



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA  
DE MEXICO**

**Facultad de Estudios Superiores  
"CUAUTITLAN"**

**ESTUDIO DE LOS MECANISMOS DE CORROSION  
BAJO ESFUERZO**

**T E S I S**  
**QUE PARA OBTENER EL TITULO DE**  
**INGENIERO MECANICO ELECTRICISTA**  
**P R E S E N T A :**  
**José Luis López Vázquez**

**Cuautitlán, Izcalli,**

**1982.**



Universidad Nacional  
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

**Biblioteca Central**



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

# I N D I C E

	PAG.
OBJETIVO.....	1
1.- INTRODUCCION.....	1
2.- GENERALIDADES.....	3
2.1.- Aspectos generales de la corrosión.....	3
2.2.- Importancia de la corrosión....	4
2.3.- Formas de la corrosión.....	6
2.3.1.- Corrosión general.....	7
2.3.2.- Corrosión galvánica.....	9
2.3.3.- Corrosión por erosión.....	14
2.3.4.- Corrosión por cavitación.....	16
2.3.5.- Corrosión en cavidades.....	17
2.3.6.- Corrosión por picaduras.....	18
2.3.7.- Corrosión selectiva.....	21
2.3.7.1.- Dezincificación.....	21
2.3.7.2.- Corrosión grafitica del hierro fundido.....	22
2.3.8.- Corrosión intergranular.....	23
2.3.9.- Corrosión bajo esfuerzo.....	25
2.3.10.- Corrosión por fatiga.....	28
2.3.11.- Corrosión biológica.....	29

3.-	TEORIA ELECTROQUIMICA DE LA CORROSION....	31
3.1.-	Química de la corrosión.....	31
3.1.1.-	Corrosión como reacción química..	31
3.1.2.-	Productos de la corrosión.....	34
3.2.-	Electroquímica de la corrosión...	34
3.2.1.-	Naturaleza electroquímica de la - corrosión.....	34
3.2.2.-	Reacciones electroquímicas.....	36
3.3.-	Reacciones anódicas.....	38
3.4.-	Reacciones catódicas.....	40
3.5.-	Fenómeno de polarización.....	44
3.5.1.-	Polarización por activación.....	44
3.5.2.-	Polarización por concentración...	44
3.6.-	Potencial de corrosión.....	46
3.7.-	Potenciales de oxidación-reduc- ción.....	48
3.8.-	Diagramas de potencial ión-pH ...	52
4.-	FACTORES METALURGICOS QUE AFECTAN LA CO - RROSION.....	55
4.1.-	Características generales de los metales.....	55
4.2.-	Aleaciones.....	59

4.3.- Diagramas de fase..... 61

4.4.- Propiedades mecánicas de metales y aleaciones..... 64

4.5.- Tratamiento térmico de los metales..... 64

4.5.1.- Recocido..... 66

4.5.2.- Temple..... 70

4.5.3.- Revenido..... 72

4.6.- Problemas involucrados en el tratamiento térmico y soldadura de los aceros inoxidables austeníticos..... 73

4.6.1.- Sensibilización de los aceros inoxidables..... 73

4.6.2.- Soldadura..... 74

4.7.- Prevención de la corrosión mediante aplicaciones de los principios metalurgicos..... 75

4.7.1.- Materiales de alta pureza..... 76

4.7.2.- Adición de aleantes..... 77

4.7.3.- Tratamiento térmico efectivos.. 78

4.7.4.- Recubrimientos superficiales... 79

4.7.5.- Historia metalurgica del material..... 80

5.- MECANISMO DE LA CORROSION BAJO ESFUERZO

5.1.- Introducción..... 82

5.2.-	Fuentes y magnitud de los esfuerzos.....	86
5.3.-	Daños por corrosión.....	87
5.4.-	Fractura transcristalina e intercristalina.....	89
5.5.-	Mecanismo de la fractura por corrosión bajo esfuerzo.....	92
5.5.1.-	Aspectos electroquímicos.....	93
5.5.2.-	Aspectos mecánicos.....	95
5.6.-	Aleaciones de Aluminio.....	97
5.7.-	Aleaciones de base Cobre.....	99
5.8.-	Aceros.....	101
5.8.1.-	Aceros de bajo Carbono.....	101
5.8.2.-	Aceros para servicio de campo petrolero.....	102
5.8.3.-	Aceros de alta resistencia para aplicación aeroespacial....	103
5.9.-	Aceros' inoxidables austeníticos.....	105
5.10.-	Aceros inoxidables Ferríticos y Martensíticos.....	107
5.11.-	Aceros endurecidos por precipitación.....	109
5.12.-	Aleaciones de titanio.....	110
6.-	MÉTODOS PARA EVITAR LAS FALLAS POR CORROSIÓN BAJO ESFUERZO.....	112

7.- CONCLUSIONES..... 117

8.- BIBLIOGRAFIA..... 119

1

**O B J E T I V O.** Considerando los grandes problemas sociales y económicos que causa la corrosión en nuestro país debido a las condiciones ambientales, he tratado de contribuir en la solución de los problemas de corrosión en plantas industriales, estudiando los factores que la provocan y poder así controlarla, reduciendo al mínimo el desperdicio y el deterioro prematuro de los metales. Es importante el hecho de que la corrosión representa un desperdicio de recursos naturales. Una fracción apreciable de todos los metales producidos en los yacimientos minerales se dispersa y se pierde en forma de productos de corrosión, tomando en consideración que actualmente los metales se usan en un volumen mayor que nunca debido al progreso de la humanidad, por lo que la conservación de los metales es una necesidad inmediata.

La corrosión bajo esfuerzo es un problema común en las plantas industriales, principalmente en la industria petrolera que requiere en los procesos de transformación del petróleo y sus derivados, de diversos equipos, estructuras, tuberías, recipientes o dispositivos metálicos que serán sometidos a esfuerzos mecánicos (los esfuerzos aplicados resultan de la presión interna o de cargas aplicadas a una estructura), en ambientes severos.

## C A P I T U L O I

1.- I N T R O D U C C I O N. El mecanismo de las fracturas por corrosión bajo esfuerzo no esta claramente definida. Sin embargo, se a considerado que está presente cuando la corrosión no es general. Esto tiende a la creencia que la corrosión en fracturas por corrosión bajo esfuerzo, se concentra altamente en áreas diminutas y produce ranuras extremadamente pronunciadas. Esta concentración de esfuerzos provoca la fractura bajo cargas de tensión.

Adicional a los factores de corrosión y esfuerzos existe un tercer factor que es el tiempo.- El tiempo requerido para que se presente la fractura puede variar de minutos a años y depende de la combinación de niveles de esfuerzos, corrosividad, y el metal o aleación de que se trate.

Un tipo comun de fractura por corrosión bajo esfuerzo es la que se presenta en los aceros al carbón y es causada por el hidróxido de sodio. Este tipo de fenómeno recibe comunmente el nombre de "fragilización cáustica".

Generalmente, en los medios que provocan la corrosión bajo esfuerzo, la mayor parte de la superficie metálica se halla pasivada, presentándose solamente una ruptura localizada de la pasividad, de modo que la pérdida de peso que experimenta el

material después de la fractura es despreciable. - Sin embargo, la aparición de las fisuras reduce rápidamente la sección efectiva en condiciones de soportar la carga aplicada y de allí la extrema peligr<sup>i</sup>grosidad de este fenómeno.

## C A P I T U L O    I I

## G E N E R A L I D A D E S .

2.1.- ASPECTOS GENERALES DE LA CORROSION. En términos técnicos se entiende por corrosión al deterioro prematuro de las propiedades de la materia - - (usualmente un metal) debido a una reacción química o electroquímica con su medio ambiente.

Esta definición reconoce que otros materiales, no metálicos, pueden corroerse. El deterioro de la madera, las cerámicas, plásticos, etc., también está en el campo del trabajo del ingeniero y debe incluirse en la corrosión.

Respecto al deterioro de las propiedades es notorio que en algunas formas de corrosión poco comunes no hay cambio de peso o un deterioro visible, no obstante las propiedades se alteran y el material puede fallar. Los daños causados por medios físicos no se denominan corrosión sino erosión, abrasión o desgaste, que a menudo se confunde con la corrosión por que en algunos casos el ataque químico va acompañado de daños físicos y entonces se denomina corrosión-erosión, desgaste corrosivo o corrosión por fricción.

Para efectos prácticos es casi imposible - eliminar la corrosión y el secreto efectivo de la ingeniería en este campo radica más en su control -

que en su eliminación, siendo necesario tomar en cuenta el fenómeno corrosivo desde el diseño de las instalaciones y no después de ponerlas en operación.

El ingeniero que trabaja en problemas de corrosión necesita saber donde empesar y tener conocimientos básicos para reconocer la corrosión, cómo se produce, cómo impedir su severidad, qué herramientas son necesarias, técnicas de inspección, variables de diseño que afectan la corrosión, selección de materiales y la forma de interpretar y aplicar la información del problema corrosivo, así como saber donde obtener ayuda en un momento dado.

Todos los metales y aleaciones son susceptibles de sufrir el fenómeno de la corrosión, no habiendo material útil para todas las aplicaciones; por ejemplo, el Oro, conocido por su excelente resistencia a la atmósfera, se corroe si se pone en contacto con Mercurio a temperatura ambiente. Por otra parte, el acero no se corroe en contacto con el Mercurio pero rápidamente se oxida expuesto a la atmósfera.

Afortunadamente se tienen bastantes metales que pueden comportarse satisfactoriamente en medios específicos, y también se tiene métodos de control de la corrosión que reducen el problema.

2.2.- IMPORTANCIA DE LA CORROSION. La importancia de los estudios de la corrosión es doble. En primer lugar figura es aspecto económico que comprende la reducción de las pérdidas de material que se produce por desgaste progresivo o rotura repentina de tuberías, recipientes, componentes metálicos de

máquinas, etc. En segundo término hay que considerar la conservación de los recursos naturales, -- aplicada en un principio a los metales, cuya reserva mundial es limitada. No menos importante es el consiguiente ahorro de potencial humano que se emplea en diseñar y reconstruir los equipos metálicos corroídos, que de otra manera sería utilizado para otros fines útiles a la sociedad.

Los paros de las plantas pueden ocurrir y ocurren como un resultado de la corrosión, provocando gastos directos e indirectos de aspecto económico y humano.

Dentro de los aspectos económicos tenemos:

- a). Reposición del equipo corroído
- b). Mantenimiento preventivo, como la aplicación de recubrimientos.
- c). Paros de producción debidas a fallas por corrosión.
- d). Contaminación de productos.
- e). Pérdida en la eficiencia de equipos (como resultado de la formación de capas acumuladas de corrosión que disminuye la transmisión de calor, etc.)
- f). Daños de equipos adyacente a aquel en el cual se tuvo la falla por corrosión.
- g). Pérdida de productos valiosos (equipos).

## DENTRO DE LOS ASPECTOS HUMANOS Y SOCIALES

- a). La seguridad, ya que fallas violentas - pueden producir incendios, explosiones, y liberaciones de productos tóxicos.
- b). Condiciones insalubres; por ejemplo, - contaminaciones debido a productos del equipo corroído o bién el producto de la corrosión misma.
- c). Agotamiento de los recursos naturales, - tanto en metales como en combustibles - usados para su manufactura.
- d). Apariencia, ya que los materiales corroídos generalmente son desagradables a la vista.

Naturalmente estos aspectos sociales y humanos también tienen sus aspectos económicos y podemos ver claramente que hay muchas razones para controlar la corrosión.

## 2.3.- FORMAS DE LA CORROSION

El deterioro por corrosión toma varias formas en los metales dependiendo de:

- 1.- La naturaleza del metal o aleación.
- 2.- La presencia de inclusiones u otra materia extraña en la superficie.
- 3.- La homogeneidad de la estructura.

4.- Los factores incidentales del medio ambiente tales como:

- a). La presencia y uniformidad del oxígeno.
- b). La temperatura.
- c). La velocidad.
- d). Otros factores como son:
  - Esfuerzos (residuales o aplicados)
  - Incrustaciones de óxidos (continuas o rotas)
  - Depósitos superficiales porosos o semiporosos.
  - Grietas integradas
  - Efectos galvánicos entre metales disímiles.
  - La presencia ocasional de corrientes eléctricas vagabundas procedentes de fuentes externas.

Existen un cierto número de fenómenos de corrosión que son únicos ya que ocurren solo bajo ciertas condiciones o solamente en ciertos grupos de metales. A continuación se discuten las más importantes.

2.3.1.- CORROSION GENERAL (UNIFORME). Se denomina corrosión general a la disminución uniforme del volumen de un metal por la acción electroquímica -

(química), acción que generalmente entraña la formación de los productos solubles. Este tipo de corrosión es el más fácil de medir por lo que las fallas inesperadas pueden ser evitadas simplemente por inspección regular. Incluye los tipos de corrosión tan conocidos como la formación de herrumbre en el hierro y el empañado de la plata. También son ejemplos de ataque uniforme el "empañado" del níquel y la oxidación de los metales a altas temperaturas.

El ataque uniforme se mide en diferentes unidades; en la terminología habitual se emplea milipulgadas de penetración por año (mpy) y miligramos por decímetro cuadrado por día (mdd). Estas unidades se refieren respectivamente a la penetración del metal y a la pérdida de peso del mismo excluyendo cualesquiera productos de corrosión adherentes o no adherentes formados en la superficie.

El acero, por ejemplo, se corroe en el agua del mar a la velocidad relativamente uniforme igual a 25 mdd ó 0.13 mm/año. Estas cifras representan los valores medios en el transcurso del tiempo. Por ello cuando se informa sobre valores de corrosión se debe citar siempre la duración de la exposición.

Los metales para manipular sustancias químicas, siempre que el ataque sea uniforme, se clasifican en tres grupos según su velocidad de corrosión y aplicación prevista.

1.- 5.12 . . . mpy. Los metales de esta categoría poseen buena resistencia a la corrosión en tal grado que son aptos para su empleo en piezas y elementos importantes (por ejemplo, asientos de válvulas, ejes de bombas, etc.)

2.- De 5.12 a 51.2 . . . mpy. Los metales de este grupo son satisfactorios cuando se pueden tolerar velocidades de corrosión más elevadas (por ejemplo, tuberías, cuerpo de válvulas, etc.).

3.- 51.2 . . . mpy. Por lo general no son satisfactorios.

2.3.2.- CORROSION GALVANICA.- Gran parte de la corrosión es el resultado de una acción electroquímica. El término "corrosión galvánica" se utiliza para describir un tipo de corrosión electroquímica - muy acelerada el cual se presenta cuando dos metales diferentes se conectan eléctricamente, tanto por contacto directo (o por medio de un conductor eléctrico) o se encuentran en contacto con una solución conductora de la electricidad llamada "electrolito".

Probablemente los ejemplos más comunes son las baterías húmeda y seca ordinarias.

Si las terminales positiva y negativa de una batería se conectan eléctricamente, la corriente fluye y el ánodo (placa positiva) se corroe rápidamente. Esto es esencialmente lo que sucede en unidades en operación, cuando metales que tienen -

una diferencia considerable en su potencial galvánico se tienen en contacto dentro de un electrolito como lo es el agua salada, o soluciones ácidas. La tabla 1 indica, mediante grupos, que materiales pueden ser acoplados sin que se presente una corrosión acelerada. Los metales de grupos diferentes - en la tabla tienen diferencias significativas en su potencial. A mayor separación de dos metales en la tabla, mayor será la velocidad de corrosión del ánodo. La posición relativa de un metal dentro de un grupo, puede representar cambios dependiendo de las condiciones exteriores, pero es muy difícil - que un metal llegue a cambiar de un grupo a otro. - Se ve que algunos materiales aparecen en dos lugares en la tabla. Su posición exacta se determina - primordialmente por la potencia de oxidación y ácidez del electrolito y por la presencia de iones ac tivantes, como los cloruros.

La tabla 1, indica solamente la tendencia a crear corrosiones galvánicas. Las cantidades reales de corrosión están determinadas por la facilidad con la que fluye la corriente eléctrica y por la cantidad que fluye.

Las siguientes consideraciones influyen mucho en la velocidad de corrosión.

a). Potencial entre el ánodo y el cátodo. - Esto se basa primordialmente en la serie electromotriz. Mientras más grande es la diferencia de potencial de los dos metales en contacto, mayor es la probabilidad de que se presente la corrosión galvánica, debiéndose notar que este tipo de corrosión solo causa deterioro en uno de los metales, -

mientras que el otro metal del par casi no sufre -  
daño. El metal que se corroe recibe el nombre de -  
metal activo mientras que el que no sufre daño se -  
le denomina metal más noble.

b).- Conductividad del circuito.- La conducti  
vidad del circuito se ve afectada por la resis -  
tencia de los metales en el circuito y por la re -  
sistencia del electrolito. La resistencia de pelí -  
culas que se forman en la superficie son de parti -  
cular importancia y con frecuencia determinan que -  
la corrosión progrese o no.

c). Polarización.- Esto es el cambio en po -  
tencial que se presenta cuando la corriente galvá -  
nica comienza a fluir. La polarización tiende a re -  
ducir el potencial y por tanto a reducir la corro -  
sión. (ver capítulo IV).

d). Relación de áreas anódicas y catódicas.  
En vista de que es el área anódica la que se co -  
rroe, se desea que esta sea grande, comparada con -  
el área catódica. Esto tiene el efecto de repartir  
la corrosión total sobre una gran área. Por ejemp -  
plo, el uso de un niple de acero al carbón en un -  
recipiente de monel, puede provocar que rápidamen -  
te falle el acero al carbón, mientras que un niple  
de monel en un recipiente de acero al carbón muy -  
difícilmente llegará a convertirse en problema.

Un estudio de la corrosión galvánica nos -  
lleva a ciertas reglas básicas, las cuales pueden  
ayudar a evitar problemas. A continuación se enume -  
ran algunas de estas reglas, las cuales pueden ser -  
vir como guía en el trabajo de la corrosión.

## T A B L A 1

Serie galvánica de metales y aleaciones utilizadas en refineras:

Terminal que se corroe  
(ánodo o menos noble)

Aleación de magnesio

Zinc

Aluminio ZS

Cadmio

Aluminio 17 ST

Acero o Fierro

Acero fundido

Fierro con 13% Cr (activo)

Ni-resistente

Inoxidable 18-8 (activo)

inoxidable 18-8-3 (activo)

Hastelloy "C"

Plomo-Estaño

Plomo

Estaño

Níquel (activo)

Inconel (activo)

Hastelloy "A"

Hastelloy "B"

Bronces

Cobre-Níquel

Monel

Soldadura de plata

Níquel (pasivo)

Inconel (pasivo)

Fierro Cromo (pasivo)

Inoxidable 18-8 (pasivo)

Inoxidable 18-8-3 (pasivo)

Plata

Grafito

Oro

Platino

Terminal que se protege (cátodo o más noble)

1.- Seleccione combinaciones de metales lo más cercana posible dentro de la serie galvánica dada en la tabla 1.

2.- Evite hacer combinaciones cuando el área del material menos noble es relativamente más pequeña. Es buena práctica utilizar los metales más nobles para soportar u otro tipo de partes pequeñas en equipo el cual es su mayoría, será de material menos resistentes.

3.- Siempre que sea práctico deberán aislar se los metales disimiles. Si no se puede llevar a cabo un aislamiento completo, los recubrimientos plásticos y pinturas en las juntas podrán ayudar a aumentar la resistencia del circuito.

4.- Aplique los recubrimientos con cuidado. Por ejemplo, no pinte el material menos noble si nó va a recubrir también el más noble, ya que de lo contrario, se puede llegar a acelerar la corrosión concentrándola en puntos de imperfección del recubrimiento del metal menos noble. Dichos recubrimientos deberá mantenerse en buenas condiciones.

5.- En caso de que los metales no se puedan pintar y estén conectados por medio de un conducto externo al líquido, trate de aumentar la resistencia eléctrica de la fase líquida mediante el diseño del equipo en forma tal de mantener los metales lo más lejos posible.

6.- Si es práctico, agregue inhibidores adecuados a la solución corrosiva.

7.- Si deben unirse materiales disimiles - que estén separados en la serie, evite el uso de conexiones roscadas, ya que la rosca se deteriorará demasiado. Se prefiere utilizar conexiones soldadas en estos casos.

8.- De ser posible, instalense secciones - reemplazables del material menos noble y además puede incrementarse su espesor en las zonas de unión.

9.- Pueden instalarse piezas (ánodo de sacrificio) de zinc o magnesio las cuales provoquen un efecto de balance, eliminando la corrosión galvánica del equipo

2.3.3.- CORROSION POR EROSION.- La erosión es una forma común de deterioro de equipos de plantas industriales. Es la pérdida física que sufren recipientes, tuberías y otros equipos por corrientes de líquidos o gases y particularmente cuando se tienen presentes sólidos en la corriente que fluye. Generalmente la erosión se encuentra en partes donde el flujo es restringido, o cambia de dirección, cuando una corriente gaseosa lleva cantidades pequeñas de líquido o cuando existen turbulencias excesivas.

Entre las áreas típicas susceptibles a la erosión se tienen las carcasas de bombas, asientos de válvulas, boquillas, condensadores, conexiones de tubería, etc. Cuando se tiene además presente un medio corrosivo y se tiene condiciones de erosión, se pueden tener grandes pérdidas de metal.

La corrosión-erosión existe cuando el movimiento del medio corrosivo sobre la superficie metálica incrementa la velocidad de ataque debido al desgaste mecánico (pérdida física), en este caso - el mecanismo de la corrosión-erosión generalmente se atribuye a la remoción de películas superficiales protectoras como por ejemplo, películas de óxidos formados por el aire o bien productos adherentes de la corrosión, dejando expuesto el metal limpio al medio corrosivo.

Generalmente la erosión no causa el deterioro rápido del equipo a menos que se tengan presentes sólidos en la corriente de flujo.

Se han encontrado que son cuatro los factores que controlan la velocidad de erosión.

1.- Velocidad. La velocidad de erosión se incrementa como el cubo de la velocidad.

2.- Angulo de choque. Se ha llegado a observar que los ángulos de 20 a 30° son los más destructivos.

3.- Concentración de sólidos en la corriente. La velocidad de erosión aumenta con el aumento de la concentración de sólidos en la corriente.

4.- Temperatura. La resistencia a la erosión del acero disminuye conforme aumenta la temperatura de operación.

Normalmente la erosión es localizada, pero

en ocasiones es bastante general, lo cual la hace difícil de detectar visualmente.

2.3.4.- CORROSION POR CAVITACION.- La erosión por cavitación se asocia con la formación y colapso de burbujas de vapor en la superficie del metal. Las altas presiones producidas por este colapso pueden disolver el metal, remover las películas protectoras, etc. De las partes más afectadas por la cavitación se tienen los impulsores de las bombas por el lado de la succión y el lado de la descarga de las válvulas reguladoras.

El ciclo de la cavitación es el siguiente.

1.- Se produce áreas de presiones extremadamente bajas, debido a irregularidades del flujo.

2.- Se forman paquetes o "cavidades" de vapor.

3.- Las condiciones de presión y flujo cambian bruscamente.

4.- Se destruyen los paquetes o "cavidades" causando choques de presión, lo cual aumenta varios cientos de atmosferas de presión en áreas localizadas.

Los ciclos de cavitación se repiten muchas veces en un lapso corto de tiempo.

Cuando en estos fenómenos de cavitación -- existen además condiciones corrosivas, los daños

se aceleran debido a que se eliminan los productos de corrosión en forma continua, dejando expuestas superficies limpias al medio corrosivo.

**2.3.5.- CORROSION EN CAVIDADES.-** Con bastante frecuencia se presenta una corrosión intensa localizada dentro de cavidades y otras áreas ocultas en superficie de metales expuestas a un medio corrosivo. Este tipo de ataque está asociado por lo general con pequeños volúmenes de soluciones estancadas en orificios, superficies de empaques, juntas traslapadas, depósitos superficiales y cavidades bajo las cabezas de tornillos y remaches.

Para funcionar como punto de corrosión la cavidad debe ser lo suficiente ancha para permitir la entrada de líquido, pero lo suficiente delgada para mantener una zona estancada. Por esta razón, la corrosión en cavidades normalmente se presenta en ranuras de un ancho de pocas milésimas de pulgadas.

Este es uno de los tipos de corrosión más familiares como experiencia común, todos sabemos que la corrosión es más factible que ocurra en cavidades que retengan soluciones y que les tome mucho tiempo secarse. También es posible que la corrosión ocurra aún cuando esas cavidades se encuentren completamente inmersos. Por ejemplo, puede ocurrir corrosión acelerada por una concentración excesiva de oxígeno la cual puede causar corrosión por aireación diferencial.

Las cavidades pueden también generar diferencias en las concentraciones de iones metálicos en

diferentes puntos. Por ejemplo, es posible que el área de la cavidad tenga una mayor concentración de iones metálicos que el área circundante. De este modo la corrosión puede localizarse en el límite de una junta mecánica.

### **METODOS PARA COMBATIR LA CORROSION EN CAVIDADES.**

1.- Usar uniones soldadas a tope en lugar de uniones remachadas o atornilladas en equipos nuevos.

2.- Tapar las cavidades en las juntas traslapadas existentes mediante soldadura continua.

3.- Diseñar los recipientes para un drenaje completo; deberá evitarse esquinas angostas y áreas estancadas.

4.- Inspeccionar el equipo y limpiarlo frecuentemente.

5.- Quitar materiales de empaque, aislamiento, etc., que se pueden humedecer durante largos paros de plantas.

6.- Siempre que sea posible, usar empaques sólidos no absorbentes como el teflón.

**2.3.6.- CORROSION POR PICADURAS.**- Las picaduras es una forma de ataque muy localizada, lo que ocasiona orificios en el metal. Estos orificios pueden ser de diámetros pequeños o grande, pero en la ma-

yorfa de los casos son relativamente pequeñas. En algunas ocasiones estas picaduras se localizan tan cercanas entre sí que se tiene la apariencia de una superficie rugosa. Generalmente una picadura puede describirse como una cavidad u orificio con un diámetro igual o menor que su profundidad.

Las picaduras es una de las formas más destructivas de la corrosión. Ocasiona la falla de equipo debido a su perforación con solo un pequeño porcentaje de pérdida de peso en la estructura completa. Es muy difícil detectar las picaduras debido a su tamaño tan pequeño y a que muchas veces puedan cubiertas por productos de corrosión. Por otra parte, es muy difícil detectar las picaduras debido a la gran variedad de profundidad y número de picaduras que pueden presentarse bajo las mismas condiciones. Por estas razones las picaduras son particularmente peligrosas debido a que son una forma de corrosión muy localizada e intensa.

El mecanismo de crecimiento de una picadura, es virtualmente idéntico al de la corrosión en cavidades. Esta similitud ha hecho que algunos investigadores concluyan que las picaduras son en realidad solamente un caso especial de la corrosión en cavidades. Este punto de vista tiene cierta validez, ya que todos los sistemas que presentan ataque por picaduras son particularmente susceptibles a la corrosión en cavidades. Sin embargo, lo contrario no siempre es correcto, ya que muchos sistemas que presentan ataque en cavidades, no sufren de picaduras en las superficies expuestas libremente. Esto nos indica que aún cuando el ataque por

picaduras es bastante similar a la corrosión en ca  
vidades, deben hacerse consideraciones especiales  
ya que no requieren de una cavidad para su inicia-  
ción.

Una de las teorías del inicio de este fenó-  
meno considera una pieza de metal "M" libre de pi-  
caduras u orificios, sumergida en una solución de  
cloruro de sodio aerada. Si por alguna razón, la  
velocidad de disolución del metal es momentáneamen-  
te mayor en un punto en particular, los iones clo-  
ruros emigran a dicho punto. Dado que los cloruros  
estimulan la disolución del metal, este cambio -  
tiende a producir condición que son favorable a fu-  
turas disoluciones en dicho punto. Una disolución -  
del metal puede ser momentáneamente mayor en un -  
punto por la influencia de un defecto superficial  
del metal, disolución de la estructura, o una va-  
riación al azar de la composición de la solución.  
Es aparente que durante la iniciación del creci- -  
miento de una picadura las condiciones son muy -  
inestables.

### PREVENCIÓN DE LAS PICADURAS.

Normalmente los métodos sugeridos para evi-  
tar la corrosión en cavidades son aplicables para  
la prevención de las picaduras. Es preferible que  
los materiales que muestren tendencia a sufrir pi-  
caduras durante pruebas de corrosión, no deben -  
usarse para construir equipo para el servicio pro-  
bado. El mejor procedimiento es el utilizar mate-  
riales que se sabe no sufren picaduras en el am- -  
biente en consideración. En el caso de usar alea -

ciones de acero inoxidable que son los más susceptibles a daño por picadura que cualquier otro grupo de aleaciones y metales existente un gran número de estudios realizados con el fin de tratar de mejorar la resistencia de los aceros inoxidables al ataque por picadura. Los resultados son que se incrementa la resistencia al ataque por picadura cuando se le adiciona elementos como son el cromo, níquel, molibdeno.

**3.3.7.- CORROSION SELECTIVA.**- La corrosión selectiva consiste en la eliminación de un elemento de una aleación sólida por un proceso de corrosión. El ejemplo más común es la eliminación del zinc en aleaciones cobre-zinc, conocido con el nombre de dezincificación. Ocurre a menudo que la aleación que ha sufrido esta clase de corrosión mantiene su forma original y a excepción del empañado de su superficie, presenta un aspecto sano, pero su resistencia mecánica y en especial su ductilidad se habrá reducido en gran proporción.

**2.3.7.1.- DEZINCIFICACION.** La dezincificación es un tipo de corrosión, la cual puede ocurrir en las aleaciones de cobre-zinc que contengan menos de 85% de cobre cuando se utilizan para servicio de agua.

El zinc se pierde de la aleación, dejando como residuo una masa porosa de cobre, libre de zinc, la cual tiene una resistencia mecánica muy baja. El mecanismo aceptado generalmente es que el latón se disuelve ligeramente y luego los iones de cobre son desplazados por el zinc que se disuelve,

y el cobre se deposita. Es evidente que este fenómeno es peligroso cuando los tapones esponjosos de cobre se forman en una tubería de presión. En estos casos se emplea una aleación de cobre-níquel.

Para evitar el problema, se debe rebajar el contenido de zinc de un tubo. Las aleaciones más sensibles contienen 40% de zinc y tienen una segunda fase (B) que agrava el problema. En casos graves, donde las aleaciones de 30% de zinc son molestas, la adición de estaño y arsénico (1% Sn, 0.04% As) o la reducción del zinc por debajo del 20%, aliviarán el problema.

#### 2.3.7.2.- CORROSION GRAFITICA DEL HIERRO FUNDIDO.-

La corrosión grafitica del hierro fundido, algunas veces malamente llamada "grafitación", no debe confundirse con la verdadera grafitación (descomposición de carburos a elevadas temperaturas). La corrosión grafitica es una corrosión a baja temperatura del hierro fundido gris en la cual el hierro metálico se convierte en productos de corrosión, dejando intacto el grafito. El anterior ataque provoca una estructura porosa, pérdida de densidad, y una muy baja resistencia a los esfuerzos, pero todo lo anterior sin tenerse indicios aparentes del daño.

Este tipo de ataque se ve favorecido en corrientes muy diluidas de ácidos, agua salada y contacto con suelos, particularmente aquellos que contienen sulfatos. La corrosión grafitica se ha llegado a observar en partes internas de torres de destilación como son los platos y las cachuchas.

**2.3.8.- CORROSION INTERGRANULAR.-** El ataque localizado en las zonas adyacentes a los límites de un grano, con una mínima corrosión de los granos en sí, se conoce como corrosión intergranular. La aleación se desintegra y/o pierde su resistencia.

La corrosión intergranular se puede deber a impurezas en los límites de grano, enriquecimiento de uno de los elementos de aleación o agotamiento de uno de estos elementos en las áreas de los límites de grano.

En un caso severo de corrosión intergranular, granos enteros se desprenden debido a la deterioración completa de sus límites en cuyo caso la superficie aparecerá rugosa al ojo desnudo y se sentirá rasposa debido a la pérdida de los granos. Este tipo de ataque localizado produce pérdidas de la resistencia mecánica y de la ductilidad.

El fenómeno de límite de grano que causa la corrosión intergranular es sensible al calor por lo que este tipo de corrosión es un subproducto de un tratamiento térmico como la soldadura o el relevado de esfuerzos.

El ejemplo más común de corrosión intergranular es el producido en los aceros inoxidable ocasionado por un agotamiento del cromo de la aleación en las regiones de límite de grano.

**ACEROS INOXIDABLES AUSTENITICOS.** Un gran número de fallas de los aceros inoxidable austeníticos se ha debido a la corrosión intergranular. Esto ha sucedido en ambientes donde la aleación debe

presentar una excelente resistencia a la corrosión. Cuando estos aceros se calientan a una temperatura entre 950 y 1450 °F quedan sensibilizados o sea - susceptibles a corrosión intergranular. La teoría más comúnmente aceptada sobre la corrosión intergranular se basa en el empobrecimiento o agotamiento del cromo en las áreas de límite grano.

La adición del cromo a un acero ordinario - imparte resistencia a la corrosión del acero en muchos ambientes. Por regla general se requiere de más de un 10% de cromo para obtener un acero inoxidable. Si de alguna manera este cromo disminuye, - la resistencia a la corrosión baja considerablemente y se acerca a la de un acero al carbón.

En los rangos de temperatura indicadas, el carburo de cromo es prácticamente insoluble y se precipita fuera de la solución sólida cuando el contenido de carbón es de 0.02% o mayor. Esto ocasiona que el cromo quede fuera de la solución sólida, y el metal resultante con un bajo contenido de cromo estará en el área adyacente a los límites de grano. El carburo de cromo en los límites de grano no es atacado. La zona cercana a los límites de grano, pobre en cromo se corroe debido a que no presenta una adecuada resistencia al ataque en la mayoría de los medios corrosivos.

Los métodos para controlar la corrosión intergranular de los aceros inoxidables austeníticos son:

- 1.- Utilizar un tratamiento térmico a elevada temperatura, que consiste en calentar el mate--

rial a 1950-2050 °F, seguido por un enfriamiento rápido. El enfriamiento rápido una vez normalizado la aleación es muy importante. Si el enfriamiento es lento, toda la estructura puede quedar susceptible a corrosión intergranular.

2.- Agregar elementos que son fuertes formadores de carburos. Estos elementos estabilizadores que son el columbio y el titanio tienen una afinidad mucho mayor por el carbón que el cromo y se agregan en cantidad suficiente para combinarse con todo el carbón presente en el acero.

3.- Disminuyendo el carbón a menos de 0.03% no se permite una gran formación de carburos con lo cual las tendencias a corrosión intergranular se reduce grandemente.

2.3.9.- CORROSION BAJO ESFUERZO.- Las fuerzas mecánicas, esto es, fuerzas de tensión, tendrán poco o algún efecto en la corrosión sobre todo de los metales. Sin embargo, una combinación de esfuerzos de tensión y un ambiente corrosivo es una de las más importantes causas de las fallas de los equipos y estructuras metálicas. Este tipo de ataque es propiamente conocido como "fallas por corrosión bajo esfuerzo".

La mayoría de las aleaciones son susceptibles a este ataque, pero afortunadamente el número de combinaciones aleación-corrosivo que causan este problema, son relativamente pocas. Sin embargo, hasta la fecha, este es uno de los problemas metalúrgicos más serios.

Los esfuerzos que causan las fracturas pueden ser residuales o aplicados. Los esfuerzos residuales son provocados por operaciones de fabricación como son doblamientos y soldaduras. Los esfuerzos aplicados son esfuerzos de trabajo que resultan de la presión interna o de cargas aplicadas a una estructura. En general, los esfuerzos residuales, los cuales pueden ser de magnitudes muy altas en áreas localizadas, son de mucho más importancia que los esfuerzos aplicados para provocar fractura por corrosión bajo esfuerzo.

El mecanismo de las fracturas por corrosión bajo esfuerzo no está claramente entendida. Sin embargo, se ha considerado que ésta se presenta cuando la corrosión no es general. Esto tiende a la creencia que la corrosión en fracturas por corrosión bajo esfuerzo, se concentra altamente en áreas diminutas y produce ranuras extremadamente pronunciadas. Esta concentración de esfuerzos provoca la fractura bajo esfuerzos tensiles. Si la fractura inicial no pasa a través de la sección, el ciclo se repite hasta que la fractura sea completa.

Adicional a los factores de corrosión y esfuerzos, existe un tercer factor que es el tiempo. El tiempo requerido para que se presente la fractura puede variar de minutos a años y depende de la combinación de niveles de esfuerzos, corrosividad, y el metal o aleación de que se trate.

Un tipo común de fallas por corrosión bajo esfuerzo es la que se presenta en los aceros al

carbón y es causada por el hidróxido de sodio. Este tipo de fenómeno recibe comunmente el nombre de "fragilización cáustica", y en ocasiones "fragilización de caldera".

Para combatir la corrosión de fractura por tensión es necesario realizar el relevado de esfuerzos o seleccionar un material más resistente.

El término de fragilización por hidrógeno se confunde frecuentemente con la corrosión bajo esfuerzo debido a que el hidrógeno desempeña una función en algunos casos de ésta y para distinguir la fragilización por hidrógeno de la corrosión bajo esfuerzo es conveniente juzgar los siguientes conceptos.

a) - La fractura debido al hidrógeno introducido en el metal sin corrosión de este, por ejemplo en la protección catódica, no es definitivamente corrosión bajo esfuerzos.

b).- La fractura debido al hidrógeno producido por una alta velocidad de corrosión uniforme como el decapado, tampoco es corrosión bajo esfuerzo por lo que no se necesita tener un esfuerzo mientras el hidrógeno se produce y la fractura se presenta posteriormente cuando la tensión es aplicada después de la reacción corrosiva con liberación de hidrógeno.

c).- Cuando el hidrógeno se produce por corrosión local en una fractura o picadura sobre un metal sometido a esfuerzos de tensión y resulta

una propagación en la fractura, entonces si se considera que la corrosión pertenece al tipo de corrosión bajo esfuerzo.

**2.3.10.- CORROSION POR FATIGA.-** La corrosión combinado con esfuerzos cíclicos repetidos es potencialmente más dañinos que cualquiera de los dos, - corrosión y esfuerzos solos. Estas fallas son muy comunes en estructuras sometidas a vibraciones.

La corrosión por fatiga se incrementa naturalmente con la presencia de un medio agresivo, de tal forma que el esfuerzo necesario para producir la corrosión por fatiga, se reduce en algunas ocasiones hasta la mitad del necesario para producir la falla en aire seco.

Uno de los peligros de corrosión por fatiga es que el doblamiento tiende a romper la película protectora del meta . Esto puede no ser importante con metales que tienen buenas características "au-torrestauradoras". Pero con la mayoría de los metales este tipo de corrosión permite un avance más rápido.

Naturalmente la mejor forma para prevenir - la corrosión por fatiga es mantener las partes con vibraciones mecánicas lejos de medios corrosivos.

Sin embargo esto no es práctico muchas veces, en tales casos usualmente se efectúan pruebas para determinar la susceptibilidad de los materiales. Se han publicado algunos datos sobre corro-sión por fatiga pero estas tienen que ser usados -

cuidadosamente por que se necesita una considerable experiencia para aplicar los datos publicados a productos específicos. Usualmente, el único dato válido en una aplicación particular es aquel que fué determinado bajo circunstancias idénticas.

**2.3.4.- CORROSION BIOLÓGICA.-** Hay algunos organismos vivientes primitivos que pueden influir en la corrosión mediante cualquiera de las siguientes maneras: influyendo directamente en la velocidad de corrosión; permitiendo el desarrollo de un ambiente corrosivo al metal; produciendo celdas electro-líticas de concentración. Los organismos que influyen en la corrosión se pueden dividir en:

- 1.- Aquellos de dimensiones microscópicas, como bacterias, lama y hongos.
- 2.- Las de dimensiones macroscópicas, como son los organismos marinos.

Los microorganismos más importantes que influyen directamente en la velocidad de corrosión de un metal son las bacterias sulfa-reductoras.

Existen muchas especies de estas bacterias, pero todas ellas tienen la característica común de utilizar hidrógeno para reducir el azufre contenido en los suelos. En las reacciones de corrosión siempre se tiene desprendimiento de  $H_2$  en algún punto del metal, si este hidrógeno no se elimina de la superficie metálica, la velocidad de corrosión se reducirá. Las bacterias sulfato-reductoras consumen dicho hidrógeno, con lo cual aumenta la

velocidad de corrosión. Además al reducirse los sulfatos, se forma sulfuro de hidrógeno; el cual a su vez causa corrosión.

Los microorganismos más importantes que permiten el desarrollo de ambientes corrosivos, son aquellas bacterias que tienen el poder de cambiar el azufre o sus compuestos en ácidos sulfúricos.

## C A P I T U L O    I I I

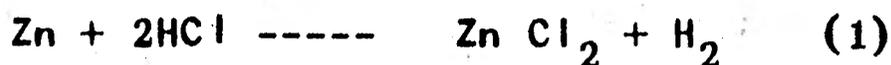
## TEORIA ELECTROQUIMICA DE LA CORROSION.

## 3.1.- QUIMICA DE LA CORROSION.

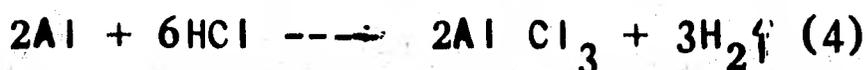
3.1.1.- LA CORROSION COMO REACCION QUIMICA.- Para comprender el fenómeno corrosivo como el resultado de una reacción química, es necesario disponer de algunos principios elementales de química, las cuales se enumerarán brevemente a continuación:

**CORROSION EN ACIDOS.** Una de las formas de obtener hidrógeno en el laboratorio es colocar un pedazo de Zinc metálico dentro de un vaso conteniendo un ácido diluido, tal como el clorhídrico o el sulfúrico.

Al colocarse el Zinc en la solución ácida, el Zinc es atacado rápidamente desprendiéndose el hidrógeno, tal y como se indica en las reacciones (1) y (2).



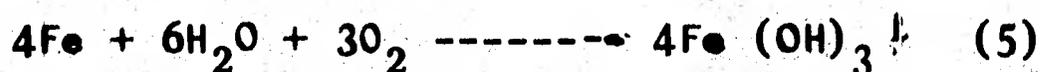
Otros metales también son corroídos o disueltos por medio de ácidos liberando hidrógeno.



Las reacciones (3) y (4) muestran que el fierro y aluminio también son corroídas por el ácido clorhídrico.

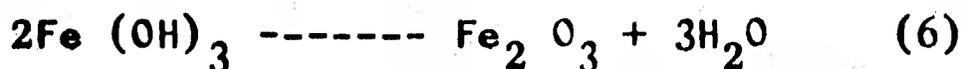
### CORROSION EN SOLUCIONES NEUTRAS Y ALCALINAS.

La corrosión de los metales también puede presentarse en agua limpia, agua de mar, soluciones salinas y soluciones alcalinas o básicas. En la mayoría de estos sistemas, la corrosión solamente ocurre cuando éstas contienen oxígeno disuelto. Las soluciones acuosas disuelven rápidamente el oxígeno del aire, siendo éste la fuente de oxígeno requerida en los procesos corrosivos. La corrosión más familiar de este tipo, es la oxidación del fierro cuando se expone a una atmósfera húmeda o bien en agua.

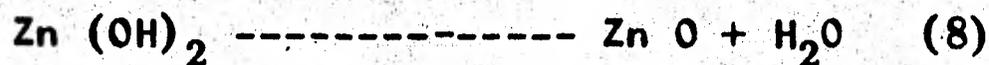
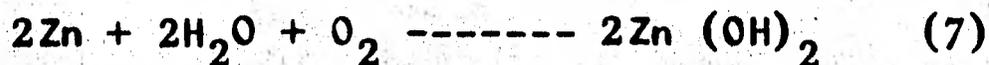


Esta reacción muestra que el fierro se combina con el agua y el oxígeno para darnos la sustancia insoluble de color café rojizo que es el hidróxido férrico.

Durante la oxidación en la atmósfera existe la oportunidad de que el producto de la reacción se seque, por lo que el hidróxido férrico se deshidrata y forma el óxido café rojizo.

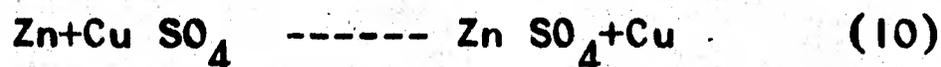
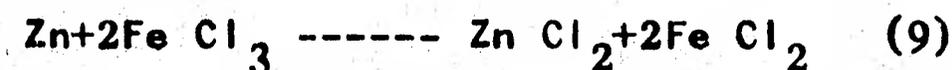


Reacciones similares se presentan cuando el Zinc se expone al agua o en aire húmedo.



El óxido de Zinc resultante es el depósito blanco que se observa en los equipos galvanizados.

**CORROSION EN OTROS SISTEMAS.** Los metales - también pueden ser atacados en soluciones que no - contengan oxígeno o ácidos. Las soluciones típicas para este proceso son aquellas soluciones denominadas oxidantes que contienen sales férricas y compuuestos cúpricos en los que la corrosión se presenta de acuerdo con las siguientes reacciones:



Es pertinente notar que en la reacción (9) - el cloruro férrico cambia a cloruro ferroso a medida que el Zinc se corroe. En la reacción (10) el - Zinc reacciona con el sulfato de cobre para formar la sal soluble de sulfato de Zinc, obteniéndose - además un depósito esponjoso de cobre metálico sobre la superficie del Zinc. Por esta razón, las -

reacciones similares a ésta reciben el nombre de reacciones de sustitución metálica.

**3.4.2.- PRODUCTOS DE LA CORROSION.-** El término productos de la corrosión se refiere a las sustancias obtenidas durante las reacciones de corrosión y éstas pueden ser solubles como en el caso del cloruro de Zinc y del sulfato de Zinc o insolubles como en el caso del óxido de fierro e hidróxido de fierro.

La presencia de los productos de la corrosión es una de las formas por las cuales se detecta ésta, por ejemplo el óxido. Sin embargo, es conveniente notar que los productos insolubles de la corrosión no siempre son visibles, por ejemplo, al exponer una pieza de aluminio al aire, se forma una película de óxido casi invisible que protege al metal de un ataque posterior y la película es casi invisible porque es extraordinariamente delgada, siendo ésta la razón del uso extensivo del aluminio en la construcción de ventanas, cancelas y molduras automotrices.

### **3.2.- ELECTROQUIMICA DE LA CORROSION.**

**3.2.1.- NATURALEZA ELECTROQUIMICA DE LA CORROSION.** El mecanismo de ataque en soluciones acuosas involucran aspectos electroquímicos; habrá flujo de electricidad desde ciertas áreas de la superficie metálica hasta otras áreas a través de una solución conductora de la electricidad como el agua de mar o el agua dura.

El término "ánodo" describe a la parte de la superficie metálica que se corroe y de la cual la corriente abandona al metal para entrar en solución.

El "cátodo" es la superficie del metal desde la cual la corriente deja a la solución y regresa al metal.

El circuito se completa fuera de la solución a través del metal o de un conductor que une los dos metales.

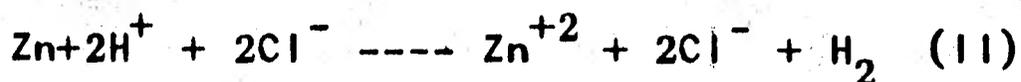
Una solución capaz de conducir electricidad es llamada "electrolito", su capacidad se debe a la presencia de "iones" que no son sino átomos o grupos de átomos en la solución, los cuales están cargados positivamente (cationes) o negativamente (aniones). El electrolito que forma un ambiente corrosivo puede ser cualquier solución, lluvia o humedad condensada del aire. Su rango puede abarcar desde el agua fresca o salada hasta los más fuertes álcalis o ácidos.

Sin importar la naturaleza del ambiente corrosivo, el mecanismo básico de corrosión de éste es en principio el mismo que el de la acción electroquímica en una celda eléctrica seca. En ésta se tiene un ánodo, el recipiente de Zinc, y un cátodo de grafito. Al cerrar el circuito, la corriente generada por la corrosión del Zinc fluye a través de la celda hacia el cátodo de grafito (+) y desde éste hacia el Zinc (-) en el circuito externo, que a menudo consiste en un foco.

3.2.2.- REACCIONES ELECTROQUIMICAS.- Una reacción electroquímica se define como una reacción química en la cual existe una transferencia de electrones, es decir, es una reacción química que comprende el fenómeno de oxidación y reducción.

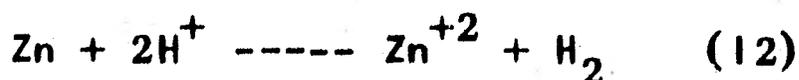
Como la corrosión metálica es casi siempre un proceso electroquímico es muy importante comprender la naturaleza básica de reacciones electroquímicas.

La definición anterior de reacción electroquímica puede ser mejor comprendida observando en detalle una reacción típica de corrosión. Así por ejemplo, la reacción del Zinc con el ácido clorhídrico queda mejor expresada recordando que el ácido clorhídrico y el cloruro de Zinc están ionizados en soluciones acuosas, por lo que podemos escribir:



Cuando la reacción se escribe en esta forma es obvio que el ión cloruro no participa en forma directa en la reacción puesto que el ión-cloruro aparece en ambos miembros de la ecuación y no es alterado por la reacción de corrosión, es decir, la valencia del ión-cloruro permanece sin cambio.

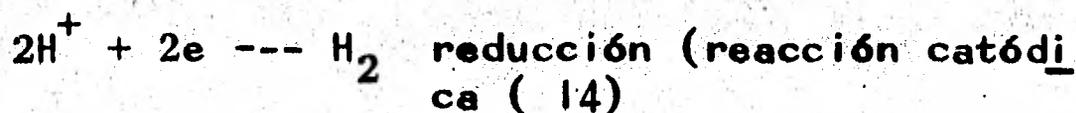
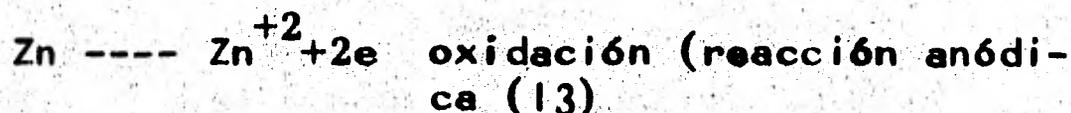
De acuerdo a lo anterior, la ecuación (11) se puede escribir en forma simplificada como:



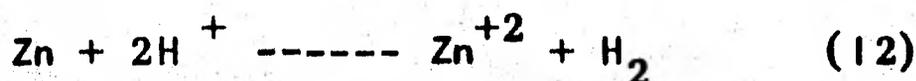
Esta última ecuación indica que la corrosión del Zinc en ácido clorhídrico consiste simplemente en la reacción entre el Zinc y los iones hidrógeno que producen iones Zinc y gas hidrógeno.

Durante esta reacción el zinc es oxidado a iones zinc, es decir, la valencia del zinc se incrementa y simultáneamente los iones hidrógeno son reducidos a gas hidrógeno disminuyendo su valencia.

Por lo anterior la reacción (12), puede ser simplificada aún más al dividirla en una reacción de oxidación y una reacción de reducción.



Cuya suma nos da:



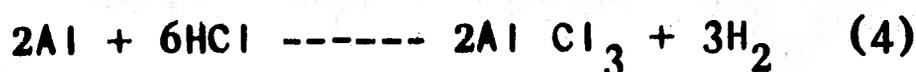
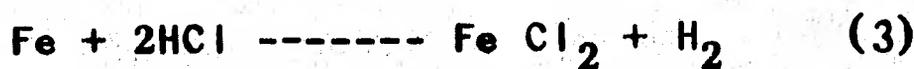
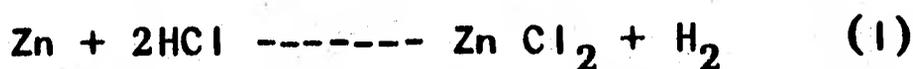
Una reacción de oxidación tal como la ecuación (13), significa un incremento en el estado de oxidación o valencia con producción de electrones y en forma similar, la reacción de reducción representa una disminución en el estado de oxidación o valencia y el consumo de electrones tal como se ve en la ecuación (14). La suma de las reacciones (13) y (14) nos dan la reacción total, reacción (12).

En términos de corrosión, una reacción de oxidación recibe el nombre de reacción anódica, mientras que a la reacción de reducción se le denomina catódica.

Todo proceso de corrosión necesita por lo menos una reacción de oxidación y una reacción de reducción, por lo que podemos resumir que las reacciones de la corrosión son electroquímicas en naturaleza y debido a esto, es posible dividir el proceso de la corrosión en reacciones anódicas y reacciones catódicas que permiten simplificar la presentación de la mayoría de los procesos.

### 3.3.- REACCIONES ANODICAS

Durante el ataque corrosivo la reacción anódica siempre es la oxidación de un metal a un estado superior de valencia, por ejemplo, las reacciones (1), (2), (3), (4).

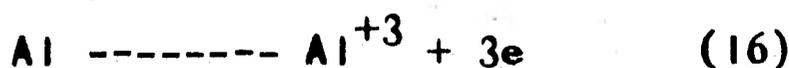
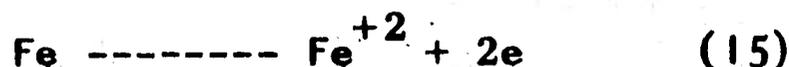
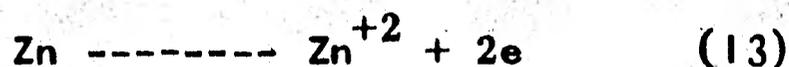


Todas ellas representan la reducción de los iones hidrógeno a gas hidrógeno en forma semejante a la reacción (14) y la única diferencia entre ellas es la naturaleza de sus procesos anódicos. Lo anterior permite ver que la corrosión por áci -

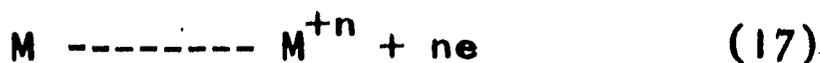
dos es muy simple ya que en cada caso, la reacción catódica es simplemente de gas hidrógeno de acuerdo a lo explicado en la reacción (14).

Este desprendimiento de hidrógeno ocurre con una gran variedad de metales y de ácidos, tales como el clorhídrico, sulfúrico, fluorhídrico, acético, fórmico y otros ácidos orgánicos solubles en agua.

Separando las reacciones (1), (2), (3) y (4) en reacciones anódicas y catódicas, vemos que las ecuaciones (1) y (2) representan la oxidación del Zinc a sus iones, mientras que las ecuaciones (3) y (4) indican la oxidación del hierro y el aluminio a sus iones, tal como se indica en las siguientes reacciones anódicas:



De acuerdo con estas reacciones, la reacción anódica se puede representar en forma general como sigue:



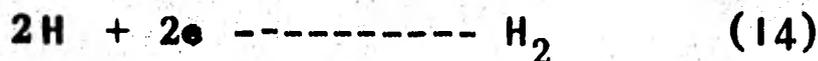
es decir, la corrosión del metal M dá por resultado su oxidación para formar un ión con valencia "+n" y la liberación de n electrones.

El valor de  $n$  depende de la naturaleza del metal, así por ejemplo: la plata es monovalente - mientras que otros metales como el fierro, titanio y uranio son polivalentes y algunos pueden tener - cargas positivas tan elevadas como 6. La ecuación (17) es entonces general y se aplica a todas las - reacciones de corrosión.

### 3.4.- REACCIONES CATODICAS.

Hay varias reacciones catódicas que se encuentran durante la corrosión de los metales tales como las que se enlistan a continuación.

Desprendimiento de hidrógeno



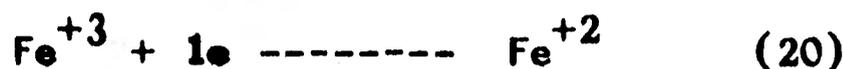
Reducción de oxígeno en soluciones ácidas



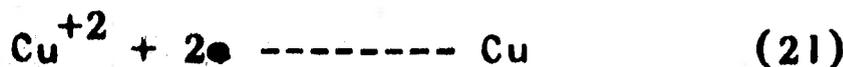
Reducción de oxígeno en soluciones neutras-  
o alcalinas



Reducción de iones metálicos



Depósito de metal



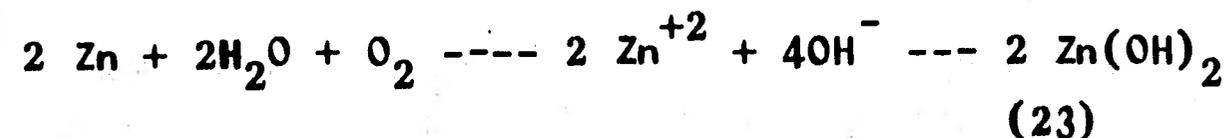
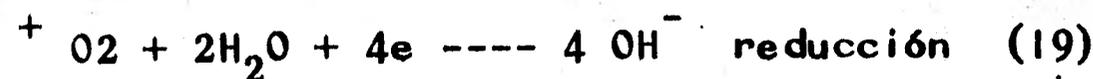
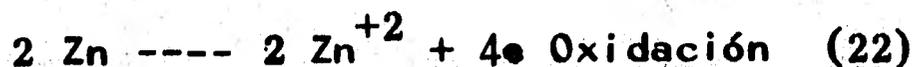
La reducción de iones hidrógeno con desprendimiento de hidrógeno ya fué considerada.

La reducción del oxígeno, ecuaciones (18) y (19), es una reacción catódica muy común ya que el oxígeno está presente en la atmósfera y las soluciones están expuestas a la misma.

La reducción de iones metálicos y el depósito de metales aunque son menos frecuentes, causan problemas de corrosión muy severos.

Todas estas reacciones tienen en común que consumen electrones y toda las reacciones de corrosión son simplemente combinaciones de una o más de las reacciones catódicas indicadas, unidas con una reacción anódica similar a la ecuación (17).

Podemos establecer entonces que la mayoría de los casos de corrosión metálica pueden ser reducidas a estas seis ecuaciones ya sea en forma aislada o en combinaciones, así por ejemplo, el Zinc se corroe en agua o en aire húmedo de la siguiente forma.



Los productos de esta reacción son iones Zinc ( $Zn^{+2}$ ) y iones  $(OH)^-$ , que inmediatamente reacciona para formar el hidróxido de Zinc,  $Zn(OH)_2$  insoluble.

Durante la corrosión pueden ocurrir más de una reacción de oxidación y de reducción, así por ejemplo; durante el ataque de una aleación, los átomos de los componentes metálicos pasan a la solución en forma de iones, como sucede con una aleación de cromo-ferro en donde tanto el cromo como el ferro son oxidados a iones.

Al considerar la corrosión del Zinc en una solución de ácido clorhídrico conteniendo oxígeno disuelto (fig. 1), existe la posibilidad de dos reacciones catódicas: el desprendimiento de hidrógeno y la reducción del oxígeno, por lo que la velocidad de corrosión del Zinc se incrementa. Lo anterior indica que las soluciones ácidas conteniendo oxígeno disuelto o expuestas al aire, son generalmente más corrosivos que los ácidos exentos de aire y como conclusión se puede establecer que la remoción del oxígeno de las soluciones ácidas las hace menos corrosivas. Este es un método común para reducir la corrosividad de muchos medios ambientes en los que la remoción del oxígeno puede hacerse por medios químicos o mecánicos.

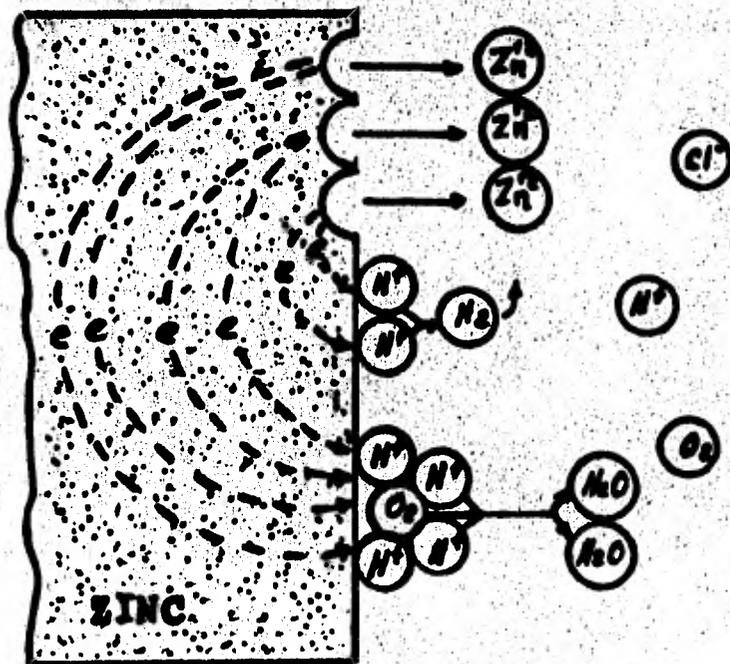


Fig. 1 Reacciones electroquímicas de la corrosión del zinc en HCl aireado.

### 3.5.- FENOMENO DE POLARIZACION

Es de interés primordial el conocer la velocidad a la cual se desarrollan las reacciones catódicas y anódicas que pueden ser determinadas por métodos físicos y químicos.

Cuando una reacción electroquímica se retarda, se dice que está polarizada, hay dos tipos diferentes de polarización que son:

**3.5.1.- POLARIZACION POR ACTIVACION.-** Esta se refiere a aquellos factores retardadores que son inherentes a la reacción misma como ejemplo, la velocidad a la cual los iones hidrógeno se reducen a gas hidrógeno.

La polarización por activación es función de varios factores que incluyen la velocidad de transporte del electrón al ión hidrógeno en la superficie metálica, que naturalmente es inherente de un metal en especial y depende de la concentración de iones hidrógeno y de la temperatura del sistema por lo que la velocidad de desprendimiento del hidrógeno es muy diferente para cada metal.

**3.5.2.- POLARIZACION POR CONCENTRACION.-** Este otro tipo de polarización se refiere al retardo de la reacción electroquímica como un resultado de los cambios de concentración en la solución adyacente a la superficie metálica.

Si la reacción procede a muy alta velocidad y la concentración de iones hidrógeno de la solu -

ción es muy baja, se puede ver que la región cercana a la superficie metálica se agota en sus iones hidrógeno puesto que son consumidos en la reacción química. Bajo estas condiciones la reacción es controlada por la velocidad de difusión de los iones hidrógeno a la superficie metálica. (fig. 2)

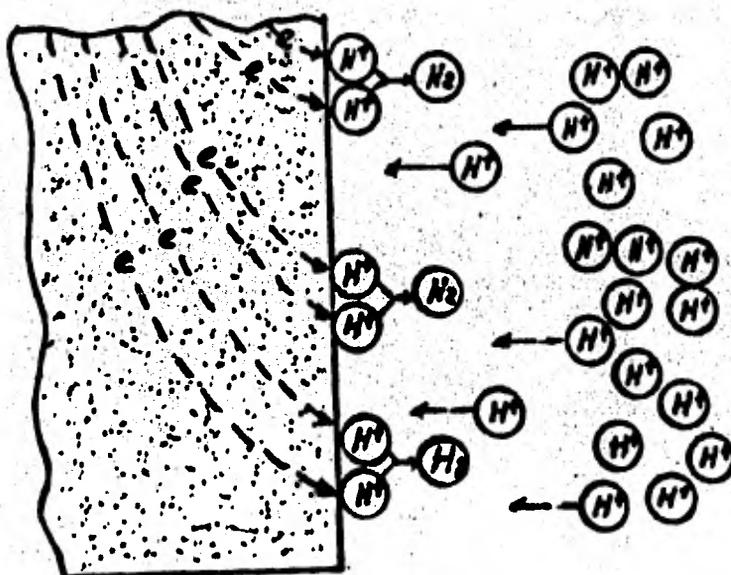


Fig. 2 Polarización por concentración durante la reducción catódica de iones hidrógeno.

La polarización por activación es generalmente el factor que controla la corrosión en ácidos fuertes mientras que la polarización por concentración predomina cuando la concentración de las especies activas es baja, por ejemplo; en ácidos diluidos o en soluciones salinas y agua con oxígeno es muy baja en soluciones acuosas y en agua.

El conocimiento del tipo de polarización - que se presenta es muy útil ya que permite prede - cir las características del sistema corrosivo, por ejemplo, si la corrosión es controlada por la pola - rización por concentración, entonces cualquier in - cremento en la velocidad de difusión de las espe - cies activas, como  $H^+$  deberá incrementar la veloci - dad de corrosión y en un sistema de esta naturale - za, la agitación del líquido tiende a incrementar - la velocidad de corrosión del metal. Por otra par - te, si la reacción catódica se controla por polari - zación por activación, entonces la agitación no - tendrá ningún efecto en la velocidad de corrosión, lo cual confirma que el conocimiento del tipo de - polarización presente permite hacer predicciones - muy útiles concernientes al efecto relativo que so - bre la velocidad de corrosión puede ser producida - por el aumento de velocidad de flujo de un líquido en una tubería.

### 3.6.- POTENCIAL DE CORROSION

El potencial de un metal que se corroe es - muy útil en los estudios de corrosión y se pueden - obtener fácilmente en el laboratorio y en condicio - nes de campo y se determinan midiendo la diferen - cia de potencial existente entre el metal sumergi - do en un medio corrosivo y un electrodo de refe - rencia apropiado. Los electrodos de referencia más utilizados son el electrodo saturado de calomel, - el electrodo de cobre-sulfato de cobre y el elec - trodo de platino-hidrógeno.

La medición de la diferencia de potencial - entre el metal que se corroe y el electrodo de referencia se lleva a cabo con la ayuda de un potenciómetro que es capaz de medir con precisión voltajes pequeños, sin consumo apreciable de corriente, se emplea también un puente salino entre el electrodo de referencia y la solución corrosiva. Esto impide que el líquido corrosivo contamine al electrodo de referencia.

Al medir y reportar los potenciales de corrosión, es necesario indicar la magnitud y signo del voltaje obtenido. (fig. 3).

La magnitud y el signo del potencial de corrosión es una función del metal, de la composición, temperatura y agitación del electrolito.

**EL ELECTRODO DE HIDROGENO.**- Es un electrodo de platino sobre la cual se burbujea gas hidrógeno dentro de una solución con una concentración de iones hidrógeno definida expresada como actividad unitaria. Usando este electrodo como la mitad de la celda galvánica e introduciendo metales puros en soluciones teniendo una concentración de sus iones con actividad unitaria (concentración molar unitaria), podrán medirse una serie de voltajes. Si arbitrariamente se acuerda que el potencial del electrodo de hidrógeno en su solución estandar es cero en la escala de potenciales, podrá describirse los potenciales de todos los otros metales en sus apropiadas soluciones en términos del voltaje que es generada en las celdas.

Debe observarse que con algunas de las combinaciones de medias celdas de metal con medias celdas de hidrógeno, el voltaje medido está en dirección opuesta. Debido a que por definición la dirección del flujo de corriente en la celda es del ánodo al cátodo en la solución, y del cátodo al ánodo en la trayectoria metálica fuera de ella, hay que hacer una decisión más o menos arbitraria para definir cuál de los electrodos tendrá el potencial positivo y cual el negativo para registrar sus valores en la tabla de potenciales.

### 3.7.- POTENCIALES DE OXIDACION-REDUCCION

1.- El Potencial De Oxidación-Reducción se refiere al potencial relativo de una reacción electroquímica bajo condiciones de equilibrio o no reactantes (cero flujo de corriente). Debido a que estos potenciales están referidos al estado de equilibrio, las reacciones indican que proceden a velocidades iguales en ambas direcciones.

Estos potenciales también son conocidos con el nombre de potenciales Redox, potenciales de media celda y serie de fuerza electromotriz. (tabla No. 1)

2.- Criterio Para La Corrosión. Los potenciales de óxido-reducción son muy útiles ya que pueden ser empleados para predecir si un metal es o no corroído en un medio ambiente dado. Esto se puede establecer por medio de la siguiente regla generalizada:

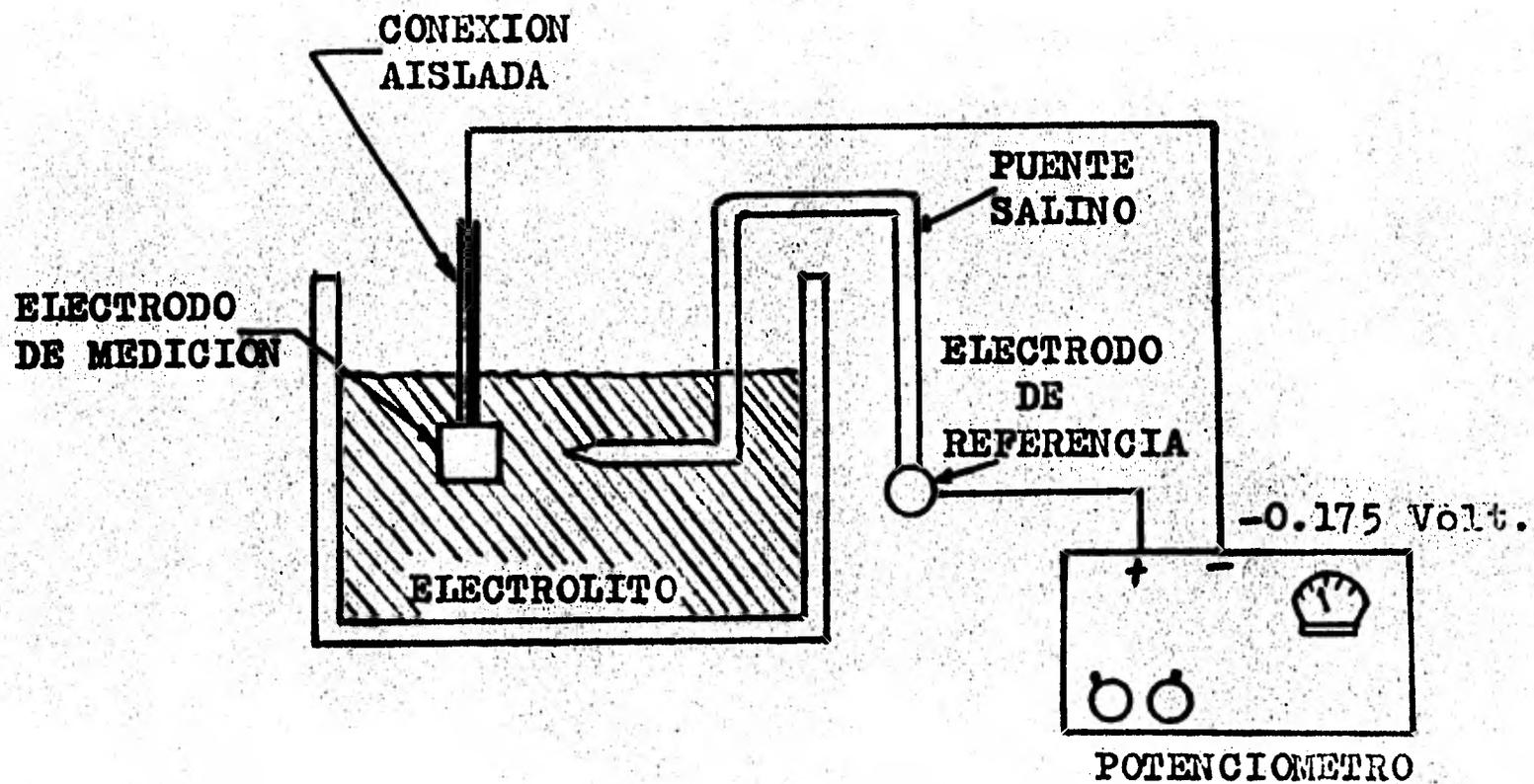


Fig. 3 Medición experimental del potencial de corrosión.

" EN CUALQUIER REACCION ELECTROQUIMICA LA -  
MEDIA CELDA MAS NEGATIVA TIENDE A OXIDARSE, MIEN -  
TRAS QUE LA CELDA MAS POSITIVA TIENDE A REDUCIRSE"

Aplicando esta regla al caso del zinc que -  
se corroe en soluciones ácidas, podemos ver que la  
media celda zinc metalico-iones zinc es más negativ  
vo que la media celda iones hidrógeno-hidrógeno gas  
seoso, por lo que aplicando la regla anterior se -  
ve que el zinc deberá ser corroído en soluciones -  
ácidas.

Se puede ver que todos los metales que tie-  
nen potenciales Redox más negativos que la media -  
celda iones hidrógeno-gas hidrógeno, serán corroí-  
dos por soluciones ácidas lo cual incluye a meta -  
les como el plomo, estaño, níquel, fierro y alumi-  
nio junto con los otros metales con potenciales neg  
gativos.

Por otra parte, el cobre, mercurio, plata, -  
paladio y los otros metales con potenciales más pos  
sitivos que la media celda de hidrógeno gas hidró-  
geno, no serán corroídos por soluciones ácidas, es  
decir, el cobre por ejemplo, podría ser buen mate-  
rial para guardar ácidos, sin embargo el cobre seu  
corroe si el ácido contiene oxígeno ya que el po -  
tencial Redox del cobre es menos positiva que el -  
potencial de las dos medias pilas de oxígeno, talu  
y como se muestra en la tabla de potenciales Redox  
a 25 °C (tabla No. 1).

T A B L A No. 2

POTENCIALES STANDAR DE OXIDO-RE- (REDOX) A 25°C.  
DUCCION

$Au = Au^{+3} + 3e$	-----	1.42	Noble
$Pt = Pt^{+2} + 2e$	-----	1.20	
$O_2 + 4H^+ + 4e = 2H_2O$	-----	1.23	
$Pd = Pd^{+2} + 2e$	-----	0.83	
$Ag = Ag^+ + e$	-----	0.799	
$2Hg = Hg^{+2} + 2e$	-----	0.798	
$Fe^{+3} + e = Fe^{+2}$	-----	0.771	
$O_2 + 2H_2O + 4e = 4OH^-$	-----	0.401	
$Cu = Cu^{+2} + 2e$	-----	0.340	
$Sn^{+4} + 2e = Sn^{+2}$	-----	0.154	
$2H_2^+ + 2e = H_2$	-----	0.000	Referencia
$Pb = Pb^{+2} + 2e$	-----	-0.126	
$Sn = Sn^{+2} + 2e$	-----	-0.140	
$Ni = Ni^{+2} + 2e$	-----	-0.230	
$Co = Co^{+2} + 2e$	-----	-0.270	

$\text{Cd} = \text{Cd}^{+2} + 2e$	-----	-0.402	
$\text{Fe} = \text{Fe}^{+2} + 2e$	-----	-0.440	
$\text{Cr} = \text{Cr}^{+3} + 3e$	-----	-0.710	
$\text{Zn} = \text{Zn}^{+2} + 2e$	-----	-0.763	
$\text{Al} = \text{Al}^{+3} + 3e$	-----	-1.660	
$\text{Mg} = \text{Mg}^{+2} + 2e$	-----	-2.380	
$\text{Na} = \text{Na}^{+} + e$	-----	-2.710	
$\text{K} = \text{K}^{+} + e$	-----	-2.920	Activo.

### 3.8.- DIAGRAMAS DE POTENCIAL ION-pH.

El uso de los potenciales Redox puede ser entendido graficando los potenciales Redox como una función del pH de la solución. Estos diagramas se conocen como diagramas de Pourbaix y se elaboran utilizando cálculos electroquímicos, datos de solubilidad y constantes de equilibrio.

Es necesario recordar que el pH es simplemente el logaritmo negativo de la concentración de iones hidrógeno de tal manera que un pH de 7 indica que se tiene  $10^{-7}$  iones gramo de hidrógeno por litro de solución y corresponde a una solución neutra, mientras que un pH de 0 representa una solución muy ácida y un pH de 14 corresponde a una solución muy alcalina.

El diagrama de Pourbaix para el sistema fierro-agua (fig. 4) permite ver que a potenciales más positivos que -0.6 volts y un pH menor de nueve, los iones ferrosos son la substancia estable - por lo que el fierro deberá corroerse en estas condiciones suministrando iones  $Fe^{+2}$  tal y como se indica en la ecuación (15)

En otras regiones el diagrama se puede ver que la corrosión del fierro produce iones férricos, hidróxido férrico, hidróxido férrico y en condiciones muy alcalinas iones complejos de fierro.

El principal uso de los diagramas de Pourbaix que puede ser construidos para todos los metales son:

- a). Predecir si la corrosión ocurrirá o no
- b). Estimar la composición de los productos de la corrosión formados.
- c). Predecir los cambios ambientales que ayuden a prevenir o reducir el ataque corrosivo.

En el diagrama de Pourbaix en el sistema fierro-agua, la región oscura indica que el fierro no se corroe bajo estas condiciones de potencial y pH, es decir, si el potencial de corrosión del fierro se hace suficientemente negativo, por ejemplo -1.2 volts, el fierro no se corroerá en ningún sistema que varíe desde pH muy ácido hasta muy básico. Esta observación es el fundamento de la protección catódica del fierro.

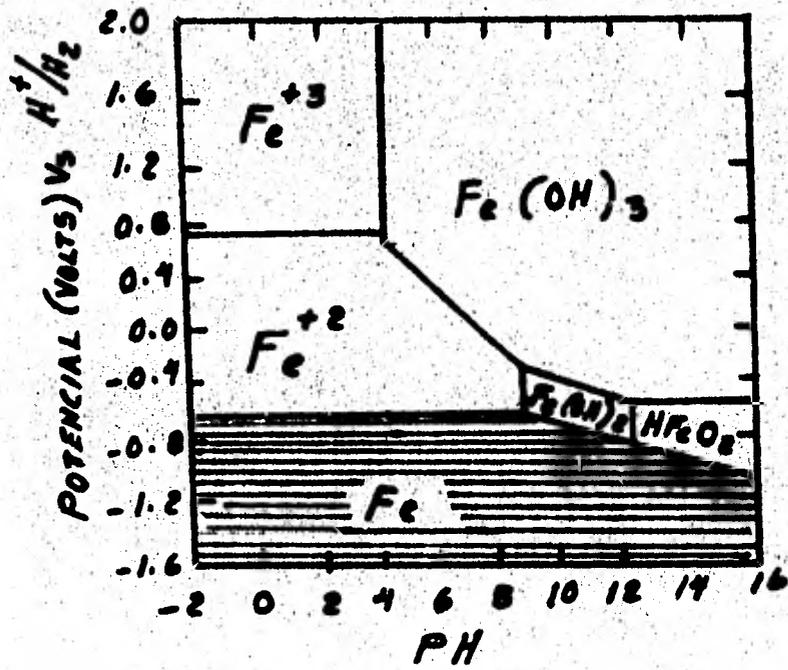


Fig. 4 Diagrama de Pourbaix para el sistema agua-ferro.

## C A P I T U L O    I V

## FACTORES METALURGICOS QUE AFECTAN LA CORROSION.

Tomando en consideración que los metales - son el principal material que sufre deterioro por corrosión, es importante desarrollar los fundamentos de los principios de la metalurgia para entender completamente la corrosión.

4.1.- CARACTERISTICAS GENERALES DE LOS METALES.- -  
Todos los metales y aleaciones exhiben una estructura cristalina. Se ha definido a un cristal como una formación ordeanada de átomos en el espacio. - Hay muchos tipos diferentes de estructuras cristalinas, algunos de los cuales son bastante complicados. Afortunadamente, la mayor parte de los metales cristalizan en una de las tres estructuras relativamente sencillas.

- a). Cúbica Centrada En Las Caras            (fcc)
- b). Cúbica Centrada En El Cuerpo            (bcc)
- c). Hexagonal Compacta                        (hcp)

La celda unitaria de una estructura cristalina es el grupo más pequeño de átomos que posee - la simetría de un cristal que, cuando se repite en

todas las direcciones, formará la red cristalina; puede considerarse el bloque constructivo más pequeño del cristal. La naturaleza cristalina no es fácilmente obvia porque la superficie del metal usualmente se amolda a la forma en la cual ha sido fundida o conformada. Por lo tanto, la naturaleza cristalina es difícil de entender ya que el concepto usual de un cristal es un objeto formado geométricamente.

Muchas características en la microestructura de los metales pueden relacionarse con las propiedades del material, por ejemplo, un hierro con inclusiones de sulfuro. Las inclusiones de sulfuro tienen una marcada tendencia a reaccionar aún en ambientes corrosivos suaves. También cuando se tienen granos que han sido deformados plásticamente. Usualmente en la fabricación, los metales son deformados plásticamente. Dependiendo del método de fabricación, los términos usados a menudo para los metales deformados a temperatura ambiente son: trabajos en frío, laminados en frío, estirados en frío, etc.

En los metales altamente deformados, los granos están distorsionados, y la estructura de grano esta completamente interrumpida. Normalmente, en esta condición, el material es de alguna forma más reactivo en los ambientes electroquímicos.

Además de la influencia de las impurezas, inclusiones y trabajo en frío, los límites de grano y las diferencias en orientación de grano, también puede dar como resultado una diferencia signi

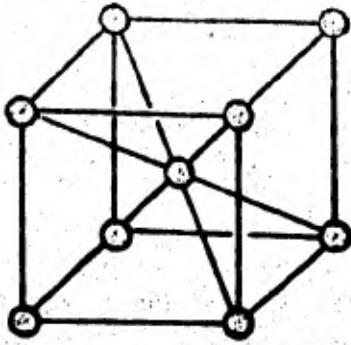


Fig. 4.1 Estructura cristalina Cúbica Centrada en el cuerpo.

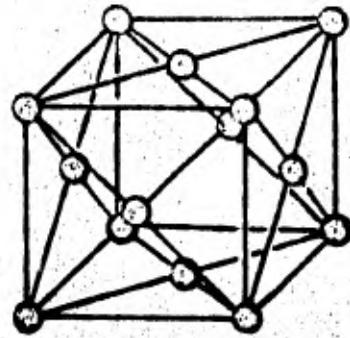


Fig. 4.2 Estructura cristalina Cúbica centrada en las caras.

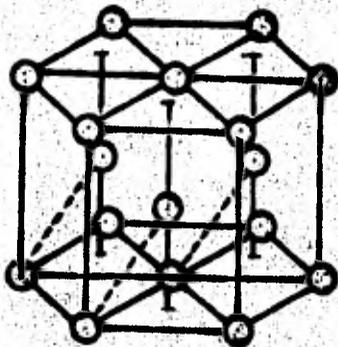


Fig. 4.3. Estructura Cristalina Hexagonal compacta.

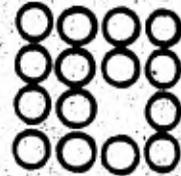


Fig. 4.4. Vacancias

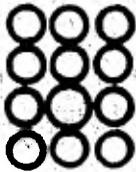


Fig. 4.5 Atomos de impureza de tamaño diferente.

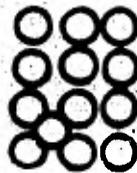


Fig. 4.6 Atomos intersticiales.

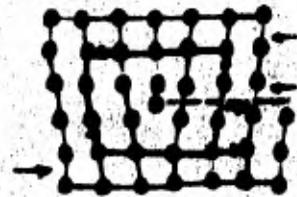


Fig. 4.7 Dislocación (perturbación reticular)

ficante de las reactividades electroquímicas de muchos metales y aleaciones.

**IMPERFECCIONES Y DEFECTOS.**- Previamente, la estructura del metal ha sido representada como un arreglo tridimensional perfecto, pero en realidad hay variaciones en la estructura causadas por los defectos cristalinos. Estos defectos pueden ser vacancias causadas por la ausencia de átomos en el cristal, átomos de impurezas de diferentes tamaños, átomos intersticiales (átomos pequeños en el espacio entre átomos grandes) y grandes perturbaciones de la red, llamada distorsiones.

Cada una de las imperfecciones mencionadas puede producir diferencias altamente localizada en el comportamiento electroquímico del metal. Sin embargo, la vacancia, el átomo de impureza y el átomo intersticial son defectos de punto, mientras que las dislocaciones son defectos de línea que afectan en mucho mayor volumen al cristal. En ambientes agresivos o corrosivos, estas áreas son usualmente más anódicas que la matriz circundante.

Los metales denominados puros o comercialmente puros, realmente tienen una variedad de impurezas e imperfecciones que son causas inherentes de la corrosión en un ambiente agresivo. Se ha demostrado que conforme la pureza aumenta, la tendencia de un metal a reaccionar en ambientes electroquímicos se reduce proporcionalmente.

Sin embargo, los metales de alta pureza generalmente tienen resistencias mecánicas bajas, de ahí que rara vez se usen en aplicaciones de inge -

nierfa. Por lo tanto, es necesario trabajar con materiales metálicos que sean más fuertes y que - - usualmente estén formados a partir de una combinación de varios metales elementales.

4.2.- ALEACIONES. En una mezcla metálica por lo general un elemento sirve como metal principal o base al cual otros metales o constituyentes no-metálicos se añaden. Estas mezclas metálicas, más correctamente llamadas aleaciones, constituyen una clase importante dentro de los materiales de ingenierfa.

Aunque las aleaciones pueden existir en un número casi ilimitado de combinaciones solo una porción de ellas son útiles. Las aleaciones comu nes son aquellas que tienen una buena combinación de cualidades mecánicas, físicas y de fabricación, que tienden a hacerlas estructuralmente, al igual que económicamente útiles. Aunque la resistencia a la corrosión de una aleación es también muy importante, lamentablemente a menudo este factor no se considera en el objetivo de mejorar la resistencia mecánica.

El alear en sí, ha producido un número de materiales que han mejorado la resistencia a la corrosión comparada con la de los metales de alta pureza. Las designaciones de muchas de las llamadas aleaciones resistentes a la corrosión puede ser engañosas por que realmente, no son resistentes a la corrosión bajo "todas" las condiciones. De hecho pueden estar sujetos a fallas catastróficas como, por ejemplo, ataque intergranular de aceros inoxi-

dables sensibilizados, rotura por corrosión bajo - esfuerzo en latón, aceros inoxidable, aceros de - alta resistencia, etc. Para entender las caracte - rísticas de corrosión de las aleaciones es impor - tante examinar algunos de los rasgos fundamentales de la acción de alear dos o más elementos.

**FUNCION DE LOS ALEANTES.** Cuando un elemento aleante se añade a un metal base es posible que la estructura del cristal permanezca esencialmente - estable y produzca una solución sólida simple. Esta habilidad de un metal para disolverse en otro - metal, sin un cambio en la estructura del cristal, resulta en lo que se denomina una "solución sólida" o una "fase simple".

Básicamente existen dos soluciones sólidas comunes. En la "solución sólida sustitucional" los átomos del elemento aleante toman una posición en la red del metal base. Para soluciones sólidas sustitucionales, existen un número de condiciones límite relacionados con el tamaño atómico y con la - estructura electrónica que debe cumplirse.

Es posible otro tipo de solución en la cual átomos pequeños se fijan dentro de áreas vacías - (intersticiales) entre los átomos de la redcrista lina de un metal con un tamaño atómico grande. Tales aleaciones son llamadas "solución sólida in - tersticial". Las más notables de éstas es el car - bono que se disuelve intersticialmente en el fie - rro para producir el acero.

Las propiedades del acero, o de cualquier material multifásico, depende en gran parte de las características físicas y estructurales relativas (cantidad, distribución, tamaños, forma y resistencia) de las diferentes fases en la aleación. En muchos casos, los materiales multifásicos representan un problema desde el punto de vista de la corrosión, por que las dos fases pueden tener diferencias marcadas en las características electroquímicas; es posible que una fase sea atacada selectivamente en un ambiente corrosivo. Sin embargo, algunas aleaciones bifásicas tienen diferencias electroquímicas pequeñas con una resistencia a la corrosión excelente y otras desarrollan películas protectoras que resultan en una mejora de las propiedades de corrosión para ambas fases. En general, la existencia de más de una fase en una aleación usualmente genera una resistencia a la corrosión más pobre que para los materiales monofásicos equivalentes. Sin embargo, existen muchas excepciones notables.

4.3.- DIAGRAMAS DE FASE. Pueden trazarse gráficas mostrando las relaciones de equilibrio entre las varias composiciones de un metal en otro como una función de la temperatura. Estas gráficas de estabilidad de fases como función de la temperatura y composición se llaman "diagramas de fases".

Un diagrama de fase que consiste de dos componentes metálicos se denomina "diagrama de fases binario". Los sistemas binarios pueden variar desde muy simples hasta muy complejos. En sistemas binarios simples, la velocidad de calentamiento y en

friamiento pueden influir grandemente en las características de ciertas aleaciones.

Por ejemplo, un enfriamiento rápido puede no permitir la difusión de átomos, lo cual probablemente resulte en una o más fases no-estables a temperatura ambiente. El diagrama de fases a menudo se denomina "diagrama de equilibrio", porque está basado en condiciones de equilibrio en la aleación, con las fases más estables representadas a cada temperatura y composición en el diagrama.

Probablemente el mejor ejemplo de como pueden aplicarse los diagramas de fases para prever una condición química no-estable se encuentra en la predicción de la composición química no-homogénea como resultado de la solidificación no-estable. Esta no-homogeneidad es muy importante al determinar las características de corrosión de muchas aleaciones de fundición.

Cuando una aleación se enfría a través de la región bifásica sólido-líquido, existirán fases sólidas y líquidas con una diferencia muy amplia en composiciones. Bajo enfriamiento de equilibrio lento, estas variaciones desaparecern en el estado sólido debido a la rápida difusión de los átomos en el sólido cerca de su punto de fusión. Una vez que la aleación ha sido solidificada completamente, el resultado es una solución sólida homogénea. Pero que sucede si el enfriamiento es rápido. Bajo estas condiciones no puede ocurrir una difusión suficiente y resultarán variaciones no-estables.

Considerese un grano simple de un material rápidamente solidificado desde líquido. Una variación en composición existirá desde el interior hasta la superficie del grano porque la difusión no es lo suficientemente rápida para homogeneizar químicamente el grano conforme se solidifica y crece. Cuando los granos de una aleación enfriada rápidamente crecen juntos, los límites del grano tienen una composición definitivamente diferente que la de sus interiores. Esta variación en la composición química desde el interior al exterior de un grano se denomina segregación dendrítica, "coring".

En unos casos es posible reducir diferencias químicas mayores en una estructura con segregación dendrítica calentando la aleación y manteniéndola un tiempo relativamente largo a una temperatura justamente bajo la línea de solidus. Esto permite que la difusión ocurra más rápidamente y ayuda a la homogeneización de la aleación. La estructura de segregación dendrítica generalmente tiene características de corrosión muy diferentes y en realidad representa un papel muy importante en la celda electroquímica. El diagrama de fase sirve también para determinar las temperaturas aproximadas para el recocido de homogeneización.

Estos son algunos ejemplos de la importante información metalúrgica y de corrosión contenida en los diagramas de equilibrio de aleaciones. Esta información, si se usa adecuadamente, puede ser de gran ayuda para obtener el máximo en resistencia a la corrosión de las aleaciones.

4.4.- PROPIEDADES MECANICAS DE METALES Y ALEACIONES. Muchas fallas catastróficas inesperadas han ocurrido debido a la interacción esfuerzo-medio ambiente. El conocimiento de la relación entre el esfuerzo, propiedades mecánicas y resistencia a la corrosión bajo esfuerzo, es crítica para la aplicación adecuada de muchos materiales en diseño. Un entendimiento o al menos un conocimiento de este problema debe tenerse presente.

"Una propiedad mecánica" puede ser mejor definida como una medida de la habilidad del material para soportar las fuerzas mecánicas aplicadas a él. A menudo estas propiedades han sido mal denominadas propiedades físicas. El término "propiedad física" se aplica correctamente a la conductividad eléctrica, propiedades magnéticas, conductividad térmica, etc., mientras que una propiedad mecánica trata estrictamente con el comportamiento de un material bajo carga mecánica.

Desafortunadamente la capacidad de un metal o una aleación para resistir la carga mecánica a menudo es usado como único criterio en la selección del material. Unicamente si la estructura está protegida de todos los efectos del medio ambiente, la propiedad mecánica es la consideración más importante; pero frecuentemente la relación metal-esfuerzo más medio ambiente no se considera. Es necesario relacionar los esfuerzos con las cargas sobre una estructura y conocer las propiedades mecánicas del metal.

4.5.- TRATAMIENTO TERMICO DE LOS METALES.- Muchas de las propiedades mecánicas finales y la resisten

cia a la corrosión de los materiales pueden relacionarse con su tratamiento térmico. Este es un proceso metalúrgico mediante el cual el metal (generalmente el acero), en estado sólido, es sometido a uno o varios ciclos de calentamiento y enfriamiento para variar alguna o algunas de sus propiedades en la forma deseada. Los tratamientos térmicos más importantes suponen la transformación o descomposición de la austenita, dependiendo las propiedades físicas y mecánicas de cualquier acero, de la naturaleza de los constituyentes que se originen en la transformación.

El primer paso en el tratamiento térmico de un acero consiste en conseguir su austenitización, calentándolo a una temperatura igual o superior a la crítica. En la mayoría de los casos, la importancia de la velocidad de calentamiento hasta la temperatura deseada es inferior a la de los demás factores que intervienen en el ciclo del tratamiento térmico. Sin embargo el calentamiento de los materiales sometidos a las fuertes tensiones internas creadas en la deformación en frío del material, debe llevarse a cabo más lentamente que el de los materiales libres de tensiones para que no se deformen. Hay que tener en cuenta también las diferencias de temperatura que puedan crearse en las piezas de sección recta variable entre las secciones gruesas y delgadas, y procurar siempre que sea posible, disminuir la velocidad de calentamiento de las secciones más delgadas con objeto de reducir al mínimo las tensiones internas y las deformaciones. Como regla general se puede decir que cuanto menor sea la velocidad de calentamiento, dentro

de las posibilidades industriales, tanto menor será el daño sufrido por el material.

Los tratamientos térmicos más usados son:

4.5.1.- RECOCIDO.- Con este nombre se conoce varios tratamientos de metales que se hacen usualmente para producir uno o dos efectos:

1.- Homogeneización de aleaciones de fundición que pueden exhibir inhomogeneidad química (co<sub>ring</sub>).

2.- Remover esfuerzos residuales de trabajado en frío en metales deformados.

RECOCIDO DE HOMOGENEIZACIÓN. Las variaciones en la composición química de aleaciones usualmente son los resultados del enfriamiento rápido del metal fundido. El recocido de homogeneización es diseñado para eliminar o reducir este tipo de inhomogeneidad química.

La importancia de la homogeneidad química de una aleación en relación con la resistencia a la corrosión es determinante. En la condición tal como sale de la fundición, la segregación dendrítica o química existen a menudo. Frecuentemente ocurre, debido a esta inhomogeneidad, una apreciable reducción de la resistencia a la corrosión.

El principal propósito de este tipo de recocido es producir una homogeneidad química por difusión (movimiento de átomos en el estado sólido). -

Para obtener las velocidades de difusión máximas a menudo se emplea temperaturas tan cercanas como sea posible al punto de fusión. Seguido de un enfriamiento lento hasta llegar generalmente hasta la temperatura ambiente.

Por ejemplo, para la mayoría de aleaciones no ferrosas, generalmente se emplean para el recocido temperaturas no muy abajo de la temperatura del soloidus o de la eutéctica. En aleaciones ferrosas, la homogeneización puede realizarse por calentamiento a alguna temperatura intermedia arriba de la transformación gamma ( $\gamma$ ) a alfa ( $\alpha$ ).

Dependiendo del material y de la homogeneidad de la estructura al igual que de los factores económicos involucrados, el período de tiempo para un recocido de homogeneización puede variar desde unos pocos minutos hasta varios días. Las aleaciones que han sido previamente deformados en frío usualmente homogeneizan más rápidamente que las fundiciones. A elevadas temperaturas el arreglo de la red cristalina interrumpida ayuda a la redistribución de los diferentes elementos en la aleación.

2.- RECOCIDO DE MATERIALES TRABAJADO EN FRÍO. El metal trabajado en frío ha experimentado la distorsión y la fragmentación de su estructura granular cristalina lo cual ha producido esfuerzos residuales altos. A menudo esto puede ser perjudicial si el metal está sujeto a corrosión bajo esfuerzo. Esta forma de recocido reduce o elimina esta condición de trabajado en frío a través del relevado de esfuerzos y de la cristalización del metal.

Debido a la plasticidad de los metales, es posible producir grandes cambios en la forma y en la sección transversal. De esta manera el forjado, laminado, estirado, etc., efectuados en caliente y en frío producen formas fabricadas muy útiles. Cuando un metal o aleación se deforma por trabajado en frío, la dureza y la resistencia se incrementa pero la habilidad para resistir más deformación decrece. Por lo tanto es importante poder remover los efectos del trabajado en frío. Esto puede hacerse por un recocido a una temperatura a la cual la estructura del metal trabajado en frío pueda eliminarse completamente reformando por difusión los granos libres de esfuerzos.

El recocido de materiales deformados involucra tres etapas; Recuperación, Recristalización y crecimiento de grano.

En la etapa de recuperación, el metal trabajado en frío recupera una ligera cantidad de su ductilidad perdida mientras que pierde poco o nada de sus características de resistencia. Para aplicaciones donde a menudo se desean propiedades mecánicas mayores en la condición de trabajado en frío, algunas veces se utiliza un tratamiento térmico en la porción de recuperación de la curva de recocido. Como resultado, la dureza y las propiedades de tracción permanecen relativamente altas y con frecuencia se nota un mejoramiento en la vida de fatiga, tenacidad y resistencia a la corrosión, aunque cada una de estas propiedades depende en gran parte del metal o aleación involucradas. Este tipo de prerrecocido o recocido parcial se denomina "relevado de esfuerzos".

La segunda etapa del recocido de un material trabajado en frío es la recristalización. En esta etapa, se nuclean nuevos granos libres de esfuerzos en los límites de granos del metal trabajado en frío. Estos granos crecen por difusión hasta que nuevos granos libres de esfuerzos reemplazan a todo el metal fuertemente deformados. En la recristalización ocurre grandes cambios en las propiedades mecánicas en los que la ductilidad, la dureza y otras propiedades de resistencia regresan a su anterior al trabajado en frío.

El último paso en el tratamiento térmico de recocido resulta en un crecimiento de grano.

En esta etapa, algunos granos recristalizados crecen a expensas de otros. Posteriormente esto incrementa la ductilidad y baja la resistencia y la dureza del metal. Es importante controlar el tamaño de grano por que un tamaño de grano grande usualmente conduce a dificultades en procesos de fabricación posteriores y en la vida de la fatiga.

Comunmente el trabajado en frío reduce la resistencia a la corrosión general; en muchas aleaciones, da como resultado una condición propensa a la ruptura por corrosión bajo esfuerzo. Parece ser que las impurezas y elementos aleantes junto con el trabajo en frío son responsables por la disminución de la resistencia a la corrosión en metales deformados plásticamente.

La deformación disminuye la resistencia a la corrosión básicamente porque incrementa las dis

locaciones en el metal deformado en frío. A menudo las impurezas o átomos de metales aleantes emigran a estas imperfecciones para causar y aún incrementar el cambio en las características electroquímicas de estos defectos.

De esta manera el recocido de un metal trabajado en frío puede producir un decremento en las dislocaciones e importantes mejoras en la resistencia a la corrosión. Al igual que un recocido de homogeneización se requiere para producir una composición química más uniforme, el recocido completo tiende a producir una estructura cristalina más uniforme, con menos defectos.

4.5.2.- T E M P L E . El temple tiene por objeto endurecer y aumentar la resistencia de los aceros, para ello se calienta en general el acero a una temperatura ligeramente más elevada que la crítica superior y se enfría luego rápidamente hasta la temperatura ambiente. Según sea la composición, tamaño y forma de la pieza en un medio refrigerante por inmersión.

El propósito básico del endurecimiento es producir una estructura totalmente martensítica, y una mínima rapidez de enfriamiento que evitará la formación de cualquiera de los productos más sucesivos de transformación, a esto se le conoce como "rapidez crítica de enfriamiento". La rapidez crítica de enfriamiento determinada por la composición química y el tamaño de grano austenítico es una propiedad importante de un acero, ya que indica que tan rápido debe enfriarse un acero para for

mar solo martensita. Bajo rapidez de enfriamiento lentas o moderadas, los átomos de carbono pueden difundirse hacia afuera de la estructura de austenita. De este modo, los átomos de hierro se mueven ligeramente para llevar a ser cúbica centrada en el cuerpo (bcc). Esta transformación gamma-alfa tiene lugar mediante un proceso de nucleación y crecimiento y depende del tiempo. Con un aumento adicional de la rapidez de enfriamiento, no hay tiempo suficiente para que el carbono se difunda y, aunque tiene lugar algún movimiento de los átomos de hierro, la estructura no puede llegar a ser cúbica centrada en el cuerpo, ya que el carbono está atrapado en la solución. La estructura resultante, llamada martensita, es una solución sólida sobresaturada de carbono atrapado en una estructura tetragonal centrada en el cuerpo.

Esta estructura reticular altamente distorsionada es la principal razón para la alta dureza de la martensita. Después de un enfriamiento drástico, la martensita aparece microscópicamente como una estructura blanca acicular o tipo aguja, descrita algunas veces como un haz de pajitas.

En general, un incremento en la resistencia y en la dureza debido a un tratamiento térmico es acompañado por una disminución a la corrosión. Si es posible, los aceros endurecidos se protegen de un ambiente corrosivo mediante alguna forma de tratamiento superficial que puede variar desde un simple pintado o lubricación hasta procedimientos especiales de chapado o recubrimiento. Un buen ejemplo del problema encontrado cuando se usa un acero

de alta resistencia tratado térmicamente y no protegido está en los llamados vastagos de succión - usados en el bombeo de petróleo de los pozos, donde es muy probable que ocurra la ruptura por corrosión bajo esfuerzo cuando se encuentra en agua salada o soluciones de sulfuro de hidrógeno. Consecuentemente deben utilizarse aleaciones especiales y gran cuidado en el tratamiento térmico para evitar estas fallas.

4.5.3.- R E V E N I D O. En el estado templado - sin tratamiento térmico posterior, el acero es demasiado frágil para la mayoría de las aplicaciones. La formación de martensita origina grandes tensiones residuales en el acero; por lo tanto el endurecimiento casi siempre sigue de un tratamiento de revenido, el cual consiste en calentar el acero a alguna temperatura menor que la crítica inferior. El propósito del revenido es liberar los esfuerzos residuales y mejorar la ductilidad y tenacidad del acero. Este aumento en ductilidad generalmente se obtiene a costa de la dureza o de la resistencia.

En general, sobre el amplio intervalo de temperatura de revenido, la dureza disminuye y la tenacidad aumenta conforme se incrementa la temperatura de revenido.

La martensita, como se definió previamente, es una solución sólida sobresaturada de carbono - atrapada en una estructura tetragonal centrada en el cuerpo. Esta es una condición metaestable y, como se aplica energía al revenir, el carbono se precipitará como carburo y el hierro se hará cúbico -

centrado en el cuerpo. Habrá difusión y unión del carbono conforme aumenta la temperatura de revenido.

No está por demás decir que los aceros casi siempre son revenidos después del templado para obtener materiales de menor dureza pero mayor ductilidad.

#### 4.6.- PROBLEMAS INVOLUCRADOS EN EL TRATAMIENTO TÉRMICO Y SOLDADURA DEL ACERO INOXIDABLE AUSTENÍTICO.

4.6.1.- SENSIBILIZACIÓN DE LOS ACEROS INOXIDABLES. Los aceros inoxidables están sujetos a un efecto de tratamiento térmico llamado "sensibilización".- Estos aceros cuando se calientan en el rango de los 427 a 760 °C (800 a los 1400 °F) forman carburo de cromo. Durante cortas exposiciones a estas temperaturas, los carburos de cromo se forman sólo en los límites de grano. De esta manera el cromo cerca de los límites es ligado como carburo y no puede actuar por más tiempo como freno a la corrosión. Los límites de grano son susceptibles al ataque intergranular y son anódicos con respecto a los granos circunvecinos. En estado sensibilizado la mayoría de los aceros inoxidables altamente resistentes pueden fallar rápidamente por corrosión. Los aceros inoxidables sensibilizados pueden deteriorarse completamente en el espacio de unas horas en soluciones ácidas fuertes. La importancia en el cuidado del tratamiento térmico, no solo de los inoxidables sino también de otros metales y

aleaciones, no puede ser subestimada. Los principios del tratamiento térmico aplicables a cada material deben considerarse para producir la más efectiva combinación de propiedades mecánicas y estabilidad ambiental.

**4.6.2.- SOLDADURA.** En esta sección sólo se discutirá algunas de las muchas formas en que la soldadura puede afectar las propiedades de resistencia a la corrosión de metales y aleaciones. Para fabricar los complejos equipos y estructuras de la industria moderna, es necesario producir juntas estructuralmente sanas usando varios procedimientos de soldadura.

A través de la aplicación del calor, la soldadura puede:

- 1.- Inducir a transformaciones de fases
- 2.- Causar precipitación secundaria
- 3.- Producir esfuerzos altos en las soldaduras y en las zonas adyacentes a ellas - que pueden reducir grandemente la resistencia a la corrosión en dichas áreas.

Por ejemplo; La soldadura puede causar sensibilización intergranular de los aceros inoxidables, en la zona afectada por el calor, adyacente a la soldadura. La sensibilización puede ocurrir en los aceros inoxidables austeníticos y esto puede llevar a su rápida deterioración y destrucción.

Durante la soldadura ocurre una gran expansión térmica entre el depósito del metal fundido - que se solidifica y el metal base. La solidificación de la soldadura trae como consecuencia esfuerzos de tracción elevados. Bajo estas circunstancias, en un ambiente corrosivo, las áreas altamente esforzadas están sujetas a la ruptura por corrosión bajo esfuerzo.

Las otras consideraciones metalúrgicas básicas que deberán ser consideradas en la soldadura, - para una óptima resistencia a la corrosión son: - mantener una homogeneidad entre la soldadura y los metales base, por lo que los metales de aporte de soldadura a usarse deberán ser químicamente similares a los metales base. Además, cualquier transformación de fase que pudiera ocurrir en la soldadura debe considerarse al estimar la estabilidad de corrosión de las estructuras soldadas.

#### 4.7.- PREVENCIÓN DE LA CORROSIÓN MEDIANTE APLICACIONES DE LOS PRINCIPIOS METALÚRGICOS.

Es posible reducir o impedir la corrosión - aplicando los principios metalúrgicos discutidos - anteriormente, o sea, usando.

- a). Materiales de alta pureza
- b). Adición de aleantes
- c). Tratamiento térmico efectivos
- d). Recubrimientos superficial

- e). El conocimiento de la historia metalúrgica del material.

4.7.1.- METALES DE ALTA PUREZA. Un metal de alta pureza tiene mejor resistencia a la corrosión general y una tendencia reducida a la picadura comparada con su contraparte comercial. Pero las limitaciones de sus propiedades mecánicas reducen grandemente su posibilidad de aplicación. Un ejemplo para mejorar las características de corrosión de un material se encuentra en los resultados obtenidos reduciendo el contenido de azufre en los aceros al carbono simples. El ataque de corrosión sobre un acero puede reducirse enormemente cuando su nivel de azufre es bajo. Otro ejemplo donde una impureza juega un papel extremadamente grande en las características de corrosión de un material, es el efecto del hierro en el magnesio. La solubilidad sólida del hierro en el magnesio es 0.003%. Si el hierro está abajo de esta cantidad, tendrá poco o ningún efecto sobre las tendencias de corrosión pero arriba de esta cantidad, se precipitará una fase rica en hierro. Debido a la enorme diferencia de potencial entre el magnesio y la fase de hierro, el magnesio se corroe rápidamente. Esto da como resultado picaduras severas en las áreas que contienen el precipitado en hierro. Existen muchos otros ejemplos similares de casos donde concentraciones menores de elementos aleantes tienen un gran efecto sobre la resistencia a la corrosión del metal. No puede minimizarse la importancia de mantener elementos de potenciales electroquímicos ampliamente diferentes en la solución sólida. De hecho, investigaciones recientes han mostrado en algunos ca

Los que muy pequeñas cantidades de impurezas en solución sólida pueden ser perjudiciales a la resistencia a la corrosión.

4.7.2.1.- ADICION DE ALEANTES. Es posible mejorar la resistencia a la corrosión de ciertas aleaciones por medio de adición de elementos específicos. La más notable, es la adición de cromo al hierro en cantidades de 12% o más. A esta concentración o arriba de ella, se forma una película superficial pasiva de óxido de cromo, que es la base de la resistencia a la corrosión de los aceros inoxidable. También es posible, por medio de adiciones controladas de cantidades mucho menores de elementos seleccionados, mejorar grandemente la estabilidad de las películas superficiales.

En una aleación la resistencia a la corrosión también puede mejorarse cambiando el potencial electroquímico de la segunda fase ahí presente. Por ejemplo: La adición de manganeso o cromo a las aleaciones de aluminio. En estas aleaciones, el compuesto intermetálico,  $Fe Al_3$ , afecta grandemente a la resistencia a las picaduras y a la corrosión. La adición de manganeso o cromo cambia el  $Fe Al_3$  a un compuesto complejo Al-Fe-Mn o Al-Fe-Cr cuyos potenciales se aproximan al del aluminio mismo. Consecuentemente, la tendencia a la corrosión se reduce en gran medida. En la sensibilización intergranular de los aceros inoxidable debida a la formación de carburo de cromo en los límites de grano, es posible añadir columbio o titanio que selectivamente atan al carbono como carburo, eliminando la formación de carburo de cromo y la

sensibilización de la aleación.

Un número de elementos de aleación, entre los más notables el cromo y aluminio, mejoran la resistencia a la corrosión de las aleaciones, formando o ayudando a la formación de películas superficiales pasivas, que son resistentes a los ambientes agresivos. Es posible añadir aluminio a las aleaciones de cobre para obtener películas superficiales pasivas que resistan al ataque corrosivo. La adición de cromo, particularmente a materiales de base como níquel y hierro, incrementa la resistencia de estos a la oxidación a altas temperaturas.

4.7.3.- TRATAMIENTO TERMICO. Se ha demostrado que es posible modificar la estructura de los metales y aleaciones en muchas formas a través del tratamiento térmico. A menudo es importante sacrificar algunas propiedades mecánicas con objeto de mejorar la resistencia a la corrosión. Esto es particularmente cierto para las aleaciones susceptibles a la corrosión bajo esfuerzo. Recientemente se ha demostrado que el relevado de esfuerzos mejora grandemente a la resistencia a la corrosión bajo esfuerzo de los aceros inoxidable. Por supuesto, el relevado de esfuerzos debe efectuarse abajo de la temperatura de sensibilización. Los latones al alto zinc, susceptibles a la corrosión bajo esfuerzo en el estado de trabajado en frío, también han sido protegido efectivamente por medio del alivio de esfuerzos.

Frecuentemente los productores o usuarios - de una aleación específica tienen cuidadosamente - evaluados los varios procedimientos de tratamiento térmico para producir la máxima estabilidad para - un ambiente de corrosión en particular. Esta infor- mación debe examinarse cuidadosamente antes del - tratamiento térmico de una aleación para una apli- cación específica.

#### 4.7.4.- RECUBRIMIENTO SUPERFICIAL PARA EL CONTROL DE LA CORROSION.

Debido a que la reacción de corrosión ocu- rre en la interfase metal medio ambiente, es lógi- co que la interposición de barreras entre el metal y el medio ambiente influya en la velocidad de co- rrosión. Comúnmente se usan varios tipos de barre- ras para el control de la corrosión que incluyen - un amplio rango de metales y materiales inorgáni- cos y orgánicos.

Los recubrimientos pueden ser de dos tipos\_ principales: anódicos y catódicos. Su función pue- de ser minimizar la adhesión, proporcionar protec- ción sacrificial (como la del zinc sobre el ace\_ ro) y en el caso de ciertos ambientes gaseosos a - temperatura elevada, limitar la transferencia del\_ metal hacia afuera y de los gases corrosivos hacia adentro.

Varios materiales no metálicos, usualmente\_ orgánicos, funcionan como dieléctricos, como barre\_ ras eléctricas entre el ambiente y el metal y/o pa\_ ra llevar materiales especiales inhibidores o pasi\_

vantes que tienden a reducir la velocidad de la corrósión en la interfase recubrimiento base. Un ejemplo de revestimiento que tiende a inhibir la corrósión del metal base es el que contiene cromatos. Los cromatos son efectivos, cuando se presentan en concentraciones suficientes, para limitar el ataque corrosivo.

La protección catódica es un método electroquímico de prevención a la corrosión, se utiliza en estructuras metálicas que se encuentren en contacto con el suelo o agua, los cuales actúan como electrólito.

Este método consiste en conectar galvánicamente la estructura que se desea proteger con un electrodo de un metal que tenga un potencial de oxidación mayor que el metal de la estructura, y mediante el paso de corriente continua este electrodo actúa como ánodo y la estructura como cátodo. Estos electrodos se denominan ánodos galvánicos de sacrificio y se fabrican de materiales tales como Zinc, Magnesio, Aluminio los cuales tienen una posición baja en la serie electromotriz y son de un costo relativamente más bajo que las estructuras a proteger.

#### 4.7.5.- RELACION DE LA HISTORIA METALURGICA CON LA CORROSION.

Casi todas las formas de deterioración metálica depende de la historia metalúrgica del material. Las impurezas retenidas procedentes de los procesos extractivos originales; las inclusiones -

e imperfecciones introducidas en el colado y el formado; más las variaciones de estructuras debidas al tratamiento térmico, alteran la estabilidad de corrosión del metal o aleación. Por eso es importante un conocimiento completo de los antecedentes del material, por ejemplo:

a). Cuando el acero se obtiene del proceso de hogar abierto ácido, resulta un contenido de azufre más alto y por supuesto, la resistencia a la corrosión es menor.

b). El laminado en caliente de un acero produce la formación de incrustaciones que, si no se remueven adecuadamente por medio de un baño químico. Sirven para producir sitios de iniciación de corrosión por picaduras.

c). El enfriamiento lento de los aceros inoxidables regulares a través del rango de temperatura de 760-426 °C, los sensibiliza a la corrosión intergranular.

Un enfriamiento rápido o un enfriamiento no uniforme de estructuras soldadas pueden llevar a la corrosión bajo esfuerzo, etc.

Por esto, un conocimiento de los principios básicos de la metalúrgico de los materiales, es extremadamente importante para el comportamiento final del material en servicio.

## C A P I T U L O V

## CORROSION BAJO ESFUERZO.

5.1.- INTRODUCCION. Las fuerzas mecánicas, esto es, fuerzas de tensión y compresión, tendrán poco o algún efecto en la corrosión sobre todo de los metales. Sin embargo, una combinación de esfuerzos de tensión y un ambiente corrosivo es una de las más importantes causas de las fallas metálicas, dispositivos mecánicos, etc. Este tipo de ataque es propiamente conocido como falla por "Corrosión Bajo Esfuerzo". En el latón esto ha sido llamado "Season Cracking" y en acero de bajo carbono "Fragilización Caustica".

Probablemente el primer ejemplo que se encuentra en la literatura sobre la corrosión bajo esfuerzo es la de los aceros dulces (0.20% de C) en presencia de soluciones alcalinas calientes. El problema se presentó bajo la forma de fisuras intergranulares que conducían a roturas catastróficas en las calderas de vapor. Dichas fisuras se vincularon a los esfuerzos residuales producidos por el remachado, llamado a este fenómeno "Fragilización cáustica" debido a los depósitos cáusticos encontrados junto a la falla. La construcción de calderas de acero por soldadura en lugar de remachado y mediante tratamiento del agua ha reducido, pero de ninguna manera eliminado, este tipo de fa-

llas.

Las fallas por corrosión bajo esfuerzo fué también extensamente estudiado en pequeños casquillos de latón de los cartuchos en los depósitos de municiones a fines del siglo pasado, reconociéndose posteriormente que no se circunscribía a los cartuchos, sino que abarcaba otros usos de los latones y se presentaban también en aleaciones de cobre. El problema pudo controlarse mediante tratamiento térmicos adecuados que eliminaban las tensiones mecánicas residuales producidas durante el trabajado en frío de los cartuchos.

Las grietas que se desarrollan en cambiadores de calor de aceros inoxidables y otros equipos del mismo material usados en la industria petroquímica se cree que son debidos a fallas por corrosión bajo esfuerzo. Aún las aleaciones de Titanio considerados altamente resistentes a la corrosión general, fallarán por corrosión bajo esfuerzo cuando se encuentran en contacto con sal de mar a temperaturas mayores a los 290° C (550 °F) y bajo algunas condiciones cuando se encuentran en contacto con cloruros, alcohol de madera o algunos otros materiales a temperatura ambiente.

Los anteriores párrafos pueden sugerir, y esto es afortunadamente cierto, que solamente un número limitado de sustancias corrosivas producirá fallas por corrosión bajo esfuerzo en un material dado. La tabla 1 da una lista breve de las sustancias corrosivas que son conocidas y que han producido fallas por corrosión bajo esfuerzo en las aleaciones más comunes.

TABLA 3 CORROSIVOS O CONDICIONES CORROSIVAS  
QUE PRODUCEN LA FALLA POR CORROSION  
BAJO ESFUERZO EN BARIOS SISTEMAS DE  
ALEACIONES. (\*)

SISTEMAS DE ALEACIONES	AMBIENTE
Aleaciones De Aluminio -----	- Cloruros - Ambientes - Indus. Húme- dos.
Aleaciones De Aluminio -----	- Atmósferas - Marinas
Aleaciones De Cobre ----- (Latones, etc.)	- Ión Amonio - Aminas
Aleaciones de Níquel -----	- Hidróxido <u>ca</u> liente con - centrado. - Vapor de <u>áci</u> do fluhídri- co.
Acero de bajo carbono -----	- Hidróxido - concentrado en ebulli- - ción. - Nitratos <u>con</u> centrado en ebullición.

		- Producto de destilación <u>destruc</u> tiva del carbono
Acero de baja aleación ----- de alta resistencia.		- Cloruros
Aceros inoxidables -----		- Cloruro en ebu- llición.
Acero Austeníticos (serie 300) -----		- Hidróxido concen- trado en ebulli- ción.
Acero ferrítico y mar- tensítico (serie 400) -----		- Cloruros - Agua fría de . - reactores.
Aleaciones de Titanio -----		- Cloruros - Alcohol metílico - Cloruro sólido a temperatura supe- rior a los 550°C.

\* Para una lista más completa ver the stress corro  
sion of metals (wiley 1966) pag. 5 o el libro co  
rrosión data survey edic. 1967 pag. (2).

## 5.2.- FUENTES Y MAGNITUD DE LOS ESFUERZOS

Como el término "Fractura Por Corrosión Bajo Esfuerzo" lo indica, las fallas son el resultado de la acción combinada de esfuerzo y corrosión. Consideremos que tanto esfuerzo y que tan intensa corrosión se necesita para producir la falla. Nosotros podemos decir que las fallas generalmente no ocurren debido a la aplicación de las cargas o tensiones comunmente aplicados en ingeniería. Sin embargo, estas cargas, pueden existir y frecuentemente están adicionadas de esfuerzos residuales ya presente en la estructura. Estos esfuerzos residuales resultan de los procesos de fabricación tales como estampados, soldado, estirado, rolado de tubos, remachado, etc. Estos esfuerzos residuales permanecen en las estructuras a menos que después de la fabricación los materiales sean sometidos a un relevado de esfuerzos lo cual desde luego frecuentemente no es posible. El cambio de altas temperaturas a bajas y viceversa pueden también inducir esfuerzos internos debido al cambio no uniforme en la temperatura, así el enfriamiento o calentamiento lento es recomendable. Las fallas también pueden resultar de esfuerzos residuales producidos por el sobreesforzamiento de bujes o cojinetes en los accesorios forjados o extruídos de aleaciones de aluminio usados en la aviación.

Los productos de corrosión de una corrosión general entre las superficies de unión, debido a que ocupan mucho más volúmenes que el metal de donde ellos se forman, producen esfuerzos suficientes para causar la falla por corrosión bajo esfuerzo -

por ejemplo: Una tuerca de aleación de aluminio falló como resultado de una corrosión bajo esfuerzo. La humedad que destruyó los hilos entre el perno y la tuerca causó suficiente corrosión general de tal manera que los productos de corrosión afloraron en el espacio entre el perno y la tuerca y generaron esfuerzos suficientes en la tuerca que causó la falla por corrosión bajo esfuerzo). Nosotros conocemos muy poco a veces de la magnitud de los esfuerzos. Pero para que sean efectivos y provoquen fallas, estos esfuerzos deben ser de tensión. Ninguna falla ha sido reportada donde se presente solo esfuerzo de compresión. El poner las capas de la superficie de un metal en compresión por rodamiento u otras técnicas ha sido sugerido como un medio de prevenir o retrasar la falla por corrosión bajo esfuerzo.

De un extenso trabajo de laboratorio se desprende la creencia de que al menos en la región donde las fallas se originan, los esfuerzos deben ser superiores al esfuerzo de cedencia del material; esto es, que el esfuerzo debe producir alguna deformación plástica en el material en la región (algunas veces muy pequeña) donde las fallas ocurren.

### 5.3.- DAÑOS POR CORROSION

La corrosión bajo esfuerzo generalmente ocurre bajo condiciones medianas de corrosión. La nueva superficie resultante de una falla por corrosión bajo esfuerzo pueden mostrar evidencias de corrosión (un color azul en el latón, o un moho en

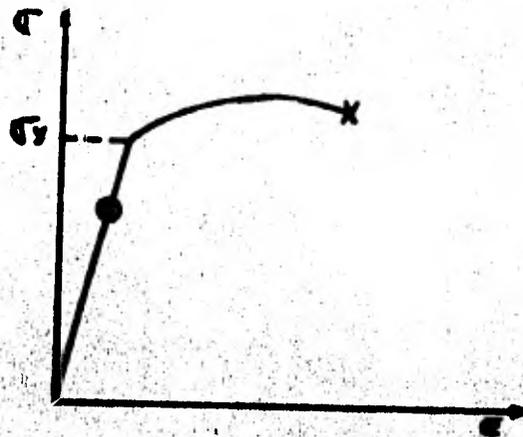


Fig. 5 Efecto de la corrosión bajo esfuerzo en una curva típica tensión vs. deformación:

X fractura en el aire

⊙ fractura en un medio corrosivo

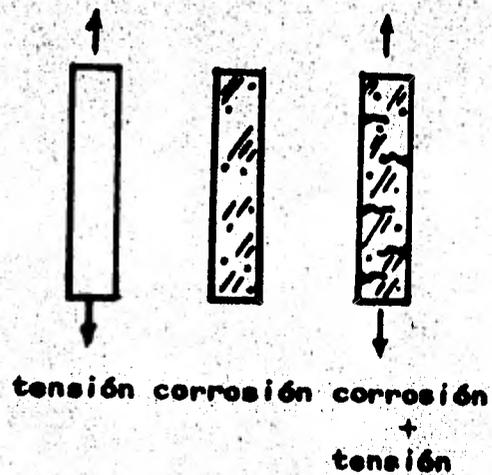


Fig. 6 Representación esquemática del fenómeno de corrosión bajo - esfuerzo.

el acero, etc.) pero otras superficies del metal - usualmente no aparecen corroidas. Podemos decir - que la falla por corrosión bajo esfuerzo ocurre en los metales expuestos a un ambiente donde si no - existiera esfuerzo o fuera mucho menos, no habría\_ ningún daño. Por otro lado si un metal sujeto a - los mismos esfuerzos estuviera en diferente ambien\_ te, esto es que no contenga corrosivos específicos o corrosivos para ese material, tampoco habrá fa- llas.

El término de fallas por corrosión bajo es- fuerzo implica la formación de fracturas y usual - mente se presenta una pequeña pérdida de material\_ o una corrosión general asociada con ella. Si hay\_ condiciones severas de corrosión generalmente no - se presenta falla por corrosión bajo esfuerzo. De\_ este modo la falla de un perno de acero enmohecido por corrosión general, no puede llamarsele falla - por corrosión bajo esfuerzo. Sin embargo, si los - productos de corrosión general están atrapados de\_ tal manera que se presente esfuerzo en una estruc- tura, estos esfuerzos pueden producir fallas por - corrosión bajo esfuerzo (como el ejemplo de la - tuerca).

#### 5.4.- FRACTURA TRANSCRISTALINA E INTERCRISTALINA

Las fallas por corrosión bajo esfuerzo en - las primeras etapas de su desarrollo son microscó- picas. En muchos casos no son evidentes en las su- perficies expuestas, al hacer un examen visual nor\_ mal y solamente puede ser detectados por técnicas\_ especiales. Como la falla penetra más allá en el -

material, esto eventualmente reduce la resistencia de la sección transversal hasta el punto que el material falla por sobrecarga.

Las fallas por corrosión bajo esfuerzo - - usualmente son designadas como intercrystalina - - (también llamada intergranular) o transcristalina (transgranular). Las fallas intercrystalinas siguen los límites de los granos en el metal. Este es el tipo de falla usualmente encontrado en aleaciones de aluminio, acero de bajo carbón y latones. Las fallas adyacentes a la falla principal que causa el daño usualmente están presentes en el metal pero frecuentemente no se han abierto lo suficiente para ser detectadas. Una examinación metalográfica cuidadosa del metal adyacente a la falla principal revelará esto.

Las fallas en otros materiales pueden atravesar los granos metálicos, este tipo es llamado transcristalina o transgranular. Las fallas de los aceros inoxidable al cromo níquel en soluciones calientes clorinadas usualmente son predominante las fallas transcristalina, etc.

La falla es predominantemente transcristalina o intercrystalina. Sin embargo una falla en un principio transcristalina puede seguir los límites de los granos por una corta distancia y viceversa. Las fallas en una aleación particular puede ser intercrystalinas en un ambiente y transcristalina en otros, dependiendo de la temperatura o pH del corrosivo, de este modo la forma de la falla de una aleación en un mismo corrosivo puede ser de ambas formas.



**Fig. 7** Agrietamiento intercristalino por corrosión bajo esfuerzo en cartuchos de latón



**Fig. 8** Agrietamiento transcristalino por corrosión bajo esfuerzo en un acero inoxidable austenítico tipo 304.

El material de grano muy fino puede ser difícil determinar si la falla es intercrystalina o transcristalina, o una mezcla de los dos.

La idea que en algún tiempo prevalecía de que solamente las aleaciones y no los metales puros eran susceptibles a la falla por corrosión bajo esfuerzo es posiblemente correcta. La pregunta es "que tan puro es puro". El cobre que contiene 0.004% de fósforo ó 0.01% de antimonio se reportó como susceptible a la falla por corrosión bajo esfuerzo en ambientes de amoníaco. Fallas han sido producidas en un acero descarbonizado (que contiene menos de 0.01% de carbón pero desde luego pequeñas cantidades de magnesio, azufre y silicio) en soluciones de nitrato de amonio en abullición.

Recientemente las fallas por corrosión bajo esfuerzo han sido producidas en titanio comercial (conteniendo, entre otros constituyentes, 600 ppm de O, 100 ppm de H). De aquí que la idea de que un material dado no fallará por fractura por corrosión bajo esfuerzo si es "comercialmente puro" no es correcta.

### 5.5.- MECANISMO DE LA FRACTURA POR CORROSION BAJO ESFUERZO

Uno bien puede preguntarse por que ocurre la falla por corrosión bajo esfuerzo y como pasa en condiciones corrosivas suaves y bajo condiciones donde los esfuerzos de ingeniería no son excesivos. Se han propuestos varios mecanismos, algunos de los cuales involucran una teoría de disloc

ción compleja.

Sin embargo, básicamente el mecanismo parece ser electroquímico-mecánico. Como se señaló anteriormente, la fractura por corrosión bajo esfuerzo puede acelerarse mediante la aplicación de una corriente anódica y detenerse mediante la aplicación de una corriente catódica (protección catódica). De ahí debe suponerse que la fractura por corrosión bajo esfuerzo es, al menos, en parte de naturaleza electroquímica.

#### 5.5.1.- ASPECTOS ELECTROQUÍMICOS.

La parte electroquímica del mecanismo supone que al menos existe una película delgada de electrolitos sobre la superficie del metal (en muchos casos la superficie está completamente sumergida en electrolito) y que las áreas tanto anódicas como catódicas existen sobre la superficie cubierta por la película del líquido. Casi sin excepción las películas de óxido muy delgadas se forman casi instantáneamente sobre la superficie de todo el metal expuesto a la humedad. Esta superficie cubierta de óxido es mucho menos activa que la superficie desnuda (o sin película) o será catódica en un electrolito.

Los ánodos pueden localizarse en discontinuidades de la película de óxido que cubre la superficie del metal. Puede localizarse en un límite de grano donde el desorden de las redes del metal es grande, o puede resultar de la composición no homogénea del metal en un área de la superficie.

En una de las teorías del mecanismo de la fractura por corrosión bajo esfuerzo (mecanismo de rotura de películas) se postula que el esfuerzo aplicado a la aleación romperá esta película de óxido sobre la superficie del metal. Una superficie libre de película puede ser 0.15 volts. o más anódica con respecto a la superficie cubierta de película. Los iones metálicos se disolverán en estos ánodos; La corriente fluirá a los cátodos y el hidrógeno se descargará ahí. Debido a que las áreas anódicas son muy pequeñas comparadas con el área catódica, la densidad de corriente será grande en los ánodos y se formarán ranuras. Estas ranuras concentran los esfuerzos en sus puntas, impidiendo que la película se reforme ahí. Debido a que pronto desaparecen los esfuerzos efectivos en los lados de la ranura, se formará una película en ese lugar y así se producirá áreas catódicas muy cercanas a los ánodos para acelerar la acción química.

En el caso de la fractura por corrosión bajo esfuerzo intercrystalina la muesca inicial bien puede formarse en los límites de grano, los cuales pueden ser químicamente más activo que las caras del grano debido a la discontinuidad existente en la red del metal. Una vez que se forma una muesca, las concentraciones de esfuerzos en ese punto causará que ahí la película se rompa e impedirá que esta se reforme como de discutió antes.

Existen muchas regiones en un límite de grano en una aleación que están agotados en uno o más elementos de aleación y como resultado son anódicos o catódicos a la aleación como un conjunto. En

este caso puede tenerse corrosión intercrystalina en ausencia de esfuerzos. Los esfuerzos simplemente aceleran el ataque abriendo canales para que la sustancia corrosiva alcance al metal, tal ataque - algunas veces se denominan corrosión intercrystalina "acelerada por esfuerzo". También se ha sugerido que los esfuerzos pueden producir áreas de composición no-homogeneas del metal en la superficie del metal que puede formar áreas anódicas.

Si tal mecanismo puede producir una diferencia de potencial de solución electroquímica entre estos cátodos y ánodos tan grande como se produce mediante la ruptura de la película es una pregunta sin contestación.

De esta forma, la fractura por corrosión bajo esfuerzo puede iniciarse y propagarse al menos en parte mediante un mecanismo electroquímico. Sin embargo, en algunos trabajos con aleaciones de magnesio se calculó que se requería una densidad de corriente de  $14 \text{ amp./cm}^2$  para producir fractura a la velocidad medida por procesos electroquímicos puros. Las densidades de corriente de  $1 \text{ amp./cm}^2$  han sido reportada experimentalmente, pero no de  $14 \text{ amp./cm}^2$ . Así es necesario suponer una fase de fractura mecánica en el mecanismo de fractura por corrosión bajo esfuerzo.

### 5.5.2.- ASPECTOS MECANICOS

Aunque la corrosión bajo esfuerzo representa uno de los más importantes problemas de corrosión, el mecanismo involucrado no está bien enten-

dida. Esta es una de las preguntas más grandes sin respuesta en la investigación de la corrosión. La principal razón de esta causa es la compleja interrelación entre las propiedades del metal, de su superficie y del medio ambiente. Además, es muy poco probable que un mecanismo específico se encuentre aplicado a todos los sistemas metal-medio ambiente. La información más confiable y usada ha sido obtenida de experimentos empíricos. Algunos de los posibles "pasos de operación" o proceso involucrado se discuten a continuación.

La corrosión juega un papel importante en la iniciación de grietas: Una picadura, rayadura u otra discontinuidad de la superficie metálica actúa como un concentrador de esfuerzos. La concentración de esfuerzos en la punta de la ranura se incrementa tremendamente a medida que el radio de la ranura decrece. Se observó ya muchas veces que las grietas por corrosión bajo esfuerzo se iniciaron en la base de una picadura.

Una vez que la grieta ha empezado, la punta de la grieta que avanza tiene un pequeño radio y la concentración de esfuerzos que la acompaña es mayor.

La acción conjunta del esfuerzo y la corrosión requerida para la propagación de la grieta fué demostrada por Priest. El avance de la grieta fué detenida cuando se le aplicó protección catódica (la corrosión fué parada y la condición de esfuerzo no cambió). Cuando la protección catódica se eliminó la grieta avanzó nuevamente.

La deformación plástica de una aleación puede ocurrir en la región que precede inmediatamente a la punta de la grieta a causa de los altos esfuerzos.

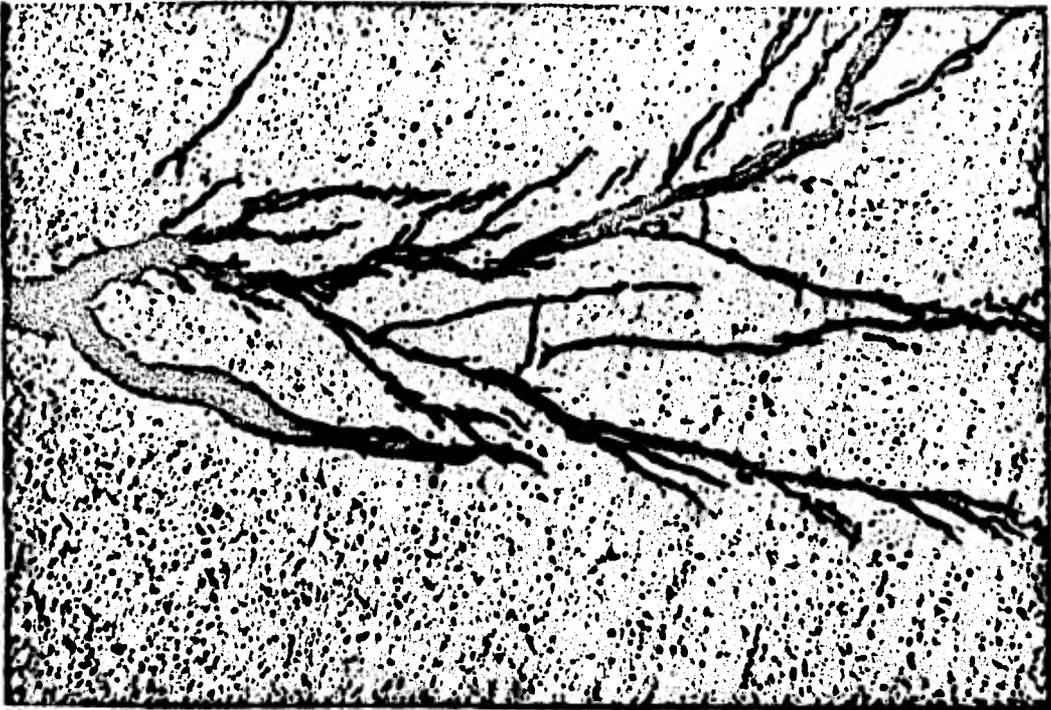
El papel del esfuerzo de tensión ha mostrado ser importante en la ruptura de las películas protectoras durante la iniciación y propagación de las grietas. El rompimiento de las películas adelante de donde avanza la grieta podría no permitir que sea subsanada, y la propagación continuará.

Para una rápida propagación se requiere una rápida disolución local sin rigidización de la película.

En el caso del agrietamiento intergranular las regiones en los límites de los granos podrían ser más anódicos o menos resistentes a la corrosión, a causa de las fases precipitadas, agotamiento, enriquecimiento o absorción preferencial, creando así un camino susceptible para la grieta.

Estos ejemplos indican la compleja interrelación entre el metal y el medio ambiente y se toman en cuenta para especificar las grietas de los metales y las aleaciones debidas al ambiente.

5.6.- ALEACIONES DE ALUMINIO. La falla por corrosión bajo esfuerzo en aleaciones de aluminio está restringido primeramente a las aleaciones de alta resistencia, aquellas cuyas propiedades de resistencia son debidas a tratamiento térmico más que a trabajado en frío. Sin embargo las fallas también



**Fig. 9** Agrietamiento transcristalino por corrosión bajo esfuerzo.



**Fig. 10** Agrietamiento por corrosión bajo esfuerzo.

pueden ocurrir en aleaciones de aluminio-magnesio, conteniendo más de 3.5% de magnesio y las fallas han ocurrido también en aleaciones fundidas de alta resistencia. La propagación de las fisuras es intergranular y en los sistemas Al-Cu, Al-Zn y Al-Mg está vinculada a la diferente composición química de los límites de grano y de la matriz, que determinan un comportamiento de ambas zonas.

Las fallas han ocurrido más comunmente en atmósferas marinas, aunque ellas no están confinadas solo a las regiones costeras. Tampoco se necesita, aparentemente, una gran cantidad de cloruros o sal para producir la falla. Las fallas de las aleaciones fundidas de alta resistencia han ocurrido después de un corto período de exposición en un ambiente industrial mediano.

Muchas investigaciones actuales están encaminadas a desarrollar aleaciones de aluminio comunes que lo hagan completamente resistente a la falla por corrosión bajo esfuerzo en todos los ambientes.

5.7.- ALEACIONES DE BASE COBRE. La amonía, o aminas que pueden romperse para dar amonía, generalmente están consideradas como corrosivos activos en las fallas del latón y el bronce. La resistencia del latón a las fallas es considerada que se incrementa de la misma forma que se incrementa su contenido de cobre. De aquí que un latón rojo (contenido de cobre 85%) generalmente será más resistente que un latón amarillo (contenido de cobre aproximadamente 65%).

Sin embargo, bajo ciertas condiciones aún - las tuberías de cobre comercial pueden fallar por corrosión bajo esfuerzo.

Dos casos de fallas observadas en tubería - para gas doméstico han llamado la atención de los investigadores. La tubería de cobre que se utilizó lo proporcionaron en rollos y se cree que los esfuerzos resultaron de el enderezado del material - enrollado o de el reenrollado del tubo después - de mucho haber estado estirado para su uso. El corrosivo vendría de materia vegetal podrida en el - suelo. Las fallas también pueden ocurrir en pernos de aleaciones de cobre en donde los esfuerzos son concentrados. Los esfuerzos se producen generalmente por un excesivo apretamiento de las tuercas durante el ensamble.

La susceptibilidad de los cartuchos de la - tón (70 % Cu, 30 Zn) a la falla por corrosión bajo esfuerzo fué estudiado extensamente durante la I - y II guerra mundial. Pequeños casquillos hechos de esta aleación con estampados profundos se les aplica una serie de pasos con revenidos intermedios para remover los esfuerzos residuales. Estos revenidos son caros pero aparentemente será necesario - cuando se desea prevenir al metal de una falla por deformación excesiva y para reducir la tendencia - a la falla por corrosión bajo esfuerzo.

## 5.8.- A C E R O S

5.8.1.- ACERO DE BAJO CARBONO. Los tipos más comunes de falla en acero estructural de bajo carbono fueron aquellos ocurridos en los calentadores de vapor remachados y en recipientes soldados usados para contener cáusticos a altas temperaturas.

Las fallas en los calentadores se sabe que ocurren como resultado de fugas muy pequeñas en las juntas remachadas donde los depósitos de agua evaporada podrían crecer y donde los esfuerzos residuales estarían presente en el acero, como un resultado del desajuste en el remachado de barrenos o de un extenso calafateo para prevenir fugas. Esta falla por corrosión bajo esfuerzo (también llamada agrietamiento cáustico), en algunos casos al menos, se creyó que tenía algo que ver con las explosiones de los calentadores. La sustitución de las locomotoras de vapor por diesel y de los calentadores estacionarios remachados o recipientes a presión soldados han eliminado substancialmente este tipo de falla. Sin embargo, las fallas de los tanques de acero soldado conteniendo cáustico altamente concentrado para el de-esmaltado del acero y para el tratamiento de la bauxita han sido reportadas.

La falla por corrosión bajo esfuerzo de los especímenes del acero estructural es fácilmente reproducible en el laboratorio en soluciones concentradas de nitrato en ebullición. Algunos autores han establecido el 0.2 % de carbón como el límite superior de contenido de carbón de los aceros sus-

ceptibles a la falla por corrosión bajo esfuerzo - en nitratos.

SOLUCION A LA CORROSION B AJO ESFUERZO. El problema de combatir la falla por corrosión bajo - esfuerzo en acero de bajo carbono ha sido resuelto de varias maneras. La primera el agua de los calentadores fué tratado con nitrato de sodio, fosfatos, ácido tánico o una variedad de otros materiales. - La segunda, donde recipientes de acero solado son usados para contener cáusticos calientes, una autoridad recomienda un recocido de los materiales despues de haber sido soldado aproximadamente a 1200 °C (650 °C), para remover los esfuerzos residuales. Donde las estructuras soldadas están sujetas a ambientes gaseosos, la soldadura deberá ser relevada si es posible o un revestimiento protector deberá ser considerado. Otra posibilidad es usar un material diferente, uno que no esté sujeto a fallas - por corrosión bajo esfuerzo en ese ambiente en particular.

5.8.2.- ACERO PARA SERVICIO DE CAMPO PETROLERO. El así llamado "sulfide cracking" de los aceros de - resistencia media ha sido un problema de continuo origen de problemas en los campos petroleros. Los aceros teniendo una dureza de 22 Rc o más pueden - fallar por "sulfide cracking" cuando se ven expuestos a esfuerzos de tensión en un ambiente que contenga humedad y pequeñas cantidades de sulfuro de hidrógeno. El hidrógeno se cree que reacciona con el acero para producir hidrógeno atómico. Mientras que el hidrógeno molecular ( $H_2$ ) es almacenado y -

vendido en tanques de acero sin serios problemas, - el hidrógeno atómico inmediatamente pasa a través del acero y puede producir fallas en acero de alta resistencia y media resistencia. El proceso es llamado fragilización por hidrógeno.

La forma en la cual el hidrógeno produce estas fallas no está muy bien entendida. Existen ideas contradictorias pero las fallas son reales y algunas veces catastróficas.

El dióxido de carbono también ha sido citado como una causa de falla por corrosión bajo esfuerzo en equipos en campos petroleros.

**SOLUCION PARA LA FRAGILIZACION POR HIDROGENO.** Un método de eliminar las fallas en ambientes de sulfuro de hidrógeno ha sido conservar el esfuerzo de cedencia de los aceros no menor de 90 000 psi, esto es, conservar el nivel de dureza del acero abajo del rango donde haya la menor posibilidad de fragilización por hidrógeno.

Otros materiales tales como el Inconel, K - Monel, los Hastelloys, stelitas y carburos cementados han sido recomendados para propuestas especiales tales como componentes de válvulas, resortes, etc.

**5.8.3. - ACERO DE ALTA RESISTENCIA PARA APLICACION AEROESPACIAL.** Fallas de servicio han ocurrido en aceros de alta resistencia de bajo carbón usados en aplicación aeroespacial donde la parte fallada pudo haber estado sujeto a todos los ambientes co-

rosivos existentes en campo de aviación comercial.

Las fallas son consideradas como resultado tanto de la falla por corrosión bajo esfuerzo como el de fragilización por hidrógeno. Hasta la fecha no existe una forma clara para distinguir estos dos. Es muy posible que la mayoría, si no es que todos, puedan ser clasificados como corrosión producida por fragilización por hidrógeno.

**SOLUCIONES PROPUESTAS.** Varios patrones han sido sugeridos para combatir las fallas de estos aceros. Protegiendo el acero del ambiente corrosivo por un recubrimiento inerte ha sido sugerido como uno de los medios para prevenir la falla. En un laboratorio, un buen recubrimiento de pintura fue encontrado capaz de incrementar la resistencia del material a la falla en una solución diluida de cloro.

Partes de revestimiento con grasa fue sugerida por otro investigador. La grasa podría quedarse pegada hasta que la parte fuera removida para examinarla, pero al menos que la parte fuera adecuadamente recubierta durante el reenzamblado una falla podría ocurrir.

Recubrimiento con Cadmio o Zinc podría proteger contra la corrosión, pero el hidrógeno muy probablemente despegaría el recubrimiento y entrarían en el acero a todo lo largo de la pieza y causarían problemas a menos que la pieza fuera subsecuentemente recocido para remover el hidrógeno. El niquelado con vapor de cadmio ha sido sugerido como un medio para evitar la fragilización por hidró

geno.

En otra investigación del laboratorio un recubrimiento con resina epóxica inhibida que proyectó el acero de dos maneras, actuando como una barrera y ejerciendo una acción inhibidora debido a los compuestos de cromo que contiene, un revestimiento de aluminio aplicado a elevadas temperaturas a un acero de 5% de Cr, provó ser el recubrimiento más efectivo en probetas expuestas tanto en atmósferas industriales como en atmósferas marinas.

#### 5.9.- ACEROS INOXIDABLES AUSTENITICOS

Uno de los problemas más serios de las fallas por corrosión bajo esfuerzo lo constituyen las de los aceros inoxidable austeníticos de las series 200 y 300. Los tipos de la serie 200 contienen de 16 a 18 % de cromo con cantidades apreciables de Magnesio y aproximadamente 5% Ni como elemento aleante. Los de la serie 300 contienen 17% más de cromo y 7% o más de Níquel. Los aceros de las series anteriores son comunmente usados en intercambiadores de calor en la industria química y petroquímica. Son susceptibles a las fallas en agua que contengan cloruros a temperaturas superiores a los 160 y 170 °F (71 a 77 °C). Las grietas o intersticios donde los cloruros se puedan concentrar, particularmente si están en una región donde existan esfuerzos residuales, son los primeros lugares donde las fallas por corrosión bajo esfuerzo se desarrollan.

Hoy en día una prueba de cloruro de magne -

sio en ebullición es usada para determinar si un acero inoxidable es o no susceptible a la falla por corrosión bajo esfuerzo. El corrosivo es descrito generalmente como una solución de cloruro de magnesio concentrado hasta que la solución hierba a 310 °F (154 °C). Las probetas en forma de U esforzadas a tensión son colocadas en la solución hirviendo hasta que la falla ocurra.

**PREVENCION DE LAS FALLAS.** Varios esquemas han sido usados para prevenir la falla por corrosión bajo esfuerzo de estos aceros en contacto con cloruros. Un método ha sido desarrollado, por medio del cual se puede diseñar equipos de tal manera que se puedan eliminar las grietas donde los cloruros se concentran. En un sistema cerrado donde el agua es recirculada, se ha hecho esfuerzo por mantener los contenidos de cloro y oxígeno en el agua menores a una parte por millón; por ejemplo a partes por billón.

### FALLAS EN OTROS MEDIOS

Los aceros inoxidables austeníticos de la serie 300 están también sujetos a la falla por corrosión bajo esfuerzo en soluciones cáusticas calientes concentrados. Finalmente ciertas fallas de la estructura del acero inoxidable austenítico en refinerías de petróleo durante el período de paralización del trabajo ha sido atribuido a los ácidos politónicos. Los ácidos politónicos se cree que se forman en la unidad de refinación sobre la superficie donde un revestimiento sulfúrico se ha calentado. Estos ácidos se forman a temperaturas

atmosféricas normales, habiendo aire u oxígeno y - humedad también presente. Se han reportado fallas que han sido transcristalinas (caso de los cloruros) si el acero inoxidable está en condiciones de recocido pero intercristalina si el acero ha sido sensibilizado; por ejemplo calentado una hora de - 1200 a 1300 °F (650 a 700 °C) o por períodos mayores a temperaturas menores.

Una técnica recomendada para prevenir la falla por ácidos politónicos es (una vez que la línea está fuera de servicio) lavarla con una solución alcalina (equivalente a no menos de 500 ppm de  $\text{NH}_3$ ) y entonces llenar la unidad con nitrógeno para prevenir que el oxígeno del aire entre en contacto con los componentes de azufre y formen el ácido.

#### 5.10.- ACEROS INOXIDABLES FERRITICOS Y MARTENSITICOS.

En los estudios realizados se encontró que la resistencia a la falla de cierto número de aceros inoxidables ferríticos y martensíticos dependió de la temperatura a la cual los aceros fueron templados durante el tratamiento térmico. Los aceros templados en el rango de 700 a 1100 °F (370 a 600 °C) fueron más susceptibles a la falla que aquellos templados a temperaturas tanto bajas como altas. Los especímenes templados a 900 °F (485 °C) fueron más susceptibles a fallas que aquellos templados en el rango de los 700 a los 1100 °F.

Existe una pregunta en el sentido de que si las fallas que ocurren en estos aceros, resultan de la fractura por corrosión bajo esfuerzo o de la fragilización por hidrógeno o de una combinación de estas dos.

Algunos de estos aceros son susceptibles a la fractura por corrosión bajo esfuerzo en soluciones de cloruro de magnesio ( $MgCl_2$ ) al 42% hirviendo, un corrosivo que produce la fractura en las series tipo 300 (contienen 17% o más de cromo y 7% o más de níquel).

Mientras que la serie tipo 300 no se considera ser susceptible a la fragilización por hidrógeno, algunos aceros tipo 400 (contienen 12% o más de cromo y 1% o más de níquel) particularmente a aquellos endurecidos por tratamiento térmico, son susceptibles. Esto se demuestra mediante la exposición de especímenes sujetos a esfuerzos en soluciones de cloruros conteniendo pequeñas cantidades de un compuesto de azufre o de un compuesto de selenio. La fractura en estas soluciones indica susceptibilidad a la fragilización por hidrógeno.

En un caso al menos, no fueron concluyentes los intentos para determinar si las fallas se deben a la fragilización por hidrógeno o a la corrosión bajo esfuerzo mediante la aplicación de corrientes anódicas o catódicas impresas a especímenes esforzados en soluciones de cloruros (sin estar presente compuestos de azufre o selenio). Las corrientes anódicas impresas tienden a acelerar la fractura por corrosión bajo esfuerzo y la corrien-

te catódica (protección catódica) tiende a inhibir la fractura por corrosión bajo esfuerzo, lo que - por esto se espera la fragilización por hidrógeno. Esto es, la protección catódica acelera la fragilización por hidrógeno y no debe usarse en los aceros de la serie 400 o con cualquier acero de alta resistencia.

### 5.11.- ACEROS ENDURECIDOS POR PRECIPITACION

La resistencia a la fractura por corrosión bajo esfuerzo o por fragilización por hidrógeno de un grupo de aceros inoxidable que contienen 15% o más de cromo, 4.25% o más de níquel y en algunos casos molibdeno (llamados aceros inoxidables semi-austeníticos endurecidos por precipitación) también se han investigado. El tratamiento térmico de estos aceros pueden involucrar recocido a temperatura elevada, enfriamiento en aire a temperatura ambiente y recalentamiento a una temperatura abajo de la de recocido original, seguida de un enfriamiento al aire y un envejecimiento a alguna temperatura abajo de la temperatura de recalentamiento.

En algunas condiciones de tratamiento térmico estos aceros pueden ser susceptibles a la corrosión bajo esfuerzo o a la fragilización por hidrógeno cuando se someten a esfuerzos en soluciones conteniendo cloruros o en atmósferas marinas.

Se esta llevando a cabo investigaciones para determinar que tratamiento térmico para estos aceros combina propiedades mecánicas razonablemente buenas y resistencia a la falla por corrosión -

bajo esfuerzo o fragilización por hidrógeno.

## 5.12.- ALEACIONES DE TITANIO

El titanio y sus aleaciones son relativamente inmunes a la corrosión general en la mayoría de los medios. De ahí, que una vez que el costo ha sido reducido al punto donde estos materiales pueden ser considerados para usarse donde es deseable una relación de alta resistencia a peso o a inercia química, se usaron o fueron considerados para muchas aplicaciones químicas y aeroespaciales.

El primer problema se desarrolló como resultado del contacto de una de estas aleaciones con un cloruro orgánico a una temperatura por arriba de 550 °F (290 °C), se cree que el cloruro tuvo que descomponerse para formar HCl.

Posteriormente se encontró que las grietas por corrosión bajo esfuerzo se desarrollaban en especímenes de aleaciones altamente esforzados cubiertos con sal de mar, cloruro de sodio químicamente puro o con otro tipo de cloruro (bario, cesio, litio, estroncio) y calentados a 750 - 800 °F (400-430 °C) en un horno de laboratorio.

Para evitar la posibilidad de falla debido a la fractura por cloruro a alta temperatura, las partes de aleaciones de titanio deben limpiarse después de la fabricación y antes del tratamiento térmico en solventes que no contengan cloruros.

Recientemente especímenes de un número de -

aleaciones de titanio conteniendo regiones de concentración de esfuerzos muy altos han fallado en soluciones de cloruros a temperatura ambiente. A estos especímenes se les hace una muesca sobre una orilla y entonces se inicia una grieta de fatiga en la raíz de la muesca. Una celda plástica que contiene el corrosivo se localiza alrededor del área a la que se le ha hecho la muesca y el espécimen preagrietado se carga como una viga en cantiliver hasta que ocurra la falla.

La falla por corrosión bajo esfuerzo también ha sido reportado en tanques que contienen alcohol metílico. Actualmente se ha publicado poco para indicar las posibles causas de fallas en alcohol metílico comercial. Pequeñas cantidades de agua han inhibido la fractura de aleaciones de titanio en alcohol metílico. La fractura ha ocurrido en un tiempo mucho menor en especímenes de titanio comercialmente puro y en una aleación expuesta al vapor de alcohol, que en aquellas completamente sumergidas en el líquido. El alcohol metílico es mucho más potente para producir fractura que los alcoholes superiores, alcohol etílico por ejemplo.

El mecanismo de la fractura por corrosión bajo esfuerzo de las aleaciones de titanio en sal caliente, alcohol metílico no ha sido explicado. Probablemente no hay un mecanismo común. La fractura de la aleación en cloruros a temperatura ambiente probablemente puede considerarse un ejemplo del mecanismo de la fractura por corrosión bajo esfuerzo que se discutió anteriormente.

## C A P I T U L O VI

## METODOS PARA EVITAR LAS FALLAS POR CORROSION BAJO ESFUERZO.

El término corrosión bajo esfuerzo nos sugiere inmediatamente que debemos evitar un esfuerzo aplicado y un ambiente corrosivo. Esto en servicio es usualmente imposible de evitar. Como anteriormente se mencionó, las fallas no ocurren ordinariamente de los esfuerzos aplicados, sino que cuando estos son superpuestos a los esfuerzos residuales existentes en el material como resultado del proceso de fabricación. Nosotros sabemos que los esfuerzos efectivos deberán ser de tensión o algún componente de ellas. Ningún caso ha sido reportado como corrosión por esfuerzo de compresión.

Es posible controlar la corrosión bajo esfuerzo mediante la aplicación de los principios metalúrgicos discutidos anteriormente como son: Materiales de alta pureza, Adición de aleantes, Tratamientos térmico, Recubrimiento superficiales.

Si los esfuerzos de tensión no pueden evitarse el siguiente paso es que se puede hacer con el ambiente corrosivo. Esto se puede lograr algunas veces modificando el medio ambiente. Por ejemplo: El mantener los niveles de oxígeno y el cloro del agua a partes por billón (ppb) en sistemas ce -

rrados de cambiadores de calor de acero inoxidable y que operan a altas temperaturas. Otra es el lavado de la unidad de refinación con una solución alcalina cuando está fuera de servicio y es llenado posteriormente con nitrógeno para evitar la formación de ácido polinitroso. Un tercer ejemplo es - mantener completamente sumergida la aleación de níquel 400 (Monel) para evitar que esté expuesta al aire, humedad o humos ácidos en servicio de ácidos fluorhídrico.

La falla por corrosión bajo esfuerzo ocurre bajo condiciones en las cuales no se le ha dado - completa inhibición. Sin embargo una gran cantidad de esfuerzo ha sido invertida en la investigación de inhibidores para prevenir la falla por corrosión bajo esfuerzo. Los inhibidores pueden actuar para cambiar el medio ambiente (por ejemplo; Cambiar el pH) o pueden producir barreras formando - una capa protectora tal como una película protectora de óxido, entre el metal y el corrosivo. Muchos inhibidores hacen las dos cosas.

Una amplia variedad de inhibidores se usan para evitar la fractura en los calentadores de acero al bajo carbón remachados, se reportó sin embargo que la falla no ocurrió en un período largo en los calentadores donde el agua fué mantenida a un nivel de acero cáustico.

También se han hechos muchos trabajos como un esfuerzo para inhibir la fractura de los aceros inoxidables austeníticos (tipo 300) en servicios con cloruros a elevadas temperaturas. Los datos indicaron que a temperatura de 500 °F (260 °C) y un

pH bajo (2.8) fué difícil inhibir la fractura con cromato o fosfatos. Sin embargo a un pH de 10.5 (temperatura 570 °F 300 °C) una relación de 3 a 1 cromato-cloruro inhibían la ruptura.

Si no puede usarse los inhibidores otro método de control posible es recubrir el metal para evitar que el corrosivo entre en contacto con él. En muchos casos una buena aplicación de pintura evitará la falla por corrosión bajo esfuerzo. Por ejemplo; Se ha reportado que la picadura a base de silicio aplicado a la superficie exterior de una tubería de acero inoxidable que lleva líquidos calientes antes de que fuera cubierta con el aislamiento evita la fractura ocasionado por los cloruros filtrados a través del aislamiento. La fractura de la tubería de acero inoxidable aislada, por cloruros filtrados a través del aislamiento por el agua ha sido reportada en la industria química.

La pintura se ha sugerido como una capa protectora para los aceros de alta resistencia. El electroplateado de esas partes con cromo, zinc u otros materiales también ha sido considerado. Sin embargo como se mencionó anteriormente el hidrógeno puede depositarse en las superficies del metal. Esto a menos que se elimine posteriormente puede producir fallas por fragilización por hidrógeno.

Tanto en la atmósfera de la costa del mar como industriales una capa de aluminio aplicado a elevadas temperaturas se encontró que puede ser el mejor revestimiento para un acero de alta resistencia al 5% cromo.

En otras investigaciones se aplicaron 3 tipos de revestimiento para unos aceros de alta resistencia. Estos fueron:

1.- Un revestimiento de poliuretano que actuaba como una barrera entre el acero y el medio corrosivo.

2.- Una capa de zinc orgánico que protegía el acero por medio de protección catódica.

3.- Una resina epóxica con inhibidor que actúa como una barrera entre el corrosivo y el metal, contiene un cromato que actúa como inhibidor.

Mientras los resultados no fueron consistentes de un acero a otro, la capa de zinc inorgánico fué la más pobre en todos los casos ya que aceleraba la falla de los aceros (Maraging).

El argumento para la parte electroquímica - de un mecanismo electroquímico-mecánico para la falla por corrosión bajo esfuerzo es que, en el laboratorio al menos la fractura se puede evitar o al menos una vez empezada es detenida aplicando la protección catódica. Por otra parte la protección catódica acelera la fragilización por hidrógeno en los aceros en los cuales esto ocurre. Por esta razón se deberá dar la atención debida al uso de la protección catódica para evitar la corrosión bajo esfuerzo donde la fragilización por hidrógeno no pueda llegar a tener un efecto adverso.

Donde los esfuerzos residuales y los ambientes corrosivos están presente en un sistema, la po

sibilidad de un cambio en el diseño deberá ser con siderado. La primera consideración en el nuevo di-  
seño debería ser evitar si es posible la región de  
altos esfuerzos residuales. La segunda considera -  
ción debería ser evitar las condiciones que pudie-  
ran hacer posible la concentración del corrosivo -  
en el área esforzada. Esto es particularmente im-  
portante si la estructura se construye de un acero  
inoxidable austenítico. Las grietas entre el tubo  
y el espejo en los cambiadores de calor en las re-  
giones en las cuales los cloruros pueden concen- -  
trarse. También las condiciones de diseño que per-  
mitan la humedad de las estructuras de acero inoxi-  
dable puede conducir a una falla.

Finalmente si los esfuerzos residuales no -  
puede ser evitados ni el medio ambiente puede ser  
cambiado, o si la superficie de la estructura no -  
puede ser protegido por capas protectoras, deberá  
considerarse un material no susceptible a fractu -  
rarse bajo esa condición. Esto puede algunas veces  
hacerse usando una aleación que tenga un contenido  
mayor de algún constituyente. Por ejemplo; Mien -  
tras la falla por corrosión bajo esfuerzo pueden -  
ocurrir en tubería flexible de cobre comercial, -  
las aleaciones de latón que tienen un contenido de  
cobre de 85% o más son mucho más resistentes a la  
falla por corrosión bajo esfuerzo que las aleacio-  
nes con un bajo contenido de cobre (muy alto zinc).

## C A P I T U L O    V I I

## C O N C L U S I O N E S .

Este trabajo fué elaborado con el fin de proporcionar información accesible y clara de las propiedades de corrosión de los metales y aleaciones más usadas en plantas industriales, a las personas relacionadas con el diseño, selección de materiales y mantenimiento.

Parte de esta información fué recopilada de datos prácticos para poder ser entendible por personas que no esten familiarizados con la metalurgia o con la ingeniería de corrosión.

En el desarrollo del tema, se describen los diferentes tipos de corrosión con el objeto de tener una idea generalizada de los mecanismos de cada una de ellas y poder diferenciarlas en un determinado momento que se presenten para poder aplicarle un medio de control adecuado, así como los ambientes en los cuales son más probables que ocurran, y evitar por medio de estas consideraciones, un ataque corrosivo acelerado de los materiales metálicos.

Se describe también la importancia que tiene la corrosión para la selección de un material, además de su capacidad para resistir cargas mecánica

cas en un medio ambiente específico. Un ejemplo común encontrado, son los errores que se cometen con el uso de los aceros inoxidables, que no son inoxidables, ni el más resistente a la corrosión. Los aceros inoxidables tienen muy amplias aplicaciones en la resistencia a la corrosión, pero debe recordarse que no resisten todos los medios que contengan cloruros, en este caso los aceros inoxidables son menos resistentes que un acero al carbón ordinario. Un gran número de fallas de corrosión bajo esfuerzo se pueden atribuir directamente a la selección indiscriminada de los aceros inoxidables por el concepto erróneo que se tiene que son los mejores.

En la selección de un material, existen varias combinaciones adecuadas de aleación a medio corrosivo. Estas combinaciones de aleación a medio corrosivo representan la máxima cantidad de resistencia a la corrosión bajo esfuerzo con el menor costo posible.

Se enumeran también las fallas por corrosión bajo esfuerzo de cada uno de los materiales metálicos más usados en plantas industriales, los ambientes corrosivos en los cuales son más probables que ocurran, para poder seleccionar un material que se encuentre en un medio ambiente específico y sometido a cargas mecánicas (principalmente para equipos y estructuras metálicas).

Finalmente en la tabla 3 se listan una serie de materiales comerciales y los ambientes en los cuales se han tenido corrosión bajo esfuerzo, para poder evitar siempre que sea posible su aplicación en ese medio en particular.

## CAPITULO VIII

## 8.- BIBLIOGRAFIA

- 1.- Fontana, M.G. and Greene, N.D.  
Corrosión Engineering  
Mc. Graw-Hill  
New York, 1967.
- 2.- Henthorne, Michael  
Fundamentals of corrosion  
Parte 1, 2, 4  
Mayo, 1971.
- 3.- National Association of Corrosion Engineers  
NACE Basic Corrosion course  
Nace, Texas, 1970.
- 4.- John Wiley and Sons.  
Corrosion Handbook  
Ed. por H.H Uhling  
New York, 1953.
- 5.- Herbert H. Uhlig  
Corrosión y control de corrosión  
Urmo S.A. de Ediciones  
España, 1979.

- 6.- Departamento de Inspección y Seguridad  
Principios de Corrosión en Equipos de Refine -  
ría del Petróleo Cuasas y Control.  
Petróleos Mexicanos, Minatitlán, Ver.
- 7.- J. Wiley  
The Stress corrosion of metals.  
New York, 1966.
- 8.- National Association of corrosion Engineers  
Corrosion Data Survey  
Nace, Texas, 1967.
- 9.- American Society of metals.  
Metals Handbook  
Eighth Edition.
- 10.- A. G. Guy  
Elements of Physical Metallurgy  
Addison Wesley, 1959.
- 11.-Robert E. Reed-Hill  
Principios de metalurgia Física  
México, Mayo, 1974.
- 12.-John Wiley and Sons.  
Stress Corrosion Cracking and Embrittlement.  
Ed. por W.D. Robertson.  
New York, 1956.
- 13.-Ed. por T.N. Rhodin, Interscience  
Physical Metallurgy of stress corrosion Fractu  
re.  
New York, 1959.

- 14.- A.S.T.M. - A.I.M.E.  
Symposium on Stress Corrosion Cracking of  
metals.  
Filadelfia, 1945.
- 15.- National Association of corrosion Engineers  
(NACE) Stress corrosion Cracking and Hidro -  
gen Embrittlement of Iron Base Alloys.  
Hoston Texas, 1977.  
Ed. por W.D. Robertson.
- 16.- National Association of Corrosion Engineers  
(NACE) Fundamentals Aspects of Stress Crac -  
king.  
Houston Texas, 1969.  
Ed. por Latanision and R.W. Stachle.
- 17.- North Atlantic Treaty Organization (NATO)  
The Theory of Stress Corrosion Cracking in -  
Alloys.  
Brussels, 1971.  
Ed. por J.C. Seully.
- 18.- F. Speller.  
Corrosion, Causas and Prevention  
Mc. Graw-Hill  
New York, 1951.
- 19.- I. Putilova, S. Balazin.  
Metalic Corrosion Inhibidores  
New York, 1960.

- 20.- U. Evans.  
The Corrosion and Oxidation of Metals  
Ed. por Arnold, L.  
Londres, 1960.