencia de energía térmica. Con mayor punto de ebullición, mayor temperatura máxima para el uso del intercambiador.

2. bajo punto de fusión: sales y metales con un punto de fusión superior a la temperatura ambiente requieren algún tipo de precalentamiento antes del arranque de la planta termoeléctrica. Con mayor temperatura de fusión, mayor dificultad para la operación de la planta y mayor peligro de una congelación durante un período de operación a menor temperatura.

3. bajo trabajo de bombeo: el trabajo de bombeo es la energía requerida para bombear un volumen determinado de metal o sal fundido; el trabajo de bombeo es función directa de la densidad: el mercurio requiere mucho trabajo de bombeo, el sodio muy poco.

4. baja sección transversal para neutrones: en las aplicaciones nucleares, es muy importante utilizar metal líquido o sal fundida con un coeficiente de absorción de neutrones bajo, ya que estos materiales circularán por el núcleo del reactor y no podrán interferir con el proceso nuclear; entonces, en una aplicación nuclear, tanto las propiedades térmicas como nucleares son importantes. A continuación se da una pequeña lista de unos metales líquidos y sales fundidas con una sección transversal para absorción de neutrones suficientemente baja para poder ser utilizados con

éxito en reactores termonucleares: aluminio, bismuto, plomo, magnesio, sodio, estaño, cinc, aleaciones sodio-potasio e hidróxido de sodio (NaOH) fundido.

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

Metales líquidos.

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

1. Disolución del metal de base
 - a) disolución general uniforme
 - b) disolución intergranular
 - c) disolución selectiva de una fase^e componente

2. Difusión del líquido en el metal sólido
 - a) difusión uniforme
 - b) difusión intergranular

3. Formación de compuestos intermetálicos
 - a) reacción superficial
 - b) precipitación debajo de la superficie

4. Transferencia de masa
 - a) por gradiente de composición
 - b) por gradiente térmico

215

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

La forma más peligrosa de ataques es la formación de compues-tos intermetálicos sobre o debajo de la superficie del metal de base (pun-to 3). En los intercambiadores de calor con metal líquido, la mayor par-te de la resistencia a la transferencia térmica se debe a la pared del tubo. Por consecuencia, existen un fuerte gradiente térmico y esfuerzos mecánicos importantes en esas zonas. La existencia de compuestos intermetá-licos frágiles sobre o en una componente estructural puede causar agrieta-miento debido a este estado de esfuerzos y debe ser evitado.

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

La fig. 8-11 da un resumen de la resistencia de varios metales y no metales en sistemas de metal líquido. A continuación, se describen unos sistemas de metal líquido y los materiales adecuados para el uso en su contacto.

Sodio, potasio y aleaciones sodio-potasio

Como podemos observar en la fig. 8-11, una gran cantidad de materiales pueden ser utilizados con éxito para contener este grupo de metales y aleaciones líquidos. El acero tipo 18/8 y otros inoxidable de mayor aleación presentan buena resistencia tanto al ataque por metal líquido como a la oxidación a alta temperatura. El níquel y aleaciones a base de níquel como Monel y los Hasteloy también demuestran una resistencia favorable. El sodio líquido no tiene influencia sobre la resistencia mecánica a la ruptura (σ_R), el límite elástico (σ_E) o la resistencia a la fatiga de los aceros 18/8 a 500°C. Además, el sodio líquido no produce agrietamiento por corrosión bajo tensión de los aceros inoxidable, níquel y Monel a esa temperatura. Estos metales y aleaciones (Na, K) se oxidan muy fácilmente cuando se exponen al aire y la presencia de óxidos los hace muy corrosivos a alta temperatura. Por eso, hay que tomar precauciones especiales para conservar un bajo contenido en oxígeno. A menudo se utilizan atmósferas de gas inerte con este propósito.

Litio

En general, el litio presenta un ataque corrosivo más agresivo que el sodio o las aleaciones sodio-potasio, como se puede observar en la fig. 8-11.

Magnesio

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

Mercurio

El acero al carbono se utilizó con éxito para contener mercurio

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

Aluminio

No se conoce ningún metal ni aleación totalmente resistente al ataque por aluminio líquido. El aluminio ataca severamente casi cualquier metal cuando se encuentra fundido, como se puede apreciar en la figura 8-11.

Galio

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

Plomo, bismuto, estaño y sus aleaciones

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

Sales fundidas

Se estudió menos profundamente la corrosión en sales fundidas

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

Hidróxido de sodio (NaOH) es una de las sales fundidas más comunes para aplicaciones de transferencia de calor. La práctica demostró que el níquel y las aleaciones a base de níquel son los materiales más resistentes para este ambiente. El hidróxido de sodio y también los carbonatos y cloruros fundidos se utilizaron para la celda de combustible a alta temperatura, y otra vez se comprobó que el níquel y las aleaciones a base de níquel son los materiales más adecuados. Las tablas 8-10 y 8-11 presentan algunos datos de corrosión para varias sales fundidas en contacto con níquel y otros materiales.

Ensayos

Se utilizaron ya muchos métodos para evaluar si algunos materiales son adecuados para el uso en sistemas de metal líquido y de sal fundida. En general se efectúa un ensayo estático para una ubicación previa. En su forma más sencilla, el ensayo consiste en poner el metal líquido en un tubo sellado del material que se vaya a probar y calentarlo durante varios días a temperatura constante. Luego se evalúa el material por examen visual, estudio metalográfico, variación de peso y análisis del metal líquido. En general, el estudio metalográfico es el mejor método para evaluar el ataque por el metal líquido, ya que una variación del peso no tiene la misma importancia como en los ensayos de corrosión acuosa (p. ej.: pueden formarse compuestos intermetálicos).

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

Table 8-10 Corrosion in Sodium Hydroxide at 800-815°C after 100 hr Exposure (He Atmosphere)

Composition				Maximum depth of porosity,* mils
Ni	Mo	Fe	Cr	
90	10	—		0.5
85	15	—		3.2
80	20	—		2.2
75	25	—		6.0
80	—	20		5.2
67	—	33		4.0
80	10	10		1.8
70	15	15		5.8
60	20	20		5.0
78	—	7	14 (Inconel)	9.0

* Corrosion selectively removes iron, molybdenum, and chromium, leaving a porous surface.
 SOURCE: G. P. Smith, M. E. Steidlitz, and E. E. Hoffman, *Corrosion*, 13:561, 627 (1957) and 13:47 (1958).

Table 8-11 Corrosion in Eutectic Mixture of Li₂Na₂ and K Carbonates under CO₂ Atmosphere (8 to 40 hr Exposure)

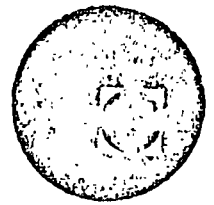
Temperature, °C	Crucible type	Time, hr	Foil surface, cm ²	Sample change	
				mg/hr/cm ²	mpy
Platinum					
800	Au 20% Pd	18	0.9	+0.08	12
820	Au 20% Pd	6	2.5	<0.03	5
820*	Au 20% Pd	6	1.2	0.30	48
900	Au 20% Pd	22	2.0	0.04	6
900	Au 20% Pd	23	2.0	0.10	16
Gold					
740	Sintered Al ₂ O ₃	16	1.36	-0.033	6
840	Pure Au	16	1.54	-0.045	8
890	Pure Au	72	1.90	+0.022	4
890	Sintered Al ₂ O ₃	26	1.80	+0.002	0.4
900	Pure Au	40	1.85	+0.016	3
910	Pure Au	3.5	2.10	0.000	0.0
910	Pure Au	29	2.05	0.017	3
920	Sintered Al ₂ O ₃	19	2.10	0.015	3
Silver					
623	Sintered Al ₂ O ₃	20	1.85	-0.19	62
670	Au 20% Pd	18	1.00	-1.10	330
720	Sintered Al ₂ O ₃	23	2.00	-0.09	29
720	Au 20% Pd	24	0.93	-1.36	450
720	Pure Au	24	2.35	-1.26	410
720	Sintered Al ₂ O ₃	17	1.48	-0.23	74
735*	Au 20% Pd	16	2.18	-0.38	125
740*	Au 20% Pd	16	1.56	-0.46	150
740	Sintered Al ₂ O ₃	24	1.93	-0.10	32
790	Au 20% Pd	18	1.66	-1.83	600
820	Pure Au	24	2.39	-1.81	590

* Wet CO₂ gas stream, all others, dry CO₂.
 SOURCE: G. J. Janz, A. Conte, and E. Neuenschwander, *Corrosion*, 19:292 (1963).

En esta prueba se utiliza un tubo contínuo pero cerrado en forma de la letra D: se aplica calor al lado vertical del sistema y se retira calor al otro lado por medio de serpentines de enfriamiento. La convección térmica provoca un flujo del metal a través del circuito y se pueden alcanzar velocidades de máximo 6 a 10 pies/min. Este ensayo es especialmente útil para determinar la naturaleza y la cantidad de la transferencia de masa.



centro de educación continua
división de estudios superiores
facultad de ingeniería, unam



INGENIERÍA DE CORROSION

CAPITULO 10 TEORIA MODERNA-APLICACIONES

DR. IVAN HOUBAERT IRMÉN

NOVIEMBRE, 1978.

Capítulo 10: Teoría Moderna - Aplicaciones

10.1 Introducción.

La teoría de potencial mezclado ha probado ser útil en los estudios de corrosión porque:

1. Permite la predicción de un comportamiento complejo de la corrosión.
2. Ha sido empleado para desarrollar nuevos métodos de prevención de la corrosión, y
3. Ha sido también usado como base para nuevas técnicas para medir la velocidad de corrosión.

El propósito de este capítulo está enfocado en la ilustración del valor de los análisis electroquímicos de los fenómenos de corosión. Por esta razón, sólo algunas de las aplicaciones más importantes serán discutidas cuidadosamente. Como se mencionó anteriormente, la transición activa-pasiva proporciona un método muy importante para la prevenición de corrosión y algunas de estas aplicaciones se discutirán en este capítulo.

Predicción del comportamiento corrosivo.

Con frecuencia el ingeniero en corrosión se pregunta: ¿cuál es el efecto de aumentar la temperatura en la vida de un equipo?, ¿si se aumentase la velocidad, daría un aumento o una disminución de la razón de corrosión?, ¿si se usaran metales diferentes, cuál sería la razón de corrosión?. A continuación, el efecto de algunas variables ambiales está considerado desde un punto de vista electroquímico. Los ejemplos discutidos aquí no cubren todas las variables posibles, pero

servirán para mostrar cómo la teoría de potencial mezclado se aplica a problemas de corrosión.

10.2 Efecto de los oxidantes.

Los efectos de los agentes oxidantes han sido discutidos brevemente en el capítulo 2, y la naturaleza de los oxidantes ha sido cubierta completamente en la última parte del capítulo 9. Cuando un agente oxidante se agrega a un sistema corrosivo conteniendo un metal no pasivado, la razón de la corrosión aumenta y el potencial de corrosión se mueve en la dirección noble. La magnitud de estos efectos son independientes del potencial redox de los oxidantes y de sus parámetros cinéticos (densidad de corriente de intercambio, y pendiente β). La peculiar disolución anódica de los metales activo-pasivo en la presencia de oxidantes está ilustrado en la figura 10-1, la cual muestra un metal típico activo-pasivo M sumergido en un electrolito conteniendo un agente redox R. Este sistema redox puede ser cualquier agente oxidante, tal como iones férricos, cúpricos o cromatos. Consideremos ahora el comportamiento del sistema cuando se aumenta la cantidad de oxidante, lo que es equivalente a aumentar la razón de lo oxidado con respecto a lo reducido.

Por simplicidad suponemos que la densidad de corriente de intercambio para este sistema redox permanece constante y que solamente el efecto producido por el incremento en los oxidantes es de mover el potencial reversible en una dirección positiva de acuerdo con la ecuación de Nernst. El incremento del agente oxidante de 1 a 7 se representa en las curvas de 1 a 7.

Inicialmente, el metal M se corroe en el estado activo con una velocidad correspondiente al punto A. Como la concentración de oxidantes se incrementa de 1 a 3, la razón de corrosión se aumenta constantemente desde A hasta C. En este rango particular de concentración de oxidantes, el metal M actúa como un metal no-pasivado; la razón de corrosión aumenta con la concentración de oxidantes. Con una concentración correspondiente a la curva 4, ocurre una rápida transición en el potencial de corrosión desde el punto D en el estado activo hasta el esta-

do pasivo G, lo que es la consecuencia directa de la teoría de potencial mezclado. El estado estacionario está determinado por la intersección de oxidación total y de reducción. Cuando la concentración en oxidantes se aumenta de 4 a 5, el metal permanece en estado pasivo y su razón de corrosión permanece baja y constante. Cuando la concentración de oxidantes sigue aumentando, la región transpasa es intersectada y la razón de corrosión aumenta rápidamente con el incremento de concentración en oxidantes, como se muestra por las curvas 6 y 7 en la figura 10-1.

Consideremos ahora los efectos de reducir la concentración de oxidantes en un sistema activo-pasivo. Supongamos que el sistema está compuesto de metal M en un electrolito conteniendo oxidante R a concentración 7. En este punto el metal será corroído en la región transpasa representado por el punto J. Si la concentración de oxidantes es reducida, la corrosión bajará del punto J al punto I. Algunas reducciones en la concentración de oxidantes será la causa de que el sistema se mueva en la región pasiva en los puntos H, G, F. Cuando la concentración de oxidantes se reduce a una concentración correspondiente a la curva 2, ocurre una transición del punto E al punto B. Si la concentración se reduce de 2 a 1 la razón de corrosión baja también de B al punto A.

El efecto de las variaciones en la concentración de oxidantes ilustrado en la figura 10-1 está graficado en términos del logaritmo de la razón de corrosión contra la concentración de oxidantes en la figura 10-2.

Como se discutió anteriormente, el modo que se siguió durante el incremento de oxidantes, sigue la secuencia de A, B, C, D, G, H, I, J. Si la concentración en oxidantes se reduce entonces es J, I, H, G, F, E, B, A. La histéresis es evidente, resulta de la forma y la interacción de los procesos electroquímicos ilustrados en la figura 10-1. Simplemente, esta histéresis indica que la cantidad de oxidantes necesarios para provocar la pasivación es mayor que la cantidad para mantener la pasividad. Por lo que en la Fig. 10-2 una concentración de oxidantes de 4 es requerida para producir pasividad, mientras que una concentración de oxidantes

tan baja como 2 puede mantener la pasividad. Las figuras 10-1 y 10-2 pueden ser usadas para explicar el comportamiento poco usual de activo-pasivo en el metal, el cual se observa durante la inmersión de hierro en ácido nítrico concentrado. Cuando el hierro es sumergido en ácido nítrico concentrado, el sistema es caracterizado por un potencial redox muy noble y un punto de intersección aproximadamente correspondiente a la curva 5 y el punto H en la figura 10-1. Bajo estas condiciones el sistema se pasiva espontáneamente y permanece pasivo aunque la superficie sea rayada. Si la concentración del ácido disminuye, de modo que ambos estados pasivo y activo sean estables (concentración del oxidante entre 2 y 4) entonces una rayadura y/o daño a la superficie causa una transición del estado pasivo al activo. Este análisis nos da una regla muy práctica y útil: para mantener la pasividad, la concentración de oxidantes deberá ser igual o mayor que la cantidad mínima necesaria para producir pasivación espontánea. En el ejemplo mostrado aquí esto correspondería a una concentración igual a 4 o mayor. Aunque concentraciones menores de oxidante pueden mantener el estado pasivo, el daño a la superficie puede provocar una transición desde el estado pasivo al activo como se muestra en la figura 10-2. La regla expuesta anteriormente es general ya que se aplica a todo metal activo-pasivo y aleaciones, es independiente de la forma de las curvas de disolución anódica y de reducción específica involucradas.

10.3 Efectos de la velocidad.

En el capítulo 9 se demostró que la densidad de corriente límite por difusión aumenta cuando se incrementa la velocidad de flujo del electrólito. Consideremos un sistema conteniendo un metal M sumergido en un sistema corrosivo en el cual los procesos de reducción están bajo control de difusión como se ilustra en la figura 10-3. Las curvas desde 1 a 6 corresponden a las densidades de corrientes límites de difusión a una velocidad relativa de flujo de solución correspondiente de 1 a 6.

Los efectos debidos a la velocidad pueden ser determinados mediante la graficación de la razón de corrosión contra la

velocidad relativa del electrolito como se muestra en la figura 10-4. Cuando la velocidad es aumentada desde 1 a 3, las razones de corrosión aumentan continuamente desde el punto A hasta el C. Sin embargo, conforme aumenta la velocidad, la reacción de reducción se dirigirá por control de activación. Como una consecuencia, la razón de corrosión se hace independiente de la velocidad a muy altas velocidades.

Como la velocidad se incrementa de 4 a 5, la razón de corrosión permanece fija en el punto D. La razón de corrosión es a menudo inicialmente dependiente de la velocidad, mientras que a mayores velocidades se tiene que es independiente de ésta variable, como se muestra en las figuras 10-3 y 10-4.

De aquí se tienen dos reglas con respecto al efecto de la velocidad del electrolito:

1. La velocidad del flujo de solución afecta la razón de corrosión de un sistema bajo control por difusión. La velocidad no tiene efecto en sistemas bajo control de activación.

2. La razón de corrosión de un metal en un sistema bajo control de difusión es independiente de la velocidad de la solución a velocidades muy altas.

Los efectos de velocidad en un metal activo-pasivo están ilustradas en las figuras 10-5 y 10-6. En este ejemplo, un metal activo-pasivo M es corroído en un electrolito bajo control completo por difusión y las curvas 1 hasta 5 corresponden al aumento en la densidad limitante de corriente de difusión con el aumento en velocidad. Como la velocidad aumenta, la razón de corrosión aumenta a lo largo de los puntos A,B,C. Cuando la velocidad sobrepasa la curva 3, hay una rápida transición del punto C en la región activa al punto D en la región pasiva. Estos resultados están mostrados en términos de la velocidad contra la razón de corrosión en la figura 10-6, con resultados idénticos a aquellos mostrados en el capítulo 2. La diferencia de la dependencia de la velocidad entre un metal ordinario y uno que muestra comportamiento activo-pasivo es el resultado de la disolución no usual de los metales activos-pasivos. Es-

te comportamiento es típico de todos los metales activos-pasivos los cuales están corroyéndose bajo control por difusión. Además, es obvio que la facilidad con que un metal activo dado es pasivado por el incremento en la velocidad está determinado por la densidad de corriente anódica crítica (punto C en la figura 10-5). Cuanto menor sea la densidad de corriente anódica crítica, mayor será la facilidad en un metal para ser pasivado por un incremento en la velocidad de flujo. Este aspecto de los metales activo-pasivos se discutirá más adelante en la sección 10-5.

10.4 Acoplamiento galvánico.

Debido a consideraciones mecánicas y económicas las estructuras en ingeniería contienen frecuentemente algunos metales y aleaciones diferentes. Como está demostrado en el capítulo 3, el contacto eléctrico entre metales distintos, frecuentemente dá como resultado un severo problema de corrosión. El acoplamiento o unión galvánica entre metales distintos puede ser tratado mediante la teoría de potencial mezclado. Consideremos primero, por simplicidad, una unión entre un metal inerte y uno corroyible. Si una pieza de platino se une con una pieza de zinc, corroyéndose en una solución ácida al aire libre, hay una evolución vigorosa de hidrógeno en la superficie del platino y la razón de evolución del hidrógeno en la muestra de zinc es disminuída. También, la razón de corrosión del zinc es mayor cuando se le une al platino. Las características electroquímicas de este sistema están ilustradas en la figura 10-7. La razón de corrosión del zinc en una solución ácida al aire libre, está determinada por la intersección entre las curvas correspondientes a la evolución del hidrógeno y la reacción de disolución del zinc, correspondiendo a una razón de corrosión equivalente a $i_{corr}(Zn)$. Cuando se unen placas de igual área de platino y de zinc, la razón total de la evolución del hidrógeno es igual a la suma de las razones de esta reacción sobre ambas superficies de zinc y platino. Debido a que la densidad de corriente de intercambio del ión hidrógeno-hidrógeno es muy alta en el platino y muy baja en el zinc, la razón total de la evolución del hidrógeno es efectivamente igual a la razón de la evolución del hidrógeno sobre la superficie de platino, como muestra la fi

gura 10-7. La figura 10-7 muestra que la unión zinc-platino mueve el potencial de mezcla desde E_{corr} hasta E_{couple} , la razón de corrosión aumenta desde $i_{\text{corr}}(\text{Zn})$ a $i_{\text{corr}}(\text{Zn-pt})$. La razón de la reducción del ión de hidrógeno en el platino es $i_{\text{H}_2}(\text{Zn-pt})$. Estas conclusiones son consistentes con las observaciones experimentales previamente descritas. Los cálculos gráficos usados en figura 10-7 son idénticos a aquellos descritos en la parte 9.

En el capítulo 3, se presentaron la serie galvánica y de FEM, y se discutió con brevedad la similitud entre ambas. Esta similitud puede ser aprovechada diciendo que son aproximadamente equivalentes y que la serie FEM puede ser usada para determinar la severidad de la corrosión galvánica. A partir de las discusiones previas, es fácil ver que esto es erróneo, ya que la serie FEM se refiere a condiciones reversibles termodinámicas y no puede ser usado para predecir la razón de corrosión. Como se ha mencionado anteriormente, el incremento en la razón de corrosión del zinc cuando se le une al platino, es el resultado de grandes densidades de corrientes de intercambio para evolución del hidrógeno sobre la superficie del platino. Esto no es debido al potencial reversible noble del electrodo platino-ión de platino, como frecuentemente se establece en la literatura. Para ilustrar este punto, consideremos las posiciones relativas de platino y oro en la serie galvánica y en la de FEM. El potencial reversible del electrodo de oro es más positivo que el de platino en la serie FEM, mientras que en muchas tabulaciones de series galvánicas el oro está por debajo del platino. En la figura 10-8, se compara el efecto de unir zinc al oro y al platino. Como se sabe, la densidad de la corriente de intercambio para la reacción del hidrógeno sobre la superficie del zinc es muy baja, y como consecuencia la razón de hidrógeno involucrado en la unión galvánica se puede suponer también igual a la razón de evolución del hidrógeno sobre cualquiera del oro o platino. La tabla de densidad de corriente de intercambio del hidrógeno-ión hidrógeno es menor en oro que en platino. Por lo que si se unen iguales áreas de oro y zinc, el aumento en razón de corrosión es menor que el observado con áreas iguales de zinc y de platino. El zinc sin unir se corroe a una razón igual a $i_{\text{corr}}(\text{Zn})$; si se une al oro la razón aumenta a $i_{\text{corr}}(\text{Zn-Au})$ y unida a platino será i_{corr}

(Zn-pt). La razón porqué el oro produce menos efecto galvánico no está relacionada a su potencial reversible, sino más bien a su menor densidad de corriente de intercambio para el desprendimiento de hidrógeno que el platino.

Una unión entre un metal corroible con uno noble representa el ejemplo más simple de corrosión galvánica. Una unión entre dos metales corroibles también puede ser examinada mediante la teoría de potenciales mezclados, como se muestra en la figura 10-9. Esta figura muestra la razón de corrosión de dos metales antes y después de la unión. El metal M tiene un potencial de corrosión relativamente noble y baja razón de corrosión $i_{\text{corr}}(M)$, mientras que el metal N se corroe a una razón alta en un potencial activo de corrosión. Si se unen áreas iguales de estos metales, el potencial mezclado resultante de este sistema ocurre en un punto en donde la razón de oxidación es igual a la razón de reducción total. Las razones de los procesos individuales parciales están determinados por este potencial mezclado.

Como se ilustra en la figura 10-9, áreas iguales unidas de estos dos metales bajan la razón de corrosión del metal M a $i_{\text{corr}}(\underline{M-N})$ e incrementa la razón de corrosión del metal N a $i_{\text{corr}}(\underline{M-N})$.

Las áreas relativas de los dos electrodos en una unión galvánica también influyen en el comportamiento galvánico. La figura 10-10 ilustra el efecto del área de cátodo en el comportamiento de la unión galvánica compuesta de zinc y platino. Se usa corriente en vez de densidad de corriente en esta figura. Si una pieza de zinc de 1 cm^2 de área es expuesta a la solución ácida, se corroerá con una razón igual a i_A . Nótese que si 1 cm^2 de zinc es considerado, la corriente y la densidad de corriente son iguales. Si el espécimen de zinc es unido a un electrodo de platino de 1 cm^2 la razón de corrosión del zinc es igual a i_B . Otra vez, ya que se usan electrodos de 1 cm^2 , la corriente es igual a densidad de corriente. Sin embargo, si consideramos a un electrodo de platino de 10 cm^2 y graficamos su comportamiento en términos de corriente, se tiene una corriente de intercambio i_0^* , la cual es 10 veces mayor que en el electrodo de 1 cm^2 . Por lo tanto, aumentando el área de un

electrodo aumenta su corriente de intercambio, la cual es directamente proporcional al área del especimen. Estos resultados son consistentes con las observaciones reportadas en el capítulo 3. Si el tamaño de cátodo es aumentado, la razón de corrosión en el ánodo es aumentada. Si se aumenta el área del ánodo, disminuye la velocidad de corrosión general.

De la discusión anterior, y de las figuras 10-7 a 10-10, es posible considerar algunas conclusiones generales de la corrosión galvánica:

1. Si dos metales corroibles son galvánicamente unidos, la razón de corrosión del metal con el potencial de corrosión más activo es acelerado y el del otro metal es retardado. El metal con el potencial activo de corrosión se convierte en ánodo y el que tenga el potencial noble de corrosión en cátodo. Estas conclusiones se aplican a todas las uniones galvánicas y son independientes de la razón de corrosión absolutas de los dos metales involucrados. De aquí que para determinar el efecto de unión galvánica, el ánodo será definido en base al potencial de corrosión en vez de la razón de corrosión.

2. El comportamiento en corrosión de una unión galvánica está determinado por el potencial de electrodo reversible de los procesos involucrados, sus densidades de corriente de intercambio, pendientes de Tafel y áreas relativas de los dos metales. La corrosión galvánica no puede ser predicha con precisión en base a los potenciales fem.

Las uniones galvánicas que contengan metales activos-pasivos producen efectos no usuales bajo ciertas condiciones. Considere el sistema mostrado en la figura 10-11, el cual ilustra el comportamiento del titanio en solución ácida antes y después de unirlo con un electrodo de platino. Un electrodo de titanio aislado se corroerá en el estado activo, con una razón de corrosión de $i_{corr}(Ti)$. Si se une a un electrodo de platino de igual área, el titanio se pasiva espontáneamente y su razón de corrosión baja a $i_{corr}(Ti-pt)$. Este sistema en particular representa una excepción a la regla general de que el metal con el poten

cial de corrosión más activo es acelerado cuando se unen galvánicamente. Este comportamiento no usual sólo ocurre si la región pasiva del metal empieza a un potencial más activo que el potencial reversible del sistema redox. En el caso mostrado en la fig. 10-11 el titanio puede existir en el estado pasivo a potenciales más activos que el potencial reversible del hidrógeno. Uniendo con platino se produce pasivación espontánea de titanio en ausencia de oxígeno o de oxidantes. Sólo dos metales, el titanio y el cromo, demuestran el efecto mostrado en la Fig. 10-11. Si el rango pasivo de un metal comienza a potenciales más nobles que el potencial reversible del hidrógeno, uniéndose a platino en la ausencia de oxidantes aumenta la razón de corrosión mostrada en la Fig. 10-12. Si se une a un electrodo de platino muy grande, la corrosión aumenta a P en el potencial reversible hidrógeno-ión de hidrógeno. Este sistema ilustra esquemáticamente el comportamiento de uniones hierro-platino en soluciones ácidas. El efecto galvánico no usual notado con titanio y cromo ha sido usado para reducir la corrosión, como se discute en la sección 10.7.

10.5 Evaluación de aleaciones.

Usando la teoría del potencial de mezclado, es posible estimar el comportamiento de una aleación respecto a su corrosión, a partir de datos electroquímicos. Muchos metales y aleaciones comerciales dependen de que puedan ser pasivados para ser resistentes a la corrosión, y hay dos maneras generales de lograr la pasividad. Primero, el sistema puede hacerse oxidante a fin de causar la pasivación espontáneamente, o en casos especiales, se puede utilizar el acoplamiento galvánico para lograr la pasividad, como en el caso del titanio. Uno de los oxidantes más comúnmente encontrados en la práctica es el oxígeno. El oxígeno es muy escasamente soluble en agua y soluciones acuosas, y, como resultado de esto, su reducción generalmente es controlada por difusión. En soluciones saturadas de aire y no agitadas, la corriente de difusión límite para la reducción del oxígeno es aproximadamente de $100 \mu\text{a}/\text{cm}^2$. Si un metal activo-pasivo se expone a un medio corrosivo aireado, se pasivará espontáneamente si su densidad de corriente anódica crítica es igual a o menor que aproximadamente $100 \mu\text{a}/\text{cm}^2$. Así, si el comportamiento de disolución anódica de un metal o aleación se conoce, es posible

predecir si se pasivará o no en una solución aereada.

Para ilustrar algunos de esos conceptos, consideraremos el comportamiento de polarización anódica de varias aleaciones comerciales mostradas en las figuras de la 10-13 a la 10-16. Esas figuras representan datos experimentales medidos en ácido sulfúrico diluido y aunque son curvas de polarización de corriente aplicada, ellas se aproximan grandemente a las curvas reales de disolución anódica de esos materiales.

La curva de disolución anódica del hierro (Fig. 10-13), debido a su densidad anódica crítica muy grande y a su potencial pasivo primario relativamente noble, es difícil de pasivar en soluciones ácidas. Es obvio que una densidad de corriente de difusión límite para el oxígeno de $100 \mu\text{a}$ no es suficiente para causar su pasivación. La adición de cromo al hierro aumenta la facilidad de pasivación ya que reduce la densidad de corriente anódica crítica, como se muestra en la Fig. 10-14. Aunque la densidad de corriente anódica crítica de esta aleación es muy alta para ser pasivada por oxígeno disuelto, es más fácilmente pasivada por agentes oxidantes de lo que es el hierro puro. La adición de cromo y níquel al hierro aumenta marcadamente la facilidad de pasivación, como se indica en la figura 10-15. Este es el acero inoxidable austenítico 18 Cr - 8 Ni típico usado en la industria química, y su densidad de corriente anódica crítica de aproximadamente $100 \mu\text{a}$ indica que será pasivado en soluciones ácidas aereadas. La adición de pequeñas cantidades de molibdeno al acero inoxidable austenítico (Fig. 10-16) produce una mayor disminución en la densidad de corriente anódica crítica, y este material es pasivado por soluciones que no están completamente saturadas de aire.

Mediciones de datos experimentales tales como los de las figuras 10-13 a 10-16 requieren aproximadamente de 2 a 3 hr. por aleación y como se discutió anteriormente, pueden ser utilizadas para comparar cuantitativamente las características de la corrosión en metales y aleaciones y para determinar el efecto de las adiciones en aleaciones. Esas técnicas electroquímicas son más rápidas y más sensitivas que las pruebas de corrosión convencionales. Para posteriores detalles acerca de esas técnicas y su uso en la evaluación y desarrollo de aleaciones resistentes a la corrosión, consulte la bibliografía listada al final de este capítulo.

Prevención de la Corrosión.

10.6 Protección Anódica.

La protección anódica, o la prevención de la corrosión por la aplicación de una corriente anódica, es una innovación bastante reciente, y su desarrollo se ha basado enteramente en los principios de la cinética de los electrodos. Para ilustrar los principios de la protección anódica, consideremos el sistema ilustrado en la figura 10-17. Un metal M activo-pasivo está sujeto a una razón de corrosión en el estado activo igual a i_{corr} (activa). En este sistema particular, únicamente el estado activo es estable y el metal no puede transformarse espontáneamente a la condición pasiva sin la aplicación de una corriente externa. Si este metal estuviera en el estado pasivo, su razón de corrosión debería de reducirse a i_{corr} (pasiva). El intervalo del potencial en el cual se puede lograr la protección anódica es llamado el intervalo de protección, el cual corresponde a la región pasiva. El potencial óptimo para protección anódica está situado en el punto medio de la región pasiva, debido a que esto permite ligeras variaciones en el potencial de control sin afectar perjudicialmente la razón de corrosión. Como se discutió en el capítulo 6, el potencial de un electrodo o de una estructura puede ser mantenido constante por medio de un aparato de potencial constante llamado potencióstato.

Consideremos la sucesión de los sucesos involucrados al proteger anódicamente un sistema como el mostrado en la figura 10-18. Ya que la teoría del potencial mezclado requiere la conservación de carga, la densidad de corriente anódica aplicada es igual a la diferencia entre las razones totales de oxidación y reducción del sistema, de aquí que:

$$i_{ap}(\text{anódica}) = i_{oxid} - i_{red} \quad (10.1)$$

donde $i_{ap}(\text{anódica})$ es la densidad de corriente anódica aplicada. La figura 10-18 muestra las densidades de corriente aplicada cuando el potencial del sistema varía desde el potencial de corrosión al potencial de corrosión óptimo E_4 . En el potencial de corrosión, la densidad de corrien

te anódica aplicada es cero debido a que $i_{\text{oxid}} = i_{\text{red}}$ y la razón de corrosión es de $100 \mu\text{a}/\text{cm}^2$. Si el potencial se aumenta a E, con un potenciostato, una densidad de corriente aplicada de $1000 - 10$ ó $990 \mu\text{a}/\text{cm}^2$ es requerida. En E_2 , correspondiendo al máximo de la curva activa-pasiva, se requiere la aplicación de una corriente anódica de aproximadamente $10000 \mu\text{a}/\text{cm}^2$ para mantener este potencial, mientras que en E_3 , la corriente aplicada disminuye a aproximadamente $0.9 \mu\text{a}/\text{cm}^2$. En el potencial óptimo E_4 , la corriente anódica aplicada es aproximadamente de $1 \mu\text{a}/\text{cm}^2$, que es igual a la razón de corrosión en este punto.

El sistema ilustrado en la figura 10-18 puede ser protegido catódicamente por medio de la aplicación de corrientes. La densidad de corriente catódica aplicada es igual a la diferencia entre la razón de reducción total y la razón de oxidación total:

$$i_{\text{ap}}(\text{catódica}) = i_{\text{red}} - i_{\text{oxid}} \quad (10.2)$$

donde $i_{\text{ap}}(\text{catódica})$ es la densidad de corriente catódica aplicada. La ecuación (10.2) es semejante a la ecuación (10.1) y resulta del principio de conservación de la carga de la teoría del potencial mezclado. Aplicando la ecuación (10.2) al sistema mostrado en la figura 10-18, es claro que si el potencial es desplazado a E_C , se requerirá la aplicación de una densidad de corriente catódica de $10000 - 1$ o aproximadamente de $10000 \mu\text{a}/\text{cm}^2$. La razón de corrosión de M en E_C es $1 \mu\text{a}/\text{cm}^2$ como se muestra. Así, $10000 \mu\text{a}/\text{cm}^2$ de corriente catódica, o $1 \mu\text{a}/\text{cm}^2$ de corriente anódica produce la misma reducción en la razón de corrosión. Este ejemplo demuestra que la protección anódica es mucho más eficiente que la protección catódica en soluciones ácidas.

10.7 Aleación con metales nobles.

Como se discutió en la sección 10-4, el acoplamiento galvánico del titanio y del cromo produce una pasivación espontánea en ausencia completa de oxígeno y oxidantes. Tanto el titanio como el cromo pueden ser protegidos de la corrosión en ácido concentrado caliente libre de oxidantes acoplándolos a una área apropiada de platino o de otros metales nobles con una densidad de corriente de intercambio alta para la reacción de

evolución del hidrógeno. Aunque el acoplamiento galvánico de tales metales puede usarse para prevenir la corrosión, tal técnica deberá de ser difícil de manejar e indigna de confianza, debido a que la conexión entre los metales puede romperse bajo las condiciones que se encuentran en la industria. Esas desventajas pueden ser evitadas aleando un metal de bajo sobrevoltaje respecto al hidrógeno, tal como platino, con titanio o cromo. Si una pequeña cantidad de platino se añade al titanio, la aleación resultante tenderá a producir un acoplamiento galvánico "automático" al ser expuesta a un medio corrosivo. Como se ilustra en la figura 10-19, la aleación original es una solución homogénea de platino en titanio, durante la exposición a un medio corrosivo, el titanio es preferentemente disuelto de esta aleación, debido a que el platino es virtualmente inerte en todas las soluciones electrolíticas. Como un resultado de esto, la superficie de la aleación se enriquece de platino produciéndose un acoplamiento galvánico de titanio y platino como se muestra. Tal aleación cuando es expuesta a un medio corrosivo, continuará sufriendo corrosión en el estado activo hasta que se acumule suficiente platino sobre su superficie para causar una pasivación espontánea. Si el platino accidentalmente es removido por abrasión, el proceso se repetirá, y ocurrirá un enriquecimiento adicional de platino. Las tablas 10-1 y 10-2 presentan los resultados de pruebas de corrosión realizados con titanio y cromo conteniendo varios elementos en aleación.

Para ser satisfactorio, un elemento de aleación de metal noble deberá tener una densidad de corriente de intercambio muy alta para la reacción de evolución del hidrógeno y deberá ser esencialmente inerte en el medio al cual es expuesto. Note que los metales nobles con sobrevoltaje más bajo que el hidrógeno, tal como platino, paladio y rodio, mejoran marcadamente la resistencia a la corrosión tanto del cromo como del titanio. Otros elementos tales como oro y plata, aunque son inertes, tienen densidades de corriente de intercambio más bajas para la reacción de evolución del hidrógeno y son menos efectivos para reducir la corrosión. Los resultados logrados con cromo son más marcados que aquellos con titanio, debido a que el cromo se corroe más rápidamente que el titanio en medios ácidos. Como se mostró, la

Table 10-1 Effect of Alloy Additions on the Corrosion Resistance of Titanium
Corrosion rate, mpy

Nominal composition	Boiling H ₂ SO ₄		Boiling HCl	
	1%	10%	3%	10%
Ti	460	3950	242	4500
Ti + 0.5% Pt	2	48	3	120
Ti + 0.4% Pd	2	45	2	67
Ti + 0.5% Rh	3	48	2	55
Ti + 0.6% Ir	2	45	3	88
Ti + 0.5% Au	3		9	146
Ti + 0.3% Ag				4850
Ti + 0.4% Cu	660		550	

SOURCE: M. Stern and H. Wissenberg, *J. Electrochem. Soc.*, 106:759 (1959).

Table 10-2 Effect of Alloy Additions on the Corrosion Resistance of Chromium
Corrosion rate, mpy

Nominal composition	Boiling H ₂ SO ₄		Boiling HCl	
	10%	20%	5%	10%
Cr	100,000	D*	250,000	D
Cr + 0.5% Pt	3	16	1	25
Cr + 0.5% Pd	2	14	56	D
Cr + 0.5% Rh		3	11	45
Cr + 0.5% Ir	1	2	1	20
Cr + 0.5% Au	600	1900	D	
Cr + 0.5% Ag	2600		D	
Cr + 2% Cu	780	2700	D	D

* D = dissolved during test.

SOURCE: N. D. Greene, C. R. Bishop and M. Stern, *J. Electrochem. Soc.*, 108:836 (1961).

reducción en la razón de corrosión puede exceder 5 órdenes de magnitud. Efectos parecidos son también logrados añadiendo metales nobles a aleaciones conteniendo gran cantidad de cromo y titanio. Unicamente el cromo y el titanio y sus aleaciones pueden ser protegidas por esta técnica en soluciones ácidas al aire libre. La resistencia a la corrosión de otros metales activos-pasivos en medios oxidantes puede ser mejorada también por la adición de metales nobles. Esto es, aceros inoxidables conteniendo pequeñas cantidades de platino se pasiva más fácilmente en presencia de oxígeno, sales férricas y otros agentes oxidantes. Sin embargo, en soluciones al aire libre la adición de metales nobles a otros metales activos-pasivos aumenta su razón de corrosión. Es importante notar que el concepto de aleación con metal noble es completamente contrario a la teoría clásica de la corrosión. Este concepto de aleación fué un resultado directo de la aplicación de la teoría moderna del potencial de mezcla a las reacciones de corrosión.

Medición de la razón de corrosión.

La teoría del potencial mezclado forma las bases para dos métodos electroquímicos usados para determinar la razón de corrosión. Estas son las técnicas de extrapolación de Tafel y de polarización lineal. Ambos métodos son brevemente descritos abajo; información adicional está contenida en la bibliografía enlistada al final de este capítulo.

10-8 Extrapolación de Tafel.

El método de extrapolación de Tafel para determinar la razón de corrosión fué usado por Wagner y Traud para verificar la teoría del potencial mezclado. Esta técnica utiliza datos obtenidos de mediciones de polarización catódica o anódica. Los datos de polarización catódica se prefieren, debido a que son más fáciles de medir experimentalmente. Un diagrama esquemático para llevar a cabo medidas de polarización catódica se muestra en la figura 10-20. La muestra metálica es denominada el electrodo de trabajo y la corriente catódica es aplicada a él por medio de un electrodo auxiliar compuesto de algún material inerte tal como platino. La corriente se mide por medio de un amperímetro A, y el po

tencial del electrodo de trabajo se mide con respecto a un electrodo de referencia por un circuito potenciómetro-electrómetro. En la práctica, la corriente es aumentada reduciendo el valor de la resistencia variable R ; el potencial y la corriente se miden simultáneamente en varias series. Es importante notar que la figura 10-20 es esquemática y esas medidas de polarización no pueden ser conducidas en la forma simple que se muestra aquí. Se requieren numerosas precauciones, y el arreglo experimental real es mucho más complejo que el indicado. (ver la bibliografía al final del capítulo).

Consideremos los resultados obtenidos durante la polarización catódica de un metal M sumergido en una solución ácida al aire libre. Antes de aplicar la corriente catódica, el voltímetro indica el potencial de corrosión de la probeta con respecto al electrodo de referencia. Si el potencial del electrodo se grafica contra el logaritmo de la corriente aplicada, se obtiene una figura semejante a la mostrada en la figura 10-21. La curva de polarización de corriente aplicada es indicada por puntos y una línea sólida. La curva es no lineal a bajas corrientes, pero a corrientes más altas será lineal en una gráfica similogarítmica. La corriente catódica aplicada es igual a la diferencia entre la corriente correspondiente al proceso de reducción y la correspondiente al proceso de oxidación o disolución. Refiriéndonos tanto a la ecuación 10.2 como a la figura 10-21, es aparente que a densidades de corriente aplicada relativamente alta, la corriente aplicada empezará a aproximarse a la corriente catódica real total, debido a que la corriente anódica total correspondiente será desechable. En la práctica real, una curva de polarización aplicada será lineal sobre una gráfica semilogarítmica en aproximadamente 50 mv más activa que el potencial de corrosión. Esta región lineal es referida como la región de Tafel. En la figura 10-21 las curvas de polarización anódica y catódica totales correspondiendo a la evolución del hidrógeno y a la disolución del metal son superpuestas como líneas punteadas. Puede verse que a una densidad de corriente aplicada relativamente alta la densidad de corriente aplicada y aquella correspondiendo a la evolución del hidrógeno serán virtualmente idénticas. Para determinar la razón de corrosión a partir de tales medidas de polarización, se extrapola la región Tafel al potencial de corrosión. En el potencial de corrosión, la razón de evolución del hidrógeno es igual a la

razón de disolución del metal, y este punto corresponde a la razón de corrosión del sistema expresado en términos de la densidad de corriente.

Bajo condiciones ideales, la exactitud del método de extrapolación de Tafel es igual o más grande que los métodos convencionales de pérdida de peso. Con esta técnica es posible medir razones de corrosión extremadamente bajas, y puede ser usada para observar continuamente la razón de corrosión de un sistema (una curva de polarización puede medirse en 10 minutos o menos). Aunque ella puede realizarse rápidamente con alta exactitud, hay numerosas restricciones que deben ser tomadas en cuenta antes de que este método pueda usarse con buen resultado. Para asegurar una razonable exactitud, la región Tafel deberá extenderse sobre un intervalo de corriente de al menos un orden de magnitud. En muchos sistemas esto no puede lograrse debido a la interferencia de la polarización por concentración y a otros efectos externos. Además, el método únicamente puede ser aplicado a sistemas conteniendo un proceso de reducción, debido a que la región Tafel generalmente es deformada si ocurre más de un proceso de reducción. En suma, el método de Tafel es muy útil y puede ser usado en ciertas circunstancias para medir rápidamente razones de corrosión.

Note que continuando la extrapolación de la región Tafel mostrada en la figura 10-21, es posible determinar la densidad de corriente de intercambio para la evolución del hidrógeno, por la intersección de esta extrapolación con el potencial reversible del hidrógeno del sistema. Esta es la manera en la cual las densidades de corriente de cambio para la evolución del hidrógeno y otros sistemas oxidación-reducción son determinadas.

10-9 Polarización lineal.

La desventaja del método de extrapolación de Tafel puede ser grandemente superada utilizando un análisis de polarización lineal. Dentro de un potencial de 10 mv más noble o más activo que el potencial de corrosión, se observa que la densidad de corriente aplicada es una

función lineal del potencial del electrodo. Esto se ilustra en la Fig. 10-22. En esta figura, se usa el potencial de corrosión como un punto de referencia de sobrevoltaje y una gráfica de sobrevoltaje contra corriente anódica y catódica aplicada se muestra sobre una escala lineal. Esta gráfica representa los primeros 20 mv de polarización de la curva mostrada en la figura 10-21. La pendiente de esta curva de polarización lineal esta relacionada a los parámetros cinéticos del sistema como sigue:

$$\frac{\Delta E}{\Delta i_{ap}} = \frac{\beta_a \beta_c}{2.3 (i_{corr}) (\beta_a + \beta_c)} \quad (10.3)$$

donde β_a y β_c son las pendiente de Tafel respectivamente de las reacciones anódica y catódica. El término $\Delta E / \Delta i_{ap}$ está dado en ohms (volts/ amperes o milivolts/miliamperes). Si los valores beta para las reacciones se conocen, la razón de corrosión se puede calcular sustituyéndolos en la ecuación (10.3).

La pendiente de una curva de polarización lineal $\Delta E / \Delta i_{ap}$ está principalmente controlada por i_{corr} y es relativamente insensible a cambios en los valores beta como se muestra en la ecuación (10.3). De aquí es posible formular una aproximación razonablemente exacta de la ecuación (10.3). Suponiendo que un valor de beta anódico y catódico de 0.12 volts representa el promedio de todos los sistemas de corrosión, la ecuación (10.3) se reduce a:

$$\frac{\Delta E}{\Delta i_{ap}} = \frac{0.026}{i_{corr}} \quad (10.4)$$

La ecuación (10.4) puede usarse para calcular la razón de corrosión de un sistema sin conocimiento de sus parámetros cinéticos de electrodo. Ella puede aplicarse a sistemas con reacciones de reducción controladas por activación o difusión ($\beta_c = \infty$) y da razones de corrosión que difieren por no más de un factor de 3 de las razones reales (ver Stern y Weisert al final de este capítulo). Aunque la exactitud de esta aproximación puede no ser suficiente siempre, la ecuación (10.4) proporciona una base única para medir rápidamente razones de corrosión relativas o cambios en la razón de corrosión.

Las ventajas de medidas de razón de corrosión electroquímica, particularmente las técnicas de polarización lineal, son:

1. Ellas permiten mediciones rápidas de la razón de corrosión y pueden ser usadas para observar la razón de corrosión en varios procesos.
2. Estas técnicas pueden ser usadas para medir exactamente razones de corrosión muy bajas (menores de 0.1 mpy), las cuales son difíciles y tediosas de realizar con las técnicas convencionales de pérdida de peso o química analítica. La medida de razones de corrosión bajas es especialmente importante en las industrias nuclear, farmacéutica y de procesamiento de la comida, donde impurezas en trazas y la contaminación son problemáticas.
3. Las medidas electroquímicas de la razón de corrosión pueden ser usadas para medir la razón de corrosión de estructuras que no pueden ser inspeccionadas usualmente o sujetas a pruebas de pérdida de peso. Tubos y tanques subterráneos y grandes componentes de plantas químicas son ejemplos.

