



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO**

---

**FACULTAD DE INGENIERÍA**

**" ANÁLISIS DE FALLAS DE UN GENERADOR  
DE ACERO INOXIDABLE 304 UTILIZADO EN  
LA PRODUCCIÓN DE ÁCIDO SULFUROSO "**

**TESIS**

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE  
**INGENIERO MECÁNICO**

**P R E S E N T A**

GILBERTO ADRIÁN AGUILAR GONZÁLEZ

**DIRECTOR DE TESIS**

DR. CARLOS ALBERTO RODRÍGUEZ GONZÁLEZ



**Ciudad Universitaria, Cd. Mx., 2019**



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.

## Dedicatoria

*A mi amado padre: Gilberto Aguilar García. . .*

*De ti recibí las lecciones de vida más importantes, esas que todo hombre debe  
aprender.*

*Fuiste mi guía, mi luz, me abriste los ojos a la vida cuando yo aún era un  
niño.*

*Con el tiempo descubrí que eras el primero en levantarse para ir a trabajar  
pensando en que no me faltara nada en este mundo.*

*Siempre preocupándote por mí. No tendría vidas para agradecerte todo lo  
que has hecho por mí.*

*Pero te prometo que nunca te olvidare y siempre estarás en mis recuerdos.*

*A mis queridos amigos: Mario Adrián Albiter Cervantes y Álvaro  
Daniel Cruz Ordoñez*

*Es difícil aceptar no volver a verte ni disfrutar de tu constante alegría y  
ganas de salir adelante.*

*Ahora eres un recuerdo muy grato para todos, tendremos siempre tus frases  
de aliento grabadas en la memoria.*

*Y estamos seguros que nunca morirás, mientras mantengamos esta amistad  
que nos unió.*

## Agradecimientos

A mis padres Gilberto Aguilar y Araceli Teresa por darme todo su amor, sabiduría, confianza y apoyo, por los consejos que me han brindado para ser un hombre de bien, así como el sacrificio que hicieron para que yo llegara hasta donde estoy.

A mi hermosa hija Allison Melisa que es el pincel con el que pinto el cielo y mi motor de vida, por enseñarme lo hermosa que es la vida de padre y alegrar toda mi existencia.

A mi hermano Norman Darío que ha sido un gran ejemplo de vida para mí y enseñarme a ser mejor persona, por sus consejos e incondicional apoyo que me permitieron llegar hasta este momento.

A mi hermana Guadalupe Ivette por su apoyo incondicional, así como por su ejemplo de lucha y sacrificio por su familia, que me permitieron llegar hasta este momento.

A mi hermana Janette Natalie por su apoyo incondicional, así como por su ejemplo de lucha y sacrificio por su familia, que me permitieron llegar hasta este momento.

A mi confidente, compañera, amiga y amor; la madre de mi hija Sarahi Yesenia Maya Aldana, por el apoyo incondicional, amor y comprensión. Ya que a pesar de todo se encuentra caminando a lado mío.

Al Dr. Carlos Alberto Rodríguez González, por su apoyo, paciencia y amistad, por la asesoría brindada para la realización de este proyecto.

A la profesora Paola Barrera por su apoyo, amistad, paciencia y enseñanza brindada para la realización de este proyecto.

A mis sinodales Arturo Barba, Jorge Luis Romero y Adrián Espinoza por su paciencia, enseñanza, gran apoyo y asesoría brindada para la realización de este proyecto. Así como el gran apoyo del profesor Dr. Carlos Alberto Camacho Olguín.

Al Departamento de Metalurgia de la Facultad de Química por el apoyo de sus instalaciones, especialmente a los profesores: Francisco Javier Rodríguez, Carlos Rodríguez Rivera, Sergio García Galán e Itzel Reyes Chaparro por su enorme apoyo, asesoría y paciencia brindada que llevaron a la realización de este proyecto.

A la empresa SAIRESA S.A de C. V. en especial a Ricardo Sánchez López por el incondicional apoyo, enseñanzas de vida y profesionalmente, por ser un gran ejemplo de vida, lucha, esfuerzo y sacrificio. También por el gran apoyo, amistad y enseñanzas brindadas por Miriam Sánchez, Manuel Juárez, Luis Cortez, Ingrid Anaid y Lourdes Rodríguez. Así como por la amistad, enseñanzas y apoyo brindado por parte de Giovanni Rodríguez, Marcos Castillo, Luis de Jesús, Sergio Peña, Daniel Sánchez, Rafael Chávez, Marco Antonio Ramírez Reyes, Antonio Soto Calvo, el Sr. Juan Manuel

A mis amigos, en especial a Antonio Duran, Héctor Heredia, Aldo Gayoso, Eduardo Rodríguez Ojeda, Alma Rosa, Raymundo Flores, José Álvaro, Alely Carmona por su gran cariño y comprensión, por el gran apoyo brindado por mi jefe Alfredo Esteban, así como los amigos que ya no están en este mundo Mario Albiter y Álvaro Ordóñez. También a Laura Yadira Arias Saavedra por su enorme cariño, por enseñarme a ser mejor persona día a día y valorar cada detalle que nos da la vida.

A todos los compañeros y amigos del C5 en especial a Gerardo González Castro por la confianza y apoyo durante mi servicio social, a Ricardo Tovar, Víctor González, Javier Ontiveros, Miguel Obregón, Cristian Solorio, Ricardo Márquez, Javier Márquez, Juan Manuel, el Sr. Ernesto y el Sr. Gerardo González.

A la **Universidad Nacional Autónoma de México** en especial a la Facultad de Ingeniería por haber permitido estudiar en sus aulas y formarme como ingeniero, a todos mis profesores que fueron para mí un enorme ejemplo en mi formación.

## ÍNDICE DEL CONTENIDO

RESUMEN	1
OBJETIVOS	2
<b>CAPÍTULO 1. MODOS DE FALLA</b>	<b>3</b>
1.1 Clasificación de fallas en los elementos estructurales de aleaciones de Fe.	3
1.1.1 Fatiga.	4
1.1.2 Erosión.	5
1.1.3 Termofluencia.	8
1.1.4 Corrosión.	9
1.2 Defectos en los productos metalúrgicos.	11
1.3 Técnicas para el estudio de los modos de falla.	12
1.3.1 Ensayos para determinar las propiedades de los materiales metalúrgicos.	12
1.3.2 Ensayos no destructivos.	13
<b>CAPÍTULO 2. ACEROS INOXIDABLES</b>	<b>14</b>
2.1 Características de los aceros inoxidables.	14
2.1.1 Pasividad.	14
2.1.2 Efectos de los elementos de aleación.	15
2.2 Clasificación de los aceros inoxidables.	15
2.3 Modos de fallo en estructuras de acero inoxidable.	19
<b>CAPÍTULO 3. ÁCIDO SULFUROSO</b>	<b>23</b>
3.1 El azufre como materia prima.	23
3.2 El ácido sulfuroso.	23
3.3 Producción del ácido sulfuroso en la industria.	25

<b>CAPÍTULO 4. ACERO AISI 304 Y TÉCNICAS DE ANÁLISIS</b>	<b>27</b>
4.1 Acero AISI 304.	27
4.1.1 Composición química.	28
4.1.2 Caracterización microscópica.	28
4.2 Técnicas de análisis.	29
4.2.1 Resistencia a la polarización.	29
4.2.2 Curvas de polarización potenciodinámica cíclicas.	31
4.2.3 Espectroscopia de impedancia electroquímica.	32
4.2.4 Circuitos equivalentes.	33
4.2.5 Microscopia	34
<b>CAPÍTULO 5. MÉTODO EXPERIMENTAL</b>	<b>36</b>
5.1 Planteamiento del problema	36
5.2 Algoritmo experimental	37
5.3 Análisis químico	38
5.4 Técnicas de inspección visual	38
5.5 Técnicas electroquímicas	42
5.5.1 Selección y preparación de las muestras	42
5.5.2 Preparación del electrolito	43
5.5.3 Montaje de la celda	44
5.5.4 Secuencia de pruebas electroquímicas	44

<b>CAPÍTULO 6. ANÁLISIS DE FALLAS</b>	<b>46</b>
6.1 Análisis químico	46
6.2 Velocidades de corrosión	47
6.3 Análisis de las técnicas de inspección visual	60
6.3.1 Análisis morfológico	60
6.3.2 Análisis microscópico	65
6.4 Análisis del diseño y soldadura del generador	75
6.5 Análisis termodinámico del generador	84
6.6 Recomendaciones de diseño	86
6.6.1 Selección del material	86
6.6.2 Diseño del generador	87
6.6.3 Manufactura del generador	92
<b>CONCLUSIONES</b>	<b>97</b>
<b>REFERENCIAS</b>	<b>99</b>

## RESUMEN

En la industria de la agricultura hay muchas maneras actualmente de producir diversos alimentos, aumentando su producción en serie mediante diversos métodos ya sea para acelerar su crecimiento de los plantíos, controlar las plagas que se presentan en los alimentos etc.

Otra manera es crear ambientes favorables para el desarrollo de diversos alimentos en el suelo donde crecen, una manera de hacerlo es controlar las sales del suelo para aliviar los efectos de las condiciones específicas del suelo salino / sódico o los efectos causados por la solución salina o sódica irrigación para lograr esto es necesario regar ácido sulfuroso diluido sobre los suelos de los plantíos para reducir el pH del agua de riego a pH de 8 hacia pH 6.5, los suelos sódicos o alcalinos son aquellos que tienen un alto porcentaje de sodio, tales suelos son considerados como una clase de suelos problemáticos que requieren medidas correctivas especiales y prácticas de manejo, el ácido sulfuroso elimina temporalmente las incrustaciones de las raíces, ayuda a descomponer la materia orgánica y aumenta los nitratos.

Actualmente se fabrican generadores de ácido sulfuroso por distintas empresas, una de ellas es de Harmon Systems International que cuenta con diversos modelos de generadores para cubrir las necesidades de los agricultores, ofreciendo equipos fabricados de alta calidad y reduciendo las emisiones tóxicas de sus dispositivos. Los generadores de ácido sulfuroso deben ser diseñados y manufacturados tomando en cuenta que están sujetos a sustancias altamente corrosivas a elevada temperatura, y la creación de partículas sólidas que viajan dentro de la tubería, la omisión de estos factores puede causar una reducción de vida en servicio del producto.

En este trabajo se analizarán y caracterizarán las piezas en las cuales se presentaron fallas pertenecientes a un generador de ácido sulfuroso con métodos electroquímicos y de inspección visual para encontrar los motivos que ocasionaron que el generador fallara en servicio ya que probablemente se omitieron las condiciones a las cuales está sujeto el generador, con una vida útil de 2 años se redujo a 6 meses provocando pérdidas económicas y retraso en la producción de alimentos para los dueños de los generadores. También se elaborarán recomendaciones para la implementación en un nuevo diseño del generador y aumentar su vida útil en servicio.

## **OBJETIVO PRINCIPAL**

- Realizar el análisis de fallas de un generador de acero inoxidable 304 utilizado en la producción de ácido sulfuroso, para elaborar recomendaciones necesarias que mejoren la vida útil de los generadores de ácido sulfuroso.

## **OBJETIVOS PARTICULARES**

- Identificar las condiciones medioambientales a la que fue sometido el generador de acero inoxidable 304 utilizado en la producción de ácido sulfuroso, así como establecer el proceso de manufactura desarrollado para su construcción.
- Identificar la problemática que presentó el diseño del mezclador del generador, considerando el tipo de material, proceso de manufactura y condiciones operativas a las que fue sujeto.
- Analizar diferentes secciones del generador mediante técnicas ópticas, como microscopía electrónica de barrido y microscopía óptica, así como técnicas electroquímicas con el fin de establecer los mecanismos de fallo que se suscitaron.
- Realizar propuestas sobre el rediseño del generador con el fin de aumentar su tiempo de vida en servicio.

## CAPÍTULO 1. MODOS DE FALLA

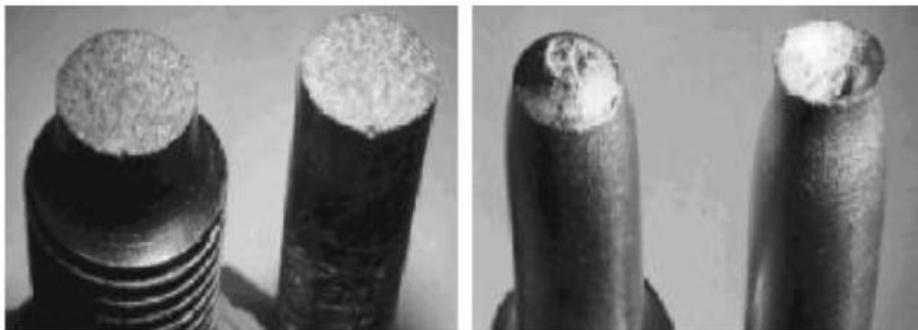
### 1.1 Clasificación de fallas en los elementos estructurales de aleaciones de Fe.

De manera general, un elemento estructural se puede definir como cualquier elemento o componente cuya función principal es la transmisión de esfuerzos mecánicos o la retención de fluidos a presión, también existirán requerimientos adicionales que el elemento deberá satisfacer como cumplir su función en un ambiente químicamente agresivo, altas temperatura, condiciones de ambiente abrasivos o bajo flujos turbulentos, etc.

Se puede definir como *falla* de un elemento estructural a cualquier situación que impida a que el elemento cumpla sus funciones principales de transmisión de esfuerzos o de retención de presión. Mientras que el *modo de falla* es el mecanismo responsable de la condición de falla. De manera general los modos de falla que pueden afectar a un componente estructural de manera mecánica (fatiga de alto ciclo y bajo ciclo y erosión), química (corrosión, corrosión-fatiga, corrosión bajo tensiones, etc.) y de manera termomecánica (termofluencia y termofluencia-fatiga) por mencionar algunos, llevando al componente estructural a la fractura (frágil, dúctil, mixta). (Modos de falla, 2017)

Se puede definir la *fractura* como la culminación del proceso de deformación plástica. En general se manifiesta como la separación o fragmentación de un cuerpo sólido en dos o más partes bajo la acción de un estado de cargas. Todos los materiales pueden presentar un comportamiento de fractura frágil o dúctil dependiendo de la temperatura. Existe para todos ellos una temperatura de transición frágil-dúctil, de forma que, si la temperatura es mayor que dicha temperatura crítica, el comportamiento es dúctil, y si es menor, frágil. (Modos de falla, 2017)

Las principales características de estos dos tipos de fractura se observan en la Figura 1 y se resumen en la Tabla 1



**Figura 1.** Tipos de fractura frágil (izquierda) y dúctil (derecha). (Luis A. de Vedia, 2002)

**Tabla 1.** Características principales de la fractura frágil y fractura dúctil. (Luis A. de Vedia, 2002)

<b>Fractura frágil</b>	<b>Fractura dúctil</b>
Apenas hay estricción	Estricción apreciable
Las superficies de fractura son macroscópicamente planas. La fractura se produce a un ángulo de 90° con la carga aplicada y es originada por tensiones normales.	La fractura adopta la forma típica copa-cono. Por tanto, la fractura se produce formando un ángulo de 45° con la carga aplicada y se origina por tensiones de cizalladura.
Las superficies de fractura son microscópicamente lisas en monocristales (clivaje) o amorfos y estriadas en policristales.	Microscópicamente se observa la formación de microcavidades en la superficie de fractura (fractura por desgarro).
Apenas se produce deformación plástica entorno a la grieta.	Deformación plástica apreciable entorno a la grieta.

Los modos de falla pueden ser atribuidos tanto a negligencias en el diseño del elemento estructural o bien a factores introducidos durante las etapas de fabricación del elemento. Debe tenerse en cuenta que los componentes estructurales en general pueden experimentar fallas en servicio que adquieren características catastróficas. La presencia de defectos en las uniones soldadas son muchas veces la razón de que se produzca una falla en servicio, a su vez la naturaleza de la discontinuidad correspondiente al defecto determina las condiciones de servicio y el tipo de falla que pueda desarrollarse. Es importante señalar que en ocasiones los fallos en servicio no obedecen a falencias de diseño, sino a factores extrínsecos introducidos durante la fabricación del componente, particularmente a través de las operaciones de soldadura. A continuación, se explican algunos de estos mecanismos que llevan a la fractura al elemento estructural.

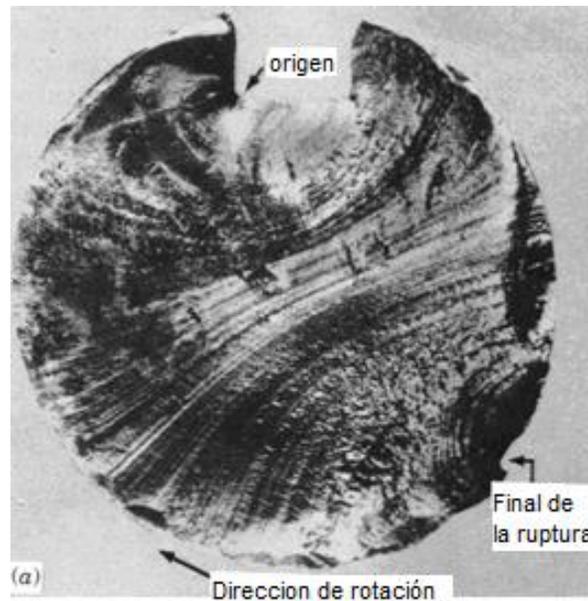
### **1.1.1 Fatiga**

El fenómeno de fatiga es considerado como una discontinuidad que actúa como concentrador de tensiones puede iniciar bajo cargas cíclicas que puede propagarse lentamente hasta alcanzar un tamaño crítico a partir del cual crece de manera rápida pudiendo conducir al colapso de la estructura afectada. (Modos de falla, 2017)

Cuando la fisura adquiere una longitud de aproximadamente 0.25 mm se acepta habitualmente que se ha completado la etapa de iniciación. A partir de ahí se considera que se está en la etapa de extensión o de crecimiento estable que eventualmente culmina en la rotura monótona de la sección remanente, la naturaleza esencialmente no puede en general

considerarse de manera aislada. La fatiga de bajo ciclo ocurre a tensiones mayores para un número de ciclos de carga menores se encuentra frecuentemente asociada con la existencia de tensiones de origen térmico. Ya que estas tensiones térmicas surgen como consecuencia de la expansión térmica de los materiales, en estos casos el fenómeno se encuentra controlado por deformación más que por tensión. (Luis A. de Vedia, 2002)

La Figura 2 muestra la superficie de fractura de un eje en el que se inició una fisura por fatiga.



**Figura 2.** Fractura de un eje a partir del concentrador de tensiones. (Modos de falla, 2017)

### 1.1.2 Erosión

Es la pérdida de material asociado a impactos repetidos de partículas sólidas, líquidas o gaseosas o una combinación de ellas, que viajan en un fluido portador. Se han desarrollado varias alternativas para disminuir los efectos de este problema a través de cambios en el diseño de los componentes mecánicos, el control de los parámetros hidrodinámicos del flujo y la selección de materiales. (López Ochoa, 2014)

Las manifestaciones de la erosión usualmente incluyen adelgazamiento de los componentes, la aparición de cavidades macroscópicas, el aumento de la rugosidad superficial, formación de patrones direccionales como en abrasión, y, en algunos casos la formación de patrones ondulantes (ver Figura 3).



**Figura 3.** Codo de acero inoxidable afectado por el fenómeno de erosión. (López Ochoa, 2014)

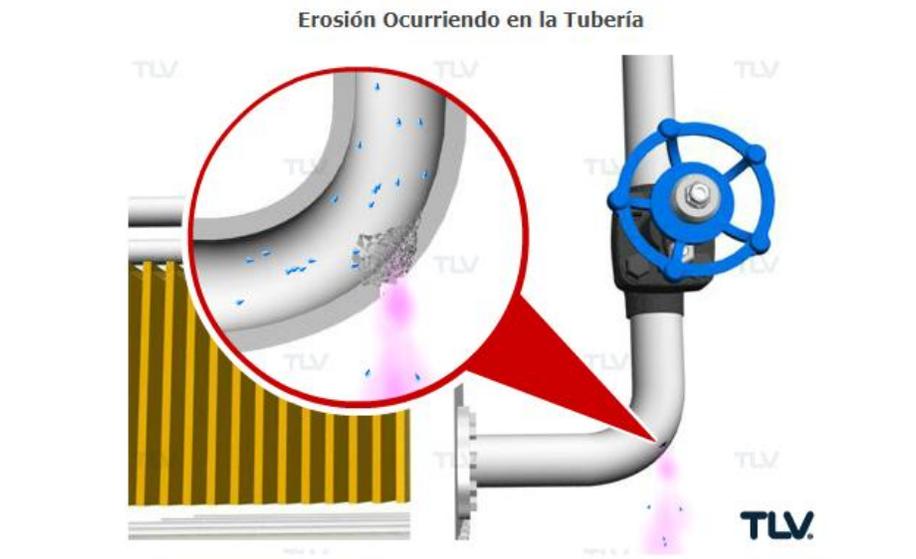
Las áreas críticas para la erosión son aquellas donde ocurren cambios vectoriales de velocidad del fluido. Por el contrario, en tubos rectos y en curvas suaves se tiene un proceso erosivo despreciable. Aceros, otros metales y la mayoría de los plásticos generalmente muestran comportamiento dúctil a la erosión. La erosión por partículas en materiales dúctiles es causada por un mecanismo llamado “micro mecanizado”. Las partículas impactan con un cierto ángulo y arrancan material de la superficie. Con altos ángulos de impacto, en superficies dúctiles, las partículas tienden a generar cráteres, pero no remueven mucho material. Los materiales frágiles se erosionan de forma diferente. Los impactos fracturan la superficie y la erosión se incrementa linealmente con el ángulo de impacto, siendo el máximo para impactos perpendiculares. (Darío Códega, 2015)

El desgaste erosivo se puede dividir en diferentes modos como se muestra en la Tabla 2:

**Tabla 2.** Clasificación de los tipos de erosión. (López Ochoa, 2014)

Tipo de erosión	Característica
Erosión Seca	Aparece por el impacto de partículas sólidas que viajan en un chorro de gas. El ángulo de incidencia de las partículas influencia sustancialmente el desgaste y puede cambiar el mecanismo de desgaste
Cavitación erosión	La pérdida de material está asociada a la implosión de burbujas de gas en líquidos
Erosión por lodos	Se produce por la acción de un fluido líquido que porta partículas sólidas
Erosión térmica	Causan pérdida de material por fusión y/o evaporación debido a la acción de fuerzas mecánicas, térmicas, eléctricas o magnéticas.

Los sistemas de gas generalmente fluyen a altas velocidades ( $>10$  m/s), haciéndolos más propensos a la erosión que sistemas líquidos por su baja viscosidad, baja densidad y grandes velocidades. Se asume que la velocidad de impacto de la partícula será cercana a la velocidad del fluido que la transporta; por lo tanto, la tasa de erosión aumenta cuanto mayor sea la velocidad del fluido. En fluidos densos y viscosos, las partículas tienden a ser transportadas rodeando las obstrucciones sin impactar directamente en ellas (fenómeno de arrastre). En fluidos de baja viscosidad y densidad, las partículas tienden a viajar en líneas rectas, impactando las paredes cuando cambia la dirección del flujo como se muestra en la Figura 4



**Figura 4.** Partículas causando erosión en un codo. (López Ochoa, 2014)

La trayectoria depende del peso de la partícula y de la capacidad de transporte del fluido a medida que atraviesa un codo. A continuación, se mencionan algunos patrones de erosión relacionados con el tamaño, forma y dureza de las partículas: (Darío Códega, 2015)

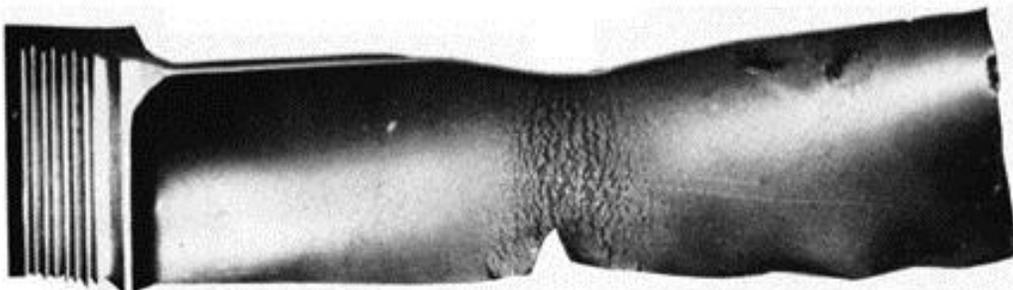
1. El tamaño de partícula influye en la erosión de impactar la superficie.
2. Partículas muy pequeñas ( $\sim 10$  micrones) son transportadas en el fluido y raramente impactan las paredes.
3. Partículas grandes tienden a viajar en líneas rectas impactando las superficies.
4. Partículas muy grandes ( $\sim 1$  mm) tienden a moverse lentamente o a depositarse fuera del flujo sin impactar.
5. Partículas duras causan más daño que partículas blandas.
6. Partículas filosas dañan más que partículas redondeadas.

### 1.1.3 Termofluencia

La deformación que puede desarrollarse en materiales a alta temperatura y que progresa en general con el tiempo, se conoce con el nombre de termofluencia (ver Figura 5). Para los materiales metálicos y los cerámicos, la deformación por termofluencia se torna significativa por encima del rango de temperaturas  $0.3/0.6 T_f$ , donde  $T_f$  es la temperatura absoluta de fusión del material. Por el contrario, para los vidrios y polímeros la temperatura a la cual los fenómenos de termofluencia se tornan importantes se encuentra alrededor de la temperatura de transición vítrea del material. (Luis A. de Vedia, 2002)

Los mecanismos de deformación por termofluencia se pueden clasificar de la siguiente manera:

1. **El flujo difusional:** Ocurre a bajas tensiones, pero requiere altas temperaturas. Este mecanismo implica el movimiento de vacantes y ocurre por la formación espontánea de vacantes en las regiones de los bordes de grano y se producirá una redistribución del material que conduce a un estiramiento en la dirección de la tensión aplicada. Si las vacantes se mueven a través de la red cristalina, el fenómeno se denomina *creep Nabarro-Herring*. En cambio, si las vacantes se mueven a lo largo de los bordes de grano, el proceso se llama *Termofluencia Coble*.
2. **La termofluencia de dislocaciones:** Involucra el movimiento de dislocaciones además del de vacantes. Se requieren altas tensiones, pero el proceso puede desarrollarse a temperaturas intermedias en las que el flujo difusional es escaso.



**Figura 5.** Deformación por termofluencia de un alabe de una turbina de avión. (Luis A. de Vedia, 2002)

### 1.1.4 Corrosión

Es el deterioro de una sustancia (usualmente un metal) debido a una reacción con su medio ambiente. Se llaman agentes agresivos a aquellos que producen la corrosión, estos pueden ser: la atmósfera, el agua de mar, el aire húmedo, los vapores ácidos, etc. El fenómeno de corrosión se extiende a todos los materiales; pero solamente se tendrá en cuenta la corrosión metálica. Todos los metales pueden ser usados siempre que su velocidad de deterioro sea aceptablemente baja. De este modo en corrosión se estudia la velocidad con que se deteriora los metales y las formas en que dicha velocidad puede ser controlada.

La corrosión se puede clasificar según el medio (corrosión química y corrosión electroquímica) como se muestra en la Tabla 3 y según su forma; Corrosión uniforme y corrosión localizada (corrosión en placas, picaduras, intergranular, etc.), como se muestra en la Tabla 4. (Corrosión, 2012)

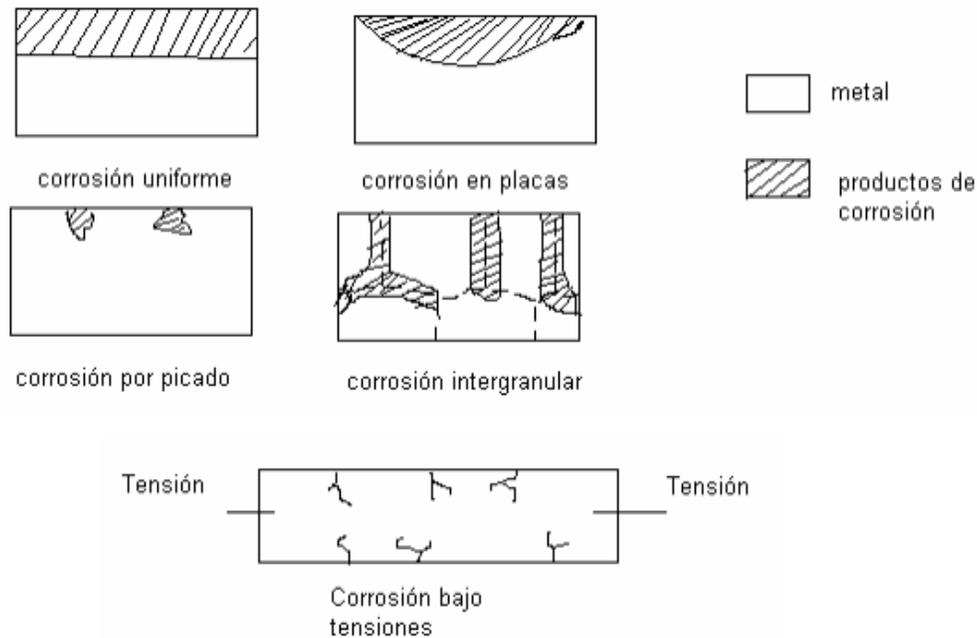
**Tabla 3.** Clasificación de la corrosión según el medio. (Corrosión, 2012)

Tipo de corrosión	Características
Corrosión química	Bajo esta denominación se estudian aquellos casos en que el metal reacciona con un medio no-iónico (por ejemplo, oxidación en aire) y no ha habido corrientes eléctricas recorriendo el metal.
Corrosión electroquímica	Este tipo de corrosión implica un transporte de electricidad a través de un electrolito. En los procesos de corrosión electroquímica circulan, sobre el material expuesto a corrosión, corrientes eléctricas.

**Tabla 4.** Clasificación de la corrosión según su forma. (Corrosión, 2012)

Tipo de corrosión	Características
Corrosión uniforme	El ataque se extiende en forma homogénea sobre toda la superficie metálica y la penetración media es igual en todos los puntos.
Corrosión en placas	Incluye los casos intermedios entre corrosión uniforme y corrosión localizada, pero se presenta aún como un ataque general.
Corrosión por picado	El ataque se localiza en puntos aislados de superficies metálicas pasivas, propagándose hacia el interior del metal en forma de canales cilíndricos.
Corrosión intergranular	Se presenta como una franja estrecha de ataque que se propaga a lo largo de los límites de grano.
Corrosión bajo tensiones	Se presenta cuando un metal está sometido simultáneamente a la acción de un medio corrosivo y de tensiones mecánicas. Se forman fisuras que pueden ser intergranulares o transgranulares y que se propagan hacia el interior del metal, fracturando el metal.

En la Figura 6 se muestran algunos ejemplos de los mecanismos de la corrosión según su forma.



**Figura 6.** Clasificación de la corrosión según su forma. (Corrosión, 2012)

Las causas más frecuentes de la corriente eléctrica que se presenta durante la corrosión de un material son:

1. El contacto de dos materiales diferentes. La unión de dos partes de un mismo metal mediante un material de soldadura (Ej. Fe con Sn-Fe).
2. Presencia de fases diferentes de una misma aleación. Ej. aceros inoxidable.
3. Presencia de óxidos conductores de electrones. Por ejemplo, óxido de laminación en chapas de Fe.
4. Diferentes grados de aireación de una pieza metálica.
5. Corrientes inducidas por circuitos eléctricos mal aislados. Tal es el caso de corrientes vagabundas en estructuras metálicas enterradas.
6. Impurezas, tensiones en el metal, etc.

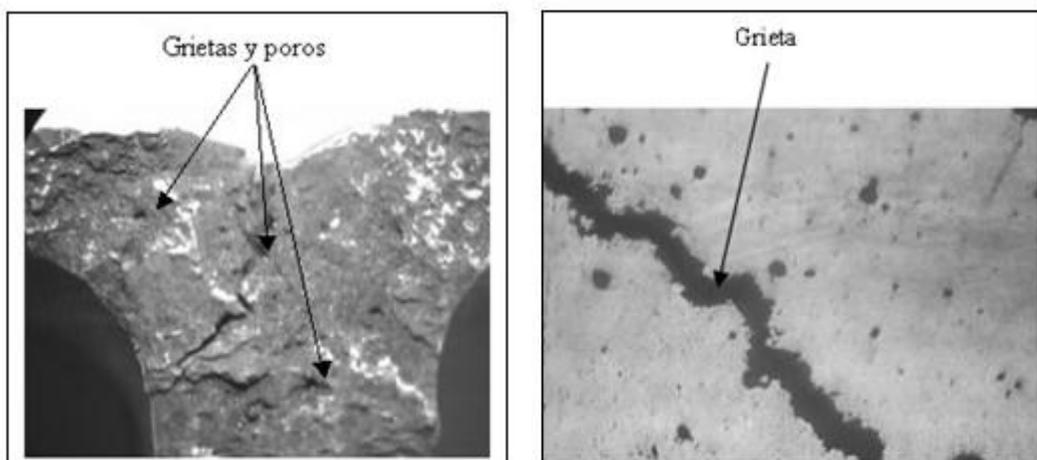
Los factores anteriormente mencionados hacen que en el metal existan zonas de diferente potencial, es decir aparecen zonas anódicas y zonas catódicas (microelectrodos) que convierten al cuerpo metálico junto con el medio agresivo en un conjunto de micropilas electroquímicas. El medio agresivo puede ser la delgada capa de humedad que casi inevitablemente recubre a todo cuerpo expuesto al aire atmosférico.

## 1.2 Defectos en los productos metalúrgicos

Los defectos en los materiales metálicos se dividen en defectos internos y externos valorando la condición central de los productos y la condición superficial, como lo son; rechupes, segregaciones, inclusiones, porosidades, grietas, pliegues etc. En la Tabla 5 se muestran las características de algunos defectos y en la Figura 7 se puede observar defectos metalúrgicos como grietas y poros presentes en los materiales. (A. Michel, 1973)

**Tabla 5.** Características de algunos tipos de defectos metalúrgicos. (A. Michel, 1973)

Tipo de defecto	Características
Rechupes	Son el resultado de una contracción volumétrica que según la forma del molde y las condiciones de solidificación puede dar lugar a huecos.
Segregaciones	<b>Microsegregaciones:</b> Se forma una heterogeneidad de composición a nivel del cristal y no tiende a homogenizarse con los cristales solidificados. <b>Macrosegregaciones:</b> Se forma cuando en la solidificación el líquido más puro es el que se solidifica primero, por eso las ultimas partes del molde solidificado están constituidas por un metal más impuro que el análisis medio del metal fundido.
Sopladuras	Se generan debido a la presencia de gases en el metal o la aleación líquida en el momento de su solidificación. En otros casos se trata de gases procedentes de la atmosfera como la humedad absorbida por los materiales en diversos momentos de su fabricación.
Inclusiones	Son inherentes a los metales y aleaciones y proceden de su fabricación.
Grietas	Proceden de la pieza moldeada original o se producen a lo largo del proceso de laminado o forja, las grietas de tensión son producidas en la solidificación y son de origen térmico o de contracción, Las que se producen en el laminado y forja se forman por problemas de calentamiento, baja forjabilidad, enfriamiento, etc.



**Figura 7.** Grietas y poros en un acero de bajo carbono a 15x (izquierda), microestructura de la grieta a 100x (derecha). (A. Michel, 1973)

### 1.3 Técnicas para el estudio de los modos de falla

Las más importantes condiciones que caracterizan la calidad en los materiales metalúrgicos pueden clasificarse de la siguiente manera. (A. Michel, 1973)

- Ensayos para determinar las propiedades de los materiales
- Ensayos macroscópicos y microscópicos
- Ensayos no destructivos

#### 1.3.1 Ensayos para determinar las propiedades de los materiales metalúrgicos

##### 1) Propiedades químicas

La Espectrometría de emisión y la fluorescencia de Rayos X permiten obtener la pureza de la aleación base, o sea, el contenido de elementos residuales que en forma de pequeños porcentajes o trazas influyen a veces considerablemente, en las propiedades de los materiales metalúrgicos y pueden fijar limitaciones de empleo.

##### 2) Propiedades físicas

Por ejemplo, el calor específico, el calor latente de fusión, la conductividad térmica, la conductividad eléctrica, las propiedades magnéticas, etc. Algunas de estas propiedades dependen sobre todo de la composición química. Pero otras propiedades varían acusadamente de acuerdo con los diversos parámetros de la fabricación y en consecuencia deben ser objeto de rígida inspección en el control final.

##### 3) Propiedades mecánicas

**Tabla 6.** Ensayos para la obtención de las propiedades mecánicas. (A. Michel, 1973)

Tipo de ensayo	Aplicaciones
Ensayo de tracción	Ensayo mecánico fundamental en la inspección de la calidad de los materiales metálicos y la base para muchos ensayos de recepción o aceptación de metales y aleaciones.
Ensayo de dureza	Es el criterio de inspección más utilizado en todos los materiales destinados a la resistencia al desgaste o a la abrasión
Ensayo de doblado y flexión	Dan resultados indicativos de la ductilidad del material
Ensayos de torsión	Estos ensayos fijan la conducta de los materiales sujetos a cargas de torsión. Se emplean en alambres para definir además su ductilidad.
Ensayo de resiliencia	Son para poner en evidencia la tendencia a la aleación a la rotura frágil.
Ensayo de fatiga	Son fundamentales en las investigaciones de las propiedades de los metales. El problema de los ensayos de fatiga es la dispersión de resultados atribuida a la condición superficial de los materiales.

### 1.3.2 Ensayos no destructivos

Las pruebas no destructivas son la aplicación de métodos físicos indirectos, como es la transmisión del sonido, la opacidad al paso de la radiación, etc., y que tienen la finalidad de verificar la sanidad de las piezas examinadas, cuando se aplica este tipo de pruebas no se busca determinar las propiedades físicas inherentes de las piezas, sino verificar su homogeneidad y continuidad. Por lo tanto, estas pruebas no sustituyen a los ensayos destructivos, sino que más bien los complementan. Las pruebas no destructivas, como su nombre lo indica, no alteran de forma permanente las propiedades físicas, químicas, mecánicas o dimensionales de un material. Por ello no inutilizan las piezas que son sometidas a los ensayos y tampoco afectan de forma permanente las propiedades de los materiales que las componen. En la Tabla 7 se ejemplifican algunos ensayos no destructivos mencionando sus características de manera general. (Felipe Díaz, 2015)

**Tabla 7.** Ensayos no destructivos. (Felipe Díaz, 2015)

Tipo de ensayo	Aplicaciones
Inspección Visual	<p><b>Macroscopía:</b> Están destinados a descubrir heterogeneidades, faltas de solución de continuidad u otros defectos como; grietas, pliegues, incursiones, sojas etc. utilizando dimensiones suficientes para que puedan ser las muestras examinadas a ojo desnudo o con una lupa de pequeño aumento.</p> <p><b>Microscopia:</b> Se utiliza el microscopio óptico, el microscopio electrónico, tanto como la microsonda, etc. La preparación de la superficie a examinar juega un papel fundamental. Se utiliza en la determinación de las fases constituyentes, determinación del tamaño de grano, evaluación de las inclusiones, evaluación de la descarbonación, etc.</p>
Métodos radiológicos	Permiten asegurar la integridad y confiabilidad de un producto. Las técnicas comúnmente empleadas para la inspección radiográfica son; radiografía con rayos X y radiografía con rayos gamma. Se debe tomar en cuenta el tipo de material, su espesor y el tipo de probeta.
Métodos por ultrasonido	Un haz de ultrasonidos, penetra en la pieza a estudiar al ser emitido por un palpador (cristal piezo-eléctrico) que debe estar en contacto íntimo con la superficie de la pieza. Se emplea para la medición de espesores, detección de zonas de corrosión, detección de defectos en piezas que han sido fundidas, forjadas, roladas o soldadas.
Fluoroscopia o radioscopia	Es el proceso de inspección por observación directa de una pantalla, la cual flúorese por la radiación transmitida por la pieza que se está ensayando. Las áreas con defectos transmiten mayor cantidad de radiación a la pantalla fluorescente produciendo áreas de mayor brillante. Su uso se extiende a diversos materiales
Líquidos penetrantes	Consiste en sumergir o impregnar durante un cierto tiempo en sustancias colorantes o fluorescentes y después de limpiadas cubrirlas con polvos absorbentes marcándose la fisura. Se puede emplear indistintamente en metales ferromagnéticos o no

## **CAPÍTULO 2. ACEROS INOXIDABLES**

### **2.1 Características de los aceros inoxidables**

Son aquellas aleaciones ferrosas que contienen un mínimo de 11-12% de cromo. Debido a que no se corroen en las atmósferas más comunes sus aplicaciones son: utensilios, artefactos y herramientas de cocina, aplicaciones industriales en plantas químicas, procesamiento de alimentos, manufacturas farmacéuticas, industria del petróleo, etc.

El acero inoxidable es único entre los aceros en virtud de una invisible y protectora capa superficial de óxido rico en cromo que se forma espontáneamente e instantáneamente en presencia de oxígeno. Esta capa superficial llamada película pasiva, protege al acero inoxidable de la corrosión. (Pablo Bilmes, 2006)

#### **2.1.1 Pasividad**

Los aceros inoxidables, adquieren esta propiedad a través de la formación de una capa superficial invisible, continua, no porosa, insoluble y muy adherente de un óxido muy rico en cromo. Si se deteriora, esta capa se forma y recompone espontáneamente en presencia de oxígeno. El rango de condiciones sobre las cuales la pasividad puede mantenerse depende del ambiente específico y de la familia y composición del acero inoxidable en cuestión, pero la presencia de oxígeno es fundamental en todos los casos. Si la pasividad se destruye bajo condiciones que no permiten la restauración de la película, los aceros inoxidables podrán corroerse.

La resistencia a la corrosión de un acero inoxidable es máxima cuando la superficie está suficientemente aireada y se mantiene libre de depósitos. Las condiciones de baja aireación sobre la superficie que dificulten la pasivación pueden generar regiones anódicas donde se concentre cualquier incipiente corrosivo. Cuando estos depósitos son inevitables, resulta indispensable elevar el contenido de cromo en el acero para prevenir la corrosión. Otros elementos pueden influenciar en la efectividad del cromo en formar o mantener la película.

Cuando el contenido de cromo se eleva a valores entre 17-20%, típico de los aceros inoxidables austeníticos; o entre 26-29% típico de los más recientes desarrollados superinoxidables, la estabilidad de la capa pasiva aumenta. No obstante, mayor contenido de cromo en el acero puede afectar adversamente las propiedades mecánicas, su fabricación, la soldabilidad, etc. Por lo tanto, es más eficiente mejorar la resistencia a la corrosión agregando o incrementando el contenido de otros aleantes en el acero con o sin algún incremento en cromo. (Pablo Bilmes, 2006)

### 2.1.2 Efecto de los elementos de aleación

A continuación, se presenta en la Tabla 8 las características que brindan los elementos de aleación a los aceros inoxidable.

**Tabla 8.** Efectos de los elementos de aleación sobre los aceros inoxidable. (Pablo Bilmes, 2006)

Elemento de aleación	Característica
Cromo	Su efecto es el de inhibir la corrosión, esta reacción desaparece cuando el contenido de cromo es mayor que el 11%. Si el porcentaje de cromo se sigue incrementando, significa mejor resistencia a la corrosión. En la medida en que aumenta el contenido de cromo, el rango de potencial de pasividad aumenta.
Níquel	Estabiliza la estructura austenítica y con ello potencia favorablemente sus propiedades mecánicas y características de fabricación. El Ni además promueve la repasivación, especialmente en ambientes reductores. Es efectivo para resistir a la corrosión en ácidos minerales y otras soluciones ácidas fuertes.
Cobre	Mejora la resistencia a la corrosión del acero inoxidable en soluciones ácidas y también mejora la resistencia a la corrosión por picado.
Manganeso	Promueve propiedades mecánicas asociadas al endurecimiento por deformación, en asociación con el Ni cumple el mismo rol que éste. El Mn, con azufre forma sulfuros pudiendo ser iniciadores de corrosión por picado.
Molibdeno	En combinación con el Cr da resistencia a la corrosión por picado ya que estabiliza la película pasiva en presencia de iones cloruros y mejora la resistencia a la termofluencia.
Carbono	Permite aumentar la resistencia mecánica y al desgaste con moderada resistencia a la corrosión debido a que retira al cromo de la matriz y forma carburos. En los grados ferríticos es perjudicial respecto a la tenacidad.
Nitrógeno	Aumenta la resistencia a la corrosión por picado y endurece por solución sólida en los grados austeníticos. Retarda la formación de fases fragilizantes como la fase sigma.

### 2.2 Clasificación de los aceros inoxidable.

En la Tabla 9 se presentan cinco importantes grupos de aceros inoxidable, clasificados por medio de su microestructura y contenido de cromo, así como tratamientos térmicos específicos utilizados en su elaboración, también describen las características que presentan y algunas de sus aplicaciones en la industria dando algunos ejemplos de cada grupo.

**Tabla 9.** Clasificación y características de los aceros inoxidable. (Pablo Bilmes, 2006)

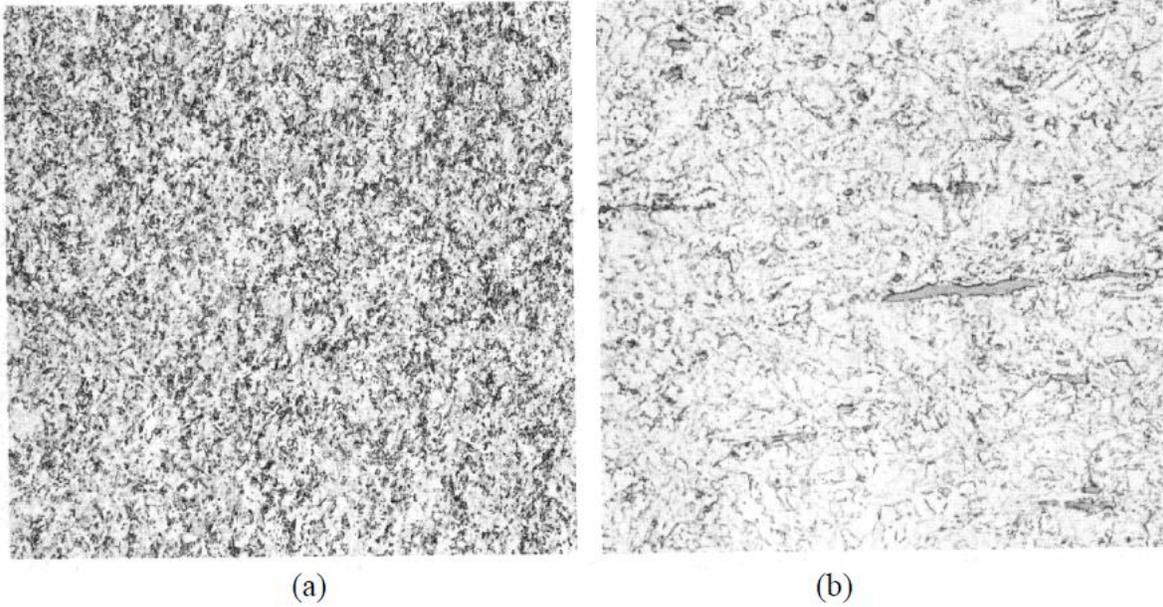
Tipo	Características	Aplicaciones
<p>Martensíticos (Cr = 12 a 17%, C= 0.12 a 1.20%)</p>	<p>Representan una porción de la serie AISI 400: Son endurecibles por tratamiento térmico (temple + revenido), alta resistencia mecánica, buena ductilidad y tenacidad. Tienen aceptable resistencia a la corrosión y resistencia al desgaste. Son templables desde la fase austenítica en aire o en aceite. Su temperatura límite de trabajo es debajo de 475°C, ya que se produce una precipitación de fase alfa prima (muy rica en cromo). Son magnéticos. Debido al alto contenido de carbono es de pobre soldabilidad.</p>	<p><b>AISI 410, AISI 420 y AISI 431;</b> Se emplea en tuercas, tornillos, cubiertos, instrumentos dentales y quirúrgicos, hojas de cuchillos equipo para refinación de petróleo, vajillas, partes para turbinas a gas o vapor, etc. Desarrolla una combinación de resistencia mecánica y dureza mediante tratamiento térmico. En la condición de recocido, es dúctil y es buena opción para formado y otras operaciones de transformación donde el uso final está destinado a ambientes moderadamente corrosivos.</p>
<p>Ferríticos (Cr = 12 a 30%, C= 0.08 a 0.20%)</p>	<p>Representan una parte de la serie AISI 400: Buena resistencia a la corrosión bajo tensión y corrosión generalizada. Endurecidos moderadamente por trabajo en frío: no pueden ser endurecidos por tratamiento térmico, son magnéticos. Soldabilidad pobre, generalmente se eliminan las uniones por soldadura a calibres delgados. Se les aplica un tratamiento de recocido con lo que obtienen mayor suavidad, ductilidad y resistencia a la corrosión. Poseen baja resistencia mecánica y tienen baja tenacidad y bajo costo.</p>	<p><b>AISI 409, AISI 430 y AISI 446;</b> Aceros estructurales de uso general, Son utilizados para fabricar silenciadores y convertidores catalíticos para automóviles, cajas de tráiler, tanques de fertilizantes, contenedores bases para tubos de rayos X, partes de quemadores, tubos para pirómetros, válvulas y conectores, etc. Tienen buenas características de formabilidad, tienen buena resistencia a la corrosión. Son ideales para muebles y decoración interior. No deben ser utilizados en aplicaciones en donde se requiera alta resistencia mecánica.</p>
<p>Austeníticos (Cr = 16 a 25%, C= 0.03 a 0.15%, Ni= 8 a 20%)</p>	<p>Integran las series AISI 200 y AISI 300: Contienen elementos como Mo, Nb, Ti, Cu, que les confieren resistencia a formas particulares de corrosión. El Ni estabiliza la austenita a temperatura ambiente. No son magnéticos. No son endurecibles por tratamiento térmico, pero endurecen por deformación plástica en frío. Su soldabilidad es excelente. Son resistentes a altas temperaturas. Tienen una excelente ductilidad y tenacidad. A temperaturas mayores de 600°C en tiempos prolongados, pueden precipitar fases fragilizantes (sigma, chi). La sensibilización entre 400°C y 800°C puede promover la corrosión intergranular.</p>	<p><b>AISI 201 / J4, AISI 202 /JSL AUS;</b> Utilizados en aparatos domésticos, en escaleras, muebles, y en la estructura automotriz, o en otras aplicaciones de uso estructural con exposición limitada a la corrosión. <b>AISI 304, AISI 316 y AISI 301;</b> Utilizados en construcciones soldadas que requieran buena resistencia a la corrosión, equipo químico de proceso, accesorios para aviones, procesamiento de alimentos, farmacéutico, fotográfico, textil, equipo para hospitales, etc. Tiene buen desempeño en temperaturas elevadas (800 a 900° C) y buenas propiedades mecánicas. Resistente a la corrosión frente a diversos químicos agresivos, ácidos y atmósfera salina</p>

Tipo	Características	Aplicaciones
<p>Dúplex Austenítico- Ferrítico (Cr = 18 a 30%, Ni= 2,5 a 10%, bajo C)</p>	<p>Presentan una microestructura mixta de granos de ferrita y de austenita. La cantidad de cada fase es función de la composición y los tratamientos térmicos. Los principales elementos de aleación son Cr y Ni y se agregan también N, Mo, Cu, Si y W para controlar el balance estructural y modificar características de la resistencia a la corrosión. Tienen una alta resistencia mecánica, con tensiones de fluencia de hasta 700 MPa, excelente resistencia a la corrosión bajo tensión y muy buena ductilidad y tenacidad.</p>	<p><b>SAF 2507</b>; Se utilizan en un rango de aproximadamente de 280°C. No para aplicaciones criogénicas. Se utilizan en particular en la industria de gas y petróleo, petroquímicas, papelera, etc. Y como reemplazo de aceros inoxidables austeníticos.</p>
<p>Endurecibles por precipitación</p>	<p>Tienen tensiones superiores a 2000 MPa. Los precipitados endurecedores pueden ser carburos, intermetálicos o Cu metálico. Se aplican tratamientos térmicos de envejecido o de endurecimiento por precipitación a todas las clases.</p>	<p>Fueron desarrollados para proveer alta resistencia a la corrosión con alta resistencia mecánica y tenacidad. Son muy utilizados en la industria aeroespacial.</p>

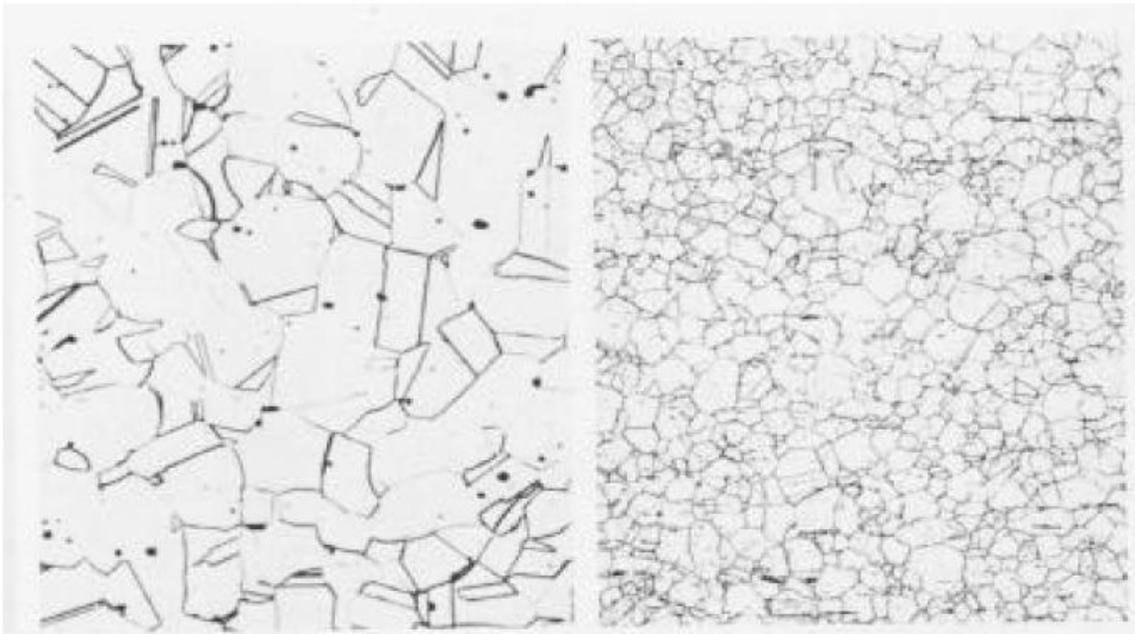
A continuación, en las Figuras 8, 9 y 10 se muestran microestructuras ejemplificando los diferentes tipos de aceros inoxidables.



**Figura 8.** Tira de acero inoxidable (ferrítico) tipo 430 recocido a 788°C (1450°F). La estructura de matriz de ferrita con grano equiaxial y partículas de carburo. (López Ochoa, 2014)



**Figura 9.** Acero inoxidable AISI 420 templado y revenido. a). Estructura compuesta de martensita revenida 100x. b) estructura templada y revenida con inclusiones de sulfuros resultado de la adición de azufre para mejorar la maquinabilidad 100x. (López Ochoa, 2014)



**Figura 10.** Aspecto de un acero inoxidable AISI 304 recocido 5 y 2 minutos respectivamente a 1065° C y enfriado al aire. La estructura está compuesta de granos de austenita equiaxiales y maclas de recocido. a) 250x, b) 100x. (López Ochoa, 2014)

### 2.3 Modos de falla en estructuras de acero inoxidable.

Los riesgos que amenazan el éxito del uso de los aceros inoxidables son: la corrosión intergranular, la corrosión bimetálica o galvánica, la corrosión por contacto, la corrosión por picaduras, la corrosión bajo tensión y la corrosión erosión. Muchos problemas pueden ser evitados teniendo en cuenta los riesgos involucrados y adoptando las medidas apropiadas para eliminarlos.

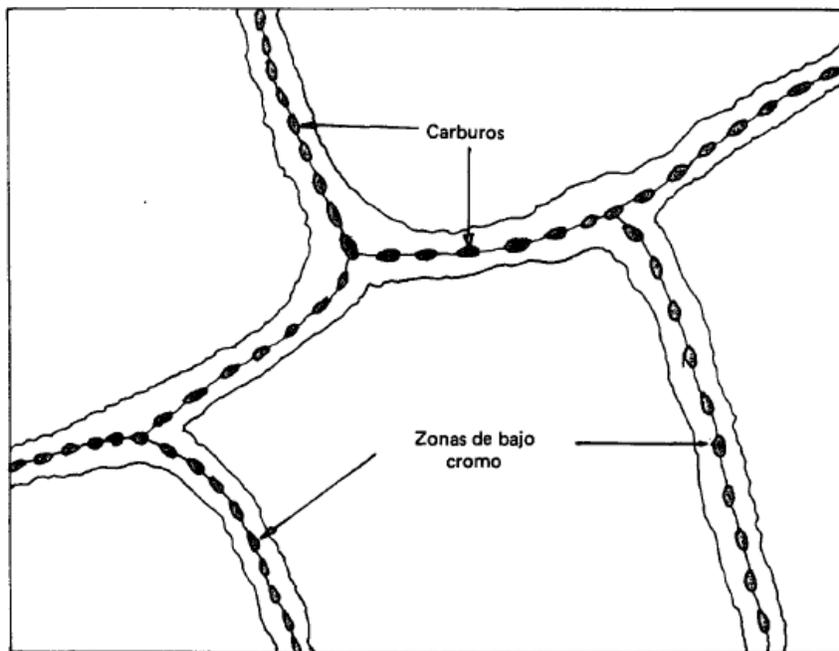
**Tabla 10.** Clasificación de los modos de falla en los aceros inoxidables.

<b>Corrosión Intergranular</b>	
<b>Descripción</b>	<p>Es un ataque preferencial en el borde de grano, causado por agentes agresivos que afectan los bordes, como consecuencia de ello se pierde la coherencia entre granos y el material reduce los valores de sus propiedades mecánicas habituales. Los granos enteros se desprenden debido a la deterioración completa de sus límites, cuyo caso la superficie aparecerá rugosa y se sentirá rasposa debido a la pérdida de granos. (Serrano R, 2014)</p> <p>Las áreas cercanas a los límites de grano que son pobres en cromo pierden su capacidad para la pasivación y se vuelven anódicas con respecto al resto del grano. Estas áreas anódicas resultan pequeñas con relación al área catódica, y por lo tanto la densidad de corriente en las áreas anódicas es alta lo cual significa corrosión intensiva. (Álvaro Mora, 2015)</p>
<b>Causas</b>	<p>Las principales causas de la precipitación son el tratamiento térmico incorrecto y la soldadura ya que estos procesos llevan al material o a parte de él a las temperaturas críticas. La temperatura para este tratamiento debe ser entre 900 °C y 1050 °C, luego enfriar rápidamente para que al paso por las temperaturas críticas no tenga el tiempo para precipitar.</p> <p>La soldadura inevitablemente llega a las temperaturas críticas para la precipitación y la posibilidad de que se produzca la sensibilización de estas áreas depende de la temperatura que se alcanza, y del tiempo que el metal está expuesto a estas temperaturas el cual a su vez es función del proceso de soldadura y del espesor de las partes soldadas.</p> <p>La sensibilización se produce cuando los aceros son sometidos a ciertas temperaturas y tiempos, donde una precipitación de carburos de cromo ocurre en los límites de grano, empobreciendo en cromo sus alrededores. Cuando se calientan a temperaturas entre 650 y 800°C se precipita el <math>(FeCr)_{23}C_6</math> dejando el área vecina con pobres contenidos de cromo.</p> <p>El tiempo es otro factor ya que el cromo tiene más tendencia a permanecer en solución que a formar carburos y además el mecanismo incluye difusión. La precipitación ocurre en un amplio rango de temperaturas, pero éste se angosta al calentar y enfriar rápidamente. En aceros austeníticos es necesario tener 16% de cromo y 0.1% de carbono mínimo para que ocurra la sensibilización, el níquel, el cual va del 4 al 22% aumenta la sensibilidad a la precipitación intergranular y a medida que aumenta, el carbono debe disminuirse para tratar de anular su efecto. (Álvaro Mora, 2015)</p>
<b>Prevención</b>	<p>Existen tres maneras de evitar la corrosión intergranular:</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>* <b>Estabilización:</b> Consiste en fomentar la formación de carburos diferentes al cromo, mediante la adición de aleantes ávidos de carbono, como son el titanio y el colombio. Cuando el acero se calienta a temperaturas de sensibilización, el carbono se combina rápidamente con los elementos "estabilizadores", haciendo que el cromo abandone su tendencia a formar carburos.</li> <li>* <b>Bajo carbono:</b> Consiste en reducir el contenido de carbono con 0,03 % de carbono máximo como lo son 304L, 316L Y 317L, ciertamente con porcentajes tan bajos como 0.03 la posibilidad de la precipitación de carburos es nula.</li> <li>* <b>Tratamiento térmico:</b> Es un proceso de "desensibilización" en aceros austeníticos consiste en calentar la pieza a temperaturas entre 1000 °C y 1100 °C y enfriar rápidamente, es importante resaltar que es necesario tratar toda la pieza. Este proceso devuelve el cromo a la solución en la austenita y no da tiempo para la precipitación ya que el temple final hace que el paso por las temperaturas críticas sea rápido. (Álvaro Mora, 2015)</li> </ul>

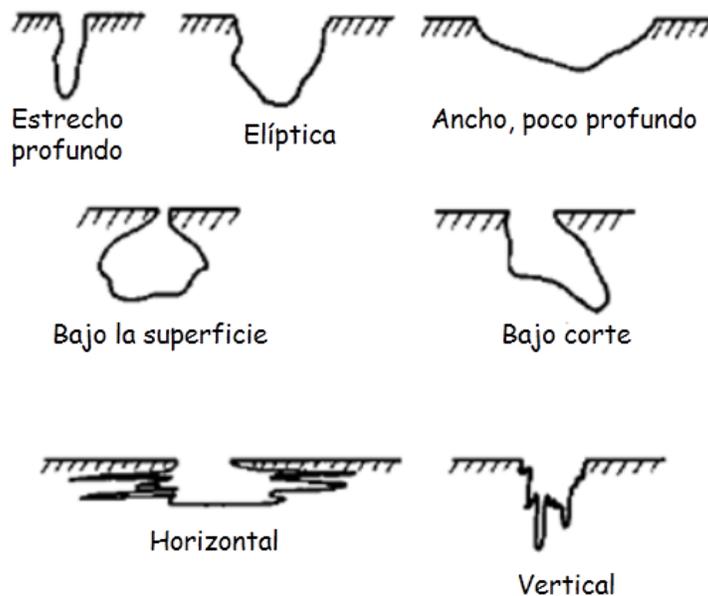
<b>Corrosión Galvánica</b>	
<b>Descripción</b>	Ejerce una acción localizada que ocurre cuando dos metales diferentes están en contacto eléctrico en una solución electrolítica. Así, los dos metales diferentes forman un par de electrodos cortocircuitados que constituyen una celda electroquímica. De ello resulta la disolución del material que se comporta como ánodo (donde ocurre la oxidación), mientras que el material que se comporta como cátodo (donde ocurre la reducción) permanece inalterable. El potencial de corrosión de esa celda galvánica variará según sea la posición ocupada por los metales y aleaciones en la serie de potenciales galvánicos. Esta serie da la tendencia a la corrosión galvánica, el metal que ocupa la posición más alta (más positiva) en la serie constituye el cátodo y el otro metal es el ánodo (posición más negativa en la serie). (Pablo Bilmes, 2006)
<b>Causas</b>	Este tipo de corrosión es relevante cuando se plantean uniones de acero inoxidable con acero al carbono o aceros de baja aleación, se advierte que cuando el elemento catódico es pequeño con respecto al ánodo no existe el peligro de este tipo de corrosión. En efecto un pequeño ánodo con un cátodo grande produce una corriente de elevada densidad y acelera la corrosión del ánodo. (Pablo Bilmes, 2006)
<b>Prevención</b>	Debe impedirse el flujo de corriente evitando la formación de puentes electrolíticos, por ejemplo, rompiendo la conexión electrolítica con pinturas u otros recubrimientos. Cuando se persigue conseguir la protección de esta manera, y no es posible recubrir ambos metales, es preferible recubrir el más noble. (Pablo Bilmes, 2006)
<b>Corrosión por contacto</b>	
<b>Descripción</b>	Se observa cuando alguna diminuta partícula o una sustancia extraña cualquiera incrusta en el acero inoxidable destruyendo la pasividad en el punto de contacto. Esta puede iniciarse al cabo de mucho tiempo de estar la pieza en servicio si los métodos de limpieza empleados no son meticulosos. (Pablo Bilmes, 2006)
<b>Causas</b>	El ataque empieza al formarse una celda galvánica con la partícula de material extraño como ánodo. Mientras dura la acción electroquímica que disuelve lo contaminado, la reducción del hidrógeno hace que el acero inoxidable se vuelva activo en el punto de contacto. La acción de picado puede proseguir después de haber sido eliminada la partícula extraña por haberse constituido una celda activa-pasiva entre la diminuta superficie anódica atacada y la extensa área catódica circundante. (Pablo Bilmes, 2006)
<b>Prevención</b>	Las superficies deberán estar limpias de escamas de óxido, de aceite, de pequeñas partículas metálicas procedentes de las herramientas, troqueles e hileras, así como de todo material extraño y lisas, así como la ausencia de marcas y hendiduras reducen el riesgo de que se produzca corrosión por contacto. (Pablo Bilmes, 2006)
<b>Corrosión por picaduras</b>	
<b>Descripción</b>	El ataque se confina en numerosas pequeñas cavidades sobre la superficie metálica a las que se denomina hoyuelos que se propagan hacia el interior del material. Por la rapidez del ataque y el compromiso que representan, es una forma peligrosa de falla que, puede dar inicio a fracturas por fatiga o perforación. Se presenta con mayor frecuencia en soluciones que contienen halógenos (iones como cloruros, bromuros, etc.). (Pablo Bilmes, 2006)

<b>Causas</b>	Comienza en zonas segregadas, en precipitados o en bordes de grano. La propagación depende fuertemente de la concentración de productos de corrosión dentro de las picaduras. Es un proceso en el que el metal se disuelve dentro de la picadura y esta reacción es acompañada por la reducción de O <sub>2</sub> cerca de la boca de la picadura. Esto resulta en un exceso de cargas positivas en la base de las picaduras y de migración de los iones cloruros hacia esas zonas para balancear las cargas. El efecto neto es un incremento en la concentración de cloruros en la picadura. Luego, los productos sufren hidrólisis por lo cual incrementa la concentración de hidrógeno disminuyendo el pH dentro de la picadura y promoviendo así altas velocidades de disolución del metal.
<b>Prevención</b>	Eliminar la capa de óxidos metálicos que se forma sobre los cordones de soldadura y en las zonas térmicamente alteradas adyacentes a los mismos. Evitar la sensibilización del material adoptando, inoxidable de bajo contenido en carbono y seleccionar aceros inoxidables con Cr, Mo, N y Cu que aumentan la resistencia a la corrosión por picado. (Pablo Bilmes, 2006)
<b>Corrosión bajo tensión</b>	
<b>Descripción</b>	Este tipo de corrosión es muy perjudicial ya que en un lapso extremadamente corto puede producir la falla de una pieza. (Pablo Bilmes, 2006)
<b>Causas</b>	Existencia de tensiones de tracción constantes puede ser el resultado de cargas aplicadas, presión interna en el sistema, o esfuerzos residuales provenientes de soldaduras anteriores o combadura. El medio corrosivo que puede provocar la corrosión de fractura bajo tensión es aquel que tiene presencia de cloruros, sosa cáustica, en agua de mar y sulfuros bajo condiciones de alta temperatura. Bajo este tipo de corrosión se forman fisuras transgranulares o intergranulares que se propagan hacia el interior del metal, hasta que las tensiones se relajan o el material se fractura. (Pablo Bilmes, 2006)
<b>Prevención</b>	Ensamblar cuidadosamente las piezas para evitar cuerpos en tensión, eliminar las tensiones generadas en el proceso de fabricación, sobre todo las de deformación plástica en frío, realizando tratamientos térmicos de distensión y realizar las soldaduras con la secuencia apropiada para evitar que surjan en el cordón de soldadura o en las piezas soldadas, estados de tensión.
<b>Corrosión-Erosión</b>	
<b>Descripción</b>	El efecto combinado del desgaste y la corrosión puede resultar en una pérdida total de material mucho más grande que la que se observa sumando los efectos aditivos de cada proceso por separado. (López Ochoa, 2014)
<b>Causas</b>	La corrosión del metal puede contribuir a la reducción en la resistencia de la superficie al corte e impacto de las partículas erosivas, por la acción erosiva de las partículas duras aumenta la susceptibilidad del material ante fenómenos como corrosión intergranular o corrosión por picadura. La degradación de la superficie por erosión-corrosión aparece cuando estas películas protectoras se dañan o desgastan y el metal es atacado directamente. Una vez que la capa pasiva se ha removido, la superficie del material queda expuesta a la sustancia corrosiva. Si la capa pasiva no es capaz de regenerarse lo suficientemente rápido, puede empezar un daño significativo de la superficie. (López Ochoa, 2014)
<b>Prevención</b>	Se han desarrollado alternativas para disminuir los efectos como cambios en el diseño de los componentes mecánicos, el control de los parámetros hidrodinámicos del flujo y la selección de materiales, como los inoxidables de alta aleación para mejorar y formar una capa dura, densa, adherente y continua con adiciones de Mo y N y otros elementos que promueven la pasivación. (López Ochoa, 2014)

A continuación, en las Figuras 11 y 12 se ilustran algunos de los diferentes tipos de modos de falla en los aceros inoxidables, como la corrosión intergranular y la corrosión por picaduras.



**Figura 11.** Esquema de la precipitación intergranular (Álvaro Mora, 2015)



**Figura 12.** Variaciones en las secciones transversales de las picaduras. (Álvaro Mora, 2015)

## **CAPÍTULO 3. ÁCIDO SULFUROSO**

### **3.1. El azufre como materia prima.**

El azufre y sus compuestos ocupan un lugar preeminente entre los productos químicos fundamentales para la industria química, tanto inorgánica como orgánica. El azufre se halla muy difundido en la naturaleza y constituye el 0,03% de la corteza terrestre. Como sustancia simple se encuentra en las regiones volcánicas de Islandia, Sicilia, México, Japón y en extensos depósitos subterráneos de Luisiana y Texas.

Los compuestos del azufre son más abundantes que la sustancia simple. Estos se clasifican en dos grandes grupos: sulfuros y sulfatos.

El azufre es insoluble en agua y soluble en sulfuro de carbono. Se trata de una sustancia combustible que puede incendiarse por calor, fricción, chispas o llamas. Quema con llama azul pálido produciendo dióxido de azufre. Su temperatura de inflamación varía entre 168°C y 180 °C, dependiendo del tamaño de las partículas. Se emplea como materia prima para la elaboración del ácido sulfúrico, ácido sulfuroso, como agente vulcanizador para el caucho en el procesamiento de la celulosa y en diversas actividades agrícolas. (Miguel Katz, 2011)

### **3.2. El ácido sulfuroso**

El ácido sulfuroso es el nombre dado al agua que se ha rociado a través de los humos producidos al quemar el azufre elemental. La composición de este fluido es compleja y contiene varias sustancias disueltas que incluyen, pero no se limitan a, dióxido de azufre, sulfuro de hidrógeno y sulfito de hidrógeno. Debido a que el dióxido de azufre forma sulfito de hidrógeno cuando se disuelve en una solución acuosa y el sulfito de hidrógeno es ácido, el agua efluente del generador de ácido sulfuroso se acidifica. El agua de riego acidificada se usa para ajustar el pH del suelo en el rango ácido.

Los ingredientes principales utilizados en la preparación del ácido sulfuroso son agua y azufre elemental. De hecho, el ácido sulfuroso no es químicamente estable a temperaturas superiores a -196.15 °C. La forma predominante en que absorbe el dióxido de azufre la solución es como sulfito de hidrógeno. El sulfito de hidrógeno es ácido en solución con agua. El azufre fundido también puede desarrollar sulfuro de hidrógeno.

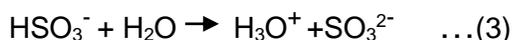
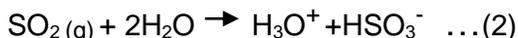
Entre sus propiedades físicas se puede resaltar que es un líquido incoloro, inestable, soluble en agua, posee un fuerte y sofocante olor a azufre, es altamente corrosivo y un agente reductor potente. (Sulfurous Acid Crops, 2014)

*Descripción de la reacción (Acide Sulfureux, 2000)*

El ácido sulfuroso es un ácido hecho con agua y dióxido de azufre (SO<sub>2</sub>) de acuerdo con la reacción



Sin embargo, en realidad, la molécula de ácido sulfuroso no existe, por así decirlo, en solución acuosa y el equilibrio de la reacción conduce inmediatamente a la creación de sulfito de hidrógeno y de iones sulfito.



*Propiedades del ácido sulfuroso.*

El ácido sulfuroso es un ácido débil y no produce efectos notablemente tóxicos sobre los peces, acuáticos invertebrados y plantas. Muchas bacterias poseen sulfito reductasa que les permite metabolizar el ácido sulfuroso. En concentraciones muy altas, el ácido sulfuroso puede ser tóxico para las bacterias o las algas.

Tiene una apariencia incolora, tiene un olor fuerte picante y es muy soluble en agua y en alcohol, con una densidad de 1030 Kg/m<sup>3</sup>, una masa molar de 82.07 g/mol, su punto de fusión es de -76° C y su punto de ebullición es de -10° C. (Alberto Cajal, 2007)

El propósito principal del ácido sulfuroso es para la producción de cultivos es reducir el pH del agua de riego a pH de 8 hacia pH 6.5, para aliviar los efectos de las condiciones específicas del suelo salino / sódico o los efectos causados por la solución salina o sódica irrigación. Los suelos sódicos o alcalinos son aquellos que tienen un alto porcentaje de sodio, tales suelos son considerados como una clase de suelos problemáticos que requieren medidas correctivas especiales y prácticas de manejo, el ácido sulfuroso elimina temporalmente las incrustaciones de las raíces, ayuda a descomponer la materia orgánica y aumenta los nitratos. El sulfito de hidrógeno producido por la disolución del ácido sulfuroso acidifica el agua de riego, lo que a su vez contribuye a mantener la acidez del suelo. El ácido sulfuroso disuelto no es tóxico y no reacciona negativamente con otras sustancias químicas. (Sulfurous Acid Crops, 2014)

*Otros usos del ácido sulfuroso (Alberto Cajal, 2007)*

- Se utiliza para la síntesis de productos químicos y medicinales.
- En algún momento fue usado para realizar fumigaciones
- El gas sulfuroso fue considerado eficaz para combatir la sarna
- Para evitar la fermentación ácida de líquidos alcohólicos (vino, cerveza).
- Propiedades desinfectantes.
- Comúnmente utilizado como preservativo en las frutas y vegetales.

El ácido sulfuroso no debe confundirse con ácido sulfúrico. El ácido sulfúrico es altamente corrosivo y difícil de trabajar con él. También se usa para disminuir el pH del agua de riego, pero podría producir un efecto tóxico resultado de demasiada acidez. Se afirma que el ácido sulfuroso es biocida y es útil para controlar o eliminar las algas y los patógenos en el agua de riego. (Acide Sulfureux, 2000)

### **3.3. Producción del ácido sulfuroso en la industria**

La obtención del ácido sulfuroso puede ser natural o mecánica, en la naturaleza, el ácido sulfuroso se produce como resultado del SO<sub>2</sub> emitido por la actividad volcánica, fábricas, combustibles fósiles y motores de explosión que en contacto con la lluvia de la atmósfera forma "lluvia ácida". El ácido sulfuroso se produce mediante un proceso sintético a partir de la quema del azufre elemental y agua de riego. (Miguel Katz, 2011). A continuación, se presentan algunos métodos para la obtención del dióxido de azufre:

#### ***Obtención de SO<sub>2</sub> a partir de azufre***

Se realiza quemando azufre a unos 450 °C a 500 °C el azufre debe ser de elevada pureza y no contener elementos nocivos, posteriormente pasará a la cámara de mezclado con agua de riego.

#### ***Obtención de SO<sub>2</sub> a partir de piritas***

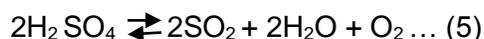
Corresponde al disulfuro de hierro II (FeS<sub>2</sub>), un mineral de brillo metálico intenso y color amarillo pálido. La piritita contiene teóricamente 46,6% de hierro y 53,1% de azufre. Pero, las piritas naturales generalmente sólo contienen 42 - 47% de azufre y, además, otros elementos.

Sin embargo, la tostación es bastante más complicada. A medida que la temperatura aumenta, la pirita pierde la humedad original y alrededor de los 415 °C se descompone parcialmente formando el llamado “azufre lábil”. El azufre lábil así formado reacciona rápidamente con el oxígeno para formar dióxido de azufre.



### ***Obtención de SO<sub>2</sub> a partir de ácido sulfúrico gastado***

El ácido sulfúrico gastado en determinados procesos industriales, puede utilizarse para la obtención de SO<sub>2</sub>. Para ello se lo inyecta en una corriente gaseosa de combustible o en un lecho móvil de coque o arena. Estos tratamientos se llevan a cabo a temperaturas, según el tipo de combustible usado, entre los 800 y los 1.300 °C. El ácido sulfúrico se descompone parcialmente obteniéndose entre el 2 y el 10% de dióxido de azufre. Esta reacción ocurre según:



El quemando de azufre se produce en condiciones cerradas, los humos desarrollados en el generador contienen una mezcla compleja de compuestos de azufre, pero es en gran parte compuesto de dióxido de azufre (SO<sub>2</sub>). Estos humos son capturados por el generador en un proceso de depuración. Los humos cargados de azufre se disuelven en el agua de riego bombeada a través del sistema, el agua de riego influyente se acidifica con hidrogeno de sulfito disuelto y se libera como efluente. Existen varios fabricantes de generadores de ácido sulfuroso patentados como los de Harmon Systems International (Figura 13). Según ellos, las emisiones tóxicas de sus dispositivos son mínimas.



**Figura 13.** Generadores de ácido sulfuroso. (Harmon Systems International, 2008)

## CAPÍTULO 4. CARACTERIZACIÓN DEL ACERO AISI 304 Y TÉCNICAS DE ANÁLISIS

### 4.1 Acero AISI 304.

El acero inoxidable 304 tiene como elementos de aleación al cromo, níquel y carbono, es versátil y es el acero inoxidable más usado en la industria. Ofrece una elevada resistencia a la corrosión. El grado 304L significa que presenta un bajo contenido de carbono, provocando una menor precipitación de carburos en la zona afectada térmicamente, así como una disminución en la susceptibilidad a la corrosión intergranular en un rango de temperatura de 426 a 900 °C.

El AISI 304 presenta excelentes características de embutido y formado, sin necesidad de un tratamiento térmico intermedio. Estos aceros inoxidables son muy dúctiles y pueden ser trabajadas fácilmente por reducción en frío. Su deformación a temperatura ambiente produce e incrementa la resistencia, acompañado por una disminución en el valor de alargamiento. Una porción de este incremento en la resistencia es causada por una transformación parcial de austenita a martensita durante la deformación. En la Tabla 11 se muestran algunas propiedades mecánicas del acero austenítico 304 y en la Tabla 12 las propiedades físicas de esta aleación. (Acero Inoxidable 304, 2009)

**Tabla 11.** Propiedades mecánicas del acero AISI 304 (Acero Inoxidable 304, 2009)

Propiedad mecánica	AISI 304, UNS S30400, ASTM A240
Resistencia máxima a la tensión, Ksi (MPa)	75 (515) mínimo
Limite elástico al 0.2%, Ksi (MPa)	30 (205) mínimo
Alargamiento, % a 2" (50.8mm)	40 mínimo
Dureza Rockwell	892 máximo

**Tabla 12.** Propiedades físicas del acero AISI 304. (Acero Inoxidable 304, 2009)

Propiedad física	AISI 304, UNS S30400, ASTM A240
Densidad g/cm <sup>3</sup> (lb/in <sup>3</sup> )	8 (0.29)
Módulo elástico GPa (10 <sup>6</sup> Psi)	193 (28)
Resistencia eléctrica n m	720
Calor específico J/kg °K (BTU/ft °F)	500 (0.12)
Conductividad térmica W/m K	17.2
Rango de fusión °C °F	1400-1450 (2550-2650)

En relación a la resistencia contra la corrosión del acero 304 y 304L son excelentes en una gran cantidad de ambientes corrosivos, por lo que son altamente utilizados en un amplio rango de ambientes moderadamente oxidantes y moderadamente reductores. Soportan oxidación ordinaria en la arquitectura y son inmunes a ambientes donde se procesan alimentos (excepto posiblemente en condiciones de altas temperaturas incluyendo altos contenidos de ácido y cloruros). Resisten químicos orgánicos y una amplia variedad de químicos inorgánicos, son resistentes al ácido nítrico. La Soldabilidad de estas aleaciones pueden ser soldables por técnicas convencionales de soldadura por fusión y resistencia como GTAW (Gas Tungsten Arc Welding por sus siglas en inglés), GMAW (Gas Metal Arc Welding por sus siglas en inglés), SMAW (Shielded Metal Arc Welding por sus siglas en inglés). Si un electrodo de alambre como metal de aporte es requerido, los tipos AWS E/ER 308, 308L o 347 son usados frecuentemente. (Acero Inoxidable 304, 2009)

#### 4.1.1 Composición química

En la Tabla 13 se muestra la composición química nominal de un acero inoxidable AISI 304.

**Tabla 13.** Composición química del acero AISI 304. (Acero Inoxidable 304, 2009)

AISI 304, UNS S30400, ASTM A420						
Carbono	Cromo	Manganeso	Níquel	Fosforo	Nitrógeno	Azufre
0.08 máx.	18.0-20.0	2.0 máx.	8.0-10.5	0.045 máx.	0.10 máx.	0.030 máx.

#### 4.1.2 Caracterización microscópica

En la Figura 14 se muestra la microestructura coloquial de un acero austenítico AISI 304



**Figura 14.** Microestructura típica 304 formada por grandes granos austeníticos vista a 500x con ataque de ácido oxálico al 10%. (Acero Inoxidable 304, 2009)

El tipo 304 presenta una estructura de grano austenítico equiaxial uniforme, el Ni estabiliza la fase Austenita a baja temperatura y prácticamente elimina la ferrita del diagrama de fases. La muestra se desbasta con papel fino grado 1200 y se pule con pasta de diamante o alúmina hasta 0,25  $\mu\text{m}$  y ataca electrolíticamente con oxálico al 10% a una corriente de 1 a 2 A aproximadamente. (Acero Inoxidable 304, 2009)

## 4.2 Técnicas de análisis

El desempeño de un metal adquiere gran importancia cuando se utiliza en aplicaciones que requieren un estado óptimo en sus propiedades y donde la corrosión se puede presentar como un daño estético y físico en el material. En cuanto al aspecto físico del material puede deberse a que el material puede estar sometido a cargas o situaciones que combinadas con el efecto de corrosión provocaría una falla de esa pieza o toda la estructura. Por lo que en el estudio de la corrosión es importante conocer la tendencia de la corrosión y la velocidad del proceso para poder determinar la vida útil de cada material en un ambiente determinado. (Nancy Rosario, 2013)

### 4.2.1 Resistencia a la polarización

Se excita una interface, sin perturbar su estado de equilibrio que ella ha establecido, en la cual es necesario utilizar una señal de excitación suficientemente pequeña, de tal manera que no cambien el estado eléctrico de la interface. De aquí nace la resistencia a la polarización ( $R_p$ ) o polarización lineal. Esta usa pequeños intervalos de potencial (con respecto al potencial de corrosión) aplicados a una muestra de metal en donde se puede asumir que el comportamiento es lineal. Las medidas de polarización lineal inician en aproximadamente  $-20$  mV con respecto al  $E_{corr}$  y terminan en  $+20$  mV con respecto al  $E_{corr}$ , por esta razón la prueba de polarización lineal es no destructiva como se muestra en la Figura 15. Se fundamenta en la ecuación desarrollada por Stern y Geary, donde la velocidad de corrosión ( $I_{corr}$ ) estará dada por la relación de las pendientes de Tafel anódica y catódica, respectivamente con la resistencia a la polarización. (Nancy Rosario, 2013)

$$I_{corr} = \frac{B}{R_p} \dots (6) \quad B = \frac{b_a b_c}{2.303 (b_a + b_c)} \dots (7)$$

Donde  $b_a$  y  $b_c$  son las pendientes de Tafel anódica y catódica respectivamente, esta ecuación recuerda la Ley de Ohm y la constante B sirve para pasar de la proporcionalidad

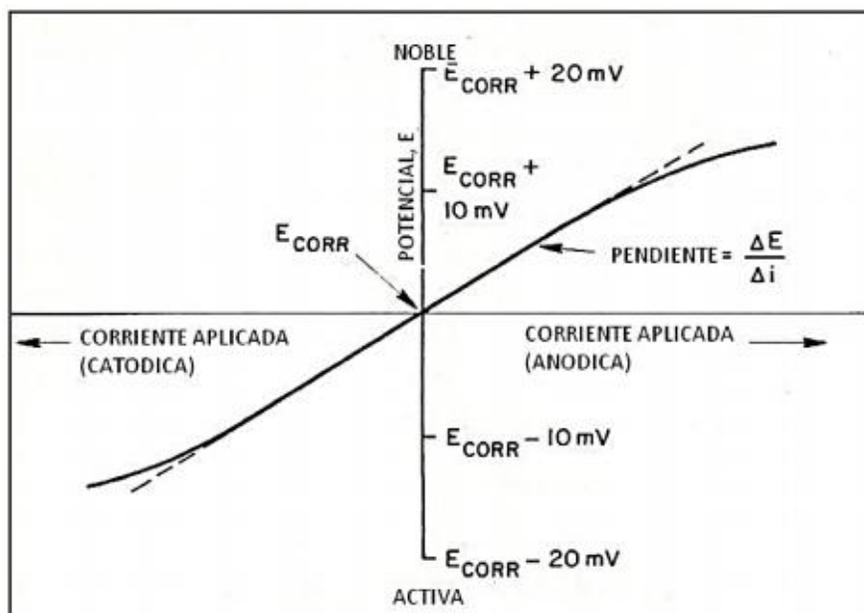
a la igualdad y presenta una relación existente entre las pendientes de Tafel, en el cual debe quedar claro que debe existir un comportamiento Tafelino para que la ecuación de Stern y Geary sea aplicable (Una conducta de Tafel se presenta cuando las velocidades de las reacciones anódicas y catódicas sean gobernadas por la etapa de transferencia de carga en la interface metal - electrolito. Es decir, cuando el paso más lento o difícil es la transferencia de cargas eléctricas (electrones), llamada activación. Cuando el sobrepotencial se refiere exclusivamente a un fenómeno de transferencia de carga, se conoce como polarización de transferencia de carga). (Nancy Rosario, 2013)

#### *Ventajas de la Rp*

- Se trata de una técnica no destructiva pues emplea bajas perturbaciones.
- Proporciona velocidad de corrosión instantánea.
- No hace falta instrumentación muy sofisticada, solamente se necesita un potencióstato
- Para aplicar la metodología no hace falta personal altamente especializado.

#### *Limitaciones de la Rp*

- Es necesario que el potencial sea estable.
- Caída óhmica en sistemas altamente resistivos, lo que la hace poco recomendable.
- Es necesario seleccionar una velocidad de barrido adecuado.



**Figura 15.** Gráfica de polarización lineal. (Nancy Rosario, 2013)

#### 4.2.2 Curvas de polarización potenciodinámica cíclicas.

Las curvas de polarización potenciodinámica muestran la interdependencia entre el potencial de electrodo y la intensidad de corriente (relaciones  $i$  vs.  $E$ ). Las curvas de polarización pueden determinarse aplicando una corriente constante y midiendo el potencial, repitiendo este procedimiento para diversos valores de corriente y midiendo en cada caso el nuevo potencial alcanzado. Otra forma de determinar la relación  $i$ - $E$  es aplicando un potencial constante y determinando la forma en que varía la corriente.

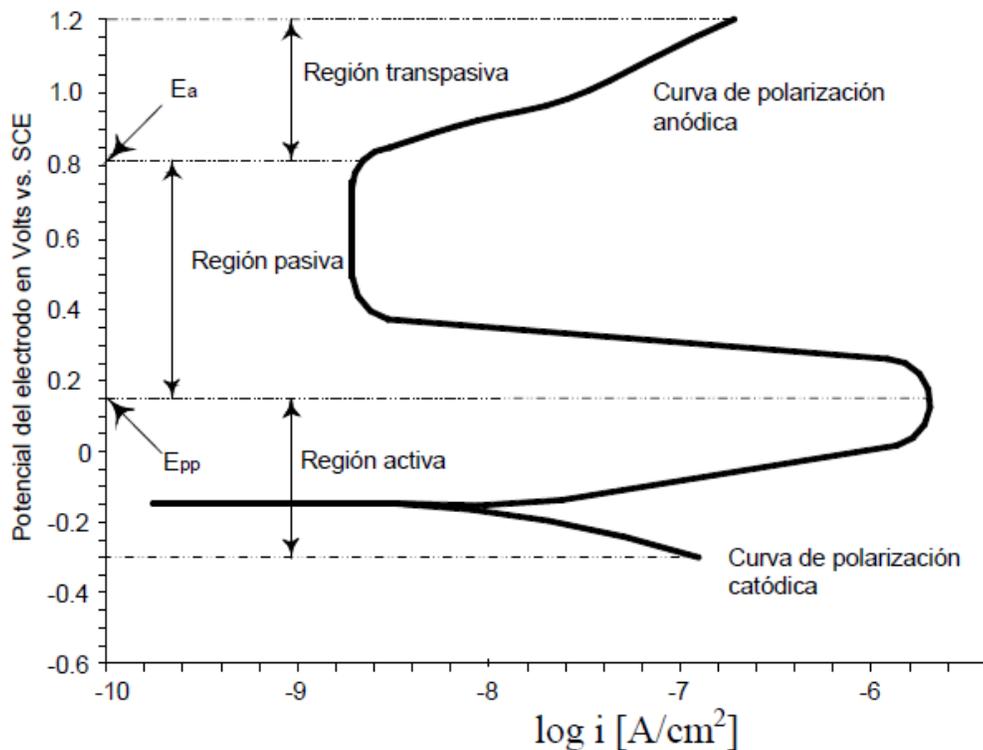
La curva comienza en la zona catódica, continua hasta el potencial en circuito abierto o potencial de corrosión,  $E_{\text{corr}}$ , y finaliza en la región pasiva y transpasiva. Se observa una primera etapa de un proceso catódico en la que a medida que aumenta el potencial disminuye la densidad de corriente; se observa una segunda etapa en la que a medida que aumenta la polarización, la densidad de corriente aumenta temporalmente. A esta región se la conoce como zona activa.

Si se continúa aumentando la polarización se observa que la densidad de corriente disminuye bruscamente. Este fenómeno se conoce como pasividad. El potencial al que aparece la pasividad, frecuentemente, se le denomina potencial de *Flade* ( $E_{\text{pp}}$ ). En esta etapa de la curva de polarización anódica se define la transición de la zona activa a la zona pasiva.

Las propiedades de la capa pasiva determinan el comportamiento que presenta el material a potenciales más anódicos. Así, a un determinado potencial, denominado potencial crítico de picadura,  $E_a$ , la capa pasiva pierde su estabilidad y se rompe localmente. En esta etapa se produce un aumento de la densidad de corriente, debido a la formación de picaduras activas.

Si se continúa polarizando el electrodo y se invierte el sentido de la polarización, se dibuja la curva de retorno y se define el potencial de repasivación o potencial de protección,  $E_{\text{Prot}}$ . Por debajo del  $E_{\text{Prot}}$  las picaduras activas se repasivan. En la zona comprendida entre  $E_{\text{Corr}}$  y  $E_a$  las picaduras existentes se pueden desarrollar, pero no se inician nuevas picaduras. (Santiago Panizo, 2013)

A continuación, en la figura 16 se muestra la ubicación de los parámetros más importantes que se pueden encontrar en una gráfica ( $i$  vs.  $E$ )



**Figura 16.** Curva de polarización potenciodinámica para un material que muestra un comportamiento pasivo. (Arturo Castro, 2008)

- a) El potencial de pasivación primario,  $E_{pp}$ , es el potencial en el cual la densidad de corriente comienza a disminuir o llega a ser constante sobre un rango finito de potencial, dicha corriente es llamada densidad de corriente de pasivación primaria,  $I_{pp}$ .
- b) El potencial de agotamiento,  $E_a$ , es el potencial donde la corriente se incrementa con el incremento de potencial.
- c) La región pasiva es la porción de la curva entre  $E_{pp}$  y  $E_a$ .

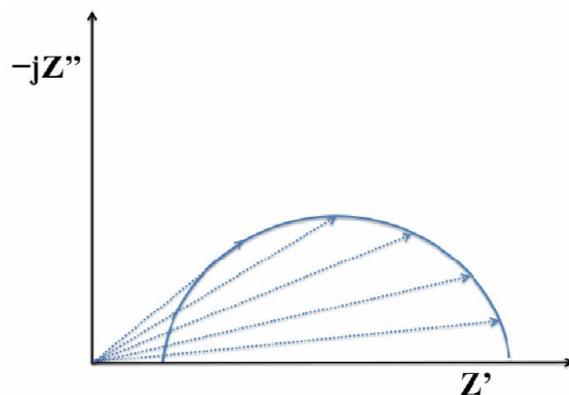
#### 4.2.3 Espectroscopia de Impedancia Electroquímica.

La Impedancia Electroquímica, es una técnica no destructiva que usa corriente alterna la cual consiste en excitar la interface con una señal de voltaje alterno con una amplitud fija, variando las frecuencias en un rango de KHz hasta los mHz. Permite caracterizar el comportamiento electroquímico de una interface electrodo-electrolito; Tiene aplicaciones en la evaluación del desempeño de metales desnudos o recubiertos en diferentes ambientes

y los datos obtenidos son ajustados a modelos de circuitos equivalentes para su interpretación. Si la interface es equivalente un circuito eléctrico compuestos por componentes tales como resistencias (R), capacitancias (C), etc. ésta también podrá responder usando corriente alterna (CA). Cada elemento eléctrico presente en la interface presenta una respuesta característica según la frecuencia de la señal, lo que define el factor de impedancia del elemento, esta relación de valores de impedancia y frecuencia se denomina espectro de impedancias. La suma de las impedancias de todos los elementos presentes representa la impedancia total. (Nancy Rosario, 2013)

Su uso proporciona información como resistencia del electrolito  $R_s$ , Resistencia a la polarización  $R_p$ , Impedancia Warburg (procesos de difusión), Capacitancias  $C_{dl}$  (Doble capa y películas protectoras).

Puesto que la impedancia es función de la frecuencia, para cada valor de la frecuencia de onda aplicada, se obtienen un par de valores  $Z'$  y  $Z''$  que definen un nuevo vector impedancia. El lugar geométrico de la sucesión de puntos recorridos por los extremos de estos vectores, para los diferentes valores de la frecuencia,  $\omega$ , de la onda aplicada, constituye el diagrama de Nyquist (Figura 17).

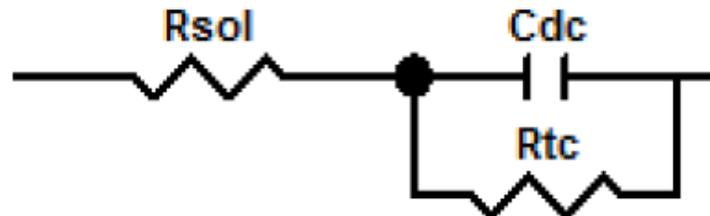


**Figura 17.** Variaciones de la impedancia con la frecuencia. (Nancy Rosario, 2013)

#### 4.2.4 Circuitos equivalentes.

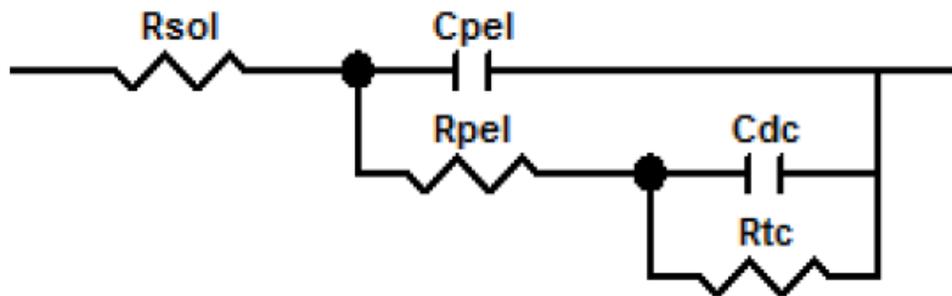
Está constituido por una combinación de elementos eléctricos que dan un comportamiento similar al objeto de estudio. Así a partir de un circuito eléctrico, es posible representar los parámetros obtenidos en los experimentos de espectroscopia de impedancia. Para el caso de sistemas electroquímicos se ha encontrado en la literatura un circuito que parece representar a sistemas cuya corrosión está controlada por activación.

En este circuito el electrodo está representado por un condensador  $C_{dc}$ , que indica la doble capa electroquímica y en paralelo se encuentra la resistencia a la transferencia de carga,  $R_{tc}$ , que indica la reacción electroquímica que tiene lugar sobre el electrodo. Finalmente,  $R_{sol}$ , simula la resistencia del electrolito o de las posibles películas sobre el electrodo (Figura 18). (Nancy Rosario, 2013)



**Figura 18.** Circuito equivalente para un sistema controlado por activación. (Nancy Rosario, 2013)

Este circuito, por lo general es el que se recomienda para recubrimientos porosos. En este circuito eléctrico  $R_{sol}$  representa la resistencia de la solución,  $R_{pel}$  es la resistencia a la transferencia de carga para la porosidad del recubrimiento, como por ejemplo una capa pasiva,  $R_{tc}$  es la resistencia a la transferencia de carga en la interfaz sustrato/recubrimiento,  $C_{pel}$  es el elemento de fase constante relacionado al recubrimiento,  $C_{dc}$  es el elemento de fase constante de la doble capa (Figura 19). (Nancy Rosario, 2013)



**Figura 19.** Circuito eléctrico equivalente para un recubrimiento. (Nancy Rosario, 2013)

#### 4.2.5 Microscopia.

Dentro de la microscopia se puede encontrar la microscopia óptica y la microscopia electrónica de barrido, las cuales se basan en observar objetos mediante el uso de microscopios que operan de manera distinta obteniendo resoluciones significativas de uno con otro.

El microscopio óptico se utiliza para examinar objetos mediante un arreglo de lentes y fuentes de iluminación. Así pues, estos lentes están formados por cristales de vidrio y cuarzo. Esto permite alcanzar un aumento de 1000 veces el tamaño original, las partes del microscopio se conforman por las lentes, objetivo y ocular.

El microscopio electrónico de barrido es aquel que usa electrones para iluminar el objeto que se desea observar y así obtener imágenes más amplificadas que en un microscopio óptico, este produce imágenes de alta resolución de la superficie de una muestra. Este consta de 4 partes importantes las cuales son: fuentes de electrones, lentes electromagnéticas, cámara de vacío y pantalla fluorescente.

En la Figura 20 se muestran ejemplos clásicos de un microscopio electrónico de barrido (a) y de un microscopio óptico (b).

a)



b)



**Figura 20.** Microscopio electrónico de barrido (a) y microscopio óptico (b)

## CAPÍTULO 5. MÉTODO EXPERIMENTAL

### 5.1 Planteamiento del problema.

En el presente caso se investigaron las causas que ocasionaron diversas fallas en un generador de ácido sulfuroso fabricado de acero inoxidable austenítico AISI 304 con tuberías de aproximadamente 2 1/2 pulgadas de diámetro, el cual es utilizado para el riego de siembras para la industria agrícola. (ver Figura 21)



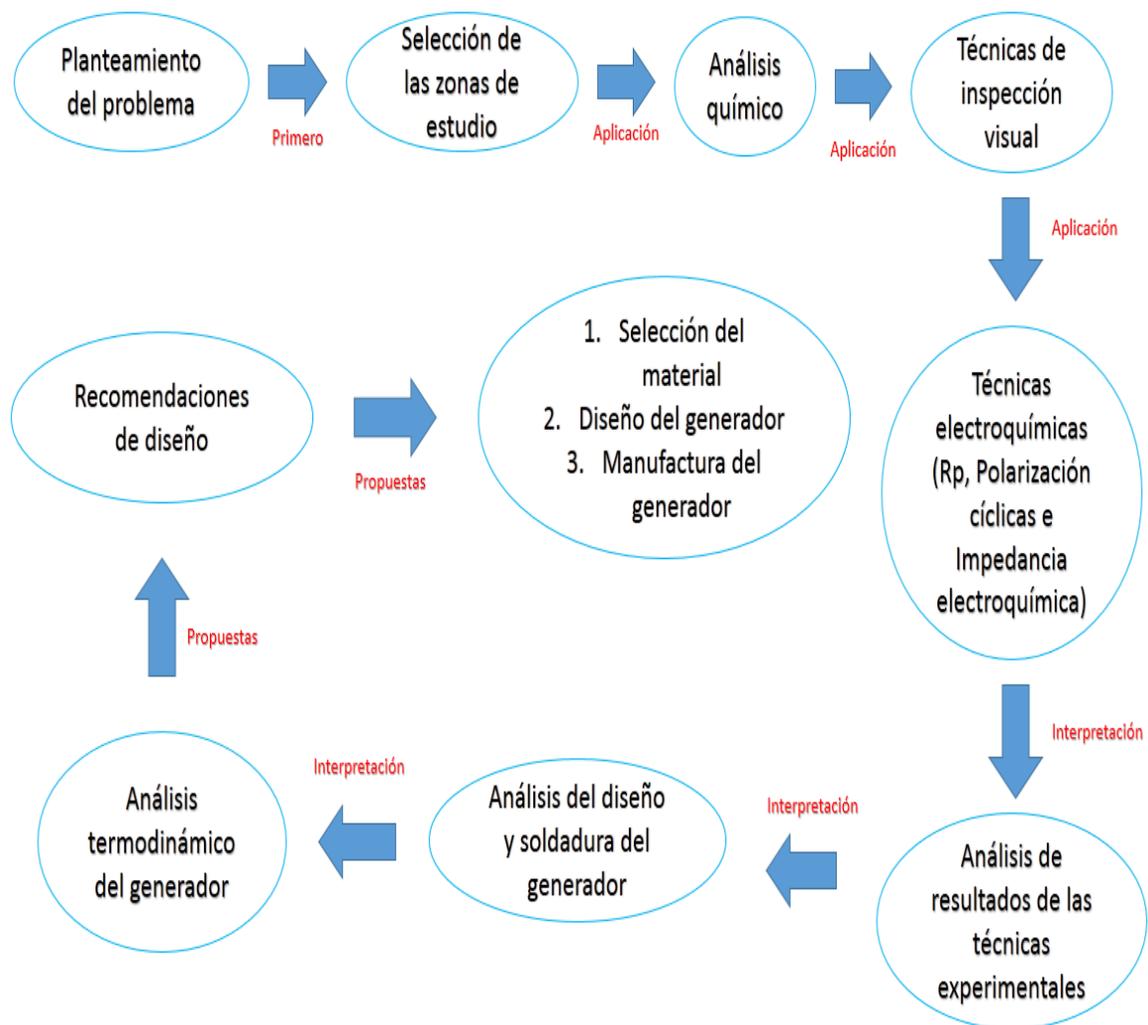
**Figura 21** Sistema empleado en la fabricación de ácido sulfuroso.

Los agricultores reportaron que aproximadamente en 6 meses los generadores de ácido sulfuroso presentaban agrietamientos y perforaciones las cuales se detectaron en distintas zonas del generador, siendo las más afectadas; las áreas cercanas a las soldaduras (ZAC; zona afectada por el calor), en la parte cóncava y convexa del codo y en la parte donde se lleva a cabo la mezcla entre el  $\text{SO}_2$  (dióxido de azufre) y el agua.

De acuerdo con el fabricante el tiempo estimado de vida de sus productos va de los dos a los tres años para que los generadores requieran cambio de piezas o en casos extremos su reemplazo total.

## 5.2 Algoritmo experimental

Para el estudio del problema se recurrió a diferentes técnicas de análisis como las técnicas electroquímicas, técnicas de inspección visual (macroscopía y microscopía) y la técnica de espectrofotometría de emisión por chispa para un análisis químico del material.



### 5.3 Análisis químico

El método de análisis químico utilizado fue el de espectrometría de emisión por chispa el cual fue realizado en el laboratorio de corrosión del departamento de materiales en la Universidad Politécnica del Valle de México. Se requirió una probeta de aproximadamente de 2 cm x 1 cm y 0.5cm de espesor.

### 5.4 Técnicas de inspección visual

Se obtuvieron del generador de ácido sulfuroso dos piezas, en las cuales se presentan la mayoría de los daños. Clasificándolas de la siguiente manera:

El “Codo” se describe como una sección de tubería a 90° representada en la Figura 22.



**Figura 22.** Corte longitudinal del “Codo”

La “Celda” se describe como una cámara de mezclado en donde el  $\text{SO}_2$  y el agua reaccionan para la formación del ácido sulfuroso, representada en la Figura 23.



**Figura 23.** Corte longitudinal de la “Celda”

Posteriormente las piezas fueron cortadas en secciones con un esmeril. Para la inspección visual de las piezas se utilizaron técnicas de macroscopía y microscopía.

Primeramente, se observaron las secciones cortadas en un estereoscopio de la marca OLYMPUS (ver Figura 24), donde se logró ver la morfología de la superficie interior, también se logró detectar fallas en la estructura tubular y de la celda de mezclado, las cuales presentan adelgazamientos en la pared, patrones de flujo, fracturas y picaduras en el material.



**Figura 24.** Estereoscopio Olympus utilizado en la macroscopía.

Para el estudio de las piezas en el ámbito de la microscopía se cortaron probetas de las dos piezas trabajadas originalmente, llevando acabo el siguiente procedimiento.

1. Se seleccionó una zona de la pieza Celda, la cual a simple vista no presentaba ningún tipo de falla, aquí el material tenía un aspecto aparentemente sano. (Se cortaron tres probetas A, B y C de esta zona) como se muestra en la Figura 25.
2. Se seleccionaron tres zonas de trabajo en los cordones de soldadura de las dos piezas de trabajo; la primera en las uniones del codo (probeta 1), la segunda en la unión de la celda donde el fluido de trabajo entra (probeta 2), la tercera en la unión de la celda donde el fluido de trabajo sale (probeta 3). (Se cortó una probeta por cada zona) (ver Figura 26).

Ya seleccionadas las zonas de trabajo se realizó la preparación metalográfica:

- a) Corte de las piezas: (Se realizó con el corte con esmeril y un disco de corte para metal obteniendo las piezas de aproximadamente 2 cm x 2.5 cm las cuales se utilizaron durante todos los experimentos).
- b) Desbaste de la pieza: Con esto nos aseguramos que las caras de las piezas a lijar fueran totalmente planas.
- c) Lijado de las piezas: Cada una de las piezas se lijó con la siguiente secuencia del papel abrasivo; primero un papel con tamaño de grano de 180, segundo 220, tercero 320, cuarto 500, quinto 600 y por ultimo un papel de tamaño de grano de 1000.
- d) Pulido de la muestra: Cada una de las muestras se pulió con ayuda de una máquina de pulido para metalografías a 200 rpm utilizando lubricante (agua) y alúmina de 0.5  $\mu\text{m}$  en solución acuosa, asegurándose de que tuviera un acabado espejo.
- e) Ataque químico: Las piezas fueron sometidas a un ataque electroquímico con ácido oxálico al 10%. Para obtener la solución se tomó 100 ml de agua destilada y se mezcló con 10 gramos de ácido oxálico en polvo, hasta que se obtuvo una solución homogénea, posteriormente se montó una celda electroquímica en la cual se ocupó como electrodo de trabajo a cada una de las muestras a atacar, como cátodo un tramo de tubo de acero inoxidable AISI 304 y como electrolito la solución de ácido oxálico, se atacó las muestras aproximadamente 45 segundos y utilizando una fuente de voltaje directo de la marca BK Precisión modelo 1745A la cual se calibro a 8 Volts obteniendo una corriente durante el ataque de aproximadamente 1.45 A.



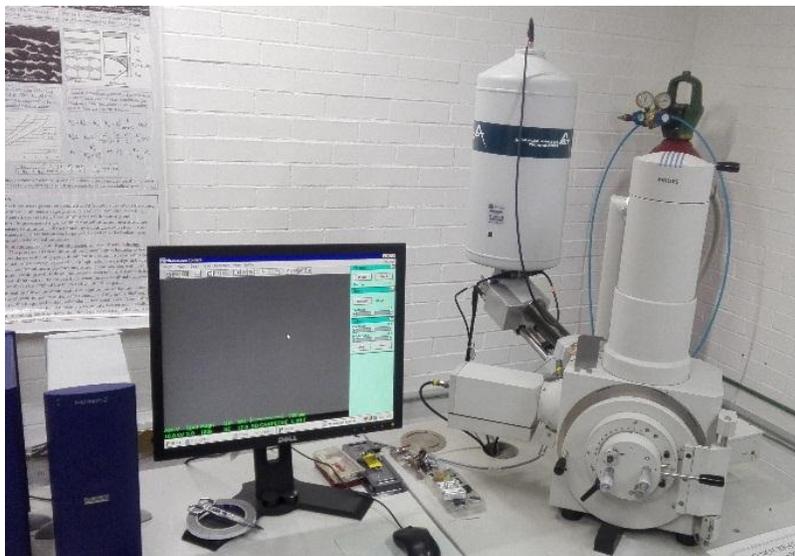
**Figura 25.** Probetas de la pieza celda utilizadas en las diferentes técnicas de estudio.



**Figura 26.** Probetas de las piezas celda y codo utilizadas en las diferentes técnicas de estudio.

Al tener las piezas ya atacadas químicamente se procedió a observarlas en el microscopio electrónico de barrido de la marca Philips modelo ATW2 con el software Microscope Control (ver Figura 27). Observando las probetas a 1000x, 500x y 250x aumentos, este microscopio se encuentra ubicado en la facultad de ingeniería en la DIMEI del edificio O.

Posteriormente en la Facultad de Química Conjunto D y E en la división de ingeniería Química Metalúrgica, se observaron las piezas en un microscopio óptico de la marca Olympus modelo PMG3 enfocando las probetas a 500x y 250x para caracterizar el acero inoxidable mediante su microestructura. (ver Figura 28).



**Figura 27.** Microscopio electrónico de barrido marca Philips.



**Figura 28.** Microscopio óptico marca Olympus.

## **5.5 Técnicas electroquímicas**

### **5.5.1 Selección y preparación de las muestras**

Para realizar las pruebas electroquímicas, se decidió seleccionar cuidadosamente las zonas a trabajar de las diferentes piezas ya cortadas donde se obtuvo una clasificación de las muestras de la manera siguiente:

1. Clasificación según la concentración del electrolito (0.1 molar, 0.5 molar y 1 molar).

Para esta clasificación se utilizaron las probetas A, B y C, como se describió anteriormente fueron obtenidas de la pieza celda (ver Figura 25). Se preparó su superficie limpiándolas con alcohol y secándolas con flujo de aire antes de someterlas a las pruebas electroquímicas, cada una en una concentración diferente.

2. Clasificación según la zona de afectada del material.

En esta clasificación se utilizaron las probetas 1, 2 y 3, como se describió anteriormente fueron obtenidas de la pieza celda y del codo (ver Figura 26). Se preparó la superficie de las tres probetas limpiándolas con alcohol y secadas con flujo de aire antes de someterlas a las pruebas electroquímicas a concentración de 1 molar.

### 5.5.2 Preparación del electrolito.

Para caracterizar las condiciones de nuestro sistema se utilizó como electrolito ácido sulfúrico diluido de manera estática, ya que el ocupar ácido sulfuroso o dióxido de azufre para las normas de seguridad del laboratorio de electroquímica en la Facultad de Química Conjunto D y E en la división de metalurgia, es peligroso debido a su elevada toxicidad y tiene un manejo de alto riesgo.

Se utilizaron 3 diferentes concentraciones de 500 ml para evaluar al material: 0.1 molar, 0.5 molar y 1 molar

El cálculo para determinar las disoluciones se muestra a continuación, ejemplificando la solución de 1 molar y utilizando el mismo procedimiento para las otras dos concentraciones.

Podemos obtener de la literatura los siguientes datos

$$\text{Densidad} = 1.84 \frac{g}{ml} \quad \text{Peso molecular} = 98 \frac{g}{mol}$$

#### Solución 1 Molar

Se verificó la pureza del ácido, dando como resultado una pureza de 98%. La solución a ocupar será de concentración 1 molar:

$$1 \text{ molar} = \frac{1 \text{ mol}}{1 \text{ L}}, \text{ por lo tanto}$$

Para 0.5 Litros de solución de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> con 1 molar

$$0.5 \text{ L} (1) \left( \frac{98 \frac{g}{\text{H}_2\text{SO}_4}}{1 \text{ L}} \right) \left( \frac{1 \text{ ml}}{1.84 \text{ g} (0.98)} \right) = 27.1739 \frac{\text{ml}}{\text{H}_2\text{SO}_4}$$

Posteriormente:

En un matraz aforado se agregó 250 ml de agua destilada y se vertió 27.1739 ml H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> al matraz teniendo absoluta precaución, vaciándolo poco a poco en el en matraz realizando el procedimiento debajo de la campana de extracción de olores. Al último se aforo con agua destilada a la marca del matraz.

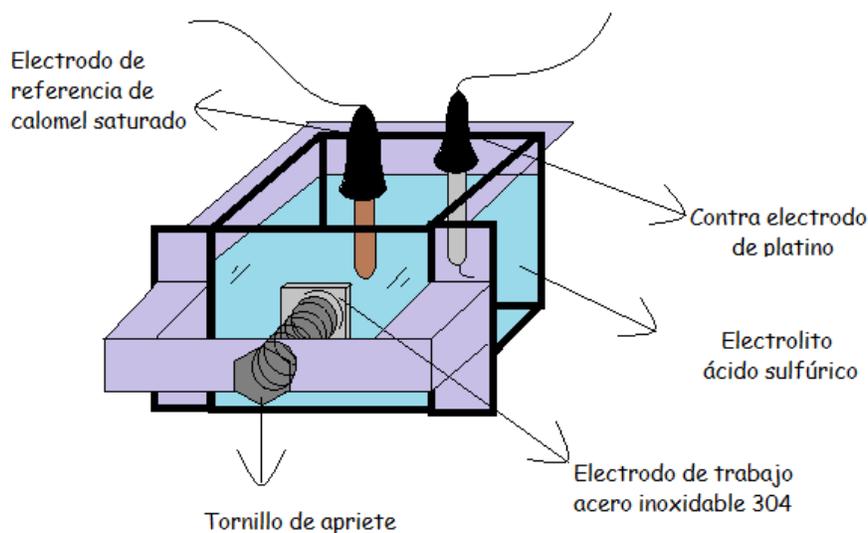
Obteniendo los siguientes resultados para las otras dos concentraciones:

$$0.5 \text{ Molar} = 13.5869 \text{ ml H}_2\text{SO}_4 \quad 0.1 \text{ Molar} = 2.7173 \text{ ml H}_2\text{SO}_4$$

### 5.5.3 Montaje de la celda.

Con las piezas preparadas se prosiguió a realizar el arreglo electroquímico, el cual consistía en un arreglo de tres electrodos; el electrodo de trabajo (la muestra de acero inoxidable), el electrodo de referencia (electrodo de calomel saturado) y electrodo auxiliar (electrodo de platino), los cuales se introducían en una celda tipo cubica fabricada de acrílico, en la cual el electrodo de trabajo se atornillaba a un costado de esta sobre un orificio en la celda que dejaba exponer un área de 1 cm<sup>2</sup> del electrodo de trabajo ante el electrolito. (Figura 29)

Una vez realizado el arreglo se vertió el electrolito en la celda, asegurándose que la disolución cubriera por completo el área expuesta de la pieza.



**Figura 29.** Arreglo de la celda para las técnicas electroquímicas

### 5.5.4 Secuencia de pruebas electroquímicas

Las técnicas electroquímicas seleccionadas para el estudio del material fueron: Resistencia a la polarización ( $R_p$ ), electroscopia de impedancia electroquímica, curvas de polarización cíclica para obtener las velocidades de corrosión que se llevan a cabo en el material de acero inoxidable austenítico, se realizaron con ayuda de un potenciostato de la marca BioLogic modelo VMP3 como se muestra en la Figura 30.



**Figura 30.** Potenciostato utilizado en las técnicas electroquímicas

Los parámetros para las pruebas de RP se iniciaron en  $-20$  mV con respecto al  $E_{corr}$  (Potencial de corrosión) y terminan en  $+20$  mV con respecto al  $E_{corr}$ , con una velocidad de  $5\text{mV}/\text{min}$ , esta misma secuencia se mantuvo para las 6 probetas obtenidas clasificadas según la concentración del electrolito y según la zona afectada del material, las cuales se colocaron una por una en contacto por 15 min con en el electrolito para obtener una estabilización y obtener  $E_{corr}$ .

En seguida se realizó la prueba de impedancia que para caracterizar la interfaz de nuestro electrodo de trabajo se ocuparon los parámetros de frecuencia de  $1\text{KHz}$  a  $10\text{mHz}$  a un voltaje de  $10\text{mV RMS}$  a 7 puntos por década, esta misma secuencia se mantuvo para las 6 muestras clasificadas según la concentración del electrolito y según la zona afectada del material.

Por ultimo corrieron las pruebas de polarización cíclica, necesaria para evaluar la respuesta electroquímica a valores catódicos de  $-300$  mV y valores anódicos de polarización de  $+1000$  mV a partir de  $E_{corr}$  con una velocidad de barrido de  $60\text{mV}/\text{min}$ , esta misma secuencia se mantuvo para las 6 muestras clasificadas según la concentración del electrolito y según la zona de afectada del material.

## CAPITULO 6. ANÁLISIS DE FALLAS

### 6.1 Análisis químico

A continuación, se presenta la comparación del análisis químico del acero inoxidable austenítico del generador con respecto al análisis químico obtenido en la literatura. (ver Tabla 14 y 15). Este análisis se efectuó sobre una zona de la tubería de la pieza denominada "Celda" donde visualmente no presenta alguna falla mecánica en el aspecto corrosivo, concretamente en la salida de la celda de mezclado.

**Tabla 14.** Composición química del acero AISI 304 obtenido experimentalmente.

AISI 304, UNS S30400, ASTM A420						
Carbono	Cromo	Manganeso	Níquel	Fosforo	Silicio	Azufre
0.063 %	17.87 %	1.05 %	7.7 %	0.025 %	0.35 %	0.001 %

**Tabla 15.** Composición nominal química del acero AISI 304

AISI 304, UNS S30400, ASTM A420						
Carbono	Cromo	Manganeso	Níquel	Fosforo	Silicio	Azufre
0.08% máx.	18.0-20.0%	2.0% máx.	8.0-10.5%	0.045% máx.	0.10% máx.	0.030% máx.

Primeramente, se obtuvo la composición química obtenida por espectrofotometría de emisión por chispa, del acero inoxidable AISI 304. Como se refleja en el análisis químico podemos observar que los resultados en cuestión del carbono, manganeso, fósforo y azufre están dentro de los rangos establecidos por la literatura, por otra parte, el cromo y el níquel se encuentran por debajo del rango teórico, finalmente el silicio es tres veces mayor a los rangos teóricos establecidos, con estos resultados y el antecedente del cliente se confirma que todas las partes del generador de ácido sulfuroso son de acero inoxidable austenítico AISI 304.

## 6.2 Velocidades de corrosión

Para obtener una estimación del tiempo en el que el acero inoxidable del generador de ácido sulfuroso perderá material debido a la corrosión presentada al exponer ácido sulfúrico diluido a temperatura ambiente, se obtuvieron las velocidades de corrosión utilizando tres técnicas distintas las cuales son:

1. Técnica de Extrapolación de Tafel o de intersección.
2. Técnica de Resistencia a la Polarización.
3. Técnica de Espectroscopía de Impedancia Electroquímica.

1. Técnica de extrapolación de Tafel o de intersección

Esta técnica obtiene el resultado de la velocidad de corrosión mediante la gráfica de curva de polarización cíclica donde se obtienen dos puntos en la curva catódica y anódica a un rango de valores de +120 mV y -120 mV a partir del  $E_{\text{corr}}$  posteriormente se obtienen dos tangentes sobre esos puntos con pendiente de una década y en la intersección de las dos pendientes se procede a trazar un alineamiento que corte al eje de las abscisas que contenga a dicho valor, obteniendo así el valor de  $I_{\text{corr}}$  como se muestra en la Figura 31.

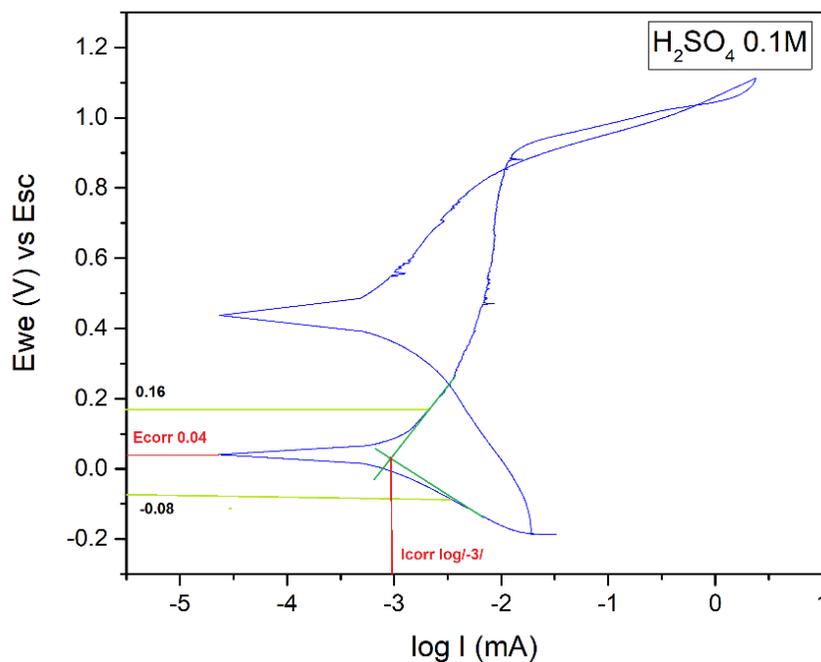


Figura 31. Obtención de  $I_{\text{corr}}$  por medio de la extrapolación de Tafel.

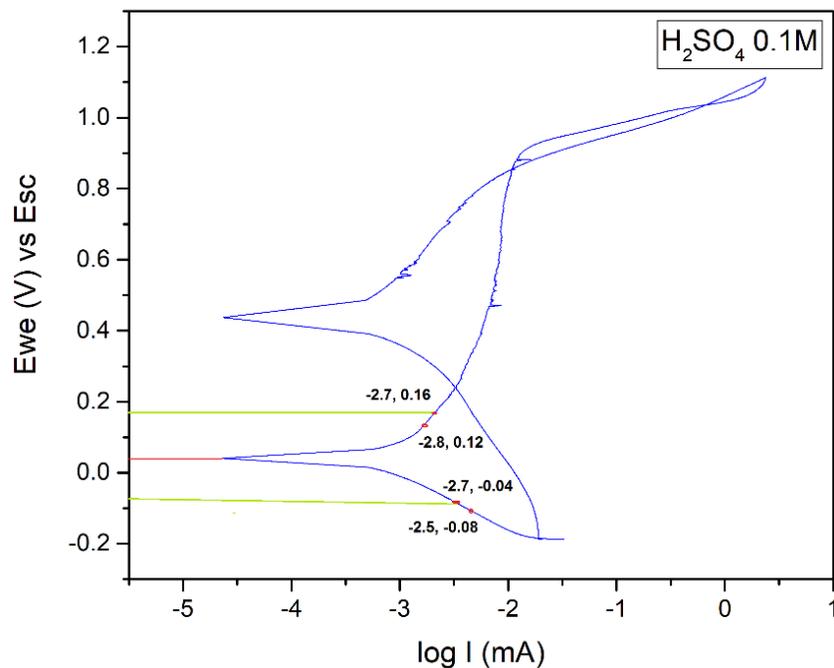
Con el valor obtenido de  $I_{corr}$  se sustituye en la siguiente conversión de unidades para obtener la velocidad de corrosión en mm/año.

Conversión de unidades

$$I_{corr} \left[ \frac{mA}{cm^2} \right] \left[ \frac{1A}{1000mA} \right] \left[ \frac{1Coulomb}{1 A.S} \right] \left[ \frac{1 eq}{96484.56 Coulomb} \right] \left[ \frac{1 mol Fe}{2 eq} \right] \left[ \frac{55.847 g Fe}{1 mol Fe} \right] \left[ \frac{cm^3}{7.87 g Fe} \right] \left[ \frac{10mm}{1 cm} \right] \left[ \frac{3600s}{1 hr} \right] \left[ \frac{24 hr}{1 dia} \right] \left[ \frac{365 dias}{1 año} \right]$$

## 2. Técnica de Resistencia a la polarización

Este procedimiento se llevó a cabo con la ayuda de los valores obtenidos del desfase a partir del  $E_{corr}$  (+120mV -120 mV) de la curva de polarización cíclica, seleccionando dos puntos ubicados tanto en la zona anódica como en la catódica que estén dentro de una zona con pendiente constante, y se obtiene la pendiente de dicha zona como se muestra en la Figura 32.



**Figura 32.** Valores para la obtener las pendientes anódica y catódica.

Posteriormente se sustituyen los valores de las pendientes en la Ecuación 7 para obtener B la cual sirve para pasar de una proporcionalidad a la igualdad y presenta una relación existente entre las pendientes de Tafel

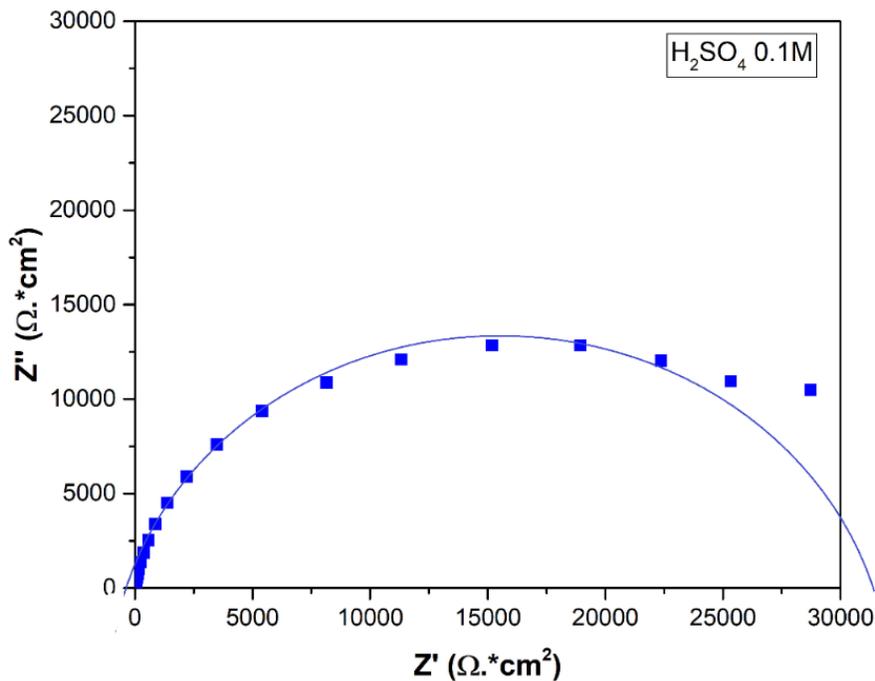
$$B = \frac{b_a b_c}{2.303 (b_a + b_c)} \dots (7)$$

Donde  $b_a$  es el valor de la pendiente anódica mientras que  $b_c$  es la pendiente catódica, con el valor de  $R_p$  y con la obtención de  $B$  se sustituye en la ecuación de Stern y Geary (Ecuación 6) la cual se presenta a continuación:

$$I_{corr} = \frac{B}{R_p} \dots (6)$$

### 3. Técnica de Espectroscopía de Impedancia Electroquímica.

En este método se utiliza la curva de impedancia en la cual se realiza una extrapolación del semicírculo de la resistencia a la transferencia de carga obtenido en la curva, cortando en el eje de las abscisas hasta tener un valor de resistencia a la polarización (ver Figura 33) el cual es ingresado en la Ecuación 6 para obtener  $I_{corr}$  y finalmente sustituir el valor de  $I_{corr}$  en la conversión de unidades antes descrita para obtener la velocidad de corrosión en mm/año.



**Figura 33.** Extrapolación de la curva de impedancia para la obtención de  $I_{corr}$

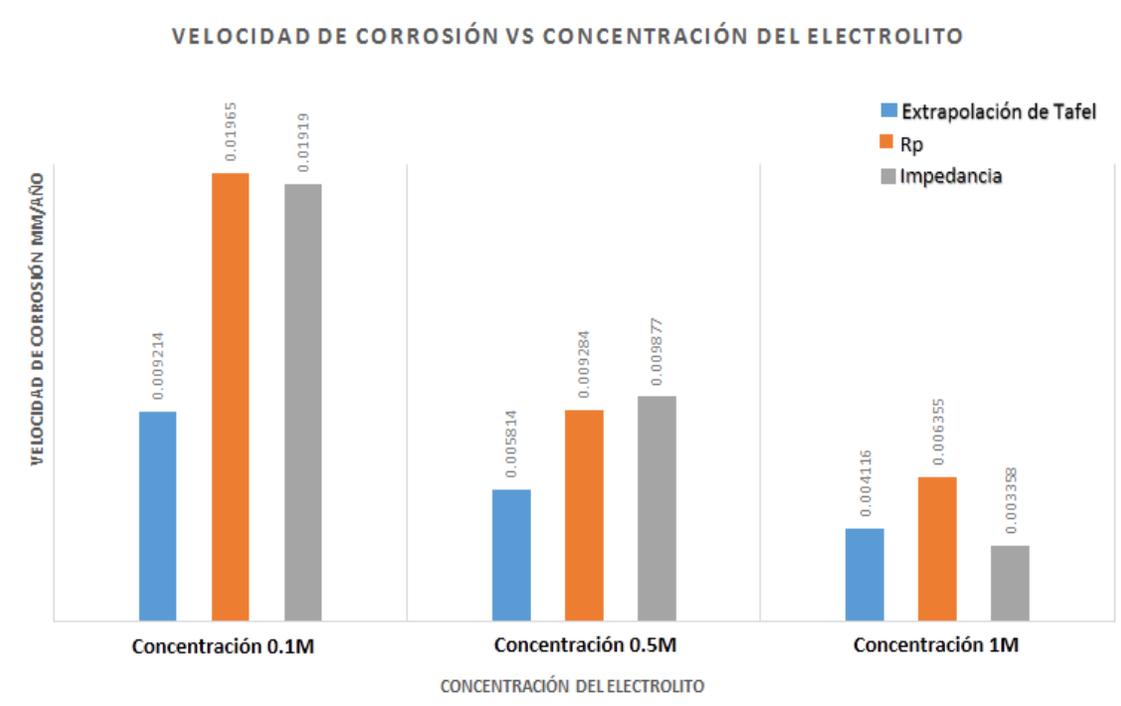
Las velocidades de corrosión son interpretadas en las condiciones siguientes; velocidad de corrosión según la concentración del electrolito y según la zona de afectada. En la Tabla 16 se muestran las pendientes de Tafel, potencial de picado ( $E_p$ ) como también la densidad de corriente, y la velocidad de corrosión expresada en mm/año obtenidas mediante los tres métodos antes descritos según la concentración del electrolito.

**Tabla 16.** Velocidades de corrosión obtenidas mediante Tafel,  $R_p$  e impedancia electroquímica.

	<b>Concentración 0.1M</b>	<b>Concentración 0.5M</b>	<b>Concentración 1M</b>
<b><math>E_p</math> (V)</b>	0.9	0.9	0.95
<b><math>I_{corr}</math> Tafel (mA/cm<sup>2</sup>)</b>	0.0007943	0.0005012	0.0003548
<b><math>I_{corr}</math> <math>R_p</math> (mA/cm<sup>2</sup>)</b>	0.001694	0.0008004	0.0005478
<b><math>I_{corr}</math> Impedancia (mA/cm<sup>2</sup>)</b>	0.001654	0.0008515	0.0002895
<b><math>V_{corr}</math> Tafel (mm/año)</b>	0.009214	0.005814	0.004116
<b><math>V_{corr}</math> <math>R_p</math> (mm/año)</b>	0.01965	0.009284	0.006355
<b><math>V_{corr}</math> Impedancia (mm/año)</b>	0.01919	0.009877	0.003358
<b>Ba (V/Década)</b>	0.4	0.2	0.4
<b>Bc (V/Década)</b>	-0.2	-0.1	-0.2

De la tabla anterior se puede observar que para las tres muestras analizadas mediante las técnicas electroquímicas tienen un potencial de picado semejante esto quiere decir que el material a un potencial de 0.9 V independientemente de la concentración de ácido sulfúrico a temperatura ambiente las picaduras comienzan a nuclearse y a propagarse. También se observa que las densidades de corrosión y la velocidad de corrosión (mm/año) no varían notablemente entre una concentración y otra, ni tampoco varían demasiado los resultados comparando entre si las técnicas empleadas para una sola concentración siendo Tafel,  $R_p$  e impedancia muy parecidas entre sí.

En la Figura 34 se muestra la gráfica de la variación de la velocidad de corrosión dependiente de la concentración del electrolito y la variación de la velocidad de corrosión dependiendo de la técnica electroquímica elegida.



**Figura 34.** Dependencia de la velocidad de corrosión con la concentración el electrolito y la técnica electroquímica.

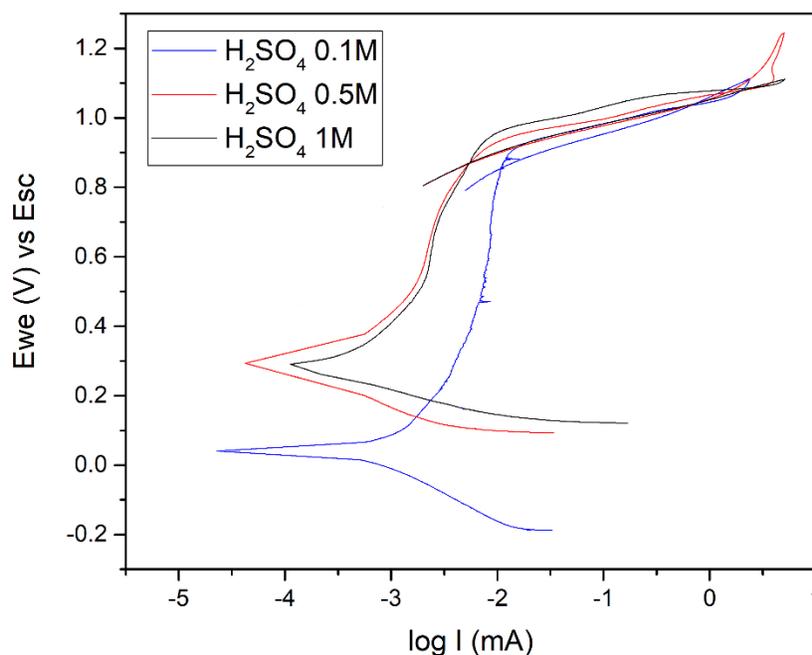
En la gráfica se puede observar que la velocidad de corrosión aumenta conforme disminuye la concentración para las tres técnicas electroquímicas atendiendo así que el ácido sulfuroso puede comportarse como agente oxidante o agente reductor según cambie su concentración y temperatura.

En un boletín técnico publicado por la empresa Fast Pack menciona que el ácido sulfúrico en concentraciones bajo 85% a temperatura ambiente y bajo 65% a temperatura de 66°C tiene carácter reductor. Sobre estos valores tiene un carácter oxidante.

Donde un ambiente reductor tiende a destruir más rápido la capa pasiva dejando el metal base expuesto a la corrosión, en cambio en un ambiente oxidante la capa pasiva se engrosa adquiriendo el metal mayor resistencia a la corrosión.

En las técnicas electroquímicas empleadas se utilizó ácido sulfúrico a concentraciones bajas a temperatura ambiente lo cual nos conduce a un comportamiento del electrolito reductor, destruyendo la capa pasiva rápidamente asemejándose a un comportamiento que reportaría el ácido sulfuroso por ser un ambiente reductor. Así se puede descartar la técnica de extrapolación de Tafel para la medición de la velocidad de corrosión de este sistema.

En la Figura 35 se muestran las curvas de polarización cíclica de las muestras según la concentración del electrolito

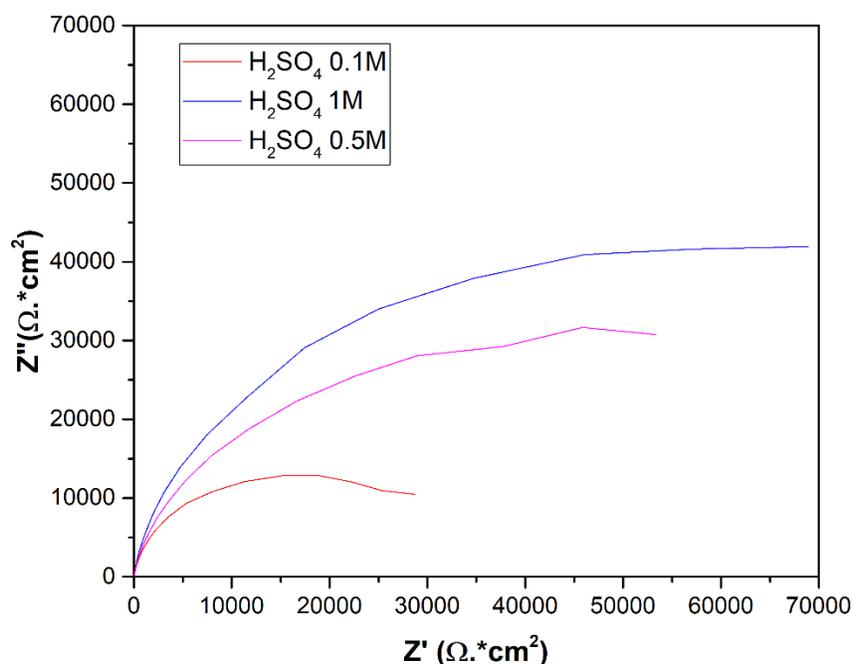


**Figura 35.** Curvas de polarización cíclica según la concentración del electrolito.

En esta comparación podemos observar que la curva donde la concentración es de 0.5M y 1M es muy parecida, pero tiene una variación con respecto a la de 0.1M donde podemos ubicar  $E_{corr}$  por debajo de las otras dos curvas es decir la activación del material comienza antes en bajas concentraciones, el potencial de picado como se mencionó anteriormente es casi el mismo en las tres muestras pero dichas picaduras se pasivan ya que el regreso de la curva cruza en la zona de pasivación del material obteniendo un potencial de protección de 0.83 V a 0.85 V aproximadamente.

También se puede comprobar de manera gráfica que las densidades de corriente en las tres muestras son semejantes teniendo poca variación en las velocidades de corrosión en las tres muestras como lo refleja la Tabla 16.

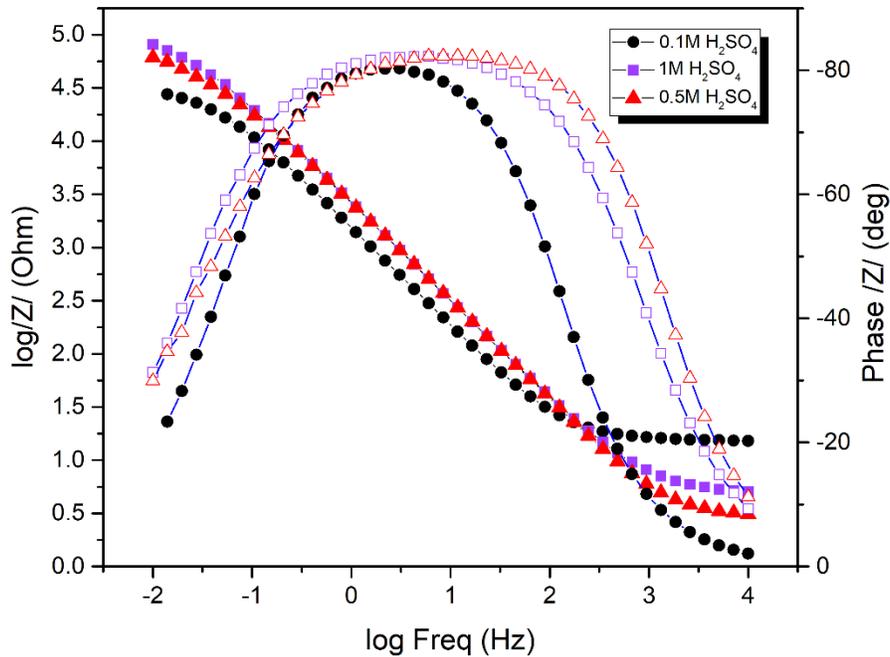
Por otro lado, se presenta el diagrama obtenido a partir de la técnica de impedancia electroquímica (ver Figura 36) donde se compara la variación de la resistencia a la transferencia de carga de las tres muestras expuestas a las diferentes concentraciones de ácido sulfúrico.



**Figura 36.** Curvas de impedancia electroquímica a diferentes concentraciones de ácido sulfuroso.

Como se puede observar en el diagrama anterior la tendencia a formar un semicírculo más pequeño se presenta en la concentración de 0.1M indicando que la resistencia a la transferencia de carga es menor a la de las otras dos concentraciones, dando un indicativo que el proceso de corrosión a esta concentración a temperatura ambiente es mayor, posteriormente le sigue 0.5M y por último 1M, esta última con la tendencia a formar un semicírculo más grande por consiguiente una resistencia a la transferencia de carga es más grande y por lo tanto el proceso de corrosión disminuye.

También se puede apreciar que el proceso de corrosión aumenta al disminuir la concentración del electrolito y la velocidad de corrosión disminuye al aumentar la concentración del electrolito, todo esto a temperatura ambiente. Posteriormente de la técnica de impedancia electroquímica se obtuvo los diagramas de Bode de las tres concentraciones del electrolito, realizando una comparación entre las tres que puede observarse en la Figura 37.



**Figura 37.** Diagrama de Bode-Impedancia y Bode-Fase a diferentes concentraciones de ácido sulfuroso.

Como se puede observar en el diagrama de Bode-Impedancia, las impedancias de las tres concentraciones son similares, aunque la menor impedancia pertenece a la concentración de 0.1M indicando una mayor presencia del proceso corrosivo, siguiendo la concentración de 0.5M y por último 1M. El ángulo de fase para la última impedancia medida demuestra que la concentración de 0.1M es el mayor de las tres con un valor aproximado de (está más cercano a 0), seguido de la concentración de 0.5M con aproximadamente  $-28^\circ$  y por último la concentración de 1M la cual presenta el menor ángulo de fase con  $-30^\circ$  acreditando una menor tendencia a la corrosión. En el rango de frecuencias en el que acontece la prueba de impedancia electroquímica es más reducido en la concentración de 0.1M con una tendencia a la corrosión mayor que las otras dos concentraciones.

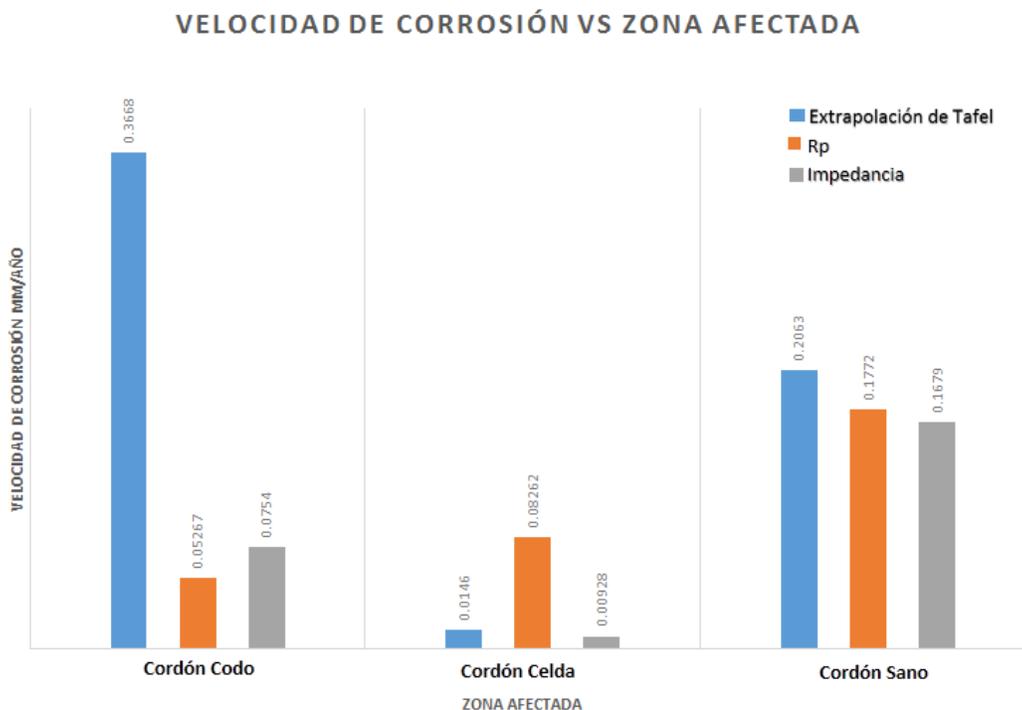
En la Tabla 17 se muestran las pendientes de Tafel, potencial de picado como también la densidad de corriente, y la velocidad de corrosión expresada en mm/año obtenidas mediante las tres técnicas antes descritas según la zona de afectada.

**Tabla 17.** Velocidades de corrosión obtenidas mediante Tafel,  $R_p$  e impedancia electroquímica

	<b>Cordón Codo</b>	<b>Cordón Celda</b>	<b>Cordón Sano</b>
<b>Ep (V)</b>	---	---	---
<b><math>I_{corr}</math> Tafel (mA/cm<sup>2</sup>)</b>	0.03162	0.001259	0.01778
<b><math>I_{corr}</math> <math>R_p</math> (mA/cm<sup>2</sup>)</b>	0.004541	0.007467	0.01528
<b><math>I_{corr}</math> Impedancia ( mA/cm<sup>2</sup>)</b>	0.0065	0.0008	0.01447
<b><math>V_{corr}</math> Tafel (mm/año)</b>	0.3668	0.01460	0.2063
<b><math>V_{corr}</math> <math>R_p</math> (mm/año)</b>	0.05267	0.08662	0.1772
<b><math>V_{corr}</math> Impedancia (mm/año)</b>	0.07540	0.009280	0.1679
<b>Ba (V/Década)</b>	0.120	0.120	0.4
<b>Bc (V/Década)</b>	-0.120	-0.120	-0.2

En la tabla anterior se observa que en ninguna de las muestras presenta potencial de picado. Las velocidades de corrosión son diferentes comparándolas por la técnica empleada por cada zona afectada, pero observando una gran diferencia en la zona del codo por el método de Tafel es mayor a las otras dos técnicas. En las otras dos zonas la diferencia no es tan notoria teniendo valores aproximados entre técnicas utilizadas para cada zona afectada. El comportamiento de la velocidad de corrosión que presentan las zonas de afectadas no es muy constante ya que no sigue un comportamiento definido debido a que la manufactura y las condiciones a las que está sujeto el material son diferentes entre sí y afectaron de distinta manera al material, pero se destaca que el mayor promedio de las velocidades de corrosión obtenidas es para el cordón de soldadura en la parte sin afectación, seguida del cordón del codo y por último el cordón de la celda de mezclado.

En la Figura 38 se muestra la gráfica de la variación de la velocidad de corrosión dependiente de la zona de afectada y la variación de la velocidad de corrosión dependiendo de la técnica electroquímica elegida.

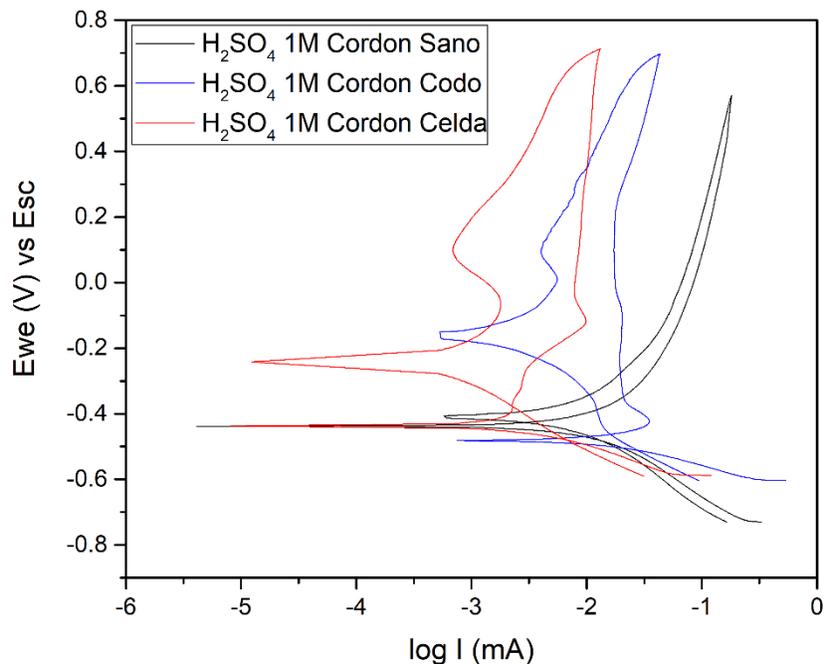


**Figura 38.** Velocidad de corrosión dependiente de la zona afectada y de la técnica electroquímica.

Como se ve en la gráfica de barras anterior el comportamiento de la velocidad de corrosión no sigue un comportamiento definido como en el caso de la concentración del electrolito, ya que las condiciones a las que estuvo sujeto el material son distintas entre cada zona afectada y la manufactura de cada cordón se realizó de manera distinta. Se observa que el mayor promedio de la velocidad de corrosión lo tiene la parte del cordón sano el cual es más propenso a corroerse, seguido del cordón del codo y por último el cordón con menos probabilidad de corroerse es el de la celda de mezclado.

En la Figura 39 se muestran las curvas de polarización cíclica de las muestras según la zona de afectación, como se muestra la zona de la celda de mezclado a pesar de su mayor densidad de corriente tiende a ser pasiva en concentración de 1M de ácido sulfúrico a temperatura ambiente, a potenciales -0.2 V hasta 0.7 V creado la película pasiva que protege al material base. Así mismo en la parte del codo tiende también a pasivarse a potenciales de -0.4 V a 0.2 V, pero a partir de ese potencial se rompe la película pasiva

aumentando la densidad de corriente de forma constante. Por otro lado, la parte del material sano no llega en ningún momento a ser pasiva obteniendo una densidad de corriente mayor que la zona del codo aquí la película pasiva no se llega a formar, aun así, no se dan indicios de una corrosión localizada por el contrario se presenta una corrosión homogénea.

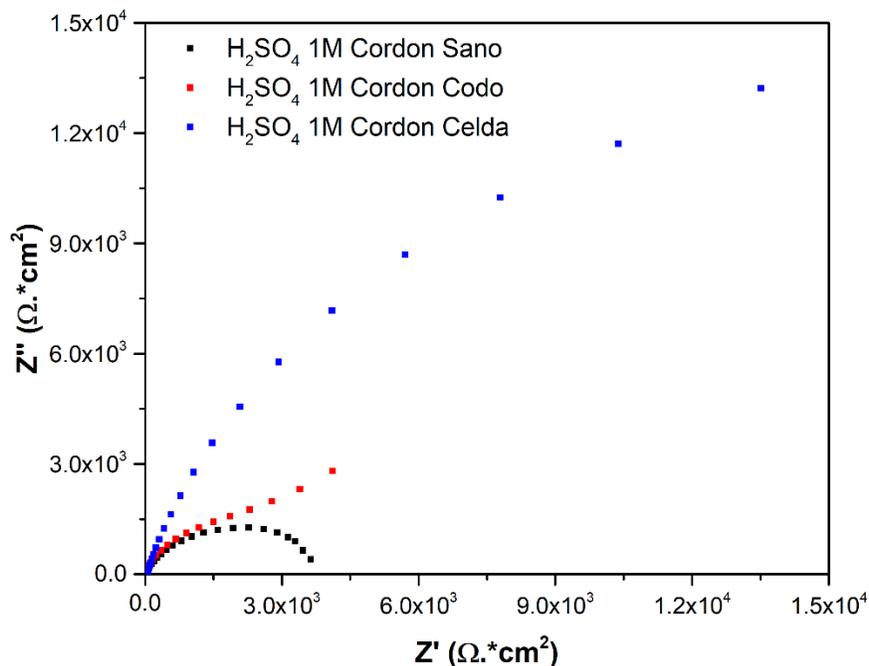


**Figura 39.** Curvas de polarización cíclica según la zona de afectada del sistema.

El comportamiento de los cordones de soldadura es consecuencia de su manufactura, como se puede observar en la gráfica cíclica el cordón de soldadura de la celda fue el que mejor respondió ya que, aunque tenga mayor velocidad de corrosión el material en esta zona tiende a pasivarse, el cordón del codo por el contrario hay intervalo de potencial en el que se pasiva pero después de un tiempo más corto cuando alcanza los 0.2V tiende a romperse la capa pasiva.

Por último, el cordón de soldadura de la parte del material sano, aunque físicamente no sufrió daño alguno y es junto con el cordón de la celda las dos zonas que más velocidad de corrosión, de igual manera este cordón no fue elaborado de la manera correcta e incluso más deficiente que el de la zona del codo, ya que este en ningún momento tiende a pasivarse si no que el proceso de corrosión sigue su curso, lo cual indica que las condiciones que actuaban sobre el material fueron una de las causas principales por las que las piezas del generador fallaron.

En el diagrama de Nyquist (ver Figura 40) se compara la variación de la resistencia a la transferencia de carga de las tres muestras expuestas de las diferentes zonas de afectas en concentración de 1M de ácido sulfúrico.

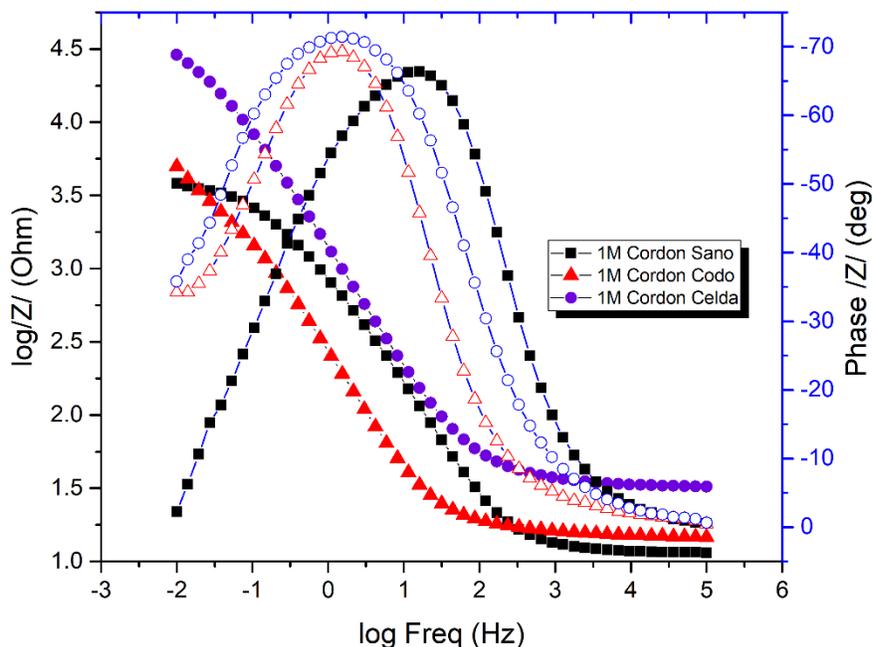


**Figura 40.** Curvas de impedancia electroquímica de las diferentes zonas de afectación.

Se puede identificar que la zona del cordón sano tiene la menor resistencia a la transferencia de carga elevando su velocidad de corrosión, aunque las densidades de corriente no son tan elevadas esta parte del generador es más propensa a corroerse en concentraciones de 1M de ácido sulfúrico a temperatura ambiente debido posiblemente por falta de un tratamiento de pasivado o un tratamiento térmico después la soldadura.

En la zona del codo se observa también una baja resistencia a la transferencia de carga con valores de densidad de corrosión similares a la del cordón sano, pero a diferencia de este, la zona del codo tiende a pasivarse. Por último, la celda tiene la mayor resistencia a la transferencia de carga con reducidas velocidades de corrosión, llegando a pasivarse el material y manteniendo esta capa sin presentarse ningún aumento en la densidad de corriente, esto quiere decir que el cordón de soldadura respondió correctamente al ataque electroquímico del ácido sulfúrico a temperatura ambiente, sin en cambio otros factores llevaron a la zona de la celda que fallara.

De la técnica de impedancia electroquímica se obtuvo los diagramas de Bode impedancia, realizando una comparación entre las tres zonas afectadas donde puede observarse en la Figura 51



**Figura 41.** Diagrama de Bode-Impedancia y Bode-Fase de las diferentes zonas afectadas.

En el diagrama de Bode-impedancia se muestra que la zona de la celda tiene mayor impedancia significando que el fenómeno de corrosión es menos propenso a presentarse en esta zona, a su vez la zona del codo tiene mayor impedancia que la zona del material sano, esta última zona tiene más tendencia a presentar corrosión homogénea como se observó en la curva de polarización cíclica.

Un ángulo de fase mayor dictamina que el proceso de corrosión es más propenso a presentarse, la zona del material sano cuenta con un ángulo mayor en comparación a las otras zonas afectadas con un ángulo de  $-65^{\circ}$  ya que se encuentra más cercano al 0, seguido de la zona del codo con  $-68^{\circ}$  y finalmente la zona de la celda cuenta con un ángulo de  $-72$  aproximadamente, presentando esta zona una menor tendencia al proceso de corrosión.

## 6.3 Análisis de las técnicas de inspección visual

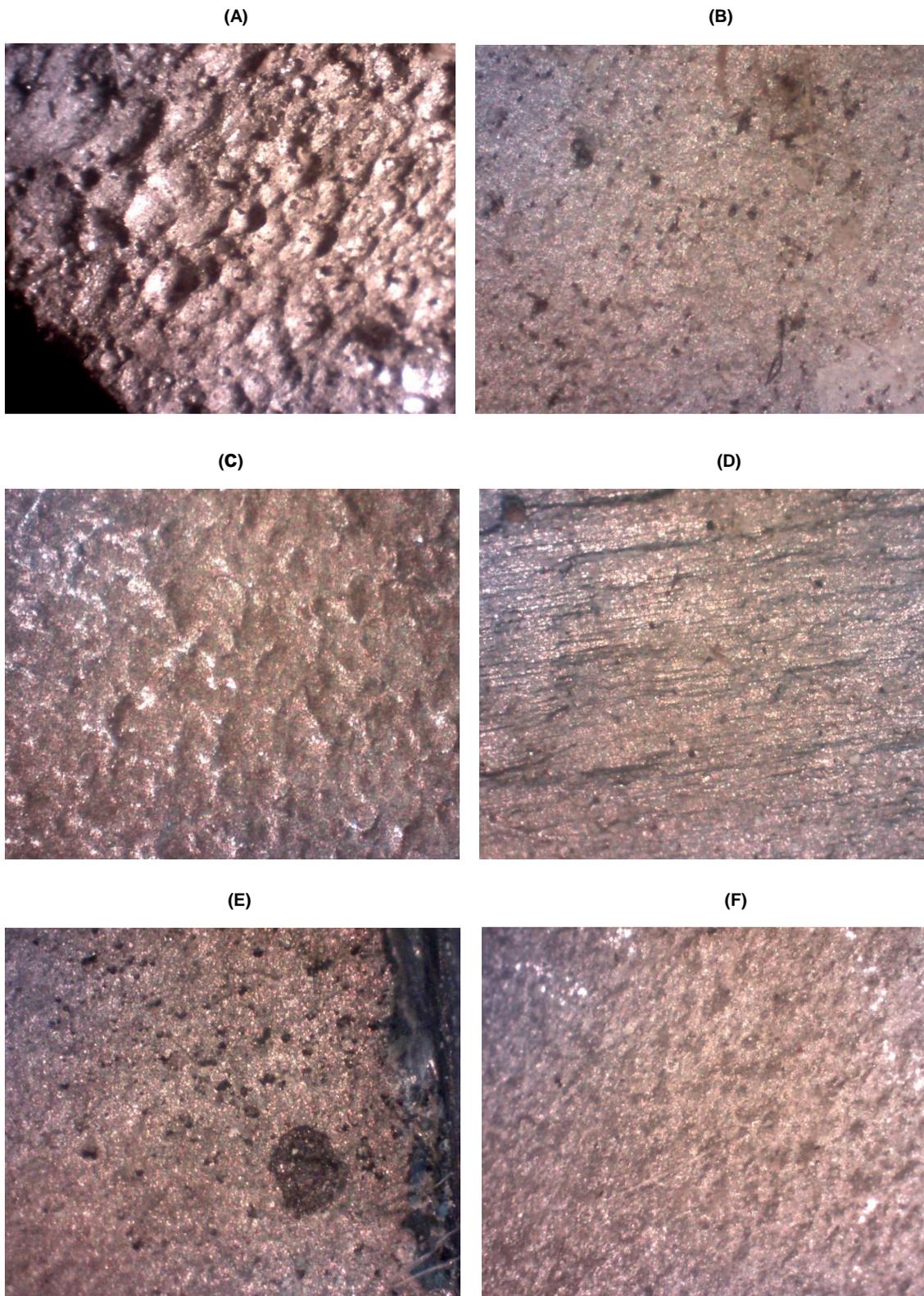
### 6.3.1 Análisis morfológico.

El estudio al codo se realizó mediante un estereoscopio, microscopia óptica y microscopia electrónica de barrido situando el análisis metalográfico en diferentes zonas de la pieza. Primeramente se observó en el estereoscopio, donde se lograron detectar varias zonas afectadas por corrosión y la acumulación de partículas debida a la quema de azufre sólido en la superficie interior del trayecto del tubo y el codo a 90°, notándose una superficie interna muy rugosa y dañada en la tubería donde los humos producto de la quema del azufre van en ascenso (A), posteriormente la morfología de la superficie cambia cuando el flujo sale del codo a 90° a una menos rugosa (B) en comparación a la anterior aun así se reflejan algunas perforaciones en el material producto del choque de partículas con la superficie.

En la parte vertical de la tubería donde el fluido de trabajo entra en la celda de mezclado se notó una morfología demasiado rugosa, y cavidades formadas en la superficie interna de la entrada de la celda de mezclado (C). También se logró detectar diferentes cambios de morfología en la celda de mezclado, ya que las conforme el SO<sub>2</sub> avanza a través de la celda se lleva a cabo una transferencia de calor y masa entre este y el agua, debido a la gran diferencia de temperaturas entre un agente (dióxido de azufre con una temperatura de aproximadamente 450 °C a 500 °C) y el otro agente (agua se encuentra a temperatura ambiente del lugar aproximadamente 20 °C a 25 °C), afecta de manera distinta a la superficie del acero (D y E).

Por último, se analizó la superficie a la salida de la celda de mezclado donde el dióxido de azufre se disolvió en el agua para formar el ácido sulfuroso aquí la superficie es más homogénea, No se muestran cambios notables en el grosor de la pared de la celda ni algún tipo de fractura, aunque inevitablemente presenta imperfecciones como algunas hendiduras, pequeñas picaduras que no dañan de manera notable al material (F). En esta zona no se detectó afectaciones en los cordones de soldadura que conforman la pieza, dando la apariencia de que el material está sano y es apto para trabajar con el ácido sulfuroso a ciertas concentraciones y temperaturas.

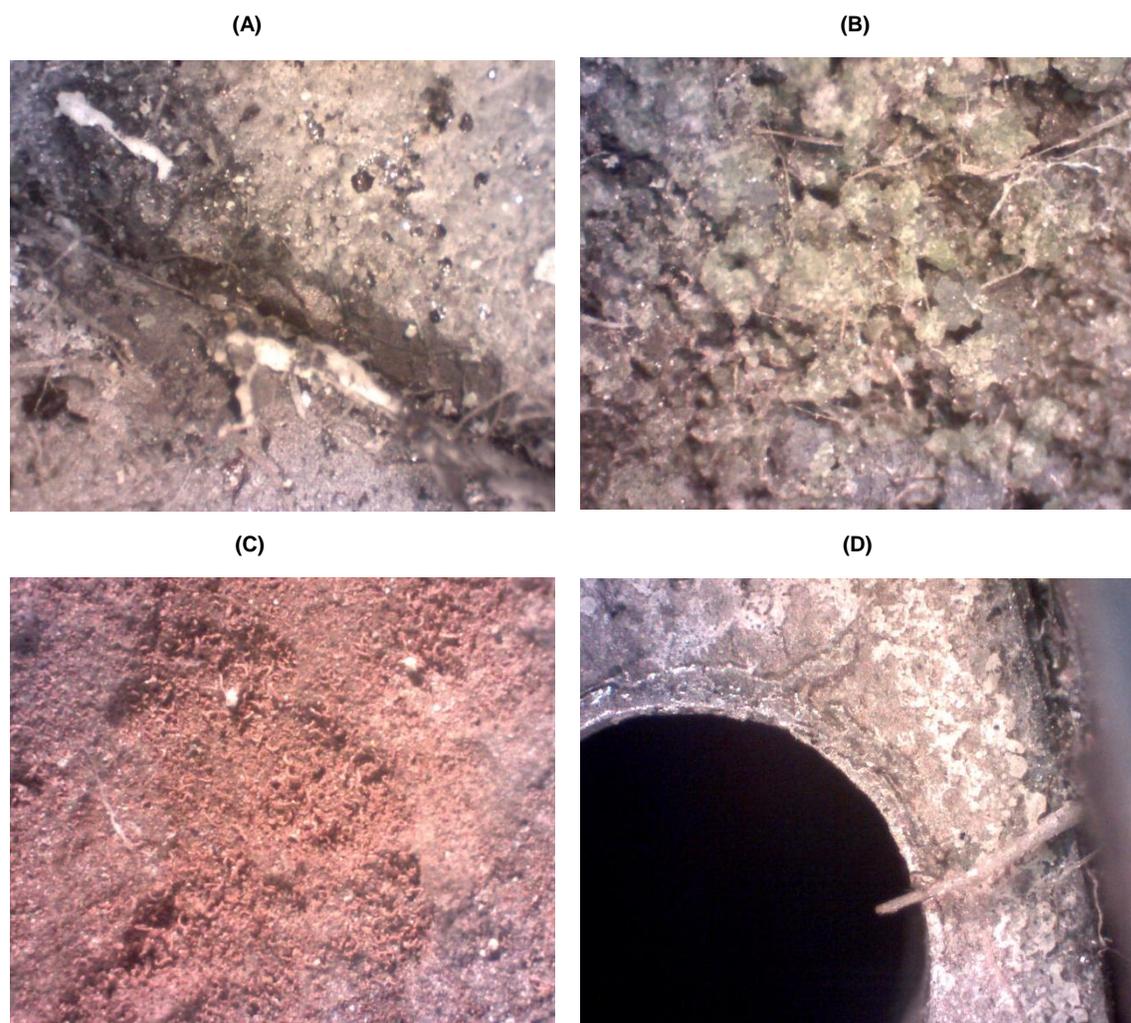
En la figura 42 se observan las comparaciones de las superficies internas de las piezas del generador, desde que el SO<sub>2</sub> sale del quemador hasta la salida del ácido sulfuroso de la celda de mezclado.



**Figura 42.** Comparación de las superficies internas; tubería saliendo del quemador de azufre (A), tubería saliendo del codo (B), tubería de entrada de la celda (C), parte superior de la celda (D), zona de mezcla en la celda (E) y salida del ácido sulfuroso de la celda (E) vistas a 50x.

De igual manera en el estereoscopio se detectó la presencia de una abundante acumulación de partículas desde la salida del quemador de azufre hasta la celda de mezclado, las partículas halladas tienen dimensiones que van desde las micras hasta algunas con varios milímetros de longitud con formas irregulares, las cuales no se obtuvieron sus dimensiones inmediatas ya que no se contaba con el instrumento de medición adecuado.

En la figura 43 observamos distintas zonas del generador en donde se encontraron partículas de distintos tamaños y formas que ocasionaron que la capa pasiva se regenerara.



**Figura 43.** Partículas atrapadas en la superficie interna del acero inoxidable; en los cordones de soldadura (A), partes convexas y cóncavas de los codos (B), en la entrada de la celda (C) y en los orificios donde el agua entra a la celda de mezclado (D) vistas a 50x

Cabe mencionar que la mayor concentración de partículas tiene recinto en todos los cordones de soldadura que hay desde la salida del quemador hasta la entrada de la celda de mezclado (A), en la tubería que sale del quemador y en los codos se aglomeran en las partes cóncavas y convexas de este (B), así también en la entrada de la celda ya que esta es ensamblada a presión a la tubería (C), también encontramos partículas de distintos tamaños en los orificios donde el agua entra a la celda de mezclado (D).

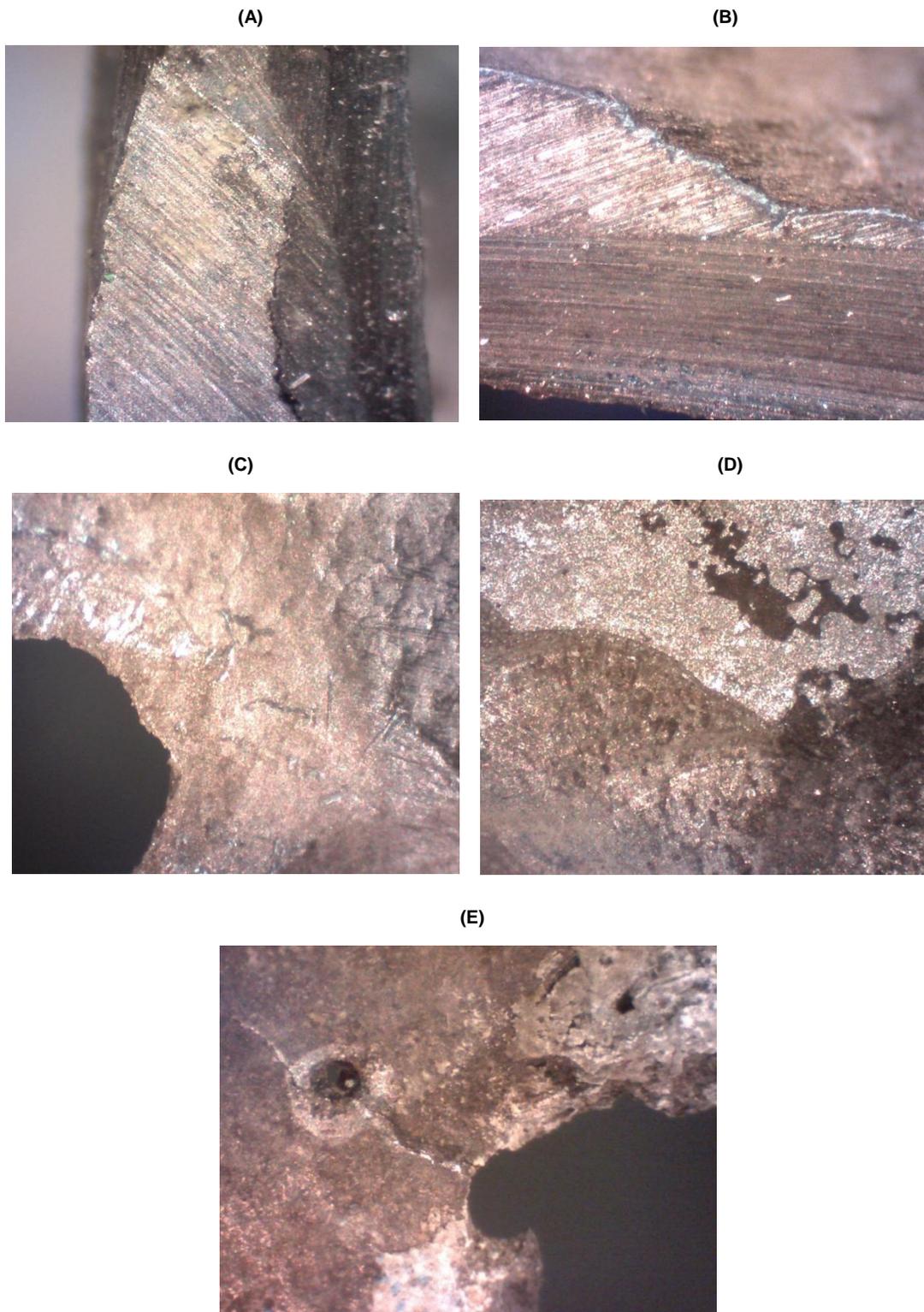
A la salida de la celda las partículas encontradas son muy escasas y sus dimensiones son desde unas cuantas micras, deduciendo así que todas las partículas quedan aglomeradas en la tubería ya que solo unas cuantas salen del generador.

Por último, en la Figura 44 se observan los diversos daños causados por las partículas que fluyen en el interior del tubo, encontrando zonas donde la pared de la tubería adelgazaba su grosor a consecuencia del fenómeno de erosión que se presentó en el acero inoxidable tanto en la parte cóncava y convexa del codo (A) como en diversas partes de la celda de mezclado (B), también causando patrones de flujo en distintas partes del generador que incluyen las tuberías donde viaja el  $\text{SO}_2$  y en la parte superior de la celda de mezclado.

Se lograron identificar perforaciones en el material halladas en la zona afectada por el calor (ZAC) de los cordones de soldadura tanto del codo, así como los que conforman la parte de la celda de mezclado (C).

En las uniones soldadas del codo, así como la que une la celda de mezclado con una parte de la tubería se logra percatar el desprendimiento de material del tipo frágil ya que no hay un desgarramiento del material como en las fracturas dúctiles que pueden ser consecuencia de corrosión bajo tensiones (D), se detectan grietas y picaduras en todas las zonas afectadas por el calor de estos cordones de soldadura (E).

También se tiene la teoría que posiblemente el adelgazamiento de la pared, así como la rugosidad que presenta la celda de mezclado fueron generadas por la liberación de energía cuando el agua entra en contacto con el dióxido de azufre a alta temperatura



**Figura 44.** Fallas localizadas en el generador; adelgazamiento de pared en la parte convexa y cóncava de los codos (A), adelgazamientos en la celda de mezclado (B), perforaciones y desprendimiento de material en la ZAC (C y D), grietas y picaduras en la ZAC (E) vistas a 50x

### 6.3.2 Análisis microscópico

Primeramente, se estudió el material mediante microscopía óptica que consistió en observar el material en una zona donde no se presentó ninguna falla y su estado físico es aparentemente bueno. Esto se realizó para caracterizar el material y realizar una comparación con microestructuras obtenidas de la literatura y para detectar algún indicio de posible corrosión intergranular o defectos en la microestructura del material que puedan brindar respuestas de cuáles fueron las causas que ocasionaron las fallas presentadas durante la operación del generador de ácido sulfuroso. En la Figura 45 se muestra la zona de estudio

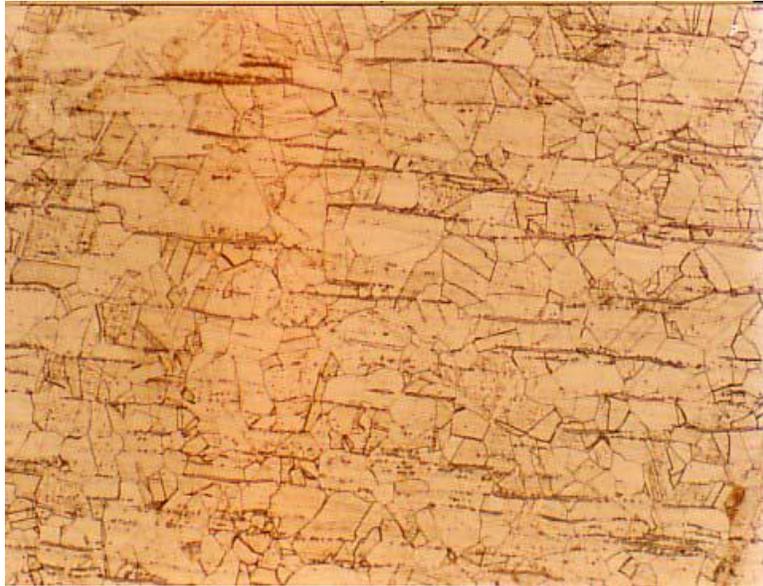


**Figura 45.** Identificación de la zona en estudio en la pieza "Celda" mediante microscopía óptica.

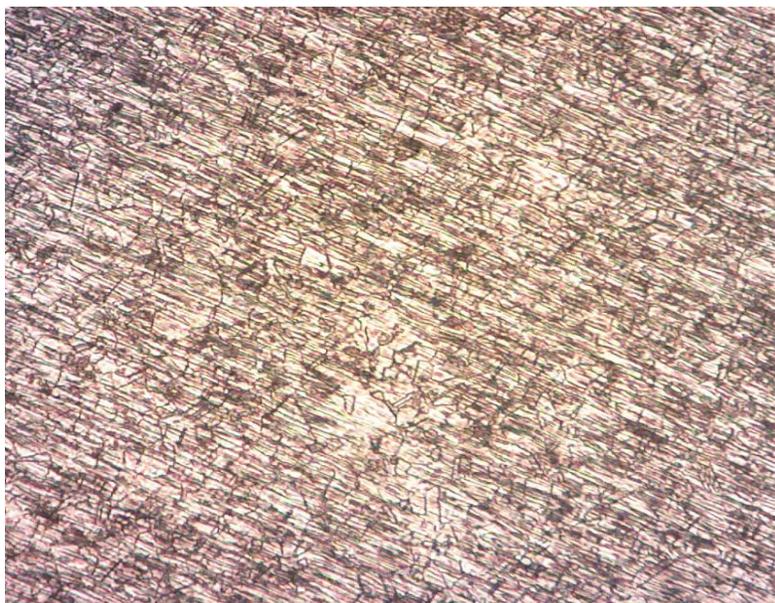
La Figura 46 muestra una microestructura de un acero austenítico AISI 304 obtenido de la literatura y en la Figura 47 se muestra la microestructura de la zona de estudio, observando una microestructura similar a la obtenida de la literatura, se observan granos grandes equiaxiales de tipo austenítico revelados con el ataque electroquímico con ácido oxálico al 10% aunque presenta un sobreataque y ralladuras, pero sin impedir observar los granos austeníticos.

Con el análisis químico antes obtenido y la microestructura revelada por el generador se puede confirmar que el acero experimental es un acero austenítico AISI 304. Como se observa en la microestructura de la muestra no presenta ningún tipo de falla

microestructural ni sensibilización del material, con esta información se puede entender que la fabricación de la tubería de acero inoxidable fue manufacturada correctamente dando una respuesta favorable a las condiciones que hay en esta zona del generador como la temperatura, concentración del ácido sulfuroso y dinámica del fluido.



**Figura 46.** Microestructura del acero 304. Mostrando inclusiones de sulfuro vista a 100x.



**Figura 47.** Microestructura del acero AISI 304 obtenida mediante ataque electroquímico con ácido oxálico al 10% vista a 50x.

Posteriormente, se identificaron varias zonas de estudio en las partes del codo y la celda del generador para realizar un análisis mediante microscopía óptica y microscopía electrónica de barrido para observar las fallas presentadas en dichas zonas; la primer zona se concentra en el codo, en la zona afectada por el calor de los cordones de soldadura que unen al codo con la tubería (A) y en las perforaciones del lado convexo (B), la segunda zona comprende la zona afectada por el calor (ZAC) del cordón de soldadura que une un pequeño tramo de tubería con la celda de mezclado (C) y la tercera zona es comprendida por la zona afectada por el calor en el cordón de soldadura que une la salida de la celda con la tubería de suministro de ácido sulfuroso (D) como se observa en la Figura 48.



**Figura 48.** Identificación de las zonas en estudio; ZAC en la unión del Codo (A), lado convexo del codo (B), ZAC en la unión de la entrada de la celda (C), ZAC de la salida de la celda de mezclado (D), mediante microscopía óptica y microscopía electrónica de barrido.

Al someterse las probetas al microscopio electrónico de barrido se observó la morfología de ellas detectando aglomeraciones de partículas producto de la quema de azufre las cuales se midieron con el microscopio para obtener referencias de las dimensiones de estas partículas y su distribución en las diferentes partes del generador.

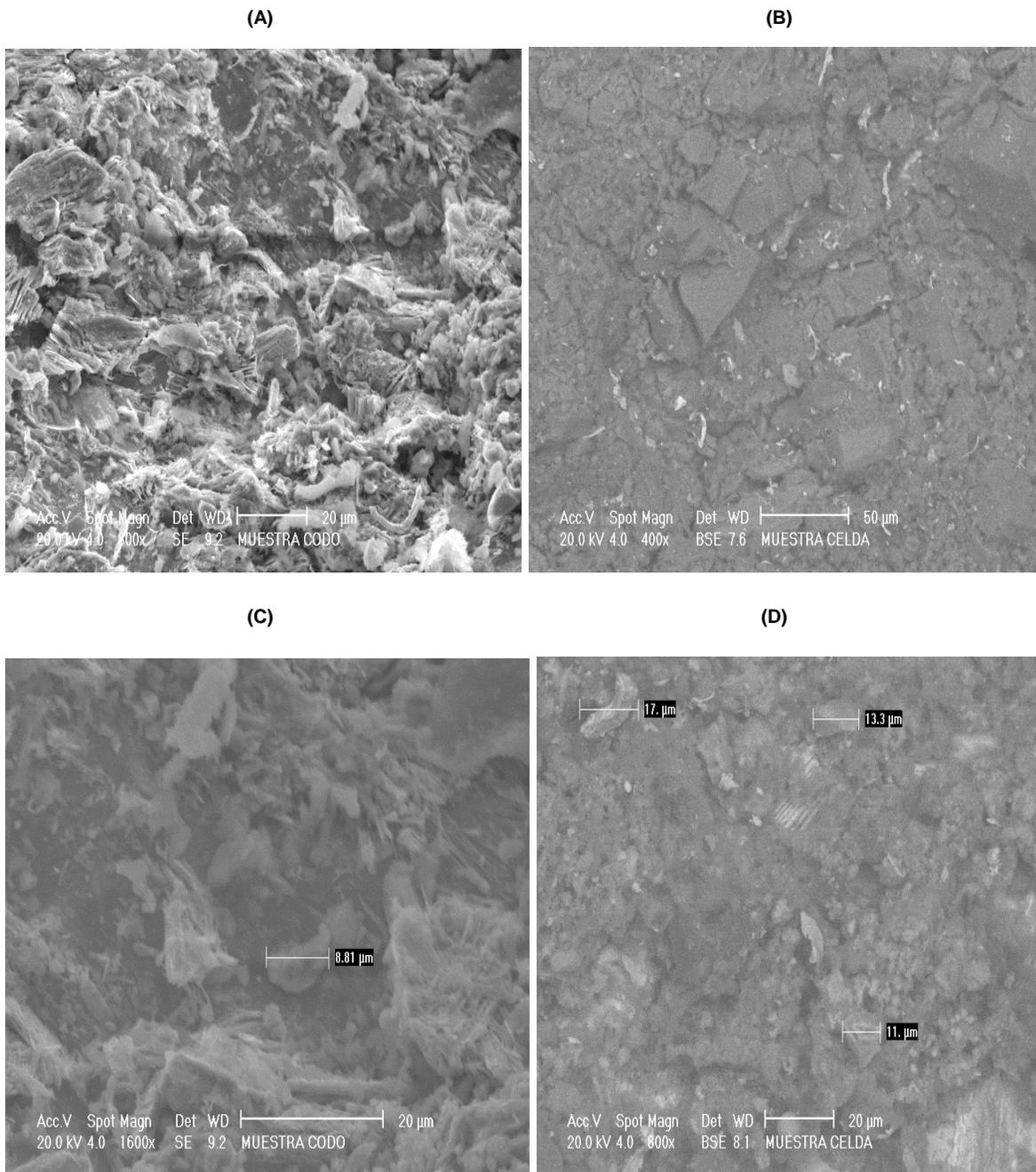
En la parte interna del codo en las zonas A y B designadas anteriormente se observa una gran cantidad de partículas adheridas a la superficie interna de la tubería, aquí las dimensiones de las partículas van aproximadamente desde una micra hasta las 20 micras que en promedio las partículas halladas miden de 9 a 10 micras aproximadamente (A y C), aunque inicialmente las partículas encontradas en esta zona registran dimensiones que van desde algunos cuantos milímetros hasta las más grandes que alcanzan el centímetro.

También se detectaron partículas atrapadas en la zona de acoplamiento entre la tubería y la entrada de la celda de mezclado, cuyas dimensiones van desde 11 a 17 micras hasta partículas de algunos cuantos milímetros de longitud (B y D), aquí la celda de mezclado entra a presión a la tubería donde circula el  $\text{SO}_2$  para su facilidad de reemplazo. Por último, en la salida de la celda de mezclado no se observaron partículas de tamaño importante que afectaran a la superficie de manera grave.

Las aglomeraciones de partículas afectan mas a la tubería por donde fluye el  $\text{SO}_2$  ya que salen directamente del quemador de azufre y en el codo ya que el cambio repentino de dirección hace que las partículas más pesadas queden estancadas en la parte cóncava y otras menos pesadas en la parte convexa del codo, quedando en estas zonas las partículas más grandes producidas en la quema del azufre.

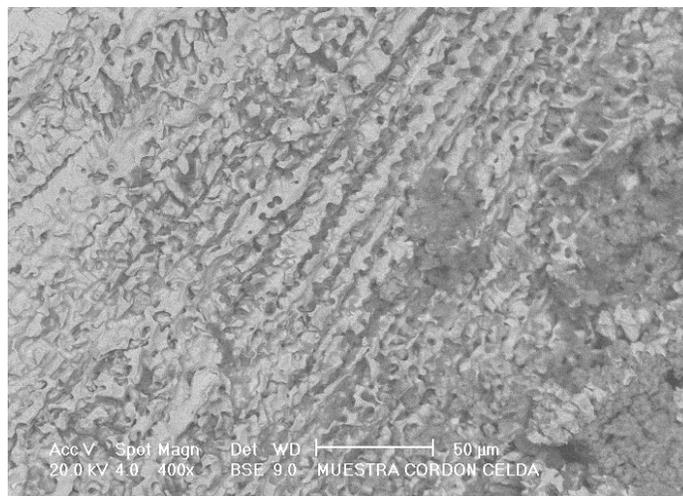
También otra zona afectada es la entrada de la celda ya que los acoplamientos de esta producen juntas, en las cuales las partículas se alojan con mayor facilidad, poco a poco las partículas que lograron llegar a la celda van disminuyendo en la superficie del acero con la entrada del agua, ya que muchas de ellas logran disolverse cuando la reacción se lleva acabo, quedando así partículas de mínima longitud a la salida de la celda que son arrastradas por el flujo del ácido sulfuroso.

Las aglomeraciones de partículas producto de la quema del azufre y sus dimensiones antes descritas pueden observarse en la Figura 49.

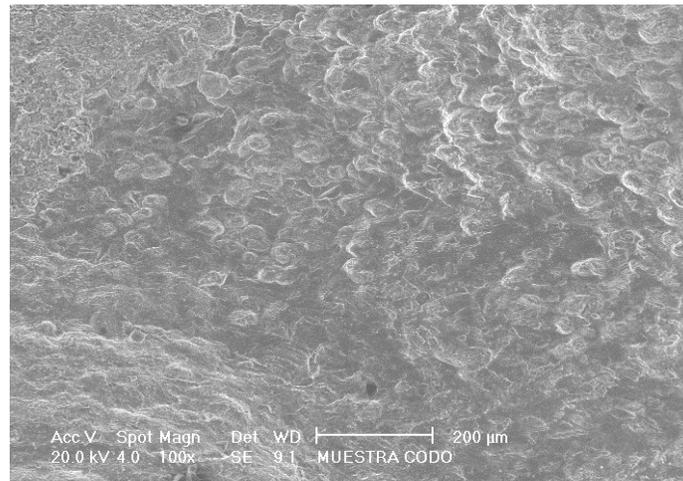


**Figura 49.** Partículas atrapadas en la superficie interna del Codo (A 800x y C 1600x), partículas aglomeradas en la entrada de la celda de mezclado (B 400x Y D 800x) observadas en el microscopio electrónico de barrido a 800x.

Las partículas no solo se aglomeraron en distintos puntos del generador si no que también provocaron un fenómeno conocido como erosión, donde las partículas adoptaron la velocidad del fluido donde las partículas menos pesadas golpearon la superficie causando cráteres y deprendiendo el material del que está fabricado el generador como es el caso del codo, ya que aquí el cambio de dirección del flujo es repentino provocando el choque de partículas ligeras en el lado convexo. Las partículas más pesadas fueron arrastradas por el fluido sobre la superficie del acero inoxidable causando patrones de flujo como es el caso de la entrada de la celda (ver Figura 50) y en la tubería donde viaja en ascenso el  $\text{SO}_2$  provocando adelgazamientos en las paredes de las tuberías para posteriormente quedar aglomeradas en la superficie interna del generador de ácido sulfuroso.

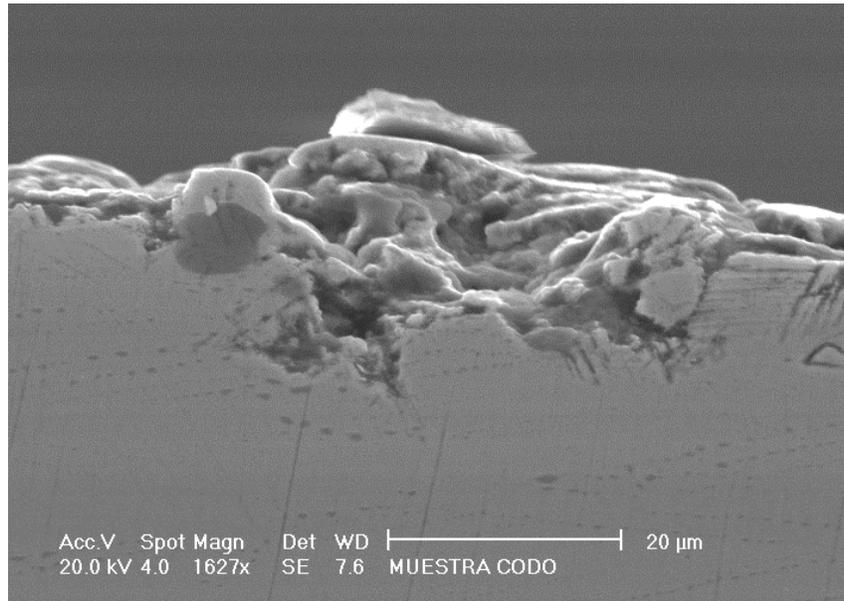


**Figura 50.** Patrones de flujo dejados por las partículas sólidas que fluyen junto con el  $\text{SO}_2$  vistos a 400x.



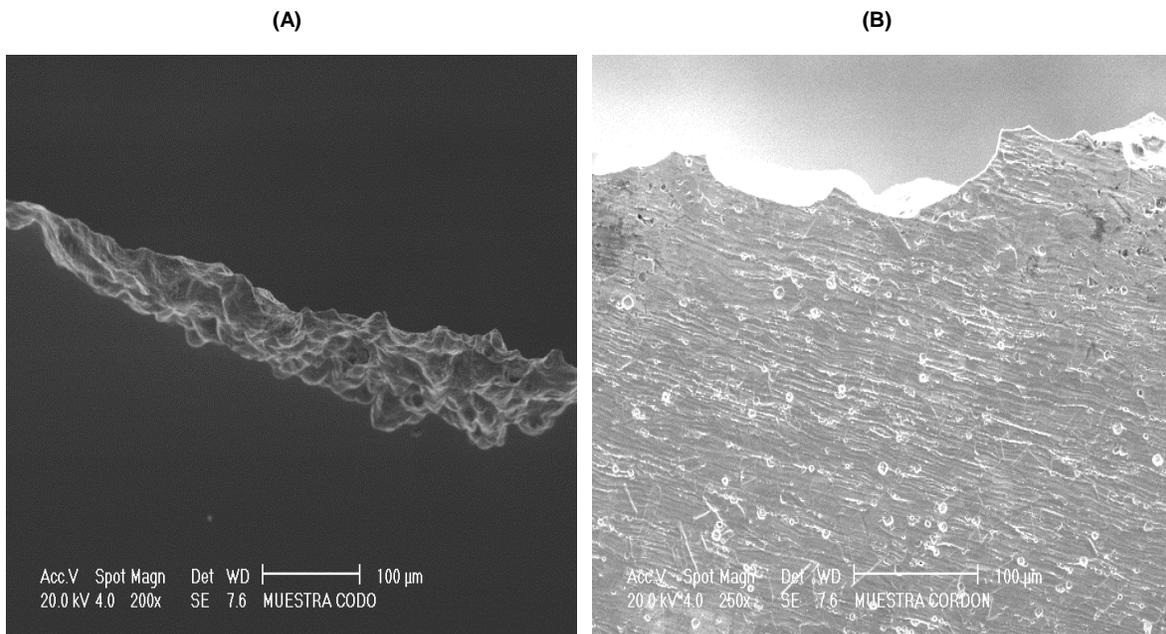
**Figura 51.** Patrón de flujo dejado por las partículas que fluyen a través de la tubería de acero inoxidable visto a 100x.

Se observaron de igual manera en el microscopio electrónico de barrido las fracturas acontecidas en las diferentes partes del generador, detectando fracturas del tipo dúctil ya que se logran ver valles y desgarramiento del material. En la parte convexa y cóncava del codo las grietas y el desprendimiento de material pueden deberse al choque y arrastre de partículas provocadas por el fenómeno de erosión como se muestra en la Figura 52



**Figura 52.** Daños que presenta la superficie del codo a consecuencia del choque de partículas vistos a 1627x.

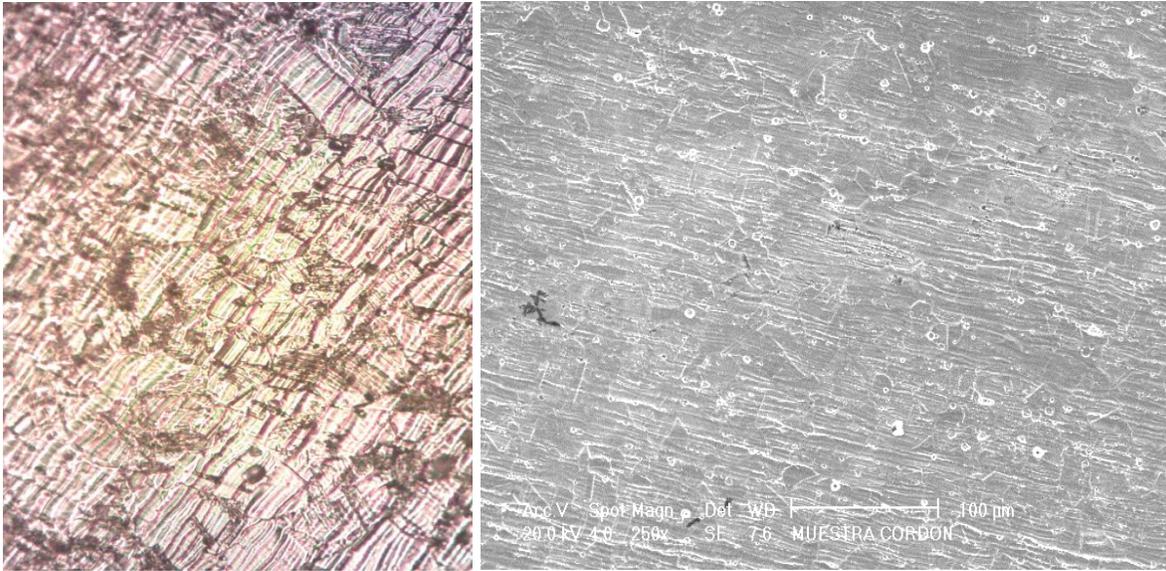
En el caso de las fracturas que se generaron en la zona afectada por el calor estas podrían haberse generado por un tipo de corrosión denominada corrosión bajo tensión que da pie a que no se realizó un tratamiento de alivio de esfuerzos a las piezas deformadas en frío ya que estas tensiones se generan por la soldadura. Las fracturas generadas en esta zona son muy semejantes tanto en el codo (A) como en las uniones de la celda de mezclado (B), de tipo transgranular y dúctiles como se muestra en la Figura 53



**Figura 53.** Fracturas presentadas en la zona afectada por el calor; en las uniones del codo y en la unión de la tubería con la celda de mezclado vistas a 200x.

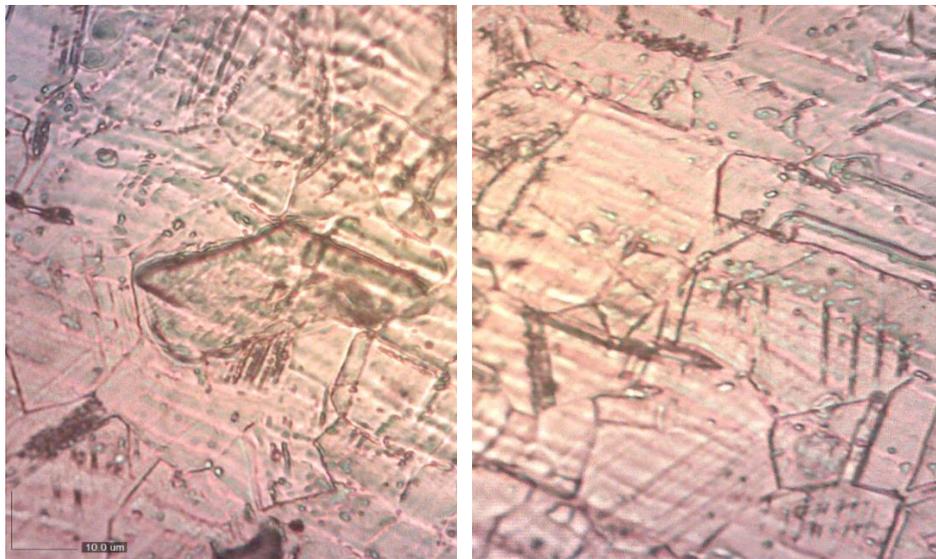
Por último, se obtuvieron las microestructuras de las zonas de estudio que anteriormente se describieron. Como se muestra en la Figura 54 se observa la microestructura de la zona afectada por el calor de las uniones del codo, detectando varios carburos de cromo tanto en la matriz austenítica como en aglomeraciones en los límites de grano los cuales indican la presencia de sensibilización en el material. Aun así, la presencia de sensibilización en un material no es factor que determina la corrosión en un metal, pero en particular en esta zona las aglomeraciones de partículas sólidas que viajan junto con el dióxido de azufre desarrollando un fenómeno de erosión acompañada de la alta temperatura del fluido llevaron a la inevitable falla del material sin dar oportunidad a la renovación de la capa pasiva de óxido de cromo característica de los aceros inoxidable.

Por el tipo de fractura del tipo transgranular y dúctil nos conduce a la presencia de corrosión bajo tensiones la cual puede presentarse por no aplicar un tratamiento de alivio de tensiones, provocadas por la soldadura en las piezas.

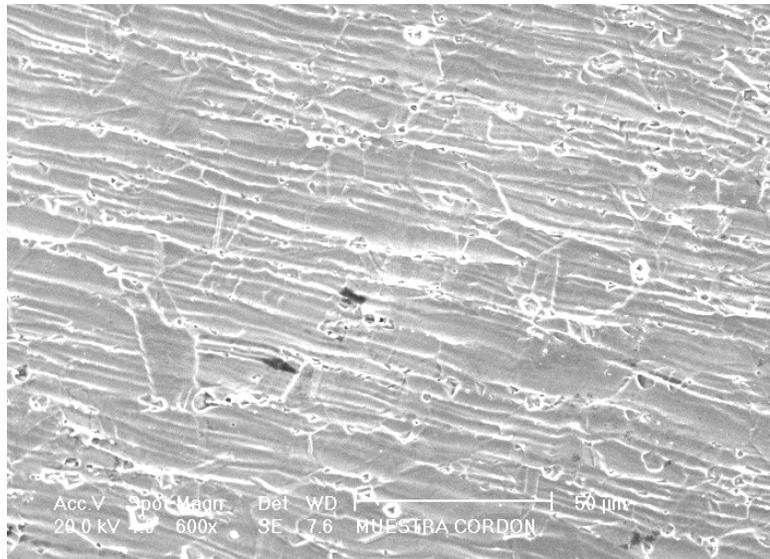


**Figura 54.** Microestructura de la ZAC a la salida del Codo observada en el microscopio óptico a 500x y en el microscopio electrónico de barrido a 250x.

De igual manera en la entrada de la celda se observó una microestructura con mayor número de carburos de cromo en la matriz, así como en los límites de grano, detectando un nivel más alto de sensibilización del material que en la parte del codo, aunque de la misma manera que con la pieza codo, los factores (aglomeraciones de partículas sólidas, erosión y la alta temperatura del fluido) aceleraron la corrosión del generador por la falta de aireación para la renovación de la capa pasiva de óxido de cromo (ver Figura 55 y 56)

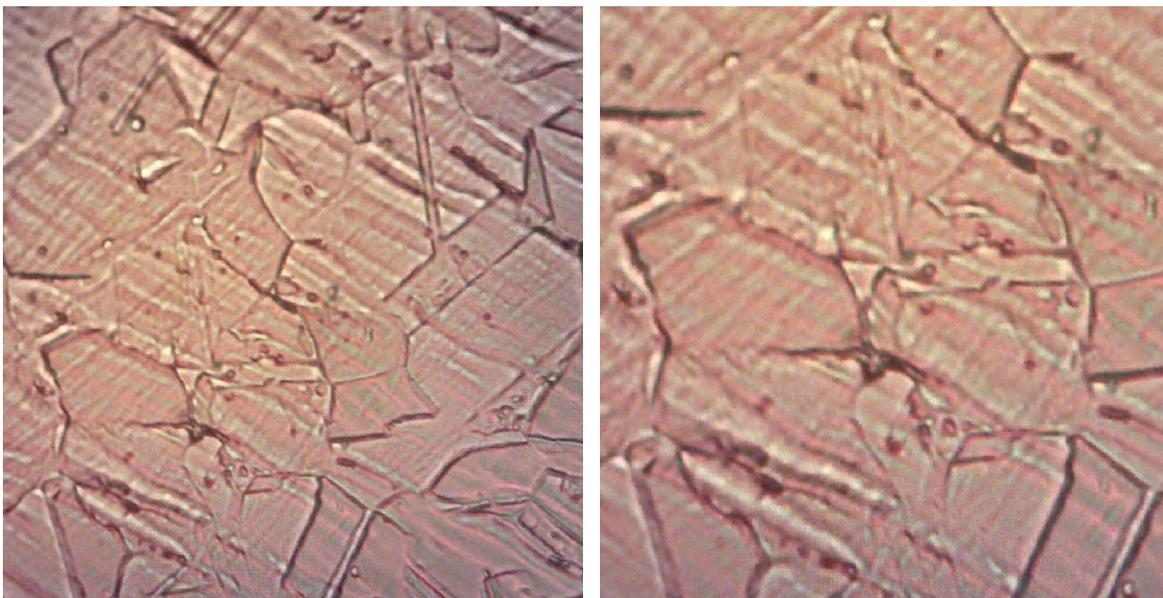


**Figura 55.** Microestructura de la zona afectada por el calor de la entrada de la Celda vista a 500x.

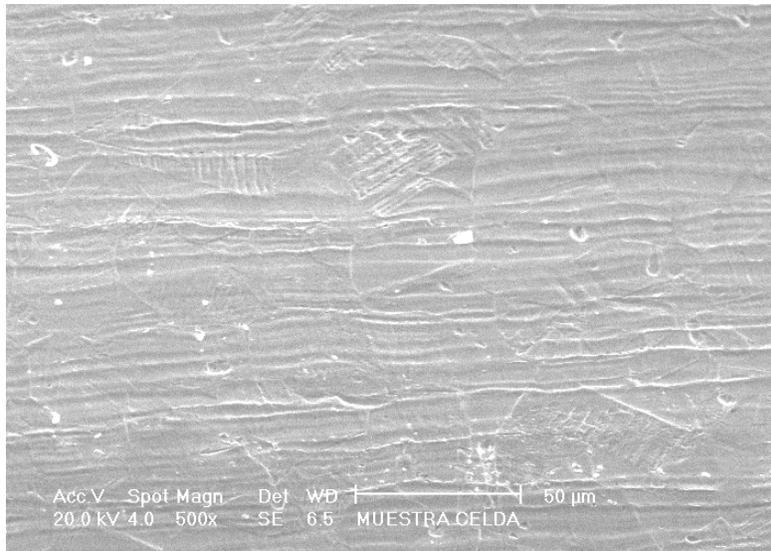


**Figura 56.** Microestructura de la zona afectada por el calor de la entrada de la Celda vista a 600x.

Por último, para la zona de estudio que se encuentra a la salida de la celda de mezclado se puede observar en su microestructura algunos carburos de cromo en la matriz austenítica, así como algunos carburos en forma de glóbulos y en pequeñas aglomeraciones situadas en los límites de grano como se observa en la Figura 57, indicando un grado bajo de sensibilidad en la zona afectada por el calor del cordón de soldadura de esta zona.



**Figura 57.** Microestructura de la ZAC a la salida de la celda observada en el microscopio óptico a 500x.



**Figura 58.** Microestructura de la ZAC a la salida de la celda observada en el microscopio electrónico de barrido a 500x.

En la Figura 58 se muestran también se observan los carburos de cromo dispersos en algunas zonas de la matriz austenítica y en los límites de grano, afirmando así el bajo nivel de sensibilización que posee el material en estudio, indicando que los procesos de soldadura no fueron los correctos y omitiendo los procedimientos adecuados para este tipo de soldaduras ya que la aplicación que tienen las piezas soldadas en el generador de ácido sulfuroso tienen condiciones de alto riesgo para el material empleado.

En general la presencia de agentes como las partículas que fluían en el  $\text{SO}_2$ , que provocaron un fenómeno de erosión en toda la superficie de las tuberías donde el fluido circulaba, la temperatura del proceso, la turbulencia del flujo, la sensibilización del material debido a un deficiente proceso de soldadura ocasionaron que el material en servicio fuera incapaz de soportar esta demanda, anexando también otros factores que se omitieron durante el proceso de fabricación del ácido sulfuroso como lo es el diseño mismo del generador así como la manufactura del mismo.

#### **6.4 Análisis del diseño y soldadura del generador**

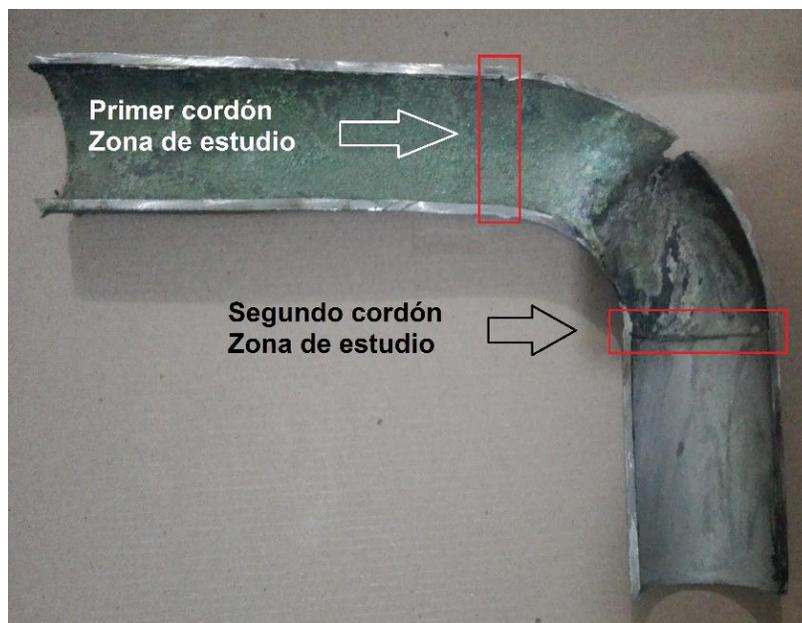
Uno de los problemas detectados en el funcionamiento del generador fue la manufactura del mismo, ya que dos de los tipos de corrosión que se presentaron en el generador (Corrosión intergranular y corrosión bajo tensión) fue por motivos de una incorrecta

aplicación de soldadura y de la posible omisión de los tratamientos térmicos después de la misma.

En este apartado se analizan morfológicamente los tres cordones estudiados anteriormente de manera microestructural de la siguiente manera:

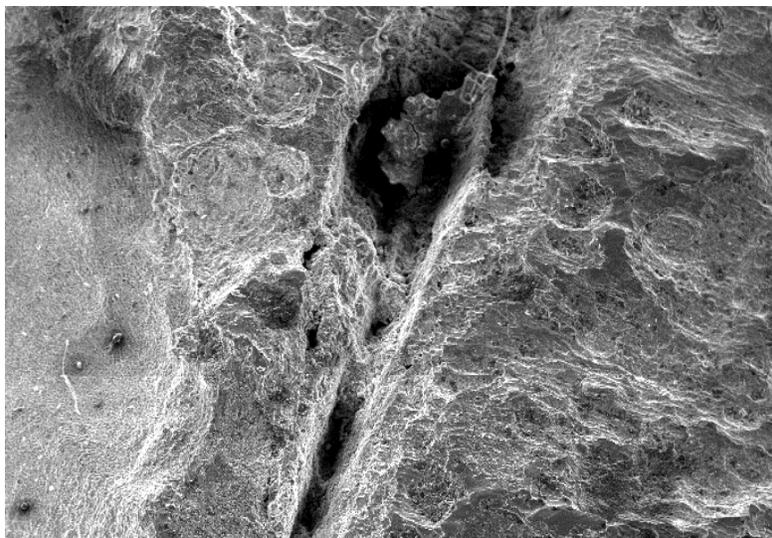
- a) Cordón de soldadura codo
- b) Cordón de soldadura entrada de la celda-tubería
- c) Cordón de soldadura salida de la celda-tubería

En la Figura 59 se muestra la zona de estudio que involucra a los dos cordones de soldadura que unen al codo con la tubería.

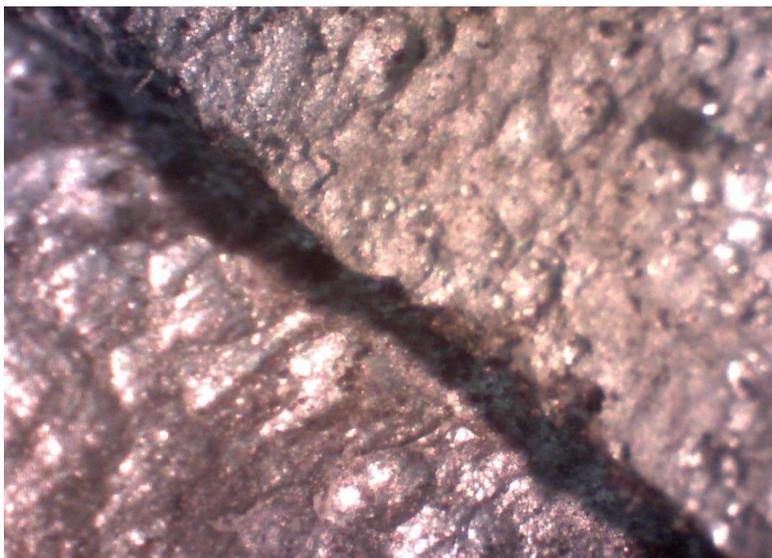


**Figura 59.** Cordones de soldadura observados mediante microscopía de barrido y estereoscopia.

En la Figura 60 se muestra la morfología del primer cordón de soldadura mediante microscopía electrónica de barrido y en la Figura 61 se muestra también observado en el estereoscopio. En las imágenes se observa deficiencia en la penetración de la soldadura la cual en ciertas zonas no obtuvo suficiente profundidad para unir las dos juntas, también se percibe algunas partículas extrañas que quedaron atrapadas en la superficie interna de la tubería. A sí mismo la morfología de la superficie en ambos lados del cordón de soldadura es similar con alta rugosidad y desprendimiento de material.

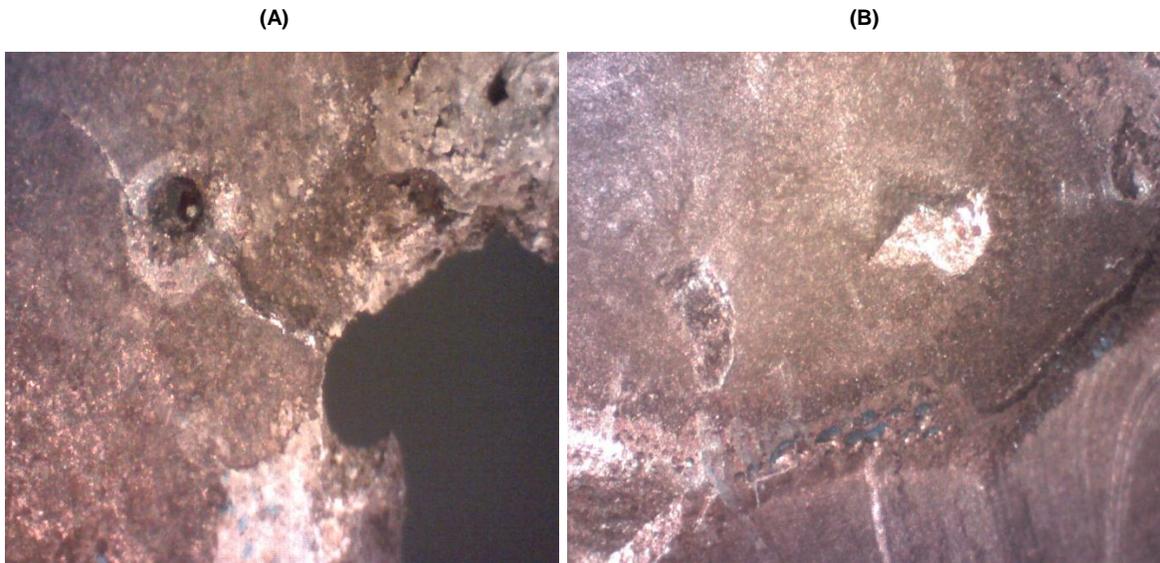


**Figura 60.** Morfología del primer cordón de soldadura en el codo vista a 25x



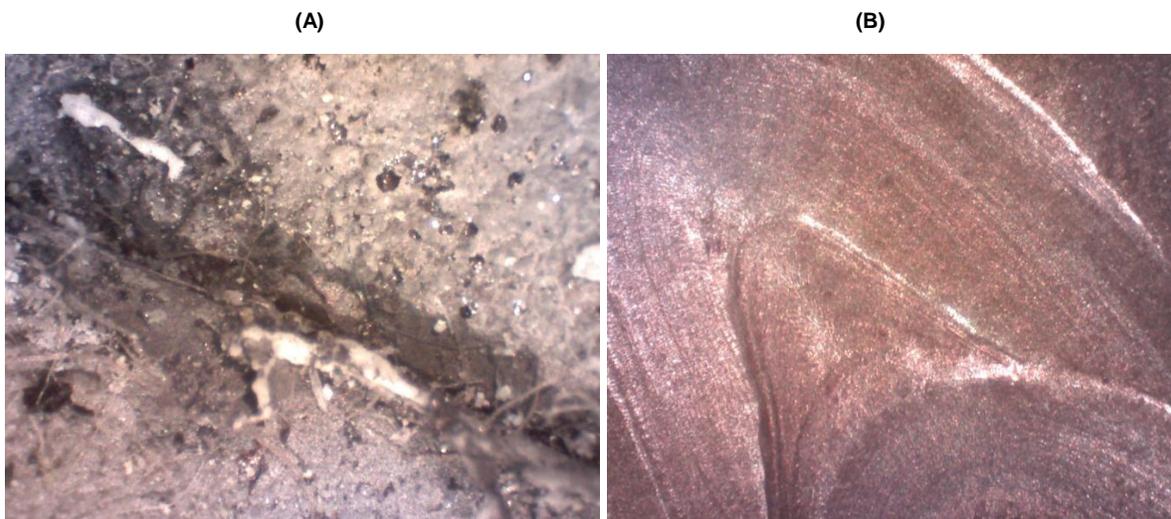
**Figura 61.** Morfología del primer cordón de soldadura en el codo a vista a 50x

En esta misma pieza se detectó la presencia de grietas en la zona afectada por el calor que indican la presencia de corrosión bajo tensiones residuales, así como perforaciones y desprendimiento de material (A). También se observó la superficie externa al cordón de soldadura donde se detectaron pequeñas porosidades, así como marcas donde se muestra que la aplicación de la soldadura no fue debidamente aplicada (B), como se muestra en la Figura 62.



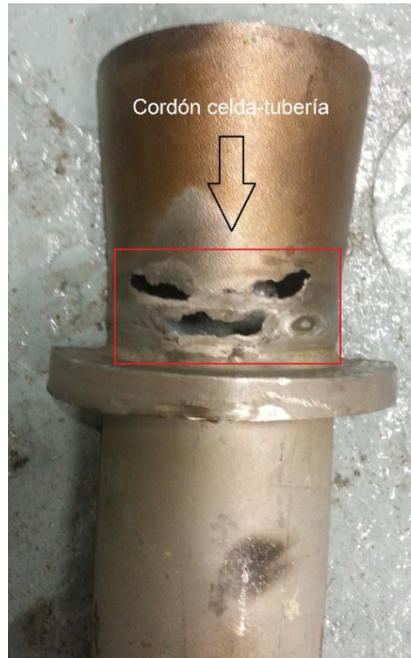
**Figura 62.** Grieta generada en la ZAC de las uniones del codo (A), porosidades presentes en el cordón de soldadura (B) vistas a 50x.

En el segundo cordón de soldadura se presenta de manera más homogénea con una hendidura de poca profundidad, pero sin cavidades irregulares dando la apariencia de un buen aplicado de soldadura, aunque la profundidad de la soldadura es mejor hay picaduras en el material y partículas sólidas atrapadas tanto en la hendidura del cordón como en la superficie interna de la tubería (A). También se logra ver en la superficie externa una buena aplicación en la soldadura sin presentar porosidades en la misma (B). (ver Figura 63)



**Figura 63.** Partículas sólidas atrapadas en el segundo cordón de soldadura (A) aplicación de la soldadura en la superficie externa (B) vistas a 50x.

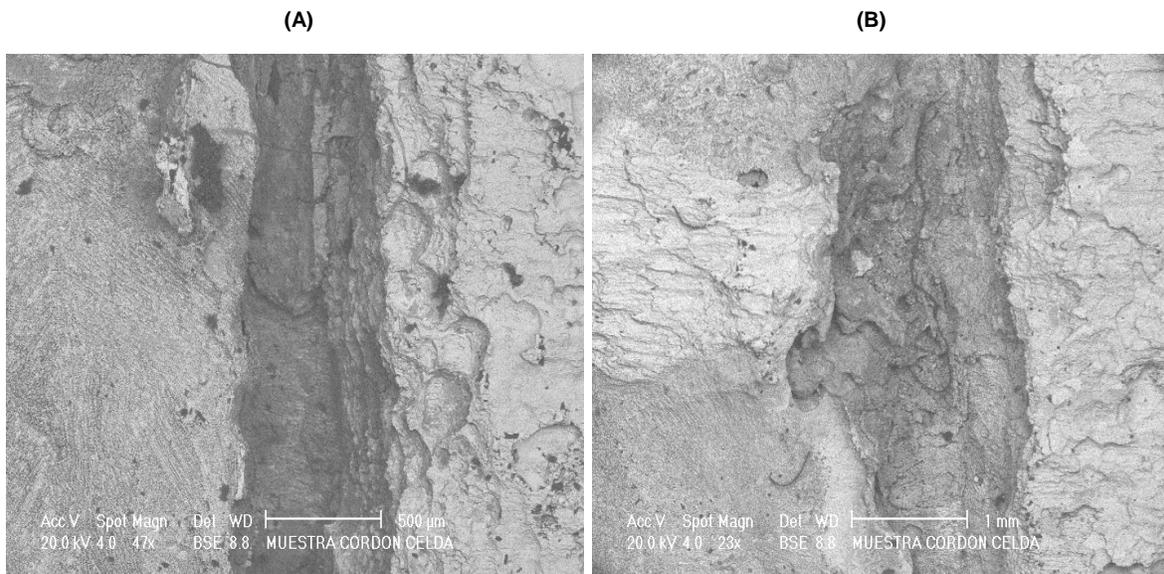
En la Figura 64 se muestra la zona de estudio del cordón de soldadura de la entrada de la celda y la tubería de ensamble.



**Figura 64.** Cordón de soldadura observado mediante microscopia de barrido y estereoscopia

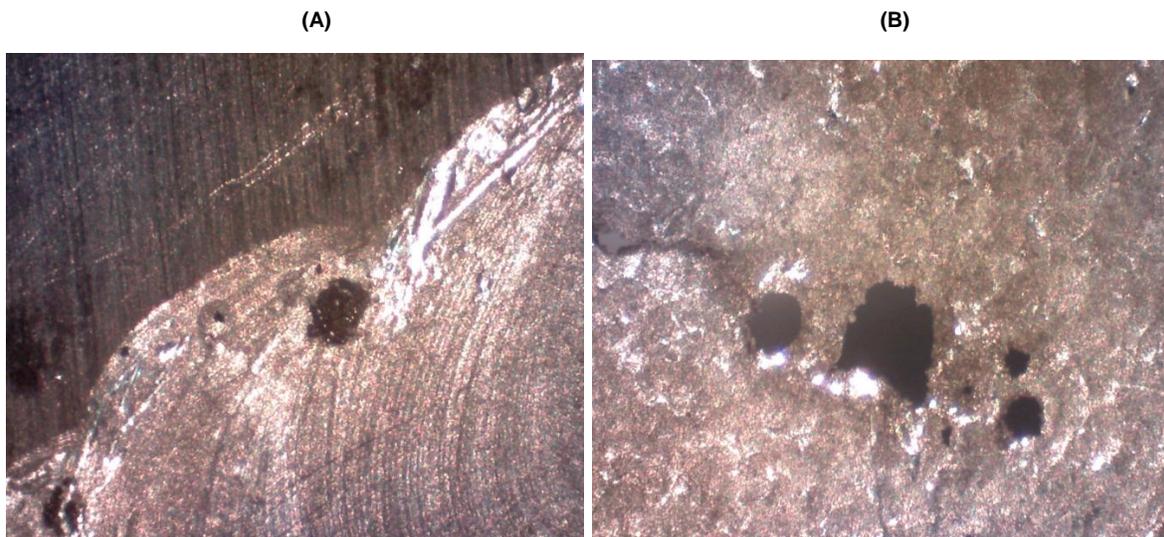
En la Figura 65 se muestra la parte interna del cordón de soldadura en dos ubicaciones distintas sobre el mismo cordón, se aprecia el cambio de morfologías las cuales son separadas por el cordón de soldadura observándose una morfología más rugosa y cráteres que indican desprendimiento del material así como picaduras en la parte derecha y por el lado contrario del cordón se muestra una superficie más homogénea aunque no excluida de desprendimiento de material y picaduras (A), estos fenómenos se debieron a condiciones diferentes a las cuales estaba sujeto el material ya que en la parte del lado derecho el  $\text{SO}_2$  se encuentra en forma gaseosa arrastrando partículas sólidas, y por el lado izquierdo ya empieza la transferencia de calor por medio de las paredes de las tuberías entre el  $\text{SO}_2$  y el agua, también estos fenómenos se explican debido a que no hubo un tratamiento térmico de homogenización de la microestructura ni alivio de tensiones internas después de la aplicación de la soldadura.

También se muestra una zanja debida a la falta de penetración de la soldadura en la junta de las dos piezas a soldar producto de los incorrectos métodos de soldadura y su aplicación (B).



**Figura 65.** Morfología del cordón de soldadura vista mediante microscopía electrónica de barrido a 23x.

En la Figura 66 se pueden observar porosidades en la superficie externa del cordón de soldadura (A), también se muestra una grieta en la zona afectada por el calor que debido a la presencia de picaduras que actúan como concentradoras de esfuerzos provocando el nacimiento de esta y continúa creciendo sobre el material (B), indicando que se presentó corrosión por acumulación de tensiones residuales que terminaron en el fallo del material.



**Figura 66.** Picadura presente en el cordón de soldadura (A), grieta presentada en la zona afectada por el calor del cordón de la celda de mezclado (B) vistas a 50x.

En la Figura 67 se muestra la zona de estudio del cordón de soldadura que une la salida de la celda con parte de la tubería



**Figura 67.** Cordón de soldadura observado mediante microscopia de barrido y estereoscópico.

En la Figura 67 se observa la morfología del cordón de soldadura vistas en el microscopio óptico (A) y el microscopio electrónico de barrido (B), mostrando que el material de aporte abarco correctamente la zona de la junta, en las zonas cercanas a la soldadura no se observa algún cambio drástico en su morfología lo cual nos indica que la soldadura se realizó de manera correcta con una buena selección del material de aporte y un buen procedimiento de soldadura.



**Figura 67.** Morfología del cordón de soldadura vista mediante microscopia óptica (A) y MEB (B) a 25x.

Otro de los problemas encontrados dentro de la manufactura y diseño del generador fueron los métodos empleados en la elaboración del codo de 90° radio corto, en base a las evidencias presentadas en el codo se puede especular las omisiones que ocurrieron al momento de la fabricación del codo.

En la fabricación de codos de acero inoxidable, se obtienen en la industria por el doblado en frío de las tuberías y posteriormente en las partes extremas se hace una expansión, en ocasiones dependiendo de la junta no se realiza la expansión, aunque la mayoría de los fabricantes la realizan para un mejor acoplamiento de las piezas.

En su manufactura se deben tomar en cuenta ciertas características como el grosor de la tubería a doblar, el diámetro de la tubería, así como el radio de curvatura y el tipo de dobladora que se debe utilizar, todo esto para evitar fallas en el proceso de conformado de los codos.

En la Figura 68 se muestra un corte longitudinal del codo de 90° radio corto el cual se muestra un adelgazamiento en la pared en el lado convexo y cóncavo que pueden representar el mal doblado de la tubería original.



**Figura 68.** Adelgazamientos presentados en la pared del codo.

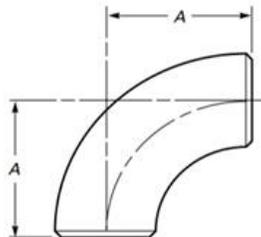
Al analizar visualmente el codo se puede observar que la curvatura del codo es grande con respecto a su grosor y posiblemente se omitieron las recomendaciones que hace la norma ASME B16.9 “Accesorios de acero para la soldadura a tope hechos en fabrica” y ASME

B16.49 “Norma para la fabricación de curvas en acero”. En las cuales se indican las dimensiones y parámetros a considerar al diseñar accesorios para tuberías.

En la Tabla 6 de la norma ASME B16.9 (ver Figura 69) podemos encontrar las dimensiones de los codos de 90° de radio corto, donde al realizar una comparación con la muestra afectada se detectó que las dimensiones de A tienen un valor de 75 mm para un diámetro de 2 ½ pulgadas las cuales no corresponden con las indicadas en la tabla 6 de la norma ASME B16.9.

En la Figura 70 se muestran las mediciones registradas al codo de 90° radio corto donde se puede observar que las dimensiones varían 11 mm con respecto del centro a extremo recomendadas por la norma ASME B16.9

Como se esperaba el radio de curvatura del codo de 90° radio corto está más alzado y más grande con respecto del diámetro externo de la tubería de 2 ½ pulgadas por consiguiente en su manufactura no se tomaron en cuenta los parámetros de diseño que marca las normas ASME antes mencionadas y probablemente no se utilizó la matriz de doblado correctamente.



**Tabla 6 Dimensiones de los codos de radio corto**

Tamaño nominal de la tubería (NPS)	DN	Diámetro exterior	De Centro a extremo A
1	25	33.4	25
1¼	32	42.2	32
1½	40	48.3	38
2	50	60.3	51
2½	65	73.0	64
3	80	88.9	76
3½	90	101.6	89
4	100	114.3	102
5	125	141.3	127
6	150	168.3	152

Nota general: Todas las dimensiones están en milímetros.

**Figura 69.** Dimensiones de los codos de radio corto recomendados por la norma ASME B16.9.



**Figura 70.** Dimensiones de diseño registradas en el codo de 90° radio corto

### **6.5 Análisis termodinámico del generador**

Otros de los problemas que se detectaron en el generador de ácido sulfuroso son de temas termodinámicos de los cuales podemos destacar los dos siguientes:

1. Temperatura
2. Dinámica del fluido  $\text{SO}_2$  y formación de partículas solidas

#### **1. Temperatura**

La temperatura es una variable que al incrementar aumenta la velocidad de corrosión de los materiales en ambientes agresivos, en este caso tenemos un ambiente que va desde los 400°C hasta los 500 °C que, aunque no se trate de temperaturas muy elevadas ya comienza a causar problemas debido a las demás condiciones presentadas.

La industria por su parte a realizado diversos estudios en ambientes altamente corrosivos a diferentes temperaturas de trabajo y hace diferentes recomendaciones de aleaciones de acero inoxidable para su utilización en estos ambientes agresivos.

Una de estas empresas es FAST PACK la cual público un boletín que lleva por nombre “Aceros y aleaciones para ácido sulfúrico” reporta en su artículo diferentes aleaciones que son aptas para el ácido sulfúrico tanto en bajas concentraciones como para altas

concentraciones como por ejemplo los aceros inoxidable austeníticos como el AISI 304L que puede soportar hasta 1% de concentración a temperatura ambiente como también el AISI 316L resiste hasta 10% de concentración a 50 °C y el AISI 317 a máximo 5% de concentración a 65 °C, por el contrario los aceros AISI 304, 304L y 316L pueden ser utilizados en ambientes con 80 a 100% de concentración pero a temperaturas máximas de 50 °C.

El acero austenítico de alta aleación 904L por su composición química de 20% cromo, 25% níquel, 4.5% de molibdeno y 1.5% de cobre resiste la agresividad de ambientes con cloruros y ambientes reductores de 0 a 100% de concentración hasta 50 °C

El acero Hastelloy 2000 es uno de las aleaciones más resistentes ya que puede soportar concentraciones altamente reductoras con concentraciones de 0 a 100% a temperaturas de ebullición con velocidades de corrosión de 0.65 mm/ año.

En el generador de ácido sulfuroso un principal problema fue la correcta selección del material, ya que se omitió las condiciones de temperatura y ambiente a la cual estaría sujeto nuestro material.

## 2. Dinámica del fluido $\text{SO}_2$ y formación de partículas sólidas

Otro principal problema fue la dinámica del fluido, como ya se analizó la deficiencia en la manufactura del codo y su diseño llevo a su fractura en el lado cóncavo y convexo del mismo ya que este fue diseñado de radio corto con una curvatura más grande de lo permitida por su diámetro original. La quema del azufre ya sea de manera mineral o en piritas crea partículas sólidas que viajan con el  $\text{SO}_2$ , estas partículas adquieren gran velocidad ya que son ligeras y viajan en ascenso a través de la tubería y arrastrándose por la superficie interna del tubo aquellas que no viajan tan rápido por sus grandes dimensiones, al entrar en el codo de radio corto este flujo que en cierta medida puede ser un flujo laminar se vuelve altamente turbulento ya que el cambio de dirección es repentino y las partículas chocan a toda velocidad con la pared interna del tubo, todo este fenómeno provoca erosión en toda la tubería del generador de ácido sulfuroso.

La exagerada producción de partículas sólidas que se crearon al quemar azufre y su conducción a través de la tubería de acero inoxidable al generar flujos altamente turbulentos por el cambio brusco de dirección del fluido al colocar un codo de 90° de radio corto, son de los principales problemas que afectaron el funcionamiento del generador.

## **6.6 Recomendaciones de diseño**

Después de haber analizado las fallas presentadas en el generador se concluyó que la elaboración del mismo no fue de la manera correcta, ya que hubo varios criterios en el diseño y manufactura que no se tomaron en cuenta al elaborar las piezas del generador. A continuación, se presentan tres bloques en los cuales se retoman los factores que llevaron a la falla del generador, así como una propuesta de mejora del bloque analizado para elaborar una serie de recomendaciones que hay que tomar en cuenta para manufacturar y diseñar un generador de ácido sulfuroso de esa índole.

1. Selección del material
2. Diseño del generador
3. Manufactura del generador

### **6.6.1 Selección del material**

Una de las principales recomendaciones es la selección del material ya que exige una comprensión clara de todas las variables a las que puede estar sometido el material de trabajo respecto a la concentración del fluido de trabajo, presencia y concentración de otros iones, contaminantes, temperatura de operación, velocidad del flujo y presencia de sólidos en suspensión. En este caso dos de las variables más importantes es la temperatura y la concentración del fluido de trabajo ya que a cierta combinación de estas el fluido puede ser considerado un ambiente reductor o un ambiente oxidante.

La quema del azufre se lleva a cabo entre 400°C hasta los 500 °C donde la correcta selección del material es primordial para el trabajo en esta condición y bajo los efectos de un ambiente altamente reductor como lo es el ácido sulfuroso. Los aceros inoxidables 304, 304L y 316L pueden ser utilizados en concentraciones altas del tipo oxidantes a temperatura ambiente, a bajas concentraciones de carácter reductoras la pasividad de la capa de óxido puede perderse y el comportamiento es errático. Los aceros antes mencionados no son aconsejables para temperaturas mayores.

Una de las aleaciones recomendadas es el Alloy20 diseñada especialmente para manejarse con ácidos, un 19.5% de cromo, 33% de níquel, 2.5% de molibdeno más 3.2% de cobre, le confieren una gran resistencia a la corrosión por agentes agresivos oxidantes y agentes reductores. Tiene gran resistencia a la corrosión por picaduras y corrosión bajo tensión, su contenido de cobre lo hace gran resistente a los ácidos reductores.

Una pequeña cantidad de niobio más tantalio (máx.1%), evitan la precipitación de carburos en la zona afectada por el calor en una soldadura. Esto permite su uso después de soldada sin tratamiento térmico y sin perder su resistencia a la corrosión en esa zona.

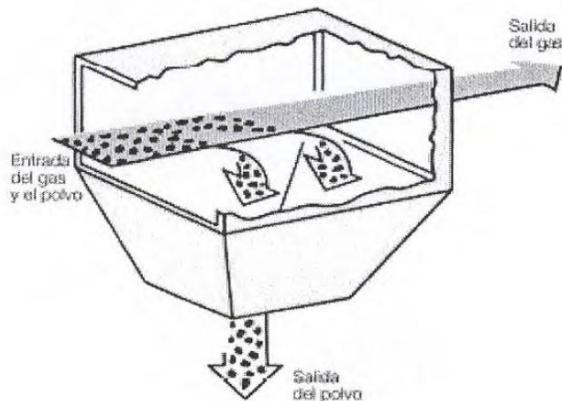
Otra recomendación es la aleación Hastelloy 2000 donde un alto contenido de cromo asegura una gran resistencia a la corrosión en ambientes oxidantes, mientras que un alto contenido de molibdeno y tungsteno aseguran una gran resistencia a la corrosión en ambientes reductores a temperaturas un poco por arriba de los 77 °C

También se tiene que tomar en cuenta las condiciones erosivas a las que se encuentra el material, aleaciones con alto contenido en níquel, molibdeno y manganeso confieren una mayor resistencia al desgaste y brindan estabilidad a la capa pasiva. Por otra parte, también se tendrá que reducir las partículas sólidas que arroja la quema del azufre y evitar los cambios repentinos de dirección del fluido ya que producen turbulencia que combinada con las partículas sólidas destruyen la capa pasiva del acero inoxidable y evitan su repasivación, ya que no sirve de nada cambiar el material si otros agentes afectan al funcionamiento óptimo para el que fueron diseñados los materiales de alta aleación.

### **6.6.2 Diseño del generador**

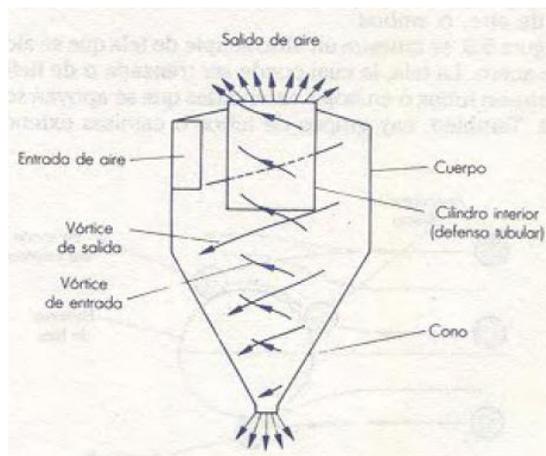
En cuestiones del diseño del generador podemos destacar tres problemas fundamentales registrados a lo largo de toda la investigación, uno de ellos es la generación, acumulación y arrastre de partículas sólidas a través de toda la tubería del generador, probablemente no se puede evitar la formación de estas partículas sólidas al momento de la quema del azufre, pero si se puede controlar las partículas que fluyen a través del generador. Para eliminar la mayor cantidad de partículas que fluyen a través de las tuberías del generador se recomienda adaptar sistemas de eliminación de partículas como por ejemplo cámaras de sedimentación, cámaras de impacto e inclusive separadores ciclónicos.

Las cámaras de sedimentación son los separadores mecánicos más sencillos basados en la sedimentación gravitacional, una de las recomendadas es la cámara de expansión ya que la velocidad de la corriente del gas es reducida significativamente (ver Figura 71), la reducción de la velocidad permite que las partículas grandes se asienten separándose de la corriente de gas. (Dolores González, 2004)



**Figura 71.** Cámara de sedimentación del tipo expansión. (Dolores González, 2004)

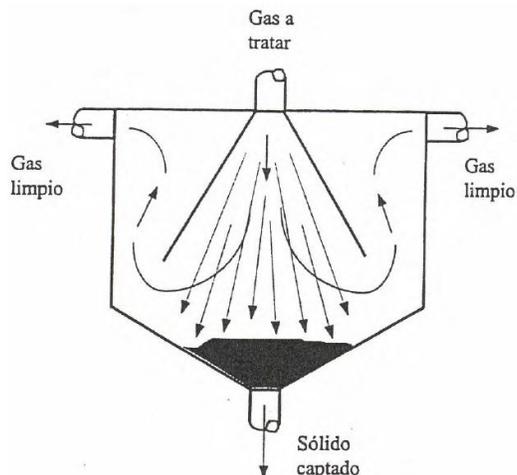
Otra opción son los separadores ciclónicos, se pueden construir de multitud de materiales y son aptos para operar bajo condiciones severas de erosión y corrosión su principio de funcionamiento se basa que al penetrar un gas cargado de polvo tangencialmente a una cámara cilíndrica o cónica y sale a través de una abertura central, las partículas de polvo tienden a desplazarse hacia la pared exterior del separador, resbalando hasta llegar a una zona de almacenamiento. (ver Figura 72). Un separador ciclónico recomendado para esta aplicación es el de entrada axial y descarga axial, ya que cuentan con eficiencias de hasta el 90% filtrando partículas mayores de 10 micras. (Dolores González, 2004)



**Figura 72.** Funcionamiento de un separador ciclónico. (Dolores González, 2004)

Por último, los separadores de impacto utilizan la gravedad y la inercia para separar las partículas de la corriente del gas ya que es lograda al forzar el flujo de gas a cambiar marcadamente la dirección dentro de una cámara de sedimentación por gravedad por medio del uso de deflectores colocados estratégicamente. El gas primero fluye hacia abajo

y después es forzado por los deflectores para fluir hacia arriba repentinamente, el momento de inercia y la gravedad actúan sobre las partículas en una dirección hacia abajo causando que las partículas mayores crucen las líneas de flujo del gas y se acumulen al fondo de la cámara como se puede observar en la Figura 73. (Dolores González, 2004)



**Figura 73.** Separador inercial o de impacto. (Dolores González, 2004)

A continuación, en la Tabla 18 se presentan las ventajas y desventajas de los diferentes tipos de separadores de partículas.

**Tabla 18.** Ventajas y desventajas de los separadores de partículas. (Dolores González, 2004)

<b>Cámaras de sedimentación</b>	
<b>Ventajas</b>	<b>Desventajas</b>
<ul style="list-style-type: none"> <li>* Bajo costo</li> <li>* Bajos requerimientos de mantenimiento</li> <li>* Equipo no sujeto a la abrasión</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>* Eficacia baja para partículas menores a 50 micras</li> <li>* No puede manejar materiales pegajosos</li> <li>* Gran tamaño físico</li> </ul>
<b>Separadores ciclónicos</b>	
<b>Ventajas</b>	<b>Desventajas</b>
<ul style="list-style-type: none"> <li>* Inversión inicial baja</li> <li>* Requisitos de tamaño bajos</li> <li>* Bajos requerimientos de mantenimiento</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>* Eficiencias bajas para partículas pequeñas</li> <li>* No puede manejar materiales pegajosos</li> </ul>
<b>Separadores de impacto</b>	
<b>Ventajas</b>	<b>Desventajas</b>
<ul style="list-style-type: none"> <li>* Inversión inicial baja</li> <li>* Requisitos de tamaño bajos</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>* Eficiencias bajas para partículas pequeñas</li> <li>* No puede manejar materiales pegajosos</li> <li>* Costos de operación mayores a los anteriores</li> </ul>

Posteriormente se diseñó un esquema de la implementación de los separadores de partículas al modelo inicial del generador de ácido sulfuroso como se puede observar en la Figura 74, realizando una comparación entre el diseño que muestra el proceso que comúnmente se lleva a cabo en el generador de ácido sulfuroso analizado (ver Figura 75)

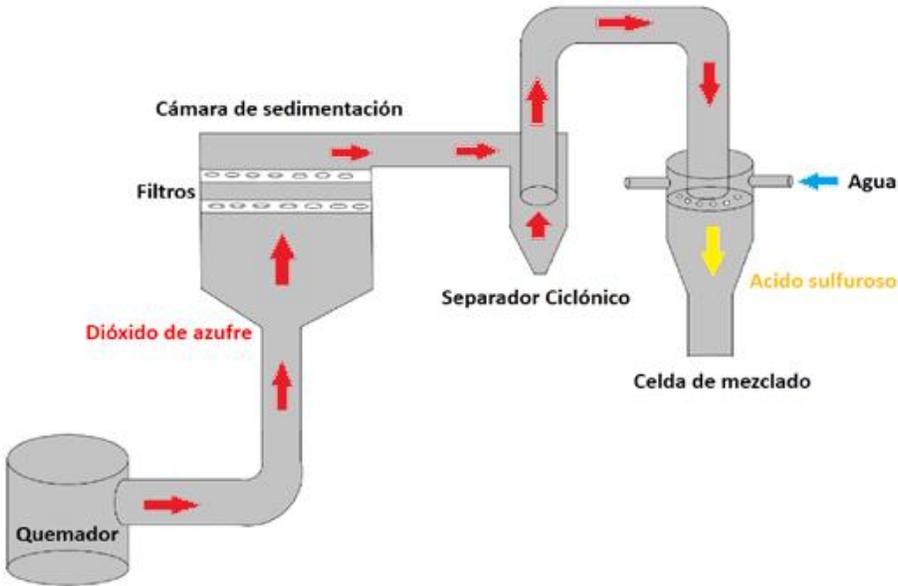


Figura 74. Esquema recomendado para la elaboración del ácido sulfuroso.

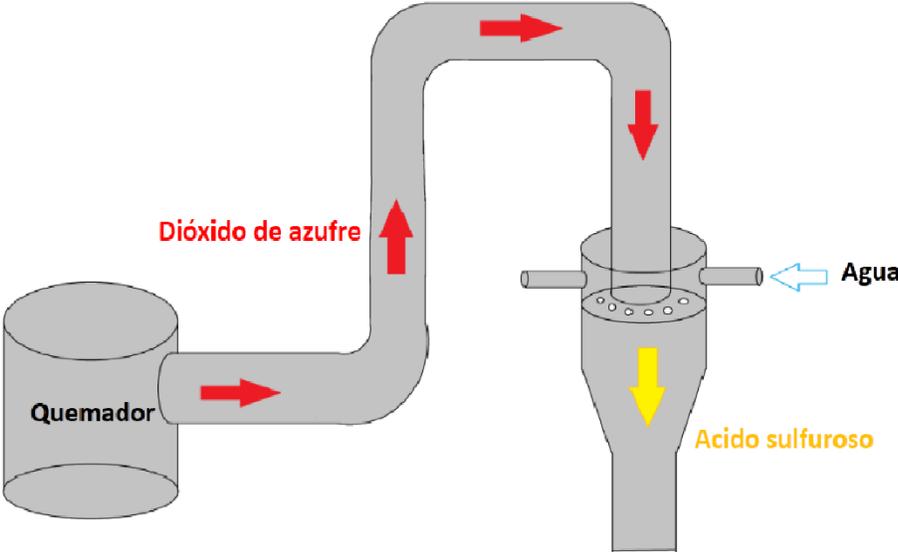


Figura 75. Esquema convencional de la elaboración del ácido sulfuroso.

Otro problema detectado fue el diseño del codo, ya que al contener partículas sólidas el fluido de trabajo el cual se encuentra viajando a una velocidad constante en el interior de una tubería recta, después el fluido encuentra un desvío repentino de su dirección provocando un estado de turbulencia en esta zona acompañada de un choque de partículas contra la superficie del codo en el lado convexo del mismo y un arrastre de partículas en la zona cóncava del codo.

Para evitar el cambio de dirección repentina y no provocar choque y arrastre de partículas en esta zona se puede recomendar un diseño de un codo de radio largo con juntas expandidas para un mejor acoplamiento entre la tubería y el codo sin perder de vista las recomendaciones de las normas ASME B16.9 “Accesorios de acero para la soldadura a tope hechos en fabrica” y ASME B16.49 “Norma para la fabricación de curvas en acero” las cuales nos indican las dimensiones recomendadas de los accesorios para tuberías de acero al carbono y acero inoxidable.

También se puede pensar en un diseño como el empleado por la empresa Harmon Systems International el cual excluyen la necesidad de emplear un codo de 90° de radio corto o radio largo utilizando una curvatura específica elaborada por sus diseñadores, la cual probablemente fue estudiada mediante elemento finito para ver el comportamiento del fluido, así como su comportamiento en diferentes condiciones de temperatura y presión, esta curvatura es señalada en el círculo rojo de la Figura 76.



**Figura 76.** Codo diseñado por la empresa Harmon Systems International

Por último, se observó que en la celda de mezclado del generador ocurre un adelgazamiento de la pared producido por el arrastre de partículas sólidas y también por la energía liberada en la reacción que se genera al momento en que entra en contacto el  $\text{SO}_2$  con el agua, ya que el contacto entre estos dos compuestos es directo sin establecer etapas de mezclado y así evitar la repentina liberación de energía en esta zona.

Si los problemas presentados en la celda de mezclado son por causa de las partículas arrastradas y la liberación de energía de la mezcla, con la adición de los sistemas de separación de partículas y la correcta selección del material se llegaría a reducir estas problemáticas, pero en caso extremo de que la liberación de la energía proveniente de la mezcla desprendiera la suficiente energía para dañar de nuevo la celda se podría tomar la opción de modificar el diseño de la misma.

Esta modificación tiene que tomar en cuenta la dinámica de los fluidos, transferencia de calor y masa la cual con ayuda de programas de análisis por elemento finito será de gran utilidad para dar el mejor modelo de propuesta para el rediseño de la cámara de mezclado.

### **6.6.3 Manufactura del generador**

Los problemas estudiados que competen a la manufactura del generador constan de:

1. Fabricación del codo
2. Procedimiento de soldadura y los tratamientos térmicos

#### **1. La fabricación del codo**

Una vez elegido el diseño del codo se deben seguir ciertos pasos y ciertas consideraciones para su conformado, así como la elección de la mejor máquina de doblado para garantizar una curvatura perfecta sin defectos como, por ejemplo; Doblado por compresión, tracción, rolado o doblado en prensa.

Como base fundamental se deben tener en consideración las siguientes normas; ASME B16.9 “Accesorios de acero para la soldadura a tope hechos en fabrica”, ASME B 16.11 “Accesorios de acero forjado, soldados y roscados” y ASME B16.49 “Norma para la fabricación de curvas en acero”

## 2. Procedimiento de soldadura y los tratamientos térmicos

El procedimiento de la soldadura es muy importante para la elaboración de piezas de acero inoxidable no solo por el alto costo de estas aleaciones, sino también porque la mayoría de las aplicaciones de los inoxidables son tan críticas que una soldadura de buena calidad es absolutamente esencial. Las variables que influyen en el proceso de soldadura se expresan en la Tabla 19.

**Tabla 19.** Factores que influyen en el proceso de soldadura. (Mauricio Ibarra, 2010)

<b>Variables</b>	<b>Especificaciones</b>
<b>Calidad del metal base y de aporte</b>	Los materiales base y metales de aporte deben cumplir con ciertos estándar de calidad especificados por normas tales como AWS, AISI, ASME y MIL-E-22200/2A. La utilización de materiales de baja calidad puede generar defectos que deberán repararse posteriormente o una vida útil reducida
<b>Inspección de soldaduras</b>	Las soldaduras de un Acero Inoxidable deberán ser ensayadas por Gammagrafía o ultrasonido para asegurar la calidad de la unión.
<b>Diseño de la unión</b>	Una junta muy angosta dificulta el acceso del material de aporte y la remoción de escoria. Una junta muy ancha requiere mucho material de aporte. El diseño de la unión puede ser de las siguientes maneras: <b>Soldaduras de ángulo:</b> Se utilizan para conectar elementos cuyas caras a unir formen ángulos comprendidos entre 60° y 120°. <b>Soldaduras a tope con penetración completa</b> <b>Soldaduras a tope con penetración parcial</b>
<b>Forma del cordón de soldadura</b>	Se recomiendan cordones levemente convexos. Cordones cuya sección sea excesivamente convexa pueden ir acompañados de poca penetración e inclusiones. El ancho del cordón no deberá ser de más de 2,5 veces el diámetro del electrodo.
<b>Humedad</b>	La humedad en la soldadura puede producir porosidades, Tanto el electrodo como el metal base deben estar libres de humedad.
<b>Limpieza y preparación</b>	Considerar la limpieza previa, durante (entre cordones) y posterior al proceso de soldadura. Una limpieza inapropiada puede generar defectos en la soldadura tales como fisuras, porosidad, falta de fusión y pérdida de resistencia a la corrosión de la soldadura y de la zona afectada térmicamente.

Los aceros inoxidables se pueden soldar por la mayoría de los procesos comerciales de soldadura. Algunos de ellos pueden ofrecer ventajas adicionales a las proporcionadas con los procesos tradicionales, Arco Manual, MIG y TIG.

En el proceso de soldadura se deben tomar en cuenta las siguientes observaciones y parámetros de operación al momento de la soldadura:

1. Los parámetros de operación como intensidad de corriente, voltaje y otros, deben ser los apropiados y deben estar especificados en el procedimiento de soldadura.

2. Una corriente demasiado baja producirá un arco inestable, interferencia de la escoria en el arco, pegado del electrodo, excesivo salpicado y una incorrecta forma del cordón.
3. Un amperaje demasiado alto y/o un arco demasiado largo producirán salpicado excesivo, escaso control del baño de soldadura, fisuras, dificultad en la remoción de escoria y pérdida de resistencia a la corrosión por pérdida de cromo.
4. Si una de las superficies a ser unida es considerablemente más gruesa, considerar la alternativa de rebajarla, para reducir la concentración de tensiones
5. Las juntas sin posicionadores deberán ser punteadas para mantener la alineación. Para evitar desalineamiento durante el proceso de ensamblado de planchas, la secuencia debe comenzar con un punto en cada extremo de la plancha y luego uno en el medio.
6. Prevenga la formación de rendijas. En servicio corrosivo, cualquier rendija resultante por una falta de penetración, es un sitio potencial de desarrollo de corrosión.
7. El baño de soldadura del acero inoxidable es menos fluido que el del acero al carbono, así su penetración es menor. Las uniones de acero inoxidable deben tener un espacio mayor para el cordón de raíz.

A continuación, se presentan algunos electrodos recomendados para la soldadura

### **AWS: E 308/308H-16**

**Descripción:** Electrodo de composición típica 19% Cr y 10% Ni. Altamente resistente contra la fragilidad por fase sigma. Fácil remoción de escoria y excelente presentación del cordón.

**Usos:** Se recomienda para soldadura de metales base de composición similar. Para soldadura de aceros inoxidables que contienen 16-21% Cr, 8-13% Ni, y con altos contenidos de carbono, tipo 304H. Se utiliza en donde el acero inoxidable está sometido a temperaturas de servicios inferiores a 750° C.

**Aplicaciones típicas:** Aceros tipo AISI 301, 302, 304 y 305.

#### **Composición química:**

C: 0.05%, Mn: 0.54%, Si: 0.67%, P: 0.021%, S: 0.005%, Cr: 18.7%, Ni: 10.2%, Mo: 0.07%

#### **Propiedades mecánicas:**

Resistencia a la tracción 590 MPa y Elongación (L=4d) 53%



### **AWS: E 308 L-16**

**Descripción:** Tiene un revestimiento rutilico. Arco estable de transferencia spray, depósito de excelente forma y apariencia. La escoria se desprende fácilmente, muy buena reanudación de arco. El depósito es de acero inoxidable austenítico.

**Usos:** Aceros inoxidables austenítico con un contenido de bajo de carbono. El contenido de 0.04% de carbono, evita la formación y la precipitación de carburos. Excelente protección contra la corrosión intergranular. Se recomienda especialmente para aplicaciones resistentes a la corrosión, producida por los ácidos y soluciones de celulosa.

**Aplicaciones típicas:** Aceros Inox. 304, 304L, 308, 308L, 321, 347, 348.

#### **Composición química:**

C: 0.02%, Mn: 0.63%, Si: 0.76%, P: 0.025%, S: 0.008%, Cr: 18.7%, Ni: 10.0%, Mo: 0.18%

#### **Propiedades mecánicas:**

Resistencia a la tracción 590 MPa y Elongación (L=4d) 53%



### **AWS: ER308 L**

**Descripción:** Varilla con bajo contenido de carbono para soldar acero inoxidable con proceso TIG. El bajo contenido de carbono en el metal de aporte (0,03 máximo), disminuye la posibilidad de precipitación de carburos e incrementa la resistencia a la corrosión intergranular sin el uso de estabilizadores tales como columbio y titanio.

**Usos:** Adecuado para uso de aceros inoxidables que contienen 16-21% Cr, 8-13% Ni, aceros estabilizados y no estabilizados (302, 304, 304L, 304LN, 308, 321, 347).

**Aplicaciones típicas:** Equipos de proceso y almacenamiento de productos alimenticios y químicos. Bombas, intercambiadores de calor.

#### **Composición química:**

C: 0.02%, Mn: 1.90%, Si: 0.38%, P: 0.020, S: 0.01, Cr: 19.80%, Ni: 9.80%, Mo: 0.19%



## Tratamientos Térmicos

En general no se obtienen beneficios con el precalentamiento de la soldadura de estos aceros austeníticos, sino más bien un deterioro de la resistencia a la Corrosión Intergranular como consecuencia de la precipitación de carburos de cromo. Además, el precalentamiento, aumenta el riesgo de fisuración en caliente y a la distorsión debido al mayor coeficiente de dilatación con respecto a un acero Ferrítico, por lo que no se recomienda.

Los aceros inoxidable austeníticos son suministrados normalmente en condición de recocidos. En dicho proceso, la aleación se calienta a una alta temperatura (1040 °C a 1175 °C) dependiendo del tipo de aleación, y es enfriada rápidamente, usualmente en agua. A la temperatura de temple, los carburos de cromo se diluyen y pasan a solución sólida, como carbono y cromo. Como resultado de las operaciones de formado y soldadura, se pueden desarrollar altas tensiones residuales.

Cuando las soldaduras se temple por disolución y se enfrían rápidamente, normalmente se introducen nuevas tensiones residuales. Estas tensiones pueden causar movimientos después del maquinado. En los aceros comunes, es normal el alivio de tensiones por tratamiento térmico, pero es mejor evitar este tipo de tratamientos en las soldaduras de aceros inoxidable. Cuando lo sea, hay disponibles dos alternativas: Utilizar un tratamiento de alivio de tensiones a baja temperatura (315 °C a 425 °C), manteniéndolo por 4 horas por cada pulgada de espesor, seguido por un enfriamiento lento. Esto elimina solamente los picos de tensiones. El tratamiento es seguro para ser usado con los grados estándar tales como 304 y 316, lo mismo que con los grados estabilizados y con bajo carbono, dado que la temperatura es menor que la necesaria para que se formen carburos de cromo.

Si el tratamiento a temperatura de 315 °C a 425 °C es inadecuado en reducir las tensiones al nivel deseado, puede requerirse un tratamiento de alivio de tensiones en el rango de 425 °C a 925 °C. A mayor temperatura y tiempos más prolongados, más completa será la eliminación de tensiones. Sin embargo, los grados estándar tales como 304 y 316 no pueden ser calentados en este rango sin sacrificar la resistencia a la corrosión como resultado de la precipitación de carburos. Cuando se requiera un tratamiento térmico de alivio de tensiones en este rango de temperatura, se deberá utilizar un grado estabilizado (321, 347) o uno con bajo contenido de carbono (304L, 316L, etc.).

## CONCLUSIONES

El diseño y manufactura de cualquier maquina productora de agentes químicos no es tarea fácil, ya que implica conocer distintas áreas del conocimiento para evitar que las maquinas resultantes queden fuera de servicio a consecuencia de defectos en el diseño y manufactura de las mismas. En este trabajo se llegaron a las siguientes conclusiones:

- Con el estereoscopio se detectaron las zonas donde se presentaron fallas en toda la estructura del generador, resultando así más fácil el análisis del material.
- Mediante técnicas electroquímicas se observó que a diferentes concentraciones de ácido sulfúrico a temperatura ambiente aplicadas a la misma zona del generador la velocidad de corrosión disminuye al aumentar la concentración del electrolito y aumenta al disminuir dicha concentración.
- Se obtuvo que el ácido sulfúrico actúa como agente reductor a bajas concentraciones a temperatura ambiente, y actúa como agente oxidante a altas concentraciones a temperatura ambiente.
- Se detectó que la velocidad de corrosión fue variable cuando se analizó en distintas zonas afectadas por el calor en los diferentes cordones de soldadura donde se localizaron fallas a la misma concentración del electrolito, dando pie a que distintos fenómenos afectaron de manera individual a cada zona del generador.
- Se observó que la velocidad de corrosión obtenida mediante tres técnicas distintas en los cordones de soldadura fue variable incluso comparándolas en la misma zona afectada por el calor, debido a que cada técnica toma en cuenta distintas variables, aunque la técnica de Rp e impedancia arroja valores muy cercanos una con la otra.
- Con la microscopia óptica y la microscopia electrónica de barrido se identificó que el material presentaba sensibilización en ciertos grados dependiendo de la zona observada dando mayor sensibilización en la parte de la celda seguida del codo y por último en el material original.
- Con la microscopia electrónica de barrido y con el estereoscopio se observaron distintas fracturas presentadas en el material identificándolas como de tipo dúctil y transgranulares que pudieron ser consecuencia de la presencia de corrosión bajo tensiones.
- Se identificaron partículas atrapadas en el generador a lo largo de toda la tubería y en la celda de mezclado, patrones de flujo y adelgazamientos de pared en distintas zonas del generador a consecuencia de la presencia del fenómeno de erosión.

- Se estudió el diseño del codo y su manufactura, encontrándose deficiencias en su elaboración ya que no se tomaron diversas normas de elaboración de este tipo de piezas.
- Se observaron los cordones de soldadura mediante el microscopio electrónico de barrido y el microscopio óptico, visualizando que los cordones de la celda y el codo fueron deficientes al momento de la aplicación de soldadura ya que esta no penetra totalmente el material dejando zanjas a lo largo del cordón, por el contrario, en el material sano la aplicación de la soldadura fue mejor llegando a penetrar en su totalidad el material.
- Se realizaron recomendaciones para la selección del material de acuerdo a las condiciones presentadas en la fabricación del ácido sulfuroso dando como ejemplos algunas aleaciones como el Alloy20 y el Hastelloy 2000.
- También se dan recomendaciones para la implementación de separadores de partículas y se modificó el proceso de elaboración del ácido sulfuroso agregando separadores como las cámaras de sedimentación y separadores ciclónicos, tomando en cuenta también el rediseño del codo para evitar turbulencia en el fluido de trabajo.
- Se brindaron algunas recomendaciones para la aplicación de soldadura en aceros inoxidables austeníticos, dando como propuestas algunos tipos de electrodos para una mejor soldadura y tratamientos térmicos post soldadura que pueden ser utilizados para optimizar las propiedades de las piezas.

## REFERENCIAS

Campus virtual, Facultad de ingeniería, Universidad de Buenos Aires (2017). *Modos de falla en componentes estructurales*. Recuperado de:

[http://campus.fi.uba.ar/pluginfile.php/122345/mod\\_resource/content/1/Modos%20de%20falla%20en%20componentes%20estructurales\\_1.pdf](http://campus.fi.uba.ar/pluginfile.php/122345/mod_resource/content/1/Modos%20de%20falla%20en%20componentes%20estructurales_1.pdf).

Luis A. de Vedia & Hernán Svoboda. (2002). *Fatiga*. Manuscrito no publicado, Departamento de Ingeniería Mecánica y Naval, Facultad de Ingeniería, Universidad de Buenos Aires, Buenos Aires, Argentina.

Luis A. de Vedia & Hernán Svoboda. (2002). *Creep*. Manuscrito no publicado, Departamento de Ingeniería Mecánica y Naval, Facultad de Ingeniería, Universidad de Buenos Aires, Buenos Aires, Argentina.

Jesús David Castañeda. Universidad del Valle (1989). *Mecanismos controladores de la fluencia y su representación*.

Recuperado de: <http://ingenieria.uao.edu.co/hombreymaquina/revistas/04%201990-1/Articulo%203%20H&M%204.pdf>

López Ochoa. Universidad Nacional de Colombia. (actualizado 2014). *Microestructura y propiedades de los aceros inoxidables AISI 304 y AISI 420*.

Recuperado de: <http://www.bdigital.unal.edu.co/11950/37/21424116.2004.Parte6.pdf>

Darío Códega, Nicolás Rebas, Gabriel Weber y Lisandro Garza y Gonzalo Cabo *Evaluación y predicción de erosión en tubería de producción, en el proceso de fractura hidráulica*. Petrotecnia. Febrero 2015

Departamento de Química. Facultad de Ingeniería. Universidad de Buenos Aires. Argentina. *Corrosión*. 2012 Recuperado de: <http://materias.fi.uba.ar/6303/TPN3.pdf>

A. Michel, J. Bernard. *Metalurgia general*. Ed. Hispano Europea. Barcelona, España. 1973.

M.I. Felipe Díaz del Castillo Rodríguez. *Tecnología de materiales*. Manuscrito no publicado. F.E.S. Cuautitlán. UNAM. 2015.

Dr. Ing. Pablo D. Bilmes. *Aceros Inoxidables*. Manuscrito no publicado Facultad de Ingeniería. Universidad Nacional de la Plata. 2006.

Bonnet Suministros y maquinarias, *Clasificación de los aceros inoxidable*s. Manuscrito no publicado (actualizado 2016).

Serrano Raúl Montejo, Marrero Águila Rigoberto, Domínguez Domínguez Jorge. *Estudio de la corrosión intercrystalina en tuberías de acero inoxidable en un ciclo combinado*. Revista Cubana de Ingeniería. Vol. V, No. 2, mayo - agosto, 2014, pp.69 - 76, ISSN 2223 -1781.

Álvaro Forero Mora. *Corrosión intergranular en aceros inoxidable*s. Sección de metalurgia en la Universidad de Bethlehem U.S.A. (actualizado 2015)

Centro Nacional para el Desarrollo del Acero Inoxidable (CENDI). *Resistencia a la corrosión de los aceros inoxidable*s. San Luis Potosí, SLP. 2003.

Universidad Politécnica de Cataluña (UPC) *Propiedades de los aceros inoxidable*s. Barcelona, España. (actualizado 2016).

Miguel Katz, *Materiales y materias primas: Azufre*. Instituto Nacional de Educación y Tecnología. Buenos Aires, Argentina. 2011

Agricultural Analytics Division for the USDA National Organic Program. *Sulfurous Acid Crops*. January 30, 2014.

Diccionario y enciclopedias académico. *Acide Sulfureux*. 2000. Recuperado de: <http://fracademic.com/dic.nsf/frwiki/48717>

Alberto Cajal. *Ácido Sulfuroso: Fórmulas, Usos Principales y Precauciones*. 2007. Recuperado de: <https://www.lifeder.com/acido-sufuroso/>

Harmon Systems International, LLC. 2008.

Recuperado de: <http://www.harmonso2generators.com/#!/partial-exemption-certificate-state>

*Acero Inoxidable 304 / 304L ficha técnica*. ThyssenKrupp Mexinox. San Luis Potosí, México, 2009

Ing. Nancy Rosario Álvarez Lemus. Trabajo de Tesis. *Análisis Electroquímico Del Proceso De Corrosión Del Compósito TiC/Alx-Cuy*. Universidad Veracruzana, Instituto de Ingeniería, Unidad Anticorrosión. Boca del Rio, Ver. a 12 de junio de 2015.

Santiago Fajardo Panizo. *Comportamiento frente a la corrosión de un nuevo acero inoxidable con bajo contenido en níquel en soluciones alcalinas basadas en hidróxido de*

*calcio*. Universidad Complutense de Madrid, Facultad de Ciencias Químicas. Madrid España. 2013.

Arturo Eduardo Muñoz Castro. *Implantación iónica por plasma en titanio y aceros inoxidable usados en prótesis e instrumental médico*. Facultad de Química, Universidad Autónoma del Estado de México. Toluca México. Septiembre 2008.

Dolores Fierro González. *Dimensionamiento de un sistema de depuración de aire para eliminar la materia particulada producida en un aserradero*. Facultad de Ciencias, Ingeniería Química. Universidad de Cádiz. Junio de 2004.

Mauricio Ibarra Echeverría, Eduardo Núñez Solís y José Miguel Huerta Ibáñez. *Manual Aceros Inoxidables*. INDURA S.A., Industria y Comercio. Av. Las Américas 585, Cerrillos, Chile. Marzo 2010.