

13.1. Introducción

Se conoce como corrosión-fatiga al proceso a través del cual se produce agrietamiento por la acción simultánea y combinada de una tensión cíclica y la presencia de un medio agresivo desde el punto de vista de la corrosión.

Aparecen inmediatamente dos características diferenciales con respecto al fenómeno de agrietamiento por corrosión bajo tensión: la tensión debe ser cíclica, no estática, y no es necesaria la presencia de un medio agresivo específico para cada material metálico. Una consecuencia de lo anterior es que el hecho de que un material sea inmune a la corrosión bajo tensión en unas condiciones de operación determinadas no presupone un buen comportamiento frente a fenómenos de corrosión-fatiga.

Desde el punto de vista exclusivamente mecánico los fenómenos de fatiga se caracterizan a través de curvas T-N, donde T representa la tensión cíclica aplicada y N el nº de ciclos que se aplica. La curva correspondiente define las regiones en que se produce rotura, que corresponden a situaciones a la izquierda de dicha curva, y aquéllas en que no hay riesgo de rotura situadas a la derecha de la misma, Figura 13.1. En determinados materiales, entre los que se incluyen los

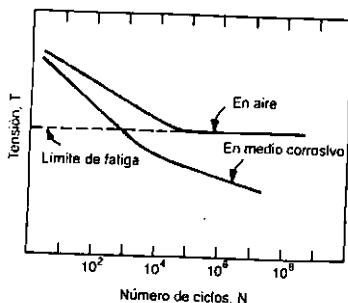


Figura 13.1. Trazado general de la curva de tensión-número de ciclos para aceros al carbono, sometidos a tensión cíclica en contacto con el aire y medios de alta agresividad (tomado de Uhlig, H.: *Corrosion and Corrosion Control*).

aceros al carbono, queda definido lo que se conoce como "límite de fatiga", es decir, existe un valor de la tensión por debajo del cual, aunque la carga se aplique un número prácticamente infinito de veces, no se produce fallo.

Esta circunstancia tiene una importancia relevante en la ingeniería, puesto que diseñando de manera que la tensión fluctuante no supere el límite de fatiga se tiene garantía de que no se producirá fallo por fatiga.

Conceptualmente el límite de fatiga es algo similar a la tensión de rotura cuando la carga es estática. Si la carga por unidad de superficie no supera la tensión de rotura habrá deformación pero no se producirá fallo.

Cuando el material está sometido a tensión cíclica y además se sitúa en un medio agresivo el valor del límite de fatiga puede descender significativamente, e incluso, en la mayoría de los casos desaparecer. La Figura 13.1 muestra, cómo en general, en presencia del medio corrosivo la curva T-N no se hace asintótica al eje de abcisas, lo que supone que por muy pequeña que sea la tensión basta con aplicarla un número suficientemente elevado de veces para que se produzca rotura. La Figura 13.2 suministra datos reales sobre este efecto para aleaciones base hierro.

Como ocurre en general con todos los casos de deterioro en los que participan simultáneamente factores de tipo mecánico y electroquímico el daño producido por ambos factores combinados es mayor que el originado por la suma de ambos actuando de forma independiente.

El medio agresivo en contacto con el material tiene gran influencia en su comportamiento frente a la corrosión-fatiga, de manera que modificaciones en la concentración de determinados iones, cambios en el pH, en el potencial de corrosión o en la temperatura producen cambios relevantes en el trazado de las curvas T-N y, por tanto, en la existencia o no y en el valor del límite de fatiga que, en ocasiones, se reduce tanto que muy difícilmente se logrará que el material, en una aplicación determinada, pueda trabajar sometido a un valor de tensión tan bajo que pueda garantizarse una vida indefinida.

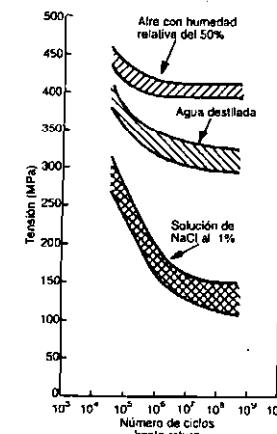


Figura 13.2. Resultados experimentales de la relación tensión-número de ciclos para un ensayo de fatiga con distintos aceros al carbono (tomado de Jones, D. A.: *Principles and Prevention of Corrosion*).

unos resultados de fatiga similares, tanto si se ensaya en contacto con aire húmedo como en alto vacío.

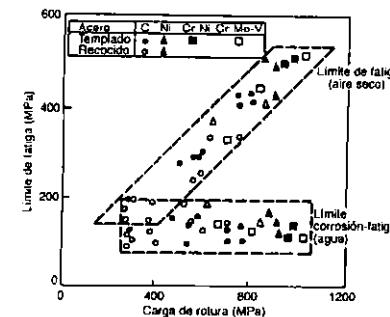


Figura 13.3. Relación entre los límites de fatiga y corrosión-fatiga y la carga de rotura para varios aceros con distintos tratamientos térmicos (tomado de Elices, M. y Sánchez Gálvez, V.: *Corrosión y Protección Metálica*).

También se conoce que existe una relación clara entre el límite de fatiga obtenido en ensayos aplicando tensión cíclica en ambiente inerte (se consideran como tales solamente los gases nobles y el aire seco) y la carga o tensión de rotura correspondiente a ensayos aplicando tensión estática, como se muestra en la Figura 13.3 para aceros con distintos elementos aleantes y tratamiento térmico ensayados en aire seco. Por el contrario, en contacto con un medio agresivo como el agua, no existe tal relación, y el límite de fatiga se mantiene constante aunque la carga de rotura cambie como consecuencia de cambios en la composición o tratamiento térmico del material, lo que permite concluir que el límite de fatiga es mucho más sensible al medio agresivo que a las características metallúrgicas de la aleación. Esta circunstancia da idea de la participación significativa de mecanismos electroquímicos en el proceso de corrosión-fatiga.

Lo anterior se confirma también por el hecho de que el oro, debido a su práctica inmunidad a los fenómenos de corrosión electroquímica, presenta

Otra característica diferencial entre los procesos de fatiga o fatiga pura y corrosión-fatiga es que en el primer caso las grietas son transgranulares y frecuentemente ramificadas. Sin embargo, cuando se trata de fenómenos de corrosión-fatiga, las grietas son también transgranulares pero es raro encontrar más de una grieta principal, es decir, ésta no suele ramificarse (Figura 13.4). Además, en corrosión-fatiga casi siempre las grietas se iniciaron en la base de picaduras originadas previamente.

Por último, para completar estos aspectos generales es preciso decir que de los múltiples datos publicados sobre comportamiento de alguno de los materiales más clásicos al fenómeno de corrosión-fatiga se pueden resumir las siguientes conclusiones:

- No se aprecia relación alguna entre datos de resistencia a la tracción (siendo éste el dato más común para caracterizar el comportamiento mecánico de los materiales frente a tensiones estáticas) y datos de resistencia al fenómeno de corrosión-fatiga.

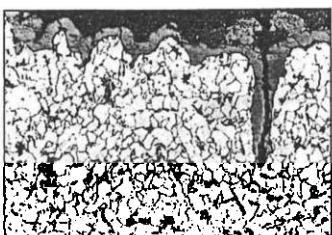


Figura 13.4. Grieta transgranular no ramificada que se inicia en una picadura originada como consecuencia de fenómenos corrosión-fatiga.

- b) La presencia de tensiones residuales procedentes, en general, de la historia termomecánica del material y concretamente las derivadas de la aplicación de una unión soldada son totalmente contraproducentes respecto a su respuesta a la corrosión-fatiga. c) Por lo que respecta a la respuesta a este fenómeno de los aceros se puede establecer:
- Su resistencia a la corrosión-fatiga es menor en agua de mar que en agua dulce.
 - Los aceros de baja y media aleación no mejoran apreciablemente su resistencia a la corrosión-fatiga con respecto a los aceros al carbono.
 - El contenido en carbono no modifica el comportamiento ante la corrosión-fatiga.
 - Los aceros que contienen alta proporción de elementos aleantes, y concretamente los que presentan en su composición contenidos en cromo superiores al 12% en peso (aceros inoxidables y refractarios), mejoran apreciablemente su comportamiento frente a fenómenos de corrosión-fatiga.
 - La presencia de molibdeno, probablemente por su efecto de levantar el valor del potencial de picadura y mejorar, por tanto, el comportamiento del material respecto a este tipo de corrosión, mejora también la respuesta de la aleación a la corrosión-fatiga.
 - Los aceros inoxidables austenoferrotípicos (dúplex) con equivalentes en cromo del

orden del 20% presentan buena resistencia a la corrosión-fatiga.

- El tratamiento térmico no modifica apreciablemente el comportamiento a la corrosión-fatiga de los aceros.

- d) Respecto a aleaciones no férreas se pueden destacar por su buen comportamiento las siguientes:

- Superaleaciones base níquel y base cobalto, con tratamiento de endurecimiento por precipitación.
- Aleaciones de titanio como la Ti-6Al-4V, muy utilizada en la industria aeroespacial.
- Por el contrario, las aleaciones de aluminio presentan mal comportamiento ante la corrosión-fatiga

La Figura 13.5 muestra, de forma comparativa, los márgenes en cuanto a valores de límite de corrosión-fatiga hasta 10^8 ciclos para distintas aleaciones de interés tecnológico, en contacto con agua de mar.

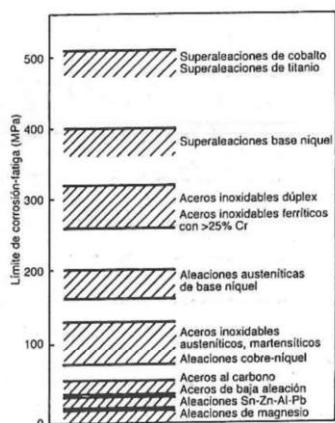


Figura 13.5. Valores del límite de corrosión-fatiga para distintas aleaciones de interés tecnológico en contacto con agua de mar (tomado de Elices, M. y Sánchez Gálvez, V.: *Corrosión y Protección Metálicas*).

13.2. Mecanismo de la corrosión-fatiga

Por efecto de la tensión cíclica se producen deslizamientos, fundamentalmente a través de los planos de deslizamiento, en el interior de los granos del material metálico, lo que conduce a la formación de "extrusiones" e "intrusiones" del metal en su superficie, tal como muestra la Figura 13.6. En estas bandas de deslizamiento tiene lugar la rotura local de películas pasivas o, en general, películas protectoras que suelen presentar baja resistencia y ductilidad, lo que origina la formación de pilas activas-pasivas con regiones anódicas de superficie reducida respecto a las zonas catódicas, en las cuales, además, la disolución del metal está muy favorecida como consecuencia del bajo nivel de polarización anódica al tratarse del metal en proceso de deformación. La rotura por efecto de las deformaciones originadas por la tensión cíclica es más rápida que el posible proceso de repasivación, aunque éste sea relativamente rápido.

Habitualmente, como consecuencia de lo anterior, tiene lugar un ataque por picadura. Las picaduras formadas en estas condiciones suelen ser más profundas que las originadas como consecuencia de fenómenos de aireación diferencial con región desaireada de superficie reducida o por rotura local de películas pasivas por efecto de un anión agresivo.

Los productos de corrosión secundarios formados en la "boca" de la picadura dificultan la llegada de oxígeno hacia el interior y, por tanto, aparece un factor adicional que ayuda a impedir la posible recomposición o reaparición de la capa pasiva en el interior de la cavidad, lo que permite a esta región mantener comportamiento anódico a lo largo del tiempo, y el progreso en profundidad del ataque. Por otra parte, esta circunstancia fomenta fenómenos adicionales de ataque por aireación diferencial. La concentración de tensiones en el vértice de la cavidad y la acción electroquímica permite la nucleación de pequeñas grietas a partir de las picaduras.

La propagación de la grieta se debe a los continuos movimientos relativos de las paredes de la grieta por efecto del ciclo de fatiga, lo que favorece el acceso, hasta el interior, de electrolito "fresco" y, probablemente, como factor adicional, a la adsorción sobre la superficie de las paredes de la grieta de O_2 , y distintas especies iónicas, lo que reduce la energía superficial del metal y evita la posible soldadura entre ambas.

13.3. Fenómenos de corrosión-fatiga térmica

Cuando un elemento metálico está sometido a choque térmico reiterado (fatiga térmica) y se encuentra en contacto con un medio agresivo puede sufrir fenómenos de corrosión-fatiga similares a los producidos por una tensión mecánica cíclica.

Este tipo de fenómenos son característicos en elementos de hornos que experimentan ciclos reiterativos de calentamiento y enfriamiento, intercambiadores de calor, etc.

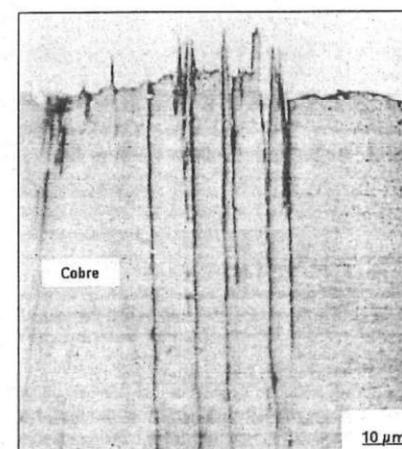


Figura 13.6. Protuberancias originadas como consecuencia de extrusiones e intrusiones de cobre sometido a tensión cíclica en contacto con la atmósfera (tomado de Uhlig, H.: *Corrosion and Corrosion Control*).

A menudo el fenómeno de fatiga térmica y el derivado de corrosión-fatiga se agudizan como consecuencia de calentamientos locales originados por la disminución del coeficiente de transferencia de calor al depositarse, sobre determinadas zonas de la superficie metálica, productos de corrosión que transfieren mal el calor.

Habitualmente el carácter aislante de estos productos se identifica a través de dos factores siguientes:

- Sometidos a calcinación se producen pérdidas de peso importantes (superiores al 30%), lo que denotaría altos contenidos de materia orgánica.
- Fundamentalmente, además de lo anterior, el carácter aislante se asocia a altos contenidos en sílice y, en menor medida, aluminio. Se consideran contenidos elevados en estos compuestos cuando se superan el 8% y el 5% en peso respectivamente en el residuo después de la calcinación.

Un dato interesante que puede orientar sobre la existencia de calentamientos locales derivados de la presencia de depósitos con bajo coeficiente de transferencia de calor se basa en al observación de determinados cambios microestructurales, como puede ser la globulización de carburos o el crecimiento de grano y la presencia de carburos de cromo, fundamentalmente en límites de grano, en aceros inoxidables.

Como ejemplo, la Figura 13.7 muestra la microestructura de un acero al carbono de un tubo del serpentín de una caldera acotubular, en regiones en que no se ha observado agrietamiento por corrosión-fatiga.

Los constituyentes son ferrita y perlita, como es habitual, y el grano es uniforme y de pequeño tamaño (nº 8 ASTM).

Por el contrario, las zonas que presentan agrietamiento por corrosión-fatiga como consecuencia de calentamientos locales, muestran la microestructura de la Figura 13.8 con perlita globulizada y regiones con tamaño de grano mucho mayor (nº 3 ASTM).

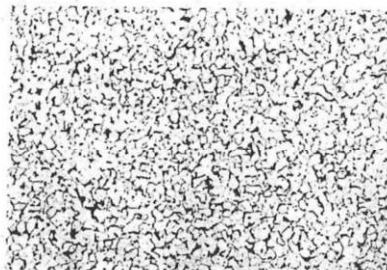


Figura 13.7. Microestructura de un acero al carbono proveniente de un tubo de caldera. Se observan colonias de ferrita y perlita con tamaño de grano uniforme ($\times 100$) (tomado de Gutiérrez, S. y Bao, C.: *Ingeniería Química*. Diciembre 1994).



Figura 13.8. Zona del acero de la Figura 13.7 sometida a calentamientos locales mostrando perlita globulizada y tamaño de grano mucho mayor ($\times 100$) (tomado de Gutiérrez, S. y Bao, C.: *Ingeniería Química*. Diciembre 1994).

13.4. Aspectos básicos para el diagnóstico de fenómenos de corrosión-fatiga

Entre las características morfológicas más habituales de un proceso de corrosión-fatiga que permitirán su identificación citaremos las siguientes:

- Lógicamente, en principio, debe tratarse de un material sometido a tensión cíclica o fatiga térmica y que opera en contacto con un medio agresivo.

b) Las grietas se inician generalmente en picaduras que a su vez se originan habitualmente por fenómenos de aireación diferencial, efecto de aniones agresivos, corrosión microbiológica, disolución selectiva de una fase activa minoritaria o simplemente defectos geométricos superficiales.

c) Las grietas se disponen de forma cuasiparalelas unas de otras (Figura 13.9) y se suelen localizar preferencialmente en regiones que, además de estar sometidas a tensión cíclica o fatiga térmica, presentan tensiones residuales estáticas, como puede ser una unión soldada o una región deformada en frío.

d) A diferencia del fenómeno de corrosión bajo tensión, la rotura se produce con deformación.

e) Las grietas progresan transgranularmente, se orientan en dirección transversal al eje del elemento metálico (tubería por ejemplo) como muestra la Figura 13.9 y presentan fondo romo (Figura 13.4).

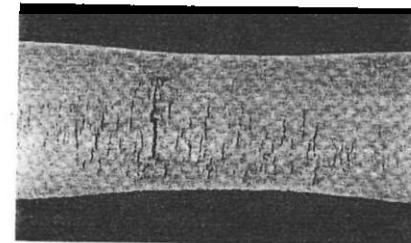


Figura 13.9. Macrografía mostrando la disposición paralela de las grietas (tomado de Gutiérrez, S. y Bao, C.: *Ingeniería Química*. Diciembre 1994).

- La zona de fractura final del elemento metálico presenta una morfología similar a la de "arena de playa", como muestra la Figura 13.10. Esta morfología es típica también de roturas por fatiga pura.

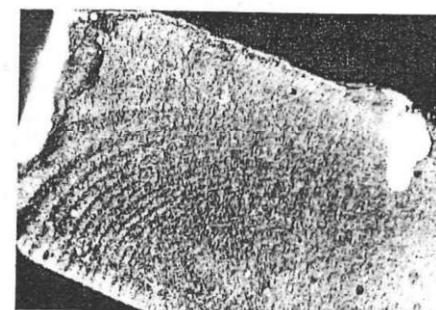


Figura 13.10. Morfología tipo "arena de playa" típica de roturas por fatiga.

13.5. Medidas de prevención y protección contra fenómenos de corrosión-fatiga

Básicamente, se puede actuar modificando el estado tensional, el medio agresivo o sustituyendo un material por otro más resistente. Es preciso, sin embargo, tener en cuenta que en muchos casos, en la práctica, es difícil cualquiera de las tres posibilidades.

13.5.1. Disminución del nivel tensional

En diseño deben dimensionarse las piezas de manera que no se supere el límite de corrosión-fatiga en el medio donde el material va a operar. Se debe evitar asimismo, en lo posible, la existencia de zonas de concentración de tensiones y de tensiones residuales. El primer aspecto se logra con un diseño adecuado y el segundo es posible, en muchos casos, mediante tratamiento térmico de recocido. También suele resultar satisfactorio situar la superficie expuesta bajo tensiones de compresión mediante granallado. La Figura 13.11 muestra la mejora del comportamiento a la fatiga y a la corrosión-fatiga de aleaciones Al-Zn-Mg en contacto con aire seco y solución al 3% en peso de NaCl cuando las probetas de ensayo han sido sometidas a granallado superficial.

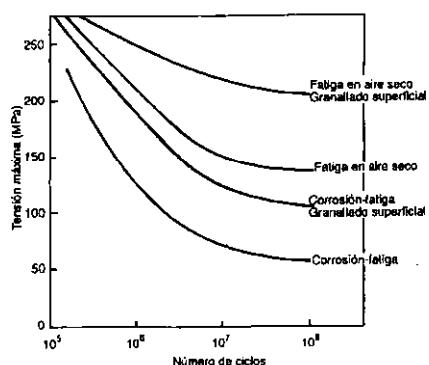


Figura 13.11. Influencia del granulado superficial en la mejora del comportamiento a la corrosión-fatiga de aleaciones Al-Zn-Mg en contacto con soluciones al 3% de NaCl (tomado de Elices, M. y Sánchez Gálvez, V.: *Corrosión y Protección Metálicas*).

13.5.2. Modificación del medio agresivo

La Figura 13.12 muestra, sobre el diagrama de Pourbaix para el acero en contacto con agua, las condiciones de pH y potencial en las que se da el mayor riesgo de aparición de fenómenos de corrosión-fatiga. Estas condiciones quedan caracterizadas por puntos negros, que se sitúan fundamentalmente para una banda de potenciales situada entre -0,2 y -1 V y pH < 7 o próximo a 14.

En algunos casos sería factible, fundamentalmente en circuitos cerrados, introducir modificaciones en el medio que cambien el trazado de la curva de polarización catódica y/o anódica con el fin de que el potencial de corrosión del material se sitúe fuera de la banda expuesta de potenciales de riesgo, o bien, si fuera posible, situar el medio a pH ligeramente alcalino siempre que el potencial de operación no baje de -0,4 V.

También se podría acudir a aplicar protección catódica siempre que el pH del medio sea superior a 1. En este caso debe cuidarse especialmente que la estructura no quede sobreprotegida para reducir el riesgo de fragilización por hidrógeno.

También podría plantearse protección anódica, puesto que con capas pasivas estables y altas velocidades de repasivación el riesgo de corrosión-fatiga disminuye considerablemente.

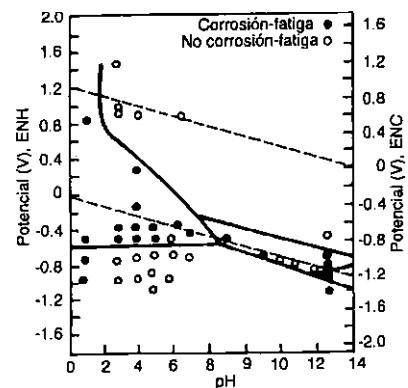


Figura 13.12. Localización sobre el correspondiente diagrama de Pourbaix de las zonas de mayor riesgo de aparición de fenómenos de corrosión-fatiga en aceros de bajo carbono (tomado de Elices, M. y Sánchez Gálvez, V.: *Corrosión y Protección Metálicas*).

Para materiales no ferrosos u otros medios agresivos podrían hacerse reflexiones similares si se dispone de datos experimentales como los mostrados en la Figura 13.12.

13.5.3. Selección adecuada del material metálico

El lector puede remitirse a los aspectos tratados en el final del apartado "Introducción" del presente capítulo.

13.5.4. Empleo de inhibidores o recubrimientos

Los inhibidores oxidantes como cromatos y dicromatos que favorecen la regeneración y esta-

bilidad de las capas pasivas suelen ser eficaces. También existen datos experimentales sobre la eficacia de recubrimientos metálicos, fundamentalmente si son de sacrificio respecto al metal base, como el Zn respecto al acero, tanto aplicado por electrodeposito como en caliente (galva-

nización). Los recubrimientos orgánicos como las pinturas anticorrosivas mejoran el comportamiento a la corrosión-fatiga del substrato metálico si contienen en su composición inhibidores, fundamentalmente de tipo anódico-oxidante como el $ZnCrO_4$.

Bibliografía del Capítulo 13

- Darkins, R. N.: *Corrosion*. Hobbs Printers, Southampton, 1978.
 Gutiérrez, S. y Bao, C.: Fallo en una Caldera Acuotubular, *Ingeniería Química*, Madrid, Diciembre 1994.
 Uhlig, H. H.: *Corrosión y Control de Corrosión*, URMO, Bilbao, 1970.

- Elices, M. y Sánchez Gálvez, V.: *Corrosión y Protección Metálicas*, Vol I, Ed. Consejo Superior de Investigaciones Científicas. Colección: Nuevas Tendencias, Vol. 15, Madrid, 1991.
 Elices, M.: *Mecánica de la Fractura*, Servicio de Publicaciones de la ETS de Ingenieros de Caminos Canales y Puertos de Madrid, 1988.

FRAGILIZACIÓN POR HIDRÓGENO

- 14.1. Introducción
- 14.2. Mecanismo de fragilización por hidrógeno
- 14.3. Aspectos a considerar para la identificación de fenómenos de fragilización por hidrógeno. Factores diferenciales respecto a procesos de corrosión bajo tensión

14.1. Introducción

Determinados fallos que, por sus características, deberían ser atribuidos a fenómenos de agrietamiento por corrosión bajo tensión, resultan, en principio, difíciles de justificar debido fundamentalmente a las anormalmente altas velocidades de propagación de las fisuras. Además, en estos casos hay evidencia de que el hidrógeno tiene un papel muy destacado en el mecanismo de agrietamiento.

En general, el fenómeno aparece en materiales metálicos de alta resistencia como aceros de alta resistencia a la tracción y aleaciones de aluminio y titanio también de alta resistencia. Muchos autores consideran el fenómeno simplemente como un caso particular de corrosión bajo tensión.

Los metales férreos son susceptibles, en especial, al agrietamiento por el hidrógeno cuando se han tratado térmicamente para formar martensita, pero lo son menos si la estructura es ferrítica. Un acero al carbono tratado térmicamente para formar una estructura de carbono esférica es menos susceptible que si la estructura es perlítica, bainítica o martensítica.

Los aceros inoxidables austeníticos, por ejemplo el acero 18.8 con estructura cristalina cúbica centrada en las caras, en la cual el hidrógeno es más soluble que en la ferrita y la velocidad de difusión en ella es menor, son prácticamente inmunes a la fragilización por hidrógeno bajo la mayor parte de las condiciones a que se expongan.

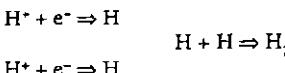
Además de en los aceros al carbono la fragilidad por hidrógeno ocurre en aleaciones Cr-Fe martensíticas y ferríticas, aleaciones Mn-Fe, titanio, vanadio, molibdeno y tantalio. El mecanismo de fragilización en estos últimos se complica por la formación de hidruros. Todos estos metales cristalizan en el sistema cúbico centrado en el cuerpo, con la excepción del titanio α , que es hexagonal compacto. El níquel (CCC) sólo puede ser fragilizado bajo condiciones extremas de polarización catódica poco habituales en la práctica.

14.2. Mecanismo de fragilización por hidrógeno

En determinadas situaciones puede formarse hidrógeno atómico en la inmediata densidad de la superficie metálica expuesta al medio agresivo, bien sea en la superficie libre o bien en la proximidad de las paredes de una grieta incipiente.

Varios son los posibles mecanismos que permiten justificar la formación de H, entre ellos destacaremos:

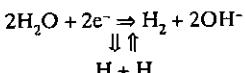
a) Por reacción catódica de electronización de protones si el metal opera en medio ácido. En una etapa intermedia del mecanismo de reacción se produce hidrógeno atómico:



b) Por hidrólisis del catión en cavidades de difícil regeneración del electrólito, como zonas de resquicio o picaduras, con posterior reducción catódica del protón.



c) Por reducción del agua si el material metálico se sitúa a potenciales inferiores a los marcados por la línea de reducción del disolvente correspondiente a su diagrama de Pourbaix, lo cual es típico en estructuras protegidas catódicamente.



Parte de los átomos de hidrógeno son adsorvidos sobre la superficie metálica antes de originar la molécula de hidrógeno.

Una vez producida la adsorción se establece un gradiente de concentración entre la superfi-

cie y el interior de la red metálica. Teniendo en cuenta que el átomo de hidrógeno difunde intersticialmente y que su masa y volumen son sumamente pequeños, los coeficientes de difusión en estado sólido, incluso a temperatura ambiente, son razonablemente altos. De acuerdo con esto se produce la entrada por difusión intersticial de átomos de hidrógeno hacia el interior de la red cristalina del metal o aleación.

Cuando un átomo de hidrógeno penetra a través del cristal como indica esquemáticamente la Figura 14.1 y ocupa una posición intersticial se produce una ligera deformación de la red, como queda representado en la Figura 14.2, con el consiguiente aumento de la energía de deformación y, por tanto, de la energía interna del cristal.

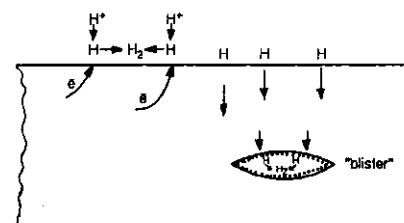


Figura 14.1. Representación esquemática de la penetración de átomos de hidrógeno a través de una red cristalina (tomado de Bockris, J. O. y Reddy, A. K.: *Electroquímica Moderna*).

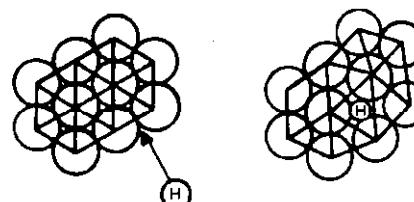


Figura 14.2. Deformación de la red cristalina como consecuencia de la penetración intersticial de átomos de hidrógeno.

Los átomos de hidrógeno presentan tendencia termodinámica a segregarse en las regiones de acumulación de tensiones porque en estas zonas es mayor la proporción de defectos cristalinos (vacantes y dislocaciones) originados como consecuencia de la deformación, la menor elástica, promovida por la presencia de las tensiones. Al acumularse los átomos de H en zonas de defectos disminuye la energía de deformación y la energía interna del cristal, lo que justifica que el proceso esté favorecido termodinámicamente. La Figura 14.3 muestra esquemáticamente átomos de hidrógeno segregados en una región de acumulación de defectos.

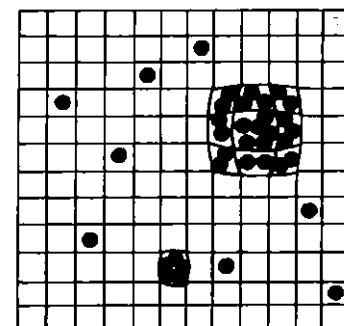


Figura 14.3. Segregación de átomos de hidrógeno en una región de acumulación de defectos de una red cristalina.

Como a las temperaturas habituales de operación de los metales el equilibrio:



está muy desplazado hacia la derecha, en estas regiones se produce la formación de gas hidrógeno. Cálculos teóricos muestran que la presión interna generada por la formación de gas hidrógeno puede ser significativamente alta. Efectivamente: el cambio de energía libre ΔG para la reacción $2\text{H} \Rightarrow \text{H}_2$ es $\Delta G = -104,6 \text{ Kcal/mol}$.

Teniendo en cuenta que $\Delta G = -RT \ln K$, siendo:

$$K = \frac{[H_2]}{[H]^2} = \frac{P_{H_2}}{(P_H)^2}$$

es posible para cada temperatura obtener el valor de P_{H_2} que resulta ser a 25°C de 10^{70} atmósferas.

Aunque en el interior del material metálico no se alcance esta altísima presión de equilibrio sí es posible que la presión interna de la burbuja genere tensiones superiores al límite elástico del material deformándolo, en ocasiones de manera muy apreciable. La imagen de la Figura 14.4 corresponde a una pieza de acero y muestra lo que fue una grieta con posterior deformación originada por efecto del hidrógeno ("blister").



Figura 14.4. Grieta con posterior deformación ("blister") originada en un acero de alta resistencia por efecto de la presión interna ejercida por el hidrógeno.

Un estudio microestructural de la superficie de fractura puede ayudar a identificar roturas originadas por hidrógeno, pues suelen aparecer microporos originados por las burbujas de gas generadas en regiones con abundancia de defectos cristalinos como se muestra en la Figura 14.5 correspondiente a un acero inoxidable tipo 440A a componente de una válvula.

Si la burbuja inicial de hidrógeno se origina muy próxima a la superficie, como resultado de la presión interna y la consiguiente deformación, se puede originar una grieta. Las tres etapas vienen representadas en la Figura 14.6 (a), (b) y (c).

En caso contrario, se originarían microgrietas internas como muestra el esquema de la Figura 14.7.

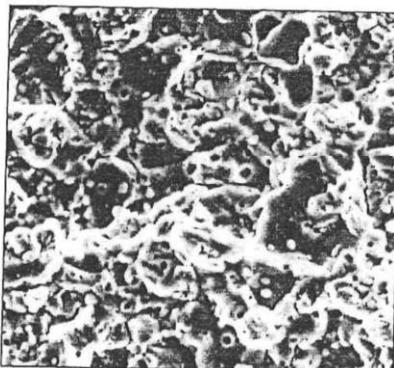


Figura 14.5. Superficie de fractura originada por fragilización por hidrógeno en un acero inoxidable tipo 440A, mostrando microporos (tomado de *Metals Handbook*, vol. 13).

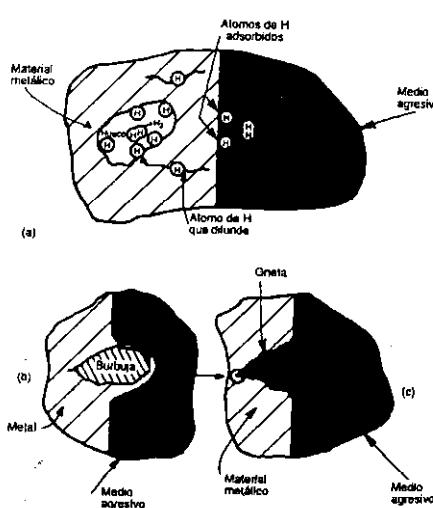


Figura 14.6. Diferentes etapas en la formación de una grieta originada por una burbuja de hidrógeno, formada en una región próxima a la superficie del material metálico (tomado de Buckris, J. O. y Reddy, A. K.: *Electroquímica Moderna*).

La aparición de microgrietas internas reduce apreciablemente la capacidad de deformación del material aumentando su fragilidad. La disminución de plasticidad se puede observar a través de la reducción de la zona de estricción originada hasta fractura en ensayos de tracción.

El nivel de fragilización depende, por tanto, de la cantidad de hidrógeno presente en la red cristalina del metal, y, en consecuencia, los tiempos necesarios para que tenga lugar la fractura disminuirán para una tensión aplicada determinada con la cantidad de hidrógeno que ha penetrado en la red. La Figura 14.8 muestra cómo probetas de acero AISI 4340, que fueron cargadas de hidrógeno haciéndolas funcionar catódicamente a un potencial por debajo del de reducción del agua en una celda electroquímica y que posteriormente fueron calentadas a 150°C durante distintos tiempos para eliminar distintas proporciones de hidrógeno presente en la red, requieren tensiones cada vez mayores para que se produzca la fractura en un tiempo determinado a medida que disminuye la cantidad de hidrógeno presente (mayores tiempos de calentamiento).

Una característica interesante del agrietamiento por hidrógeno es la demora del tiempo para la apa-

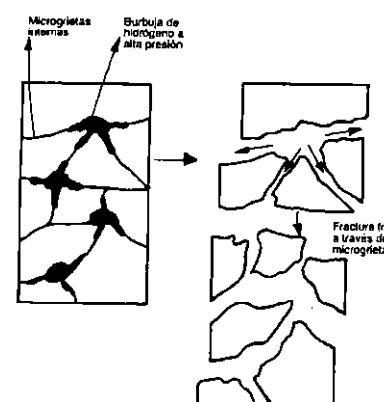


Figura 14.7. Representación esquemática de la formación de grietas internas originadas por una burbuja de hidrógeno, formada en una región interna lejos de la superficie del material metálico.

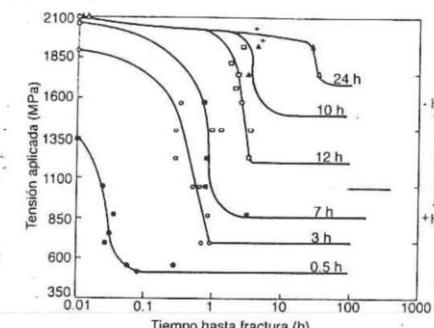


Figura 14.8. Relación entre la tensión aplicada y el tiempo de fractura para probetas de acero AISI 4340, calentadas a 150°C durante distintos tiempos. Las probetas fueron previamente cargadas con igual cantidad de hidrógeno (tomado de Jones, D. A.: *Principles and Prevention of Corrosion*).

rición de grietas después de aplicada la tensión. Esta demora depende sólo en pequeño grado de la tensión y decrece con el aumento de la concentración de hidrógeno en el acero. Para pequeñas concentraciones de hidrógeno la fractura puede ocurrir días después de haber sido aplicada la tensión. Existe una tensión mínima crítica por debajo de la cual no habrá agrietamiento, sea cual sea el tiempo transcurrido. Esta tensión crítica disminuye con el aumento de la concentración del hidrógeno.

El retraso en producirse la fractura se debe aparentemente al tiempo requerido por el hidrógeno para difundirse a las áreas específicas próximas al núcleo de la grieta hasta que la concentración alcanza el nivel perjudicial. Estas áreas específicas son, como se ha dicho, conjuntos de zonas de imperfecciones producidas por la deformación plástica del metal justamente delante del vértice de la grieta.

Los átomos de hidrógeno ocupan tales zonas, ya que así la red se sitúa en un estado de energía más bajo en comparación con el caso de que se localice en posiciones intersticiales normales.

La grieta se propaga discontinuamente, lo que se explica por el hecho de que primero tiene lugar la deformación plástica, siendo entonces cuando el hidrógeno se difunde al conjunto de imperfec-

ciones producido por la deformación, después de lo cual la propia grieta se propagará un paso más.

Una entalla aguda en la superficie del acero favorece la deformación plástica en su base y, por ello, disminuye la tensión mínima crítica y acorta la demora del tiempo.

En definitiva, por tanto, los fenómenos de agrietamiento por fragilización debidos a la actuación del hidrógeno pueden aparecer cuando el material está sometido a una tensión, que suele ser estática, aplicada o residual, y por ello es posible, a través de algún mecanismo, el ingreso de hidrógeno atómico dentro de la red reticular del metal.

14.3. Aspectos a considerar para la identificación de fenómenos de fragilización por hidrógeno. Factores diferenciales respecto a procesos de corrosión bajo tensión

a) La rotura, al igual que en el caso de corrosión bajo tensión, es frágil (sin deformación).

b) La protección catódica, así como la aplicación de recubrimientos por vía electroquímica que requieran potenciales catódicos bastante negativos (inferiores al de descarga de hidrógeno), caso del cine por ejemplo, propician la aparición de fenómenos de fragilización por hidrógeno.

c) Las grietas originadas por fragilización por hidrógeno suelen ser de crecimiento rápido y muy poco o nada ramificadas. Por el contrario, las que provienen de fenómenos de corrosión bajo tensión suelen ser de crecimiento más lento y ramificadas.

d) Si el agrietamiento se ha producido por fragilización por hidrógeno en la superficie de fractura, a menudo, se pueden identificar microporos.

e) Muchas veces las grietas de fragilización por hidrógeno son muy finas, con forma de pelos.

Bibliografía del Capítulo 14

- Bockris, J. y Reddy, A.: *Electroquímica Moderna*, Vol II, Reverte, S.A., Barcelona, 1980.
 Jones, D. A.: *Principles and Prevention of Corrosion*, Macmillan Publishing Company, Nueva York, 1992.
 Rainond, L. y Dorb, L. J.: *Metals Handbook*, Vol

f) En fenómenos de fragilización por hidrógeno predominan las grietas transgranulares (véase Figura 14.9) con caras limpias, mientras que en corrosión bajo tensión predominan las intergranulares, aunque también aparecen, si bien raras veces, grietas transgranulares.

g) Los fenómenos de fragilización por hidrógeno no requieren medio agresivo específico.

h) El fenómeno de fragilización por hidrógeno se da con más intensidad en metales puros, mientras que el de corrosión bajo tensión es típico de aleaciones.

i) El avance de la grieta es más rápido a temperatura ambiente en fenómenos de fragilización por hidrógeno, mientras que la velocidad de propagación de la grieta crece con la temperatura si se trata de un fenómeno de corrosión bajo tensión.



Figura 14.9. Grieta originada por fragilización por hidrógeno de tipo transgranular, no ramificada y mostrando caras limpias. Habitualmente, la grieta presenta una morfología más fina.

- 13, pp. 283-290 y 1.087-1.088, ASM International, Ohio, 1987.
 Uhlig, H. H.: *Corrosión y Control de Corrosión*, URMO, Bilbao, 1970.
 West, J. M.: *Corrosión y Oxidación. Fundamentos*. Limusa, México, 1986.

- 15.1. Corrosión atmosférica. Introducción
 15.2. Corrosión en contacto con agua dulce
 15.3. Corrosión marina
 15.4. Corrosión de materiales metálicos enterrados

CORROSIÓN EN CONTACTO CON LOS MEDIOS NATURALES

En el presente capítulo se describen los procesos de corrosión de los materiales metálicos cuando aparecen en contacto con los medios naturales, es decir, con la atmósfera el agua dulce o salada o bien cuando se encuentran enterrados.

Se presta atención preferencial al mecanismo a través del cual se produce el fenómeno y a los factores más relevantes que influyen en la mayor o menor intensidad del mismo, así como a las medidas preventivas más recomendables.

15.1. Corrosión atmosférica. Introducción

Se entiende por corrosión atmosférica el deterioro que sufren los materiales metálicos cuando se encuentran en contacto con el aire a temperatura ambiente. Debido a la gran cantidad de metal expuesto a la atmósfera, se estima que alrededor del 50% de las pérdidas económicas totales por corrosión se producen como consecuencia de fenómenos de corrosión atmosférica.

En ausencia de película húmeda, situación que sólo es posible en ausencia de lluvias y para humedades relativas inferiores al 20-30%, puede producirse deterioro a través de un mecanismo de corrosión directa, similar al que se describirá en los capítulos correspondientes a corrosión seca o a alta temperatura (Capítulos 18 y 19).

En estas condiciones, para las temperaturas convencionales a las que puedan estar los metales en contacto con la atmósfera, la velocidad de corrosión es prácticamente despreciable. Sin embargo, cuando la HR es superior al 40%-50%, distintos mecanismos que se comentarán en apartados posteriores facilitan la condensación de humedad sobre la superficie metálica expuesta, propiciando la formación de una película húmeda, lo que permite el funcionamiento del mecanismo electroquímico de la corrosión, produciéndose entonces un deterioro que puede, en determinados ambientes, ser importante. El valor de HR a partir del cual comienza el mecanismo electroquímico se conoce como humedad crítica, y el tiempo que esta película húmeda per-

manece sobre la superficie metálica es determinante en el deterioro por corrosión del material metálico.

El electrólito está constituido entonces por una película muy delgada, en muchos casos no perceptible a simple vista, de agua que puede contener agentes contaminantes que aceleran el proceso de corrosión. Estas dos variables, el tiempo durante el cual aparece una película húmeda sobre el metal conocido como "tiempo de humectación" y la presencia o no de determinados contaminantes como el SO_2 , los Cl^- o compuestos oxidados de nitrógeno, son los aspectos que influyen de forma más determinante en la magnitud del proceso de corrosión atmosférica.

15.1.1. Formación de la película húmeda

Independientemente de que la superficie metálica aparezca mojada por efecto de la lluvia, o bien cuando se produzca un aumento de la HR y la consiguiente condensación como consecuencia del descenso de la temperatura del metal por debajo del punto de rocío, se dan varios mecanismos que permiten también la formación de la película húmeda por condensación a HR inferior al 100%, aunque las películas formadas sean, en general, extremadamente delgadas. Entre ellas destacan:

a) Condensación por capilaridad: el valor de la humedad relativa local en un punto determinado de la superficie metálica es función del radio de curvatura por la zona cóncava del menisco que pueda formar el líquido en un capilar y crece al disminuir el citado radio. De acuerdo con ello, los productos de corrosión porosos, las zonas de contacto de las partículas de polvo con la superficie o las grietas y resquicios pueden formar capilares sobre los que se formen meniscos de bajo radio de curvatura, y, aunque la HR del ambiente no supere el 30-40%, en esos regímenes puede ser superior al 80%, lo que facilita la condensación local.

- b) Condensación por adsorción: se fundamenta en la fijación de moléculas de agua a la superficie como consecuencia de la existencia de fuerzas físicas de atracción entre las citadas moléculas, de carácter polar, y la superficie metálica.
- c) Condensación química: puede producirse la humidificación de la superficie como consecuencia de la fijación de agua por productos microscópicos, como pueden ser los propios óxidos, hidróxidos o hidróxidos básicos formados previamente por efecto de la corrosión y localizados sobre el material metálico.

Por efecto de todos los factores expuestos incluso en climas secos, y aunque aparentemente no se aprecie, es previsible la formación de una capa húmeda conductora sobre la superficie metálica y el consiguiente funcionamiento del mecanismo electroquímico de la corrosión.

15.1.2. Mecanismo de la corrosión atmosférica

Tal y como se ha descrito, el mecanismo es de naturaleza electroquímica y consiste en lo siguiente:

- Reacción anódica: $\text{Me} \Rightarrow \text{Me}^{n+} + n\text{e}^-$.
 - Reacción catódica: $\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^- \Rightarrow 4\text{OH}^-$
- Puesto que se trata de un medio habitualmente neutro donde el único oxidante presente es el O_2 .
- Reacciones secundarias: $\text{Me}^{n+} + n\text{OH}^- \Rightarrow \text{Me}(\text{OH})_n$ y en presencia de más oxígeno: $\text{Me}(\text{OH})_n + \text{O}_2 \Rightarrow \text{MeO}_n \times \text{H}_2\text{O}$.

Los productos finales más comunes son, por tanto, hidróxidos, óxidos hidratados y oxihidróxidos del metal expuesto.

Más adelante se describirá cómo, en presencia de ciertos contaminantes, las reacciones anódica y/o catódica se pueden despolarizar en mayor o menor medida, y en el caso de la catódica puede incluso llegar a cambiar lo que produce efectos inmediatos sobre la cinética de corrosión.

15.1.3. Influencia de distintos factores sobre la velocidad de corrosión de los materiales metálicos en contacto con la atmósfera

A) Espesor de la película húmeda

Cuando la película de humedad localizada sobre la superficie metálica es de muy pequeño espesor es difícil la disolución y posterior hidratación del catión. Por otra parte, enseguida se produce la precipitación de algún producto oxidado insoluble que introduce una caída óhmica adicional en el circuito. Como consecuencia de ello la reacción anódica se polariza y aumenta el fenómeno de polarización de resistencia. Por tanto, para pequeños espesores de película, aproximadamente hasta $10 \mu\text{m}$, el sistema aparece bajo control anódico y de resistencia y las velocidades de corrosión son prácticamente despreciables, pues además, en estas condiciones, la llegada de abundante oxígeno a la superficie metálica y la escasez de moléculas de agua para disolver e hidratar al catión propician la aparición de películas pasivas.

A medida que crece el espesor de la película la velocidad de corrosión aumenta hasta alcanzar un máximo para espesores del orden de los $100 \mu\text{m}$ como se muestra en la Figura 15.1.

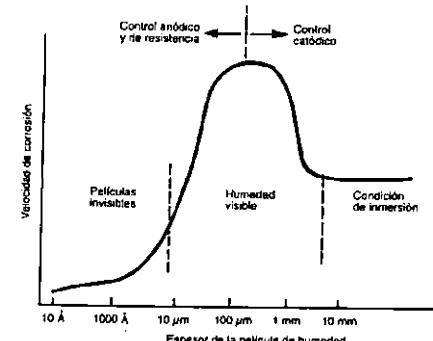


Figura 15.1. Efecto del espesor de la película de humedad sobre la velocidad de corrosión.

Para espesores mayores la velocidad de corrosión de nuevo disminuye debido a que el sistema entra en control catódico como consecuencia de la dificultad para el acceso del oxígeno desde la atmósfera hasta la superficie catódica. Espesores superiores a 1 mm son considerados como condiciones de inmersión y la velocidad de corrosión se estabiliza.

B) Contaminación atmosférica

Los contaminantes atmosféricos con mayor influencia en la cinética de corrosión de metales en contacto con la atmósfera son el SO_2 y el Cl^- , y, en menor medida, los óxidos de nitrógeno.

El SO_2 se encuentra en la atmósfera como resultado de la combustión de combustibles sólidos o líquidos y aparece fundamentalmente en la proximidad de zonas industriales o urbanas. El anión Cl^- contamina la atmósfera en la proximidad del mar y, en ocasiones, cerca de suelos muy salinos. Ambos contaminantes, a igualdad de otras circunstancias, aumentan la velocidad de corrosión a través de diversos mecanismos que se describirán más adelante. El papel de los óxidos de nitrógeno es menos conocido, pero parece que se basa fundamentalmente en su contribución en la creación de microclimas ácidos.

El SO_2 ejerce influencia sobre la velocidad de corrosión sólo cuando la humedad relativa alcanza un mínimo. Este valor umbral se sitúa en el 60% aproximadamente para el caso del acero. La Figura 15.2 muestra el efecto de la humedad relativa sobre la ganancia en masa de probetas de acero al carbono en presencia de 0,01% en peso de SO_2 . La necesidad de que exista un nivel razonable de película húmeda de condensación para que el SO_2 deje sentir el efecto tiene que ver con el mecanismo a través del cual actúa este contaminante. Si la humedad relativa es superior a cierto valor umbral la corrosión atmosférica de los materiales metálicos puede aumentar en un orden de magnitud o más a partir de los 100 días de exposición cuando aparece el SO_2 como contaminante tal y como se desprende de los datos experimentales reflejados en la Figura 15.3. Este valor crítico de HR se sitúa en

el 80% para el Al, entre el 40-50% para el caso de Cu o Zn y el 60% para el acero.

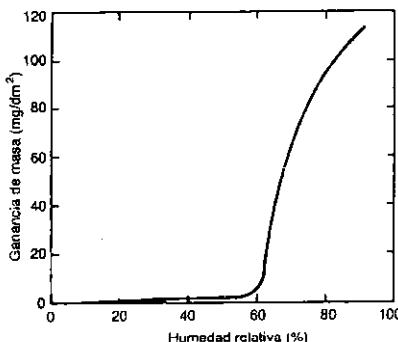


Figura 15.2. Influencia de la humedad relativa de la atmósfera en la velocidad de corrosión del acero en presencia de 0,01% en peso de SO_2 (tomado de Jones, D. A.: *Principles and Prevention of Corrosion*).

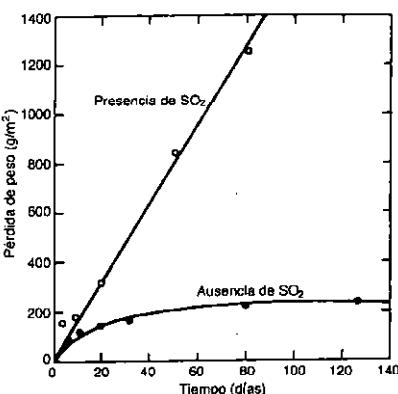
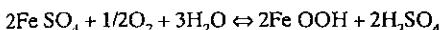
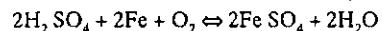
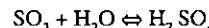


Figura 15.3. Comparación entre las velocidades de corrosión atmosférica en ausencia y en presencia de SO_2 (tomado de Jones, D. A.: *Principles and Prevention of Corrosion*).

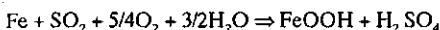
El SO_2 llega a la superficie metálica a través del electrólito, después de disolverse en el mismo. A

partir de este momento el mecanismo de actuación es distinto en función de que el metal expuesto sea hierro o un material metálico no ferreño.

Para el caso del hierro la química del proceso transcurre en varias etapas:



La reacción global es, por tanto:

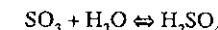
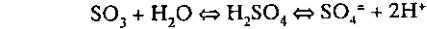
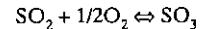


En este proceso es preciso destacar lo siguiente:

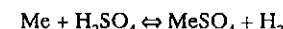
- El producto de corrosión básico es FeOOH (goetita).
- El agua desempeña un papel fundamental permitiendo la formación inicial de H_2SO_4 y su regeneración posterior a partir del FeSO_4 .
- El SO_2 tiene de alguna manera un papel de catalizador permitiendo la regeneración del H_2SO_4 , que es realmente el agente agresivo desde el punto de vista de la corrosión.

Además de $\alpha\text{-FeOOH}$ suele formarse $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{H}_2\text{O}$ como consecuencia de la oxidación de parte del Fe^{2+} a Fe^{3+} en presencia de O_2 . Como consecuencia de ello la herrumbre formada sobre el acero está constituida básicamente por $\alpha\text{-FeOOH}$ - $\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3\text{H}_2\text{O}$ (goetita-hematasite).

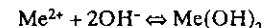
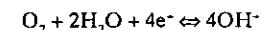
En el caso de materiales metálicos no ferreños la diferencia fundamental estriba en que no se produce la regeneración del H_2SO_4 . La química del proceso para un metal divalente no ferreño (Me) se basaría en una reacción previa de formación de H_2SO_4 y reacciones posteriores de corrosión con reacciones catódicas simultáneas de reducción de H^+ y de O_2 .



Reacción de corrosión ácida:



Reacción de corrosión simultánea de reducción de O_2 :

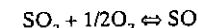


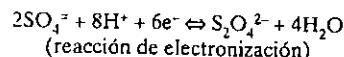
El producto de corrosión final, relativamente protector, estaria, por tanto, constituido por xMeSO_4 y $\text{Me}(\text{OH})_2$.

La consecuencia de las diferencias entre los mecanismos para los metales ferreños y no ferreños es que el acero no puede utilizarse en contacto con atmósferas contaminadas con SO_2 sin un sistema adecuado de protección (fundamentalmente revestimiento), mientras que metales como el Zn, Al, Cu no requieren en general protección adicional.

También se puede afirmar que el SO_2 actúa sobre el proceso anódico facilitando la disolución del metal (despolarización anódica) al disolver parcial o totalmente películas protectoras de productos oxidados como consecuencia de la formación de H_2SO_4 . La presencia de H_2SO_4 reduce también la posibilidad de aparición de fenómenos de polarización de resistencia, al hacer más conductor el electrólito.

Actúa también el SO_2 sobre la reacción catódica, ya que puede cambiarla total o parcialmente, de reducción de O_2 a reducción de H^+ con la consiguiente despolarización. En casos de muy alta contaminación por SO_2 incluso el gas contaminante puede actuar como captador de electrones pasando a ion tiosulfato a través de las siguientes reacciones:





La actuación del SO_2 (realmente el SO_4^{2-}) como oxidante despolariza también la reacción catódica, sobre todo teniendo en cuenta que la solubilidad del SO_2 en agua es mucho mayor que la del O_2 . Como consecuencia de ello, aunque la concentración en el aire no sea muy alta, sí puede serlo en el electrolito y convertirse fácilmente en captador prioritario de electrones.

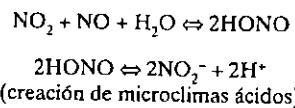
Por lo que respecta al anión Cl^- como segundo contaminante prioritario por su participación en procesos de corrosión atmosférica es preciso tener en cuenta que su influencia depende de la distancia existente entre la estructura y el borde del mar, así como de la velocidad del viento y de su dirección respecto a la orientación de la estructura expuesta. Un orden de magnitud en la distancia al mar puede cambiar en un orden de magnitud la velocidad de corrosión del acero.

Desde el punto de vista del proceso anódico el Cl^- es un anión despolarizante y despasivante. Cuando se trata de materiales metálicos pasivos, la presencia de este anión aumenta la densidad de corriente residual de pasivación y, en consecuencia, la velocidad de corrosión generalizada, además de propiciar fenómenos de ataque local por picadura dada su facilidad para romper localmente la película pasiva.

De la misma manera que el SO_2 en presencia de H_2O puede formar pequeñas cantidades de H_2SO_4 , el Cl^- puede formar HCl . El descenso del pH puede favorecer la disolución de capas protectoras constituidas por productos oxidados, lo que contribuye a facilitar la disolución del catión (despolarización anódica) y a aumentar la conductividad del electrolito (disminución de fenómenos de polarización de resistencia). Por lo que respecta al proceso catódico la influencia del anión Cl^- es prácticamente nula.

Los óxidos de nitrógeno tienen una influencia mucho menos marcada que el SO_2 y el Cl^- en los fenómenos de corrosión atmosférica. A humedades relativas bajas, del orden del 50%, el NO_2 aumenta la velocidad de corrosión del acero.

haciéndose este efecto más marcado cuando la atmósfera aparece contaminada también por SO_2 . Si la HR es mayor y la película húmeda sobre la superficie metálica aumenta de espesor parece que ésta actúa como barrera al paso del NO_2 hasta la superficie metálica y la influencia de este contaminante es prácticamente nula. Los óxidos de nitrógeno pasan a la herrumbre en forma de nitritos a través de reacciones no bien conocidas pero que podrían ser del tipo:



C) Efecto de la lluvia ácida

En situaciones de alta contaminación la atmósfera puede contener:

- HCl proveniente de la combustión de carbones ricos en cloruros o de la incineración, para su destrucción, de determinados polímeros como el cloruro de vinilo.
- HNO_3 formado a través de reacciones complejas a partir de radicales libres, hidrocarburos y ciertos oxidantes presentes en la atmósfera, como el NO_2 .
- H_2SO_4 cuya procedencia ya se ha analizado, (SO_2) .
- Ácidos orgánicos como fórmico y acético, aunque su concentración suele ser inferior a 0,07 ppm.

A través de la lluvia estos contaminantes son arrastrados y puestos en contacto con las estructuras metálicas, de manera que, independientemente de los fenómenos de corrosión descritos relacionados con la disolución por parte del electrolito de contaminantes como el SO_2 , Cl^- y NO_x , es preciso considerar la corrosión producida por agua de lluvia conteniendo los contaminantes descritos (lluvia ácida).

El efecto de la lluvia ácida desde el punto de vista de la corrosión es objeto de estudio en la actualidad, al igual que lo son sus consecuencias

sobre la vida de animales y plantas. No obstante, parece que tiene que ver fundamentalmente con el aumento del nivel de acidez del electrolito en contacto con el metal que puede alcanzar un pH inferior a 4 y los consiguientes fenómenos de despolarización anódica, de resistencia y catódica sobre todo, en este último caso, teniendo en cuenta que la reacción catódica podría llegar a ser prioritariamente la reducción de protones.

15.1.4. Predicción de datos de corrosión atmosférica

Tal y como se ha comentado la magnitud del deterioro de metales en contacto con la atmósfera depende, en primer lugar, del tiempo durante el que sobre la superficie metálica aparece una película húmeda de espesor superior a los 10 μm aproximadamente, lo que exige una HR igual o superior al 70%, o bien el mojado por la lluvia, es decir, del tiempo de humectación, por lo cual el proceso de corrosión es, en muchos casos, discontinuo, se acelera o se interrumpe según cambian las condiciones atmosféricas.

Por otra parte, depende de forma determinante de la presencia o no de contaminantes, de cuáles sean éstos y de su concentración, por lo que en general las atmósferas se clasifican en:

- Rurales.
- Urbanas.
- Industriales.
- Marinas.

para indicar que no aparecen contaminantes o lo hacen en muy pequeña proporción (rurales), aparecen contaminadas fundamentalmente por SO_2 y NO_x (urbanas y/o industriales) o por Cl^- (marinas).

En general, la predicción de los valores de corrosión atmosférica al cabo de t años requiere el conocimiento experimental del valor de la corrosión el primer año A y se ajusta a funciones del tipo:

$$C = At^n$$

siendo n una variable que tiene que ver con el metal, la atmósfera y las condiciones de exposición, pero que toma valores inferiores a 1, teniendo en cuenta el papel protector que puedan jugar los productos de corrosión formados y, por tanto, la desaceleración del proceso con el tiempo. Esta circunstancia hace que tras un período inicial con velocidades de corrosión variables las curvas corrosión-tiempo se transformen con bastante aproximación en rectas cuya pendiente corresponde a la velocidad de corrosión.

En trabajos de la bibliografía en que se trata de expresar el valor de n en función de los parámetros climáticos, se ha puesto de manifiesto una correlación entre su valor, para el acero, y el tiempo anual (H) durante el cual la HR supera el 80%. La correlación mejora si, además, se toma en consideración la agresividad de la atmósfera a través de A (corrosión en el primer año). Así, se plantea una relación del tipo

$$n = \alpha - \beta A + \gamma H$$

donde α , β y γ son constantes.

Estas relaciones, aunque puramente estimativas y con la servidumbre de tener que disponer de datos reales de corrosión en el lugar en cuestión durante un año, suelen ofrecer resultados bastante satisfactorios.

Feliú y Morcillo proponen una aproximación para estimar el valor de la corrosión en el primer año, en función de una serie de parámetros de los que depende. Esta opción permite obviar la necesidad de llevar a cabo ensayos reales de corrosión durante el primer año, aunque exige la realización de otros experimentos. Según estos autores la corrosión anual vendría dada por:

$$C = M \cdot t \cdot f_t \cdot f_c$$

siendo:

M = Módulo de corrosión para 1.000 H de humectación de la superficie metálica en una atmósfera pura (rural).

t = Tiempo de humectación durante el año expresado en miles de horas.

f_i = Coeficiente de inhibición de la corrosión, por efecto de los productos de corrosión y que guarda relación con el tiempo de humectación.
 f_c = Coeficiente estimulador de la corrosión a causa de los contaminantes del aire. Se expresa como:

$$F_c = 1 + \alpha + \beta$$

α = Término relacionado con la influencia de la contaminación por SO_2 .
 β = Término relacionado con la influencia de la contaminación por cloruros.

El Cuadro 15.1 proporciona datos orientativos de penetración media de la corrosión para distintos materiales metálicos de interés en la ingeniería civil en contacto con diferentes tipos de atmósferas después de 10 años de exposición.

15.1.5. Métodos de protección contra la corrosión atmosférica

Existen, fundamentalmente, las siguientes posibilidades:

- Recubrimientos protectores metálicos con metales más resistentes que el que se pretende proteger a más activos que él para suministrarle protección catódica.

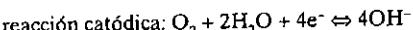
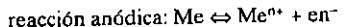
- Pinturas anticorrosivas basadas en distintos vehículos de naturaleza orgánica o inorgánica con inhibidores de corrosión en su composición (pigmento).
- Disminución de la HR en espacios cerrados por debajo del 40-50% mediante un sistema de refrigeración, empleo de substancias hidroscópicas o aumentando la temperatura.
- Empleo de inhibidores en fase vapor aplicable también a espacios con un volumen de aire limitado.

Respecto al empleo de pinturas anticorrosivas e inhibidores se sugiere al lector complete la información con algún texto sobre técnicas de protección contra la corrosión.

15.2. Corrosión en contacto con agua dulce

15.2.1. Introducción

En contacto con agua, en general, la corrosión de los materiales metálicos se ajusta al modelo general:



CUADRO 15.1.
 Datos de penetración media por corrosión en mm
 para diferentes materiales metálicos en contacto con distintos tipos de atmósferas.

Atmósfera	Penetración media (mm)					
	Acero dulce	Acero polinable	Acero de alto límite elástico (HSLA)	Cinc	Cobre	Aluminio
Rural	40-100	20-50	8-20	4-15	5-8	0,25-0,35
Urbana	85-300	40-150	20-70	10-25	7-14	0,37-0,65
Industrial	100-350	40-175	20-80	20-80	10-20	1,85-10
Marina	100-400	50-200	20-90	10-60	6-18	0,76-15

Se requiere, por tanto, de la presencia de oxígeno para que el mecanismo electroquímico pueda tener lugar, de manera que, a menudo, se da una relación proporcional entre la velocidad de corrosión y la concentración de oxígeno presente en el electrolito, tal y como se muestra en la Figura 15.4, aunque en determinadas circunstancias, para altas concentraciones de O_2 , puede producirse la pasivación, en cuyo caso la velocidad de corrosión disminuiría considerablemente.

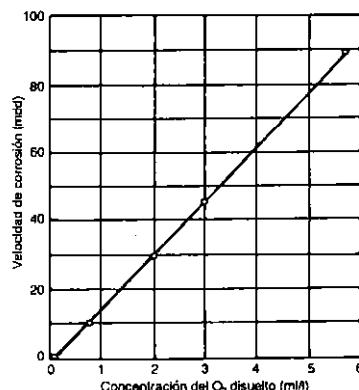


Figura 15.4. Relación entre velocidad de corrosión y concentración de oxígeno disuelto para materiales metálicos en contacto con agua dulce (tomado de Uhlig, H.: *Corrosion and Corrosion Control*).

La presencia de otros gases disueltos como el CO_2 y el contenido en sales del agua, que influye de forma importante en su conductividad, son otros factores de interés que determinan su agresividad. Por último, es necesario contemplar aspectos como la temperatura y la velocidad de desplazamiento del agua sobre la superficie metálica para estimar el comportamiento a la corrosión de los metales en su contacto.

A continuación se analizarán estos factores de forma general y se comentará su influencia en el caso concreto de la corrosión del acero y otros

metales que se utilizan habitualmente en contacto con el agua como el cinc y el cobre.

15.2.2. Factores que influyen en el nivel de agresividad del agua dulce

Por lo que respecta al oxígeno, ya se ha descrito en este texto que, en general, su solubilidad en agua es escasa y que es difícil su transporte hasta la superficie catódica, por lo que habitualmente estos procesos de corrosión aparecen bajo control catódico debido a la aparición de fenómenos de polarización de difusión.

En el caso del acero la velocidad de corrosión promedio en contacto con el agua está comprendida entre 15 y 25 mdd (miligramos/decímetro cuadrado/día) aumentando a medida que aumenta la velocidad de desplazamiento del fluido como consecuencia del efecto de despolarización catódica. El efecto es más marcado por encima de ciertos valores críticos de velocidad a partir de los cuales se inician fenómenos de corrosión-erosión. Para concentraciones altas de oxígeno, por encima de 12-15 mM O_2 /litro, se produce la pasivación del acero y, en consecuencia, la velocidad de corrosión baja hasta los valores correspondientes a la densidad de corriente residual de pasivación que son del orden de 8 mdd.

Son habituales las pilas de aireación diferencial con ataque y formación de picaduras en regiones de resquicio o de sedimentos mal aireadas. Estas pilas de aireación diferencial pueden degenerar en pilas activas-pasivas para contenidos de oxígeno en el límite entre el estado activo y pasivo de la aleación que pueden provocar ataques especialmente graves, en las regiones desaireadas, lo que impide, en la práctica, el empleo de presiones de oxígeno relativamente elevadas como procedimiento para reducir la velocidad de corrosión del acero.

En sistemas cerrados de circulación de agua, como las instalaciones de calefacción, la corrosión puede llegar a ser prácticamente nula al consumirse, durante las primeras etapas, el oxígeno por reacción catódica, de manera que, a partir de

un cierto tiempo, la falta de reactivo catódico evita el fenómeno electroquímico de la corrosión.

La influencia del CO_2 es, en general, mínima en el nivel de agresividad del agua respecto del acero. Sólo en casos extremos cuando la concentración es alta se puede producir una ligera acidificación del agua, por formación de ácido carbónico, lo que puede influir en la cinética de corrosión. Cuando se trata de cinc (fundamentalmente acero galvanizado) la presencia de CO_2 puede cambiar los productos de corrosión de hidróxicos a carbonatos básicos de cinc, de menor poder protector, aumentando las velocidades de corrosión de este metal. También aumenta el CO_2 la agresividad del agua respecto al cobre, modificando la composición de las capas protectoras, lo que se traduce en aumentos de la velocidad de corrosión. Por otra parte el CO_2 facilita el ataque por picadura en el cobre en contacto con el agua.

El CO_2 juega un papel importante regulando el equilibrio carbonato-bicarbonato.



Las aguas duras son menos corrosivas que las blandas debido a la facilidad para precipitar carbonatos insolubles de Ca y Mg sobre las regiones catódicas al aumentar, en su vecindad, el pH por formación de OH^- como consecuencia de la reducción de O_2 . La precipitación de estos carbonatos e hidróxidos polariza la reacción catódica reduciéndose la velocidad de corrosión. La abundancia de CO_2 desplaza el equilibrio hacia la formación de bicarbonatos parcialmente solubles, lo que facilita aumentos en la velocidad de corrosión.

Con el fin de clasificar un agua en función de su agresividad es habitual manejar el concepto de "índice de saturación" IS, que se define como:

$$\text{IS} = \text{pH}_{\text{real}} - \text{pH}_s$$

siendo,

pH real: el pH medido del agua

$$\text{pHs: } \text{pCa} + \text{pAlc} + \text{pK}_2 - \text{pK}_s$$

$$\text{pCa} = \log \frac{1}{\text{concentración de Ca}^{2+} \text{ en ppm}}$$

$$\text{pAlc} = \log \frac{1}{\text{concentración en Ca}_3\text{Ca en ppm}}$$

$$\text{pK}_2 = \log \frac{1}{\text{concentración en disolución del CO}_3\text{H}^-}$$

$$\text{pKs} = \log \frac{1}{\text{producto de solubilidad del CaCO}_3}$$

Un IS positivo denota que el agua está sobre-saturada de CaCO_3 y habrá tendencia a la formación de capas protectoras; un índice de saturación de 0,5 se considera satisfactorio. Si IS es negativo el CaCO_3 tenderá a disolverse formando bicarbonatos y el agua será agresiva. El razonamiento anterior sólo es aplicable para pHs comprendidos entre 6,5 y 9,5, situación habitual en la mayoría de las aguas dulces.

Por lo que respecta a la temperatura, su aumento, dentro de ciertos márgenes, produce aumentos en la velocidad de corrosión al facilitarse el transporte difusional de O_2 , de manera que, en el caso del acero, la velocidad de corrosión aproximadamente se duplica por cada 30°C de aumento de temperatura. Si el material metálico aparece cubierto de agua y está en contacto con la atmósfera, a partir de los 80°C aproximadamente se observa una disminución de la velocidad de corrosión al eliminarse la mayor parte del O_2 disuelto por "arrastre de vapor", tal y como se muestra en la Figura 15.5. En un sistema cerrado en el que el O_2 no puede escapar, la velocidad de corrosión aumenta linealmente con la temperatura.

En el caso del cinc, es preciso recordar que por encima de temperaturas del orden de los 60°C los productos de corrosión pasan de $\text{Zn}(\text{OH})_2$ a ZnO , lo que propicia la inversión de polaridad del cinc

con respecto al hierro y se puede generar ataque por picadura en el caso de empleo de tubería galvanizada. La temperatura de inversión disminuye al aumentar la concentración de nitratos y/o carbonatos y aumenta al aumentar la concentración de cloruros y/o sulfatos disueltos.

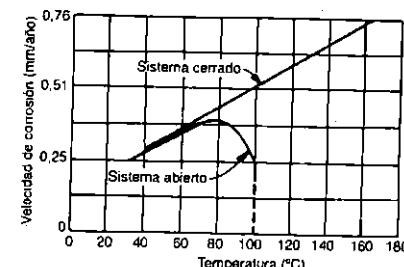
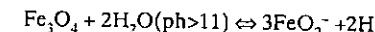


Figura 15.5. Influencia de la temperatura en la velocidad de corrosión del hierro en contacto con agua con oxígeno disuelto (tomado de Uhlig, H.: *Corrosion and Corrosion Control*).

Para pHs comprendidos entre 4 y 10, la situación habitual en el agua dulce, el pH no influye prácticamente en la velocidad de corrosión del acero. A pH < 4 se disuelve la película constituida por productos oxidados del hierro, la superficie queda libre de capas protectoras y además la reacción catódica pasa a ser al menos en parte la reducción de protones, con lo que la velocidad de corrosión aumenta de manera relevante.

En caso de medios fuertemente alcalinos la velocidad de corrosión disminuye como consecuencia de alcanzarse la pasivación del acero. Sin embargo, en ausencia de oxígeno disuelto y a alta temperatura (caso del agua de calderas en centrales térmicas de producción de energía en presencia de captadores de oxígeno), a pH por encima de 11 aproximadamente, la capa de magnetita se disuelve con formación de hidrógeno a través de reacciones como la que se indica a continuación, lo que puede propiciar fenómenos de agrietamiento por fragilización por hidrógeno en calde-

ras, recalentadores evaporadores, etc., circunstancia ésta que, por tanto, debe evitarse.



Mientras la reacción catódica sea reducción de O_2 las características microestructurales del acero al carbono no influyen sobre la cinética de corrosión en contacto con el agua. Sin embargo, en situaciones en que participe la reacción de reducción de protones la velocidad de corrosión es mayor a medida que aumenta el contenido en carbono del acero y, en consecuencia, la proporción de la cementita que forma parte de las colonias perlíticas debido a que el Fe_3C es una fase que presenta baja sobretensión para la descarga de hidrógeno. Cuando el acero aparece agrio (laminado en frío, por ejemplo, o, en general, deformado en frío) las áreas deformadas presentan también baja sobretensión para la descarga de hidrógeno y, por tanto, la velocidad de corrosión ácida es mayor que en un acero recocido.

Por lo que respecta al cinc, su empleo queda restringido a pHs comprendidos entre 6 y 12, pues en medios ácidos o de alta alcalinidad la velocidad de corrosión crece exponencialmente por tratarse de un metal antótero como muestra la Figura 15.6. En medios ácidos el cinc se disuelve como Zn^{2+} en las regiones anódicas con reacción catódica de formación de hidrógeno en las catódicas y, en medios fuertemente alcalinos, la disolución se produce por formación de anión cincato (ZnO_2^{2-}).

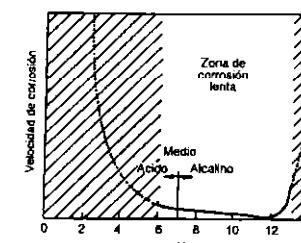


Figura 15.6. Relación entre velocidad de corrosión del cinc y el pH.

La resistividad del agua es otra variable de importancia relevante en cuanto a los fenómenos de corrosión que se den en metales en su contacto, fundamentalmente por lo que respecta a la existencia de un mayor o menor control de resistencia y a su influencia en procesos de corrosión galvánica. Tal y como se vió en el tema correspondiente, la extensión de la pila bimetálica es tanto mayor cuanto menor es la resistividad del agua; por el contrario, en aguas resistentes el ataque sobre el metal de comportamiento anódico se localiza sobre una superficie restringida próxima a la unión.

Conviene destacar una situación específica que puede darse en instalaciones de conducción de agua sanitaria cuando se unen tramos de tubería de cobre o válvulas o grifos de aleación de cobre a tubería galvanizada.

En el proceso de corrosión del tramo de cobre se produce Cu^{2+} por disolución anódica de este metal. Este catión actúa como captador de electrones, dado su carácter oxidante, cuando alcanza la región de acero galvanizado depositándose sobre las regiones catódicas de las correspondientes pilas de corrosión. Estos depósitos locales de cobre forman pequeñas pilas galvánicas con el cinc produciéndose ataque local intenso en las regiones próximas a los depósitos de cobre que actúan catódicamente. Debe evitarse, por tanto, situar en la cabeza de estas instalaciones elementos de cobre que puedan propiciar fenómenos severos de corrosión en la cola de la instalación de acero galvanizado.

15.2.3. Recomendaciones para reducir el riesgo de corrosión de materiales metálicos en contacto con agua dulce

De acuerdo con lo expuesto en los apartados anteriores se pueden establecer las siguientes recomendaciones:

- Evitar la introducción de aire (oxígeno) en el circuito, por ejemplo por el empleo de bombas.
- Evitar la formación de pares galvánicos o introducir un aislamiento eficaz entre los

metales disimilares cuando sea necesaria su introducción en el circuito.

- En conducciones de acero galvanizado la temperatura del agua no deberá superar los 60°C.
- En los casos en que sea posible, tratar el agua mediante el empleo de inhibidores que disminuyan el contenido de oxígeno disuelto (sulfitos, hidracina, etc.).
- Aplicar todas las recomendaciones dadas en el Capítulo 11, relativo a fenómenos de corrosión-erosión.

15.3. Corrosión marina

15.3.1. Introducción

El término corrosión marina se aplica a los materiales metálicos en contacto directo con agua de mar, como barcos, submarinos, plataformas marinas de extracción de crudo, instalaciones portuarias plantas potabilizadoras, etc.

El agua de mar constituye un electrolito especialmente agresivo como consecuencia de algunas características a las que se ha hecho referencia en capítulos anteriores, como son:

- Alta conductividad.
- Para la concentración de NaCl propia del agua de mar se da el mayor nivel de solubilidad de O_2 .
- El anión Cl^- puede romper localmente películas pasivas generando fenómenos de corrosión por picadura.
- Las densidades de corriente residuales de pasivación en aleaciones pasivables aumentan en presencia de anión Cl^- , lo que se traduce en aumentos en la velocidad de corrosión generalizada.
- En su seno se desarrollan con facilidad fenómenos de corrosión microbiológica.

Se estima que en un país con abundantes zonas costeras y actividad económica relacionada con el medio marino las pérdidas por este tipo de corrosión pueden alcanzar el 20% del total.

En la composición del agua de mar participan la mayoría de los elementos químicos presentes en la corteza terrestre y contiene gran cantidad de sustancias orgánicas. El Cuadro 15.2 proporciona los contenidos de los principales iones que aparecen en el agua de mar.

CUADRO 15.2
Principales iones que participan en la composición del agua de mar y su concentración en % en peso.

Cationes	%	Aniones	%
Sodio	30,4	Cloruro	55,2
Magnesio	3,7	Sulfato	7,7
Calcio	1,16	Bromuro	0,10
Potasio	1,1	Ac. bórico	0,07
Estroncia	0,04	Bicarbonato y carbonatos	0,35

Además, aparecen disueltos gases provenientes de la atmósfera como N_2 , O_2 y CO_2 . Precisamente el O_2 , como es habitual cuando los metales aparecen en contacto con los medios naturales, constituye el reactivo catódico en las reacciones de corrosión. Debido a la alta solubilidad en términos relativos de este gas en agua de mar y al elevado nivel de agitación que potencia los mecanismos de transporte por convección forzada y difusional, el nivel de polarización para la reacción catódica es, comparativamente con otras situaciones, escaso y el nivel de aireación se extiende hasta profundidades considerables.

La conductividad del agua de mar es elevada, del orden de $0,03\text{ ohm}^{-1}\text{ cm}^{-1}$, en comparación con agua dulce ($5 \cdot 10^{-8}$). El pH se sitúa en el entorno de 8,2, aunque en zonas de muy alta contaminación con materia orgánica en descomposición puede incluso alcanzar la zona ácida, lo que podría, en situaciones extremas, cambiar, al menos parcialmente, la reacción catódica.

Por el contrario, en zonas superficiales el desprendimiento de CO_2 por fotosíntesis puede llevar al agua de mar a valores de pH cercanos a 9.

En agua de mar se dan prácticamente todos los tipos de corrosión:

- Generalizada, con bajos niveles de control anódico-catódico y de resistencia.
- Por aireación diferencial, fundamentalmente cuando aparecen incrustaciones.
- Galvánica, favorecida por la alta conductividad del electrolito. En concreto en este medio se favorece la descincificación de los latones.
- Por picadura, debido a la presencia de cloruros fundamentalmente en aleaciones pasivables.
- Fenómenos de corrosión-erosión cuando el agua de mar circula por encima de ciertos valores críticos de velocidad propios de cada material.
- Corrosión bajo tensión, pues los medios con cloruros constituyen medio agresivo específico para muchas aleaciones.
- Corrosión-fatiga fundamentalmente en las hélices de bronce de las embarcaciones.
- Corrosión microbiológica debido a que se dan condiciones muy favorables para la vida de los microorganismos.

15.3.2. Influencia de la profundidad en la corrosión marina

La Figura 15.7 proporciona el perfil relativo de corrosión para el caso concreto del acero en función de la profundidad en el medio marino. El punto 1 corresponde a fenómenos de corrosión en contacto con atmósferas marinas. El punto 2 identifica la región de ataque más severo, que se localiza justo por encima de la línea de agua, en lo que se conoce como "zona de salpicadura". En estas condiciones, la película húmeda localizada sobre la superficie metálica alcanza el espesor crítico (alrededor de 100 μm) identificado, en fenómenos de corrosión atmosférica, como la situación más desfavorable al ser mínimos los controles anódico, catódico y de resistencia. La velocidad de corrosión disminuye a par-

tir de entonces debido a que los contenidos en oxígeno van siendo menores al aumentar la profundidad, hasta alcanzar los valores mínimos a profundidades comprendidas entre los 200 y 1.000 m (punto 3), donde el contenido en O_2 es mínimo como consecuencia de su consumo en la oxidación de materia orgánica.

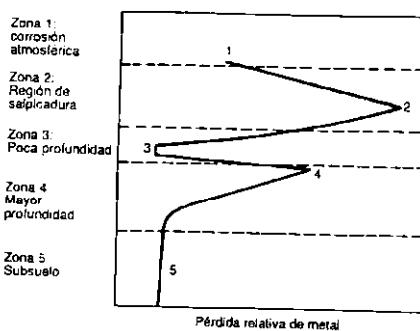


Figura 15.7. Perfil relativo de corrosión del acero sumergido en agua de mar (tomado de Jones, D. A.: *Principles and Prevention of Corrosion*).

A profundidades mayores la cantidad de oxígeno disuelto de nuevo aumenta al no darse ya los procesos de oxidación descritos, lo que originaría, otra vez, un aumento en la velocidad de corrosión que queda representado por el punto 4. Por último, el fenómeno de polarización catódica aumenta de nuevo y la cinética de corrosión disminuye manteniéndose más o menos constante a partir de los 1.500 m de profundidad (punto 5). A grandes profundidades el contenido en oxígeno es prácticamente nulo, lo que favorece el desarrollo de bacterias anaerobias. Esta circunstancia permite explicar la aparición de fenómenos de corrosión a pesar de la ausencia de reactivo catódico. La velocidad de corrosión promedio del acero sumergido en agua de mar expresada en términos de pérdida de espesor (penetración) es del orden de 0,12-0,15 mm/año.

15.3.3. Incrustaciones

Se conoce como incrustación la fijación de organismos de origen animal o vegetal sobre la superficie de materiales metálicos en contacto con agua de mar. Cuando un metal aparece sumergido en agua de mar en cortos períodos de tiempo se recubre de lo que se conoce como "velo biológico", cuya transcendencia se pondrá de manifiesto en el Capítulo 16, dedicado a corrosión microbiológica.

Este velo biológico, constituido básicamente por bacterias, algas unicelulares y protozoos, facilita la fijación posterior de organismos vegetales y/o animales que constituyen la incrustación.

Desde el punto de vista de la corrosión las incrustaciones aceleran el proceso como consecuencia de la aportación al medio, a través de su propio metabolismo, de substancias agresivas y propiciando fenómenos de aireación diferencial al generarse zonas desaireadas debajo de la incrustación.

15.4. Corrosión de materiales metálicos enterrados

15.4.1. Introducción

Son numerosas las estructuras metálicas enterradas y, por tanto, son muchas las toneladas de metal en contacto con el suelo como medio agresivo. Como ejemplo se pueden citar tuberías de conducción de agua, gas, petróleo o sus derivados, cables eléctricos o telefónicos que se distribuyen a través de tubo metálico, anclajes de puentes o postes de tendido eléctrico, etc. Se estima que en los EEUU, por ejemplo, existen actualmente alrededor de 3 millones de Km de conducción metálica enterrada.

El terreno constituye un medio muy heterogéneo en lo que se refiere a composición química, granulometría, grado de humedad, pH, nivel de aireación, resistividad eléctrica, etc. Todos estos factores inciden en su nivel de corrosividad y, en consecuencia, en el grado de corrosión previsible de las estructuras metálicas en su contacto.

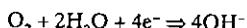
15.4.2. Reacciones de corrosión en contacto con el suelo

El mecanismo de corrosión de los materiales metálicos es electroquímico siempre y cuando exista una mínima de humedad que permita la existencia de una película de condensación sobre la superficie del metal expuesto.

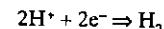
La reacción anódica en estas condiciones es, como siempre, la disolución del metal



La reacción catódica es habitualmente la reducción del O_2 :



Aunque en circunstancias especiales relacionadas con terrenos ricos en materia orgánica o con determinada actividad bacteriana (suelos ácidos) puede ser, al menos en parte, la reducción de protones.



15.4.3. Características del suelo como medio agresivo

El suelo es un medio heterogéneo con multitud de microporos llenos de aire y/o humedad. Su granulometría va desde una configuración de partículas gruesas de arena de tamaños comprendidos entre 0,07 y 2 mm hasta la presencia de partículas de características coloidales (terrenos arcillosos) con tamaños de partícula inferiores a 0,07 mm. Los primeros son suelos, en general, aireados, secos, de alta resistividad y poco agresivos. Por el contrario, los segundos son húmedos, conductores y agresivos desde el punto de vista de la corrosión.

Es preciso además considerar que, a menudo, cuando se realiza la zanja para situar allí la conducción y a continuación se rellena para enterrarla se alteran las condiciones y características

del terreno en cuestión, precisamente en la zona en contacto con el metal. La compactación de esta región es inferior a la de su entorno y, por tanto, la permeabilidad a los agentes agresivos, fundamentalmente O_2 y H_2O , mayor. Además, la humedad en la zona de asiento de la tubería suele ser mayor, por facilitarse allí los fenómenos de condensación capilar, lo que origina, en general, mayor ataque en esta región. En ocasiones incluso puede ser rentable girar la tubería 180° después de un cierto tiempo de exposición.

El grado de humedad, relacionado fundamentalmente con la granulometría del terreno y con el clima de su entorno, determina el espesor de la película de electrólito en contacto con el material metálico. En terrenos muy húmedos la reacción anódica de corrosión aparece despolarizada, pero se dificulta la catódica debido a que el O_2 debe disolverse en el agua que rellena los microporos capilares y desplazarse por fusión hasta la superficie metálica. No existe posibilidad, en estas condiciones, de transporte por convección forzada y, por supuesto, tampoco por migración al ser el O_2 una molécula neutra. En estas condiciones el proceso de corrosión suele estar bajo control catódico.

Por el contrario, si el terreno es muy seco y prácticamente no existe película húmeda conductora sobre la superficie metálica la corrosión puede ser nula o mínima debido a un fuerte control anódico y de resistencia. Los terrenos más agresivos son, por tanto, los que presentan niveles intermedios de humedad.

La humedad del terreno junto con su contenido en sales está íntimamente relacionada con su resistividad y con su nivel de agresividad. Los suelos húmedos y conductores son más agresivos que los secos y resistentes. Este aspecto es determinante, no sólo por el factor diferencial de polarización de resistencia en un caso y en otro, sino porque puede cambiar el mecanismo básico de ataque (por micropilas o por macropilas) como se verá en apartados posteriores. De acuerdo con ello, es habitual clasificar los suelos, en cuanto a su agresividad, en función de la resistividad de los mismos. Esta clasificación se ajusta a los valores descritos en el Cuadro 15.3.

CUADRO 15.3
Clasificación de los suelos en cuanto a su agresividad en función de la resistividad que presentan.

Resistividad	Características corrosivas del suelo
< 900 $\Omega \cdot \text{cm}$	Muy corrosiva
900-2.300 $\Omega \cdot \text{cm}$	Bastante corrosiva
2.300-5.000 $\Omega \cdot \text{cm}$	Moderadamente corrosivo
5.000-10.000 $\Omega \cdot \text{cm}$	Ligeramente corrosivo
> 10.000 $\Omega \cdot \text{cm}$	Muy ligeramente corrosivo

Desde este punto de vista, es interesante conocer algún procedimiento rápido y versátil que permita medir la resistividad de un terreno. El más habitual es el método de Wenner, que consiste en lo siguiente:

Se disponen cuatro electrodos a distancia constante (d) en cm tal y como se indica en la Figura 15.8 enterrados en el suelo. Los dos exteriores, conocidos como electrodos de corriente, se conectan a una fuente de energía eléctrica en serie con un amperímetro para poder conocer la intensidad de corriente en amperios, que pasa a su través (I).

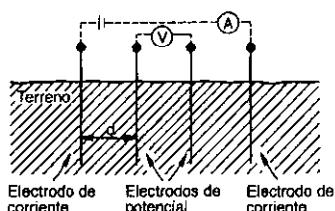


Figura 15.8. Disposición de los electrodos para la medida de resistividad de suelos por el método Wenner.

Como consecuencia del paso de corriente entre los "electrodos de corriente" se genera un campo eléctrico de manera que los dos electrodos intermedios, conocidos como electrodos de potencial, se situarán sobre distintas líneas equipotenciales del campo adquiriendo distinto potencial. La diferencia de potencial (ΔE) en voltios originada entre

los "electrodos de potencial" se mide mediante un milivoltímetro. Disponiendo de estos datos (d , I , ΔE) el valor de la resistividad (δ) viene dado por la ecuación:

$$\delta = \frac{2\pi\Delta Ed}{I}$$

Es evidente que la medida obtenida corresponde a un valor promedio del volumen de terreno a lo largo del cual se instalan los cuatro electrodos, pero esta precisión es suficiente para catalogar, en la práctica, el nivel de conductividad y, por tanto, de agresividad de una región de suelo.

Habitualmente, los suelos presentan pH neutro o alcalino. No obstante, pueden tomar pH ácido debido a la formación de H_2CO_3 a partir del CO_2 disuelto y agua. El CO_2 es habitual que aparezca en aguas profundas o por efecto de la actividad biológica de ciertos organismos. La acidez puede sobrevenir también como consecuencia de la presencia de materia orgánica (humus) en descomposición. En estas condiciones la reacción catódica puede llegar a ser la reducción de H^+ , lo que introduciría un factor de despolarización catódica y el consiguiente aumento en la velocidad de corrosión.

Determinados terrenos pueden presentar valores de pH superiores a 9, lo que originaría la corrosión alcalina de metales anfóteros que se disolverían formando aniones solubles (ferritos, ferratos, cincatos, aluminatos, etc.).

Por lo que respecta al contenido en sales, la mayoría de los suelos están constituidos fundamentalmente por silicatos y carbonatos de Ca y Mg y óxidos de Al y Fe insolubles y sales solubles, que influyen de forma determinante en la conductividad del suelo, constituidas por cloruros y sulfatos de Na , K , Ca y Mg .

Los aniones Cl^- y SO_4^{2-} contribuyen a la corrosividad del suelo por su papel rompiendo localmente películas pasivas facilitando la aparición de fenómenos de corrosión por picadura en el caso de los cloruros, y por su posible participación en la acción biológica de bacterias sulfatoreductoras en el caso de los sulfatos (ver Capítulo 16).

15.4.4. Mecanismos de corrosión por micro y por macropilas

En terrenos resistentes la fuerte caída óhmica a través del medio impide el funcionamiento de macropilas, donde ánodo y cátodo aparecen separados por una distancia significativa. En estas condiciones el mecanismo de corrosión es a través de micropilas originadas por heterogeneidades en el propio metal o en el medio en su contacto, donde ánodos y cátodos aparecen muy próximos. El resultado es un ataque más o menos generalizado a lo largo de toda la superficie expuesta, que no suele ser muy severo y que define la "corrosividad absoluta" del terreno. Ésta es la razón por la cual los terrenos resistentes se catalogan como de baja agresividad.

Por el contrario, si el terreno es conductor es posible el funcionamiento del circuito electroquímico entre zonas anódica-catódica separadas por una distancia que puede ser considerable. Estas macropilas tienen su origen, en la mayoría de los casos, en fenómenos de aireación diferencial y constituye lo que se conoce como "corrosividad relativa" del terreno. Las macropilas de aireación diferencial aparecen como consecuencia de la distinta permeabilidad de diferentes zonas del terreno al oxígeno. En estas condiciones la concentración o presión parcial de oxígeno en contacto con distintas regiones de la estructura enterrada es diferente y se genera la pila de aireación diferencial, localizándose la región anódica y, por tanto, el ataque en la zona pobre en oxígeno. Estos fenómenos de ataque local son más severos, lo que justifica que estos terrenos se cataloguen como agresivos.

La Figura 15.9 representa esquemáticamente una tubería enterrada que se desplaza a lo largo de una región de terreno rico en arena, suelto y aireado, y por otra arcillosa, constituido por partículas coloidales, compacta, con bajo porcentaje de porosidad, con gran capacidad de retención de humedad y, por tanto, mucho menos permeable al oxígeno. En estas condiciones, la zona rica en arcilla se constituye en ánodo y sobre ella se localizaría el ataque.

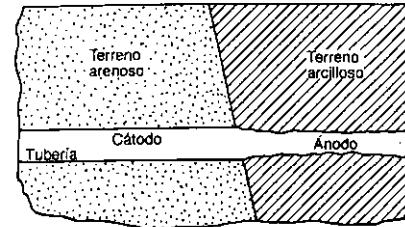


Figura 15.9. Representación esquemática de una tubería enterrada en contacto con suelos de diferente estructura y composición. Si el terreno es conductor puede funcionar el mecanismo de corrosión por macropilas.

Obsérvese lo siguiente: Si la tubería se desplazara exclusivamente por un terreno rico en arcilla, el mecanismo de corrosión sería fundamentalmente por micropilas y el fenómeno aparecería bajo fuerte control catódico, por lo que el ataque sería previsiblemente poco relevante. Sin embargo, tal y como se ha descrito, si funciona la pila de aireación diferencial, el ataque sería mucho más severo y además se localizaría precisamente sobre la región de la tubería en contacto con el terreno rico en arcilla.

15.4.5. Fenómenos de corrosión originadas por corrientes vagabundas o erráticas

En ocasiones, en instalaciones industriales en que se produce fuerte consumo y transporte de corriente (tendido eléctrico de un ferrocarril, funcionamiento de cubas电解ticas o instalaciones de soldadura, por ejemplo) se pueden producir fugas de corriente a través del suelo. Si una corriente de este tipo, conocida como vagabunda o errática, encuentra una estructura metálica enterrada, al ser mucho más conductor el material metálico que el propio terreno, y de acuerdo con las leyes de Kirchoff, la mayor parte de la corriente penetra en la estructura metálica.

La corriente puede salir de nuevo de la estructura metálica por otra región de la misma, a tra-

vés de una toma de tierra, por ejemplo, y retornar al circuito original.

Una reflexión sobre el propio mecanismo electroquímico de la corrosión permite comprender que la región de entrada en la estructura de la corriente errática correspondería a la región catódica de la pila de corrosión originada por la propia corriente y la zona de salida quedaría convertida en ánodo. La corriente errática por sí sola es capaz, por tanto, de crear sobre la superficie metálica zonas de bajo y alto potencial (anódicas y catódicas) que en contacto con un electrólito forman pilas de corrosión.

Consideremos una línea de ferrocarril como la representada en la Figura 15.10. Habitualmente el positivo de los generadores que se localizan en subestaciones distantes de 20 a 30 Km y que proporcionan una tensión de unos 3.000 v, se conecta a la catenaria. El polo negativo se conecta al carril, de manera que el circuito se cierra a través de la propia locomotora. Si el carril no está adecuadamente aislado del terreno pueden producirse fugas de corriente hacia el terreno que, si encuentran una instalación metálica enterrada, una tubería, por ejemplo, penetrarán en su mayor parte en ella (la distribución de intensidades entre la tubería y el terreno es inversamente proporcional a las respectivas resistividades).

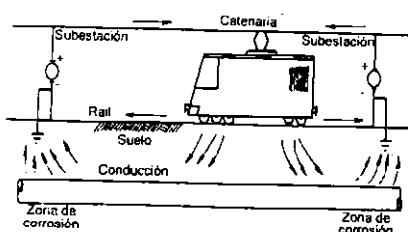


Figura 15.10. Representación esquemática del mecanismo de corrosión por corrientes vagabundas en una tubería enterrada cercana a una línea de ferrocarril eléctrico.

La corriente vagabunda sale de la tubería y retorna al circuito principal a través de la toma

de tierra del generador. La zona de entrada de la corriente errática en la tubería y, por tanto, el cátodo de la pila de corrosión inducida, se distribuye a través de una gran superficie de tubería, pues se desplaza a medida que lo hace la locomotora. Por el contrario, la zona de salida de la corriente, donde se localiza el ánodo, está formada por una pequeña superficie de tubería situada en la vecindad de las tomas de tierra. La relación de áreas, muy favorable al cátodo, puede originar ataque severo en esas regiones, tanto mayor cuanto más conductor es el electrólito.

Si la tubería está protegida contra la corrosión por algún revestimiento, situación habitual, la corriente vagabunda saldrá de la tubería por las zonas más conductoras, es decir, por las regiones en que aparezca algún fallo como poros, grietas o ampollamientos en el revestimiento, con lo que el área anódica se puede reducir aún más y, en consecuencia, aumentar la severidad del ataque.

En determinadas instalaciones antiguas la catenaria se conecta al polo negativo del generador y el positivo al carril. En estas condiciones el rendimiento energético de la instalación es menor y por eso no se emplea, pero curiosamente el riesgo de corrosión por corrientes erráticas disminuye al producirse una relación de áreas muy favorable al ánodo.

Cuando se producen fugas de corriente alterna, aparentemente no deberían darse fenómenos de corrosión por corrientes vagabundas, ya que las distintas zonas de la estructura metálica enterrada actuarían como ánodo o cátodo de forma cambiante de acuerdo con los propios ciclos de la corriente alterna. Sin embargo, la experiencia demuestra que el efecto corrosivo en este caso no es nulo, sino que alcanza del orden del 40-50% del correspondiente si se tratara de una fuga de corriente continua.

La interpretación más aceptada de estos hechos se basa en el papel que juegan los productos de corrosión formados sobre la instalación metálica o los propios recubrimientos, como rectificadores parciales de corriente.

Para determinar la magnitud de la corriente errática y, por tanto, el nivel de riesgo de corro-

sión como consecuencia de su presencia, se deben realizar medidas de potencial con un electrodo de referencia a lo largo del trazado de la estructura enterrada. Las regiones de entrada de la corriente se situarán a un potencial superior a las correspondientes de salida. Si los gradientes de potencial observados entre las distintas regiones son inferiores a 0,5 m V/m las corrientes vagabundas se clasifican como débiles. Entre 0,5 y 5 mV/m se consideran intensas y, por tanto, con alto riesgo de originar ataque severo por corrosión.

El aislamiento adecuado de los circuitos tanto de continua como de alterna y de la propia estructura metálica enterrada, junto con una especial protección de las regiones donde se prevé la salida de la corriente errática (protección catódica, por ejemplo) son soluciones adecuadas para reducir el riesgo de aparición de estos problemas de corrosión.

15.4.6. Fenómenos de corrosión por picadura en estructuras metálicas enterradas

En ocasiones el fenómeno de corrosión en estructuras enterradas se localiza mucho apareciendo en forma de picaduras. Esta forma de ataque suele aparecer simultáneamente con formas de corrosión más o menos generalizada.

La aparición de picaduras puede deberse a distintas circunstancias como son:

- Fenómenos muy locales de aireación diferencial.

- Fallos muy locales en revestimientos como poros o pequeñas grietas.
- Zonas de salida de corrientes vagabundas de superficie muy restringida.
- Regiones de resquicio como zonas roscadas o de solape donde no se alcanza la corriente de protección en estructuras enterradas protegidas catódicamente.
- Efecto de aniones agresivos como el anión Cl^- en suelos cercanos al mar.

El desarrollo de las picaduras se ajusta con mayor o menor precisión a relaciones del tipo $P = Kt^n$ siendo P la penetración de la picadura más profunda, t el tiempo K y n constantes que dependen del tipo de terreno. Para el caso del acero n puede variar de 0,1 para suelos bien aireados a 0,9 para terrenos compactos con muy escasa aireación.

La velocidad con que la picadura profundiza sería $V = dP/dt = Knt^{n-1}$. Es fácil observar que V disminuye más rápidamente con el tiempo a medida que n es más pequeño.

Además, se ha observado experimentalmente que la profundidad de las picaduras depende también de la superficie expuesta al terreno; así, en una tubería, por ejemplo, es función del diámetro de la misma. Scott propone la siguiente relación entre la profundidad de la picadura más profunda P , el área expuesta A y la profundidad media de las picaduras por unidad de área a .

$$P = bA^a$$

siendo a , de nuevo, una constante dependiente de las características del terreno.

Bibliografía del Capítulo 15

- Ailor, W. H.: *Atmospheric Corrosion*, Wiley-Interscience, Nueva York, 1982.
- Feliú, S.; Morcillo, M. y Royuela, J. J.: *Corrosión y Protección Metálica*, V. II, CSIC, Madrid, 1991.
- Jones, D. A.: *Principles and preventions of corrosion*, Macmillan Publishing Company. Nueva York, 1992.
- Uhlig, H. M.: *Corrosión y Control de Corrosión*, URMO, Bilbao, 1970.
- Wranglen, G.: *Corrosion and Protection of Metals*, Chapman and Hall, Nueva York, 1985.

16

- 16.1. Introducción
- 16.2. Influencia del "biofouling" en los procesos de corrosión electroquímica
- 16.3. Principales microorganismos que participan en los fenómenos de corrosión microbiológica
- 16.4. Procedimientos de protección contra la corrosión microbiológica

CORROSIÓN MICROBIOLÓGICA

16.1. Introducción

La importancia económica de la corrosión microbiológica es grande. Se ha estimado que alrededor del 10% de los casos de corrosión son atribuibles a este tipo de corrosión.

Numerosas industrias como la industria química, extractiva del petróleo, del papel, de la alimentación, aeronáutica, naval, etc., se ven afectadas por problemas de corrosión microbiológica.

Se atribuye el 50% de los casos de corrosión en las conducciones enterradas a la corrosión provocada por microorganismos; lo mismo ocurre con la mayoría de los problemas detectados en los circuitos de refrigeración, cascos de barcos, tanques de almacenamiento de combustibles, etc.

Son especialmente susceptibles de ser atacados por microorganismos el hierro y el acero, el aluminio y sus aleaciones, el cobre, el cinc, el plomo y sus aleaciones. Asimismo se ha detectado ataque en materiales no metálicos: como hormigón, cauchos, polímeros, etc.

La actividad de determinados microorganismos cuando se sitúan en la interfase material metálico-medio agresivo puede introducir cambios, en ocasiones relevantes, en dicha interfase y, en consecuencia, modificar las condiciones en que se lleva a cabo el proceso de corrosión electroquímica. Se define, por tanto, la corrosión microbiológica como los fenómenos de corrosión electroquímica que tienen lugar en presencia de estos microorganismos.

Los microorganismos que participan más habitualmente en estos procesos son bacterias, hongos y microalgas, aunque sin duda los primeros son los más importantes. Su tamaño es de aproximadamente $1\text{ }\mu\text{m}$, lo que permite su presencia y participación en fenómenos de corrosión en resquicio, picaduras, etc. Se reproducen con gran facilidad y rapidez, de manera que una sola bacteria puede transformarse en una colonia de un millón en unas 10 horas, con lo que la interfase metal-solución puede sufrir modificaciones muy importantes en períodos de tiempo cortos y los fenómenos de corrosión inducidos por su presencia, a través de diversos mecanis-

mos que se describirán más adelante, pueden dar lugar a aumentos en la velocidad de corrosión de entre 3 y 5 órdenes de magnitud.

Las colonias de estos microorganismos situadas sobre la superficie metálica húmeda y los productos derivados de su metabolismo o descomposición constituyen lo que se conoce como bioensuciamiento o "biofouling".

El *biofouling* se inicia a partir de la formación de biopelículas microbianas que alcanzan con rapidez, debido a su rápido desarrollo, espesores del orden de los $250\text{ }\mu\text{m}$ formados por la acumulación del orden de 1 millón de bacterias u otros microorganismos por centímetro cuadrado. Estas biopelículas microbianas se conocen como "microfouling". A partir del *microfouling* se desarrollan organismos de mayores dimensiones perfectamente detectables a simple vista constituyendo lo que se conoce como "macrofouling". El conjunto de *micro* y *macrofouling* constituye el *biofouling* que modifica las condiciones corrosivas del medio a menudo favoreciéndolas, propiciándolas a través de distintos procesos que se detallan de forma básica a continuación.

16.2. Influencia del "biofouling" en los procesos de corrosión electroquímica

Fundamentalmente, se debe a las siguientes circunstancias:

a) Aportación al medio de iones que pueden participar en los procesos de corrosión como $\text{S}^{\text{2-}}$ (bacterias sulfatoreductoras en medio anaerobio) o $\text{Fe}^{\text{3+}}$ (bacterias ferroxidantes en medios aerobios). En el caso del $\text{S}^{\text{2-}}$, por su especial agresividad, sobre todo, frente a aleaciones con níquel en su composición y por su acción sinérgica junto con el anión Cl^- de cara a la rotura o desestabilización local de películas pasivas.

El $\text{Fe}^{\text{3+}}$ por su carácter oxidante y su posible participación en el proceso catódico.

b) Modificando el pH del medio por formación de pequeñas cantidades de H_2SO_4 o ácidos

orgánicos. En ocasiones se puede generar o favorecer la generación de un microclima ácido en hendiduras o picaduras, lo que podría cambiar la reacción de reducción de O_2 a reducción de H^+ con la consiguiente despolarización catódica.

c) Aportando o reduciendo el contenido de O_2 en la interfase, lo que modificaría el factor de polarización de difusión para la reacción de reducción de oxígeno y, en ocasiones, podría influir sobre las condiciones de actividad o pasividad del material metálico. Adicionalmente, la distribución desigual de las concentraciones de oxígeno dentro del espesor de la biopelícula podría inducir asociaciones microbianas, donde los microorganismos aeróbicos (consumen O_2 en su actividad metabólica) se localizan en la parte externa de la biopelícula, más aireada, y los anaeróbicos se sitúan en la región interna donde la concentración de oxígeno es escasa o nula.

Estas colonias de microorganismos anaeróbicos en contacto con la superficie metálica o con la capa previa de productos oxidados pueden producir, a través de su metabolismo, iones agresivos que facilitan el ataque por corrosión del material metálico.

d) En fenómenos de corrosión por picadura en medios con un determinado carácter oxidante el ion NO_3^- puede actuar como inhibidor en el ataque de acero inoxidable y aluminio en presencia de cloruros, tal y como se ha descrito en el capítulo correspondiente a corrosión por picadura.

Determinados hongos, presentes en ocasiones en los combustibles, pueden utilizar este anión como nutriente para cubrir las necesidades de nitrógeno reduciendo su concentración en el medio y permitiendo el ataque por picadura en presencia de cloruros. Circunstancias similares pueden darse por el consumo microbiano de algún otro inhibidor de la corrosión como el anión fosfato.

e) En materiales metálicos pasivables como el acero inoxidable puede ocurrir que en un

medio determinado en presencia de anión agresivo el material trabaje a un potencial de corrosión inferior al de picadura y, por tanto, no exista riesgo de ataque local.

Sin embargo, en presencia de ciertos microorganismos, y como consecuencia de las sustancias generadas a través de su metabolismo, el medio próximo a la superficie metálica puede hacerse más oxidante, de manera que el potencial en circuito abierto para la reacción catódica puede subir hasta 300 o 400 mV lo que originaría un aumento del potencial de corrosión que podría situarse entonces por encima del de picadura, propiciándose el ataque local.

Las diferentes circunstancias descritas pueden actuar simultáneamente y su efecto suele potenciarse mutuamente al tratarse de factores que actúan, bien sobre la reacción de disolución anódica (disolución ácida de películas pasivas, por ejemplo), o bien sobre la reacción catódica generalmente despolarizándola. El resultado puede ser un aumento notable de la velocidad de corrosión en condiciones en que, si no se alteraran las características de la interfase metal-medio por efecto de los microorganismos, las velocidades de ataque deberían ser mucho menores.

En la Figura 16.1, se muestra un ejemplo del efecto sinérgico de los mecanismos anteriormente mencionados, en presencia de las bacterias sulfatoreductoras, las cuales requieren condiciones anaeróbicas.

Como consecuencia de su actividad metabólica, estos microorganismos reducen el pH, produciendo la rotura local de la película pasiva, facilitando la llegada de otros iones agresivos como el Cl^- que puedan estar presentes en el medio.

Independientemente del efecto catalítico sobre las reacciones de corrosión conviene alertar sobre el hecho de que la película de biofouling puede originar una reducción muy considerable del coeficiente de transferencia de calor en un intercambiador, por ejemplo, pudiendo inducir indirectamente fenómenos locales de corrosión-fatiga térmica (revisar capítulo 13).

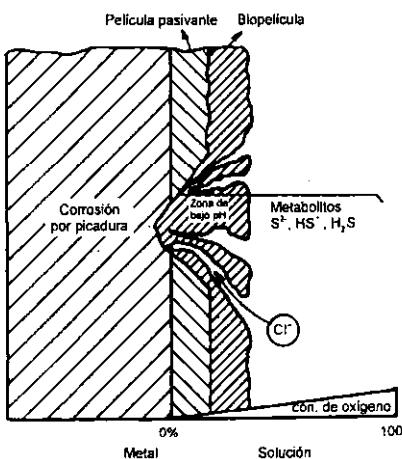


Figura 16.1. Esquema de la rotura local de una película pasiva por reducción de pH facilitada por la actuación de bacterias sulfuroreductoras (tomado de Videla, H. A.: *Protección y Corrosión Metálicas*).

CUADRO 16.1.
Microorganismos más habitualmente ligados a procesos de corrosión y condiciones físico-químicas para su supervivencia.

Tipo de microorganismo	Ejemplo	Intervalo de temperatura (°C)	Intervalo de pH
Algas verdes verde-azuladas dictomeas	Chlorella	30-35	5,5-9,0
	Anneystis	35-40	6,0-9,0
	Diatomea	18-36	5,5-9,0
Hongos filamentosos levaduras basidiomicetos	Penicillium	0-38	2,0-8,0
	Saccharomyces	0-38	2,0-8,0
	Peniophom	0-38	2,0-8,0
Bacterias aeróbicas no esporuladas aeróbicas esporuladas aeróbicas oxidantes del azufre aeróbicas oxidantes del hierro aeróbicas reducidas de azufre	Pseudomonas aeruginosa	20-40	4,0-8,0
	Bacillus subtilis	20-40	5,0-8,0
	Thiobacillus thio-oxidans	20-40	0,5-6,0
	Gallionella	20-40	7,4-9,5
	Desulfovibrio	20-40	4,0-8,0

16.3. Principales microorganismos que participan en los fenómenos de corrosión microbiológica

En el Cuadro 6.1 se describen los microorganismos más habitualmente ligados a procesos de corrosión, así como las condiciones físico-químicas en cuanto a temperatura y pH necesarias para su crecimiento y desarrollo. A continuación se establecen las características más destacadas de estos microorganismos en cuanto a su influencia en los procesos de corrosión electroquímica.

16.3.1. Algas

La actividad fotosintética de estos microorganismos propicia el aporte de O₂ al medio, lo que facilita la despolarización de la reacción catódica en procesos de corrosión en las que participa este elemento como reactivo catódico. Como

consecuencia de su metabolismo o a través de procesos de descomposición aportan ciertos compuestos agresivos desde el punto de vista de la corrosión.

16.3.2. Hongos

Son aerobios, es decir, precisan de O₂ para su desarrollo. Medios ácidos y poco húmedos facilitan también su existencia.

A través de su metabolismo generan compuestos de naturaleza orgánica y generalmente ácidos, como los ácidos cítrico, oxálico, glucónico, que resultan agresivos.

El hongo más estudiado por su participación en procesos de corrosión de materiales metálicos en contacto con hidrocarburos es el *Cladosporium resinae*.

Habitualmente los hongos actúan simbóticamente con determinados tipos de bacterias, principalmente pseudomonas, en el ataque por corrosión de tanques de aluminio o acero al carbono que contienen combustibles utilizados en la industria aeronáutica, lo que concede gran importancia tecnológica al proceso por el aumento del nivel de riesgo.

El ataque se localiza en el fondo de los depósitos y requiere de la presencia de agua aunque sea en cantidades mínimas. Por este motivo, para evitar su presencia en el combustible, habitualmente se realizan controles muy estrictos, pues el agua es la responsable, tanto del mecanismo electroquímico de la corrosión, como de la actividad de estos microorganismos.

La actividad de los hongos se da fundamentalmente en presencia de hidrocarburos de cadenas lineales de 10 a 18 átomos de carbono (queroseños) que sirven de nutriente a los microorganismos. A través de su metabolismo las cadenas hidrocarbonadas se degradan a ácidos grasos que favorecen un descenso del pH hasta valores de 2 a 4 en la fase acuosa. La acidez local y las condiciones oxidantes generadas por los microorganismos facilitan el ataque local originándose picaduras que progresan con gran rapidez.

16.3.3. Bacterias

a) *Pseudomonas*. Generan mercaptanos que resultan agresivos para el hierro y sus aleaciones. La Figura 16.2 muestra una colonia de pseudomonas localizada sobre cuproníquel 70/30 y la Figura 16.3 la degradación del material debajo de la colonia.

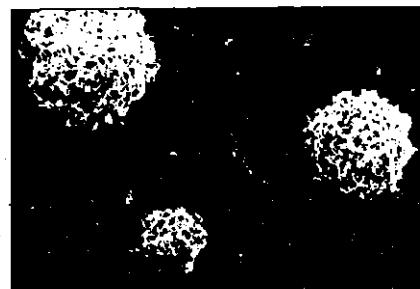


Figura 16.2. Colonia de pseudomonas desarrolladas mediante cultivo sobre aleación Cu-Ni (70/30) (tomado de Videla, H. A.: *Protección y Corrosión Metálicas*).

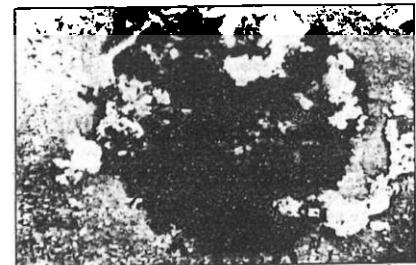
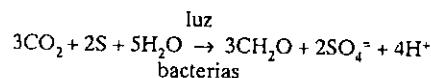
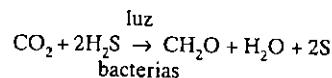


Figura 16.3. Corrosión localizada de cuproníquel (70/30) debajo de una colonia de pseudomonas (tomado de Videla, H. A.: *Protección y Corrosión Metálicas*).

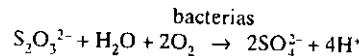
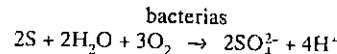
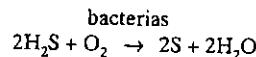
b) *Sulfobacterias*. Entre ellas es preciso destacar las fotolitotrofas anaerobias que se desarrollan en presencia de luz y catalizan la oxida-

ción del azufre generalmente a anión sulfato a través de reacciones del tipo:



acidificando el medio, lo que puede cambiar el tipo de reacción catódica de corrosión.

Las quimiolitotrofas, al contrario de las anteriores, son aerobias y se desarrollan en ausencia de luz. Catalizan reacciones del tipo:



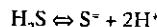
Son las más importantes desde el punto de vista de la corrosión. El género más frecuente es el *Thiobacillus* provocando, igual que las anteriores, la acidificación del medio.

c) *Bacterias sulfatorreductoras (BRS)*. Son anaerobias y heterotrofas. La especie más representativa es el *Desulfovibrio Desulfuricans*. Estos microorganismos son capaces de sobrevivir en condiciones aparentemente adversas como pueden ser concentraciones salinas altas y elevadas presiones. Su crecimiento y desarrollo requiere condiciones reductoras. Son probablemente los microorganismos más importantes en cuanto a su participación en procesos de corrosión del hierro y acero y seguramente los más estudiados. Su actuación se centra fundamentalmente en la ruptura de la capa pasiva y posterior ataque por picadura en el hierro y sus aleaciones a través del

mechanismo propuesto por H. A. Videla que se describe, de forma resumida, a continuación.

Las bacterias sulfatorreductoras aportan a la interfase metal-medio, en regiones anaeróbicas, aniones sulfuro proveniente de la reducción de aniones sulfato a través de su metabolismo, de acuerdo con reacciones del tipo:

bacterias



La intensidad del ataque corrosivo por efecto de estas bacterias depende de circunstancias ligadas al material metálico como naturaleza de su película pasiva, presencia o no de inclusiones no metálicas, etc., y a las condiciones fisicoquímicas del medio, fundamentalmente pH y concentración de O_2 .

La ruptura de la película pasiva por reducción local del pH como consecuencia de la formación de H^+ , según se mostró en la Figura 16.1, facilita el ataque local por picadura del material metálico.

Por otra parte, en presencia de sulfuros en medio neutro, se generan capas de sulfuro de hierro, poco protectoras, lo que origina un descenso marcado del potencial de picadura facilitándose el ataque por picadura en medios menos oxidantes.

d) *Ferrobacterias*. Son bacterias aerobias que oxidan el ion Fe^{2+} a Fe^{3+} que se deposita generalmente como hidróxido de hierro hidratado.

El consumo de Fe^{2+} del medio desplaza la reacción anódica de corrosión del hierro y sus aleaciones despolarizándola anómicamente.

Los casos más habituales se dan fundamentalmente en instalaciones de acero al carbono o acero inoxidable martensítico en contacto con el agua, como cañerías, presas (en filtros, rodillos empleados en el levantamiento de las computadoras) para la producción de energía hidroeléctrica, depósitos, etc. Las bacterias más habituales son las pertenecientes a los géneros *Gallio-*

nella, *Spaerotilus*, *Leptothrix* y *Thiobacillus* y morfológicamente se pueden identificar por la aparición de tuberculaciones.

Habitualmente el mecanismo se interpreta a partir de la formación de pilas de aireación diferencial entre la parte exterior del tubérculo, bien aireada como consecuencia del flujo de agua y el interior del tubérculo con muy bajo o nulo contenido en O_2 como consecuencia de su consumo a través de la respiración del microorganismo. La reacción anódica en la zona desaireada se potencia por el consumo de Fe^{2+} por parte de las ferrobacterias.

Una vez iniciado el ataque aunque se produjera la muerte de la colonia bacteriana, el proceso continuaría al proseguir el funcionamiento de la pila de aireación diferencial entre las partes exterior e interior del tubérculo. Por otra parte, en las zonas anaeróbicas de las tuberculaciones es frecuente el desarrollo de bacterias sulfatorreductoras, lo que facilita el mantenimiento de la celda de aireación diferencial.

Las tuberculaciones se pueden identificar por su color externo marrón rojizo (hidróxidos de hierro). Internamente presentan color negro (sulfuros) y desprenden olor a sulfuro de hidrógeno al poner en su contacto unas gotas de ácido diluido. Cuando aparecen en el interior de tuberías los tubérculos pueden originar la obstrucción del conducto.

16.4. Procedimientos de protección contra la corrosión microbiológica

Previamente sería necesario asegurarse de se trata de un proceso de corrosión microbiológica analizando si en las condiciones del medio (pH, nivel de oxígeno, temperatura, etc.) es posible la proliferación de los microorganismos. Posteriormente sería adecuado, o al menos muy conveniente, identificar cuál o cuáles son los micro-

organismos responsables del proceso y, por último, sería recomendable determinar, en el laboratorio, el nivel de participación de los microorganismos en el proceso de corrosión analizando, por ejemplo, la modificación que sufre el potencial de corrosión o el de picadura en ausencia y en presencia del microorganismo. Una vez asegurada la existencia de un fenómeno de corrosión microbiológica y su nivel de participación se pueden utilizar las siguientes medidas de prevención:

- Uso de recubrimientos protectores de tipo asfáltico o de polietileno que no son atacados por los microorganismos descritos en el presente capítulo.
- Protección catódica: en presencia de microorganismos se recomienda trabajar a un potencial 100 mV inferior al habitual, (-1V respecto a Cu/CuSO₄) en el caso del acero.
- Adición de sustancias biocidas al medio que destruyan o inhiban el crecimiento o la actividad metabólica del microorganismo responsable del ataque por corrosión. Estas sustancias, lógicamente, no deben ser agresivas desde el punto de vista de la corrosión y han de tener una acción específica adecuada sobre el microorganismo. En el caso de la corrosión microbiológica de los tanques de aviación antes mencionados, se utilizan compuestos orgánicos de boro y etilenglicol mezclados con el combustible.
- Modificación de las características del ambiente (pH, temperatura y/o nivel de aireación) donde se desarrolla el proceso de corrosión para impedir o para hacer inadecuado el desarrollo de los microorganismos perjudiciales. Por último, podría estudiarse cambiar de temperatura del medio, siempre que sea posible para que los microorganismos no puedan sobrevivir.

Bibliografía del Capítulo 16

- González, F.: *Corrosión Microbiológica*. Curso: "Problemas de corrosión en instalaciones metálicas industriales. Técnicas de protección y mantenimiento". Organizado por la Comunidad Autónoma de Madrid y la Fundación General de la Universidad Complutense bajo el auspicio de la UE. Madrid, 1996. (Publicación interna. Fundación General de la U. C. M.)
- Jones, D. A.: *Principles and preventions of corrosion*. Macmillan Publishing Company, Nueva York, 1992.
- Ranninger, C.: *Corrosión microbiológica en la industria*, Curso: "Corrosión y Protección en la Industria". Asociación Española de Corrosión y Protección. Madrid, 1991. (Publicación interna.)
- Videla, H. A.: *Corrosión y Protección Metálicas*, vol. I. CSIC. Madrid, 1991.
- Videla, H. A. y Salvarezza, R. C.: *Introducción a la corrosión microbiológica*, Ed.: Apopecuaria, Buenos Aires, 1984.

17

- 17.1. Introducción
- 17.2. Consecuencias de la corrosión de las armaduras del hormigón armado
- 17.3. Factores desencadenantes de la corrosión de las armaduras de acero en contacto con hormigón
- 17.4. Recomendaciones básicas para reducir el riesgo de deterioro por corrosión de estructuras de hormigón armado

CORROSIÓN EN CONTACTO CON HORMIGÓN

17.1. Introducción

El hormigón armado es un material compuesto constituido por una matriz, el hormigón, integrado por una mezcla de cemento, arena, agua y aditivos y una armadura de acero dulce.

El cemento, componente fundamental del hormigón, está formado principalmente por silicatos y aluminatos de calcio. A través del proceso de fraguado, en presencia de agua, endurece al producirse la hidratación de sus componentes, constituyéndose una red de silicatos hidratados que aportan la resistencia mecánica característica del hormigón. Simultáneamente, tiene lugar la formación de hidróxido cálcico, que es el principal responsable de la estabilización del pH en valores comprendidos aproximadamente entre 12,5 y 14.

La evaporación de parte del agua aportada en la mezcla, que no se ha utilizado en el proceso de hidratación, provoca la formación de una red de poros que se distribuyen a lo largo de todo el volumen del hormigón accediendo algunos a la superficie.

El volumen relativo de poros y su distribución dependen fundamentalmente de la relación agua/cemento utilizada en la mezcla, de manera que el coeficiente de permeabilidad, directamente relacionado con el nivel de porosidad, aumenta exponencialmente para relaciones superiores a 0,6-0,65 como muestra la Figura 17.1.

Cuando las armaduras de acero entran en contacto con el hormigón las condiciones de potencial de corrosión y pH sitúan al acero en condiciones de pasividad, de acuerdo con el correspondiente diagrama de Pourbaix, tal y como se muestra en la Figura 17.2 (punto a). En consecuencia, la velocidad de corrosión es prácticamente despreciable. Sin embargo, determinadas circunstancias pueden cambiar esta situación llevando al acero a la situación marcada por el punto (b) provocando aumentos considerables en la velocidad de corrosión de las armaduras, lo cual puede dar lugar a efectos en ocasiones nefastos en el material al alterar de forma importante sus propiedades.

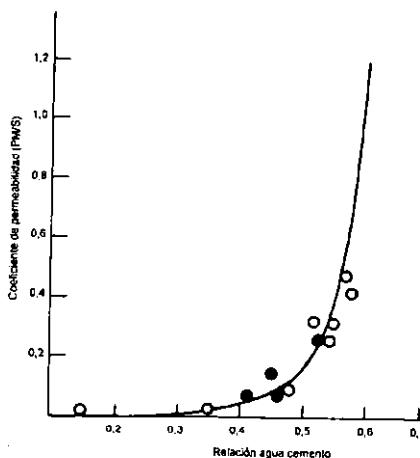


Figura 17.1. Relación entre el coeficiente de permeabilidad (proporcional al volumen total de poros) y la relación agua/cemento (tomado de Alanis, F.; Bernardo, L. y Valentini, C.: *Guía Práctica de la Corrosión*, nº 4).

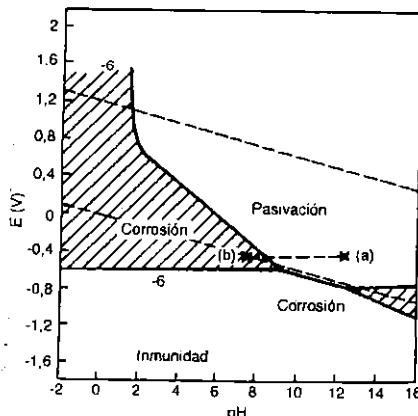


Figura 17.2. Diagrama de Pourbaix mostrando la transición de las armaduras de la región de pasividad a la de corrosión (puntos (a) y (b), respectivamente) como consecuencia de determinadas transformaciones en el hormigón.

17.2. Consecuencias de la corrosión de las armaduras del hormigón armado

Los efectos de la corrosión se pueden resumir básicamente en tres aspectos:

- Sobre el acero, con una disminución de su resistencia mecánica como consecuencia de la pérdida de sección.
- Sobre el hormigón al producirse la fisuración y desprendimiento de parte del mismo.
- Sobre la adherencia acero/hormigón, factor fundamental que condiciona las propiedades mecánicas del material compuesto.

Los productos derivados de la corrosión de las armaduras son más voluminosos que el acero consumido en producirlos, lo que se traduce en la aparición de tensiones de tracción que deforman el hormigón circundante.

Con frecuencia, debido a la pequeña resistencia del hormigón a la tracción (el hormigón presenta muy alta resistencia a la compresión pero baja resistencia a la tracción) se acaba produciendo una fisuración del recubrimiento, que discurre longitudinalmente en dirección paralela a las armaduras corroídas. Si no se detiene el proceso puede desprendérse el recubrimiento, dejando al descubierto las armaduras. En la Figura 17.3 se comparan los volúmenes relativos que pueden alcanzar los productos de corrosión del hierro con respecto al volumen de metal empleado en su formación. Resulta evidente que pequeñas cantidades de metal corroído pueden generar tensiones considerables, hasta el punto de que penetraciones de la corrosión tan insignificantes como 25 μm pueden ser suficientes para agrietar el hormigón.

La forma e importancia del daño depende de numerosos factores, entre los que cabe destacar: el espaciado y diámetro de las armaduras, el espesor del recubrimiento de hormigón, la forma del elemento estructural, la magnitud de la corrosión y la calidad del hormigón. Una armadura

próxima a una esquina, por ejemplo, tenderá, al corroerse, a producir una grieta en cada cara, de manera que, con el tiempo, toda la esquina se desprendrá con un plano de fractura paralelo a la armadura. En una pared, en cambio, el efecto de la presión generada por los productos de corrosión tiende a producir desprendimientos en forma de placas. Las deslamинaciones tienden a ocurrir cuando existen una serie de armaduras relativamente próximas, con espesores de recubrimiento similares, de forma que el camino más fácil para la propagación de las grietas es el plano de las armaduras.

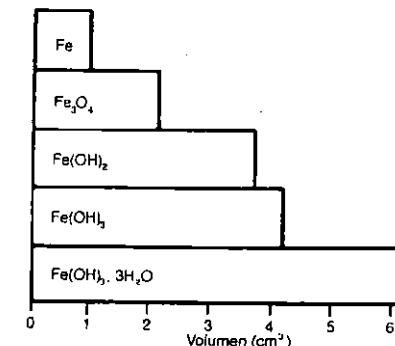


Figura 17.3. Diagrama mostrando los volúmenes relativos de los productos de corrosión del hierro respecto al volumen de metal empleado en su formación (tomado de González, J. A. y Andrade, C.: *Curso FEDER*).

Debe tenerse en cuenta que no todos los desprendimientos son debidos a la corrosión de las armaduras. Algunos pueden ser consecuencia de la respuesta de la estructura a las cargas a que está sometida, otros pueden atribuirse a retracciones del hormigón y a ciclos térmicos. Con el fin de poderlas caracterizar, se debe tener en cuenta que, habitualmente, los agrietamientos debidos a la corrosión de las armaduras discurren paralelos a las mismas.

17.3. Factores desencadenantes de la corrosión de las armaduras de acero en contacto con hormigón

Dos son los factores más importantes que propician o desencadenan la corrosión de las armaduras. Ambos pueden actuar por separado o de forma simultánea:

- a) La carbonatación del hormigón, es decir, la transformación de hidróxidos fundamentalmente de calcio en carbonatos por efecto del CO_2 presente en el medio circundante (generalmente aire y en algunos casos agua), lo que provoca una reducción de pH hasta valores inferiores a 9. En estas condiciones el acero se sitúa en la región de corrosión del diagrama de Pourbaix, es decir, en condiciones electroquímicas en las cuales no es estable la capa pasiva, lo que se traduce en un aumento considerable de la velocidad de corrosión generalizada de las armaduras.
- b) El acceso, hasta las armaduras, de iones agresivos, fundamentalmente cloruros, que rompen localmente la película pasiva originando fenómenos de ataque local por picadura.

Otros factores que podrían considerarse más como aceleradores que como desencadenantes de la corrosión son:

- c) Formación de pilas de aireación diferencial como consecuencia de diferencias en la concentración de oxígeno en distintas zonas de la armadura por la presencia de fisuras, poros, defectos superficiales, etc., en el recubrimiento de hormigón.
- d) Presencia de corrientes vagabundas que originan pilas con ánodos localizados en las regiones de salida de la corriente errática y cátodos en las zonas de entrada.
- e) Otros factores ligados, en general, a la presencia de otros agentes agresivos o a tensiones presentes en la armadura.

A continuación se describen con más detalle estos factores:

17.3.1. Carbonatación del hormigón

El dióxido de carbono difunde en el hormigón a través de la red de capilares y poros, y reacciona con las sustancias alcalinas del cemento transformando hidróxidos en carbonatos y originando un descenso del pH del hormigón a valores por debajo de 9. El frente de carbonatación avanza desde el exterior y cuando alcanza la armadura, la película de pasivación que protege al acero pierde su estabilidad y el metal se corroe en forma generalizada. Los productos de corrosión del acero, hidróxidos y óxidos hidratados de hierro, tienen un volumen varias veces mayor al del acero que reemplazan, por lo cual ejercen presión sobre la cubierta de hormigón hasta provocar fisuras y desgarramiento como se ha comentado en el apartado anterior.

La velocidad de avance del frente carbonatado depende del espesor del hormigón desde la armadura hasta el exterior, del tipo de cemento y del contenido en arena y humedad del hormigón. El avance es más lento en hormigones con alto contenido en cemento respecto a la proporción de arena y baja relación agua-cemento.

La pérdida de pasividad, que se observa a través de una disminución del potencial de la armadura está, por tanto, directamente relacionada con la probabilidad de que aparezca corrosión generalizada. La Figura 17.4 muestra cómo la probabilidad de corrosión de la armadura, que es prácticamente nula para potenciales de corrosión superiores a -150 mV respecto al electrodo de calomelano, aumenta para potenciales inferiores hasta hacerse prácticamente del 100% a potenciales del orden de los -510 mV , situación en la cual la superficie del acero se situaría en condiciones totalmente activas.

La Figura 17.5 muestra esquemáticamente la forma de llevar a cabo medidas de potencial de las armaduras en una estructura de hormigón armado, que consiste básicamente en practicar un pequeño agujero en el hormigón para que la sonda tenga acceso a la armadura y establecer la diferencia entre el potencial del acero (potencial de corrosión) y el correspondiente a un electrodo de referencia mediante un milivoltímetro.

La figura también muestra, en la parte inferior, y de acuerdo con lo expuesto, el riesgo de corrosión generalizada de la armadura en función del valor de potencial obtenido referido a calomelano.

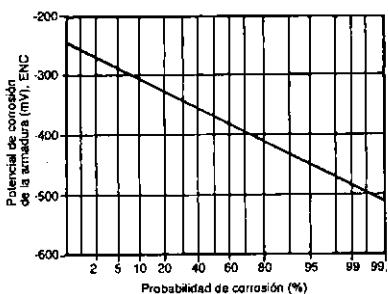


Figura 17.4. Relación entre el potencial de corrosión de la armadura y la probabilidad de corrosión (según Stratfull) (tomado de González, J. A. y Andrade, C.: Curso FEDER).

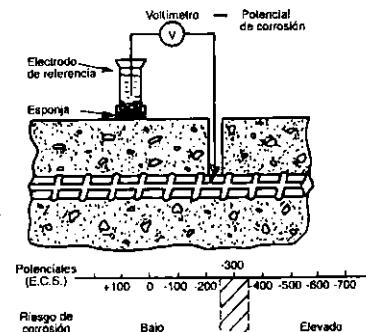


Figura 17.5. Esquema sobre la forma de llevar a cabo medidas del potencial de las armaduras en una estructura de hormigón armado (tomado de González, J. A. y Andrade, C.: Curso FEDER).

17.3.2. Presencia de anión cloruro

La introducción de cloruros en el hormigón puede ocurrir durante su preparación al entrar

como contaminante del cemento con el agua de amasado si se utilizan aguas salobres, como aditivo para acelerar el fraguado con los áridos, o pueden penetrar desde el exterior cuando la estructura está en servicio, en contacto con medios que los contienen, a través de la red de poros.

En este último caso, las fuentes de iones cloruro más habituales son el agua de mar o la atmósfera marina, algunos procesos industriales, terrenos muy salinos, y las sales de deshielo utilizadas en caminos y puentes en zonas de climas fríos.

Los límites permisibles en cuanto a contenido en cloruros en el hormigón que permiten garantizar con bastante seguridad la ausencia de riesgo de picadura son difíciles de establecer, pues están influenciados por numerosas variables del entorno, como calidad del cemento, relación cemento-arena y cemento-agua, etc.

Pero puede establecerse como cifra orientativa el 0,4% respecto al peso del cemento Portland o bien entre el 0,05 y el 0,1% en relación al peso de hormigón (incluyendo arena, agua y aditivos).

Si además de la contaminación con cloruros existe un proceso de carbonatación, aumenta la velocidad de corrosión y baja el valor crítico del cloruro requerido para considerar riesgo de corrosión, porque la carbonatación puede aumentar la cantidad de cloruro libre del complejo cloroaluminato, sólo estable a valores altos de pH, pues es entonces este cloruro libre el responsable de la rotura de la película pasiva.

Una vez que el anión Cl^- accede a la armadura y tiene lugar la rotura local de la película pasiva con formación de pilas activas-pasivas el proceso de ataque local es autocatalítico, tal y como se describió en los capítulos referidos a corrosión en resquicio y corrosión por picadura, debido al descenso local de pH por acumulación de protones provenientes de fenómenos de hidrólisis y a la acumulación de cloruros para compensar la carga positiva de los cationes Fe^{2+} producidos por disolución anódica en la cavidad. Ambos factores evitan la regeneración de la capa pasiva y permiten el correspondiente funciona-

miento, a lo largo del tiempo, de las pilas activas-pasivas.

En soluciones desaireadas los potenciales de corrosión son muy negativos, tanto en los resquicios como en la superficie libre, y no se crean diferencias de potencial suficientes para mantener unas zonas pasivas y otras activas, lo que provocaría el ciclo autocatalítico de enriquecimiento progresivo en iones H^+ y Cl^- en los resquicios, hasta alcanzar y mantener las condiciones termodinámicas adecuadas para la estabilidad de los iones Fe^{2+} (zona de corrosión del diagrama de Pourbaix). La presencia de oxígeno parece pues indispensable en el desencadenamiento de la corrosión.

Sin embargo, el papel del oxígeno como factor acelerante de la corrosión no resulta tan claro. Podría pensarse que también es necesario un aporte continuo de oxígeno para que tenga lugar la semirreacción catódica del proceso de corrosión y éste se desarrolle a velocidad apreciable. Pero, una vez iniciado, ocurre con frecuencia que el proceso de corrosión continúa su desarrollo aun en medios desaireados. Este hecho experimental, repetidamente comprobado, plantea serias dudas sobre la idea, ampliamente difundida hasta hace poco tiempo, de que la reducción del oxígeno disuelto en la fase acuosa de los poros es la única reacción catódica posible en las estructuras de hormigón armado. Parece, por tanto, que debería actuar como reactivo catódico algún otro oxidante presente en el hormigón. El papel desempeñado por el agua es mucho más simple. Su presencia es necesaria para que la corrosión electroquímica tenga lugar, pero es insuficiente, por sí sola, para provocar el fenómeno. Hasta tal punto, que si la armadura aparece en estado pasivo (sin procesos de carbonatación o de rotura de la película por cloruros) la velocidad de corrosión es prácticamente independiente del grado de humedad del mortero.

Sin embargo, si al menos parte de la estructura se sitúa en estado activo, las velocidades de corrosión son muy sensibles a la cantidad de electrólito presente en los poros, debido fundamentalmente a la influencia que tiene la humedad

sobre la resistividad del medio en contacto con la armadura, de manera que se da una relación inversa entre resistividad y velocidad de corrosión.

La proporcionalidad inversa entre la resistividad y la I_{cor} es lógica, teniendo en cuenta que entre las zonas activas y pasivas existirá cierta distancia y entre ellas se establecerá determinada diferencia de potencial, de manera que la intensidad de las pilas de corrosión que se formen vendrá regulada por la resistencia existente entre ellas. La humedad contenida en los poros es la que, en último término, impone la cinética de corrosión, pues condiciona la resistividad del medio. Por debajo de cierto umbral de humedad en los poros, que podía asimilarse conceptualmente a la humedad relativa crítica o a la influencia del espesor de la capa húmeda en la corrosión atmosférica, desaparece prácticamente el fenómeno de corrosión.

Cuando los poros del hormigón están saturados de humedad, si bien la conductividad es alta (lo cual facilitaría el proceso de corrosión), el oxígeno que interviene, al menos parcialmente, en la reacción catódica debe disolverse en el agua para poder difundir y alcanzar la armadura. En este caso el proceso está controlado por el acceso de oxígeno a la superficie, por lo que la velocidad de corrosión será moderada o baja. Un ejemplo lo constituyen las estructuras armadas sumergidas situadas en agua a una cierta profundidad, donde la corrosión progresó muy lentamente.

Cuando los poros contienen muy poca humedad la resistividad es muy elevada y el proceso de corrosión se ve dificultado. Por lo tanto, la velocidad de corrosión será baja aunque el hormigón se encuentre carbonatado y/o contaminado con cloruros.

Los hormigones con alto contenido de humedad pero con los poros sin saturar, proveen las condiciones para que se desarrolle la máxima velocidad de corrosión de las armaduras: el oxígeno y otros oxidantes llegan fácilmente a la superficie metálica y la resistividad es suficientemente baja. Estos factores permiten velocida-

des de corrosión elevadas siempre y cuando estén presentes los contaminantes que inician el proceso.

17.3.3. Formación de pilas de aireación diferencial

La falta de oxígeno en determinadas zonas de las armaduras no parece que pueda considerarse factor desencadenante de la corrosión como consecuencia de la formación de pilas activas-pasivas probablemente debido, como ya se ha puesto de manifiesto, a que otros oxidantes participan en el proceso de reducción catódica, lo que permite que el potencial de corrosión se mantenga por encima del de pasivación, incluso, en esas regiones de baja presión parcial de oxígeno.

Sin embargo, cuando la estructura metálica está activa, como consecuencia de un fenómeno de carbonatación, por ejemplo, si podrían darse fenómenos de aireación diferencial por formación de pilas de este tipo entre regiones con distinto contenido en oxígeno, originadas por efecto de heterogeneidades en el mortero como fisuras, poros o defectos superficiales.

17.3.4. Presencia de corrientes vagabundas

Parece que de la misma manera que sólo en estructuras activas cabrían fenómenos de aireación diferencial, sólo en presencia de cloruros y tras la ruptura local de las películas pasivas y el consiguiente proceso de acidificación local, la presencia de corrientes erráticas podría acelerar la corrosión de armaduras en hormigón; por esta razón no se incluyen entre los factores desencadenantes de la corrosión.

17.3.5. Otros factores aceleradores de la corrosión

La corrosión generalizada de la armadura puede potenciarse también por la acción continua de otras sustancias ácidas sobre el hormi-

gón, como el SO_2 presente como contaminante de las atmósferas urbanas e industriales, las aguas carbónicas o ácidas, e incluso por efecto de la lixiviación de la reserva alcalina, debida a la acción continuada de las aguas potables.

En estructuras de hormigón pretensado es posible la aparición de fenómenos de corrosión bajo tensión. Para que se inicien se tiene que dar la presencia de un metal susceptible de sufrir este tipo de ataque, propiedad que tiene el acero de alta resistencia que se utiliza en este tipo de estructuras, una elevada tensión mecánica y un medio agresivo específico, no bien precisado en este caso, aunque se sabe que, en general, los medios alcalinos suelen actuar como tales para el acero al carbono.

Se ha comprobado que muchos fallos de estructuras de hormigón pretensado o postensado están ligados a procesos de corrosión bajo tensión inducidos por hidrógeno (fragilización por hidrógeno) sobre los cuales ejerce una influencia muy negativa la presencia de ciertas sustancias agresivas, como los cloruros y sulfuros, generadoras de protones con posterior aparición de H atómico por reducción catódica. De nuevo se observa la necesidad de que concurren diversas circunstancias como irregularidades superficiales con iones despasivantes y, muy probablemente, aunque haya pasado desapercibida, la presencia simultánea de oxígeno disuelto en la fase acuosa de los poros del hormigón. Con ello la generación de pHs ácidos locales queda garantizada y la fisuración por fragilización por hidrógeno resulta verosímil, a pesar del pH global tan alcalino.

El efecto desfavorable de los sulfuros presentes en los cementos aluminosos, que ha llevado a prohibir prácticamente su empleo con fines estructurales, está ligado a su conocida capacidad para impedir la recombinación del hidrógeno atómico para formar hidrógeno molecular, lo que facilita su ingreso en la red metálica.

Si la tensión de trabajo a carga constante se reduce del 80% al 60% de la carga de rotura se evita el fenómeno de corrosión bajo tensión, o al menos se reduce muchísimo la velocidad de pro-

pagación de las grietas. También dificulta mucho la propagación de las grietas el uso de aceros con una estructura de grano alargada, obtenida por trefilado, que impone al desarrollo de las grietas un itinerario largo y tortuoso, en contraposición a los aceros templados y revenidos, con estructura de granos pequeños equiaxiales, lo que facilita los fallos por corrosión bajo tensión. La presencia en el mortero de mezclas de cementos diferentes, el empleo de cementos menos alcalinos que los Portland, la incorporación de adiciones activas (escorias y puzolanas), la presencia de juntas de hormigonado y, en general, la presencia de cualquier tipo de heterogeneidad, puede, en conjunción con los cloruros, facilitar la generación local de pHs suficientemente ácidos para romper la pasividad y desencadenar el fenómeno de corrosión y, asimismo, todos estos factores pueden actuar como agentes acelerantes al multiplicar los focos de ataque.

La Figura 17.6 muestra esquemáticamente los tipos de corrosión desde el punto de vista morfológico característicos de las armaduras y los factores más importantes desencadenantes de los mismos.

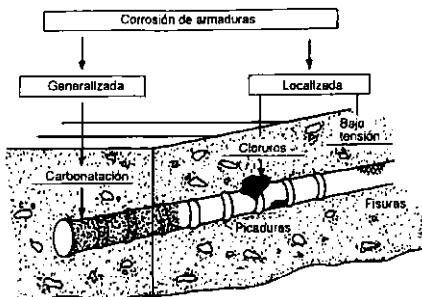


Figura 17.6. Esquema mostrando los distintos tipos de corrosión más habituales en armaduras en contacto con hormigón y las causas que las provocan (tomado de Alánis, F.; Bernardo, L. y Valentini, C.: *Guía Práctica de la Corrosión*, nº 4).

Por último, es preciso decir que todos los factores desencadenantes de la corrosión son, simultáneamente, y así deben de ser considerados, factores acelerantes de la misma, pues, aparte de hacerla posible, su distribución heterogénea crea multitud de pilas de corrosión que contribuyen a aumentar el ataque. No obstante, el que desarrolle toda su capacidad potencial, ya sea como factores desencadenantes o acelerantes, depende de las ofertas de oxígeno y, sobre todo, de la humedad, el factor acelerante por excelencia, del que depende la actividad de todos los restantes, como siempre que se trata de fenómenos de corrosión de naturaleza electroquímica.

17.4. Recomendaciones básicas para reducir el riesgo de deterioro por corrosión de estructuras de hormigón armado

El estado superficial del acero influye en la capacidad de pasivación de las armaduras. Si la superficie de la armadura se encuentra cubierta con óxidos o suciedad en el momento del contacto con el hormigón, se necesitará menor cantidad de agresivo para despasivar el acero e iniciar el proceso de corrosión.

Las inclusiones no metálicas superficiales en el acero dificultan la generación de la película pasiva y suelen actuar como regiones de ataque local. Es recomendable, por tanto, el empleo de aceros lo más limpios posible de inclusiones.

El cemento Portland es el que proporciona la "mayor reserva alcalina", lo que significa un coeficiente de seguridad frente al ataque por cloruros o a la carbonatación. Si se necesitan hormigones más impermeables, se puede recurrir al uso de adiciones como puzolanas o cenizas. Cuando los hormigones con adiciones han tenido un curado adecuado, poseen un grado de impermeabilidad mucho mayor que el que se obtiene con un hormigón de cemento Portland. De esta manera el tiempo que tarda el agresivo en llegar a la armadura, en hormigones con adiciones, es mayor que para un hormigón con cemento Portland normal.

Se podrían dar, por tanto, las siguientes recomendaciones:

- Trabajar con la relación agua-cemento más baja posible para obtener hormigones de baja permeabilidad. La Figura 17.7 muestra esquemáticamente la presencia de poros y capilares que comunican el exterior con las armaduras a través de los cuales acceden el O_2 , la humedad y otros agentes agresivos.
- Asegurarse de que el espesor del recubrimiento (distancia desde la armadura más externa hasta el exterior) es homogéneo y el adecuado según normativa en función del ambiente al que quedará expuesta la estructura.
- Evitar en lo posible que el hormigón esté en contacto con el agua (salpicaduras, desagües, agua estancada) para reducir el riesgo de su penetración hasta la estructura.
- Respetar las adecuadas relaciones cemento-agua y cemento-arena para reducir, en lo posible, la porosidad del hormigón.
- Evitar la inclusión de cloruros durante la preparación del mortero no utilizando arena extraída de las cercanías del mar, acelerantes de fraguado constituidos por compuestos clorurados o aguas salobres.
- En el diseño y puesta en marcha de la obra, evitar tensiones o deformaciones en la estructura que puedan facilitar la aparición de fisuras por corrosión bajo tensión.
- En determinados casos se puede proceder a la protección catódica de las armaduras para lo cual es preciso cuidar, durante la preparación del material, que exista contacto eléctrico y, por tanto, continuidad eléctrica en toda la red de armaduras.
- Se pueden aplicar recubrimientos protectores de la corrosión a las armaduras antes de integrarlas en la estructura. Los más comunes son la galvanización (recubrimiento de zinc por inmersión de la armadura en baño de zinc fundido) y los recubrimientos orgánicos, fundamentalmente los que utilizan vehículos constituidos por resinas epoxídicas. En los últimos años se estudia la posibilidad de utilizar armaduras de acero inoxidable en estructuras de alta responsabilidad.

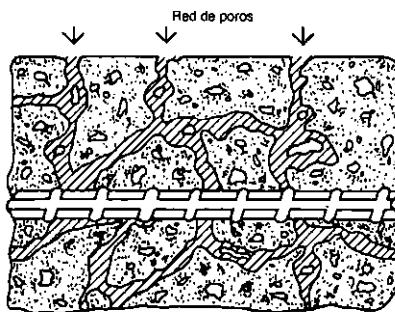


Figura 17.7. Esquema mostrando la presencia de poros que comunican el exterior con las armaduras situadas en el interior del mortero (tomado de Alánis, F.; Bernardo, L. y Valentini, C.: *Guía Práctica de la Corrosión*, nº 4).

- Alcanzar una buena compactación del hormigón para asegurar un buen contacto del recubrimiento con las armaduras y una distribución homogénea de los áridos.
- Asegurar un curado suficientemente largo y continuo. Un curado insuficiente bloquea o perturba determinadas reacciones de hidratación, con lo cual se obtiene un hormigón poroso y mucho más permeable a los agentes agresivos.

Bibliografía del Capítulo 17

- Alanis, F.; Bernardo, L. y Valentini, C.: *Construcción Civil: Corrosión del acero en estructuras de hormigón armado*, Guía práctica de la corrosión nº 4. Ricorr. Río de Janerio, 1994.
- Andrade, M. C.: *Manual de inspección de obras dañadas por corrosión de armaduras*. Instituto Eduardo Torroja de la Construcción y del Cemento. Madrid, Septiembre, 1988. (Publicación interna.)
- Crane, A. P.: *Corrosion of reinforcement in concrete construction*. Ed. Ellis Horwood Ltd. Nueva York, 1983.
- González, J. A. y Andrade, M. C.: *Factores desencadenantes de la corrosión en las estructuras de hormigón armado y factores condicionantes de la misma*, Curso fondos FEDER, organizado por la CAM y la Fundación General de la UCM -Publicación Fundación de la UCM. Torrejón (Madrid), Abril 1996.
- González, J. A.: Inspección y diagnóstico de las estructuras de hormigón armado: *Revista metalurgia*, 30 (5) - pp. 271-282 - Madrid, 1994.

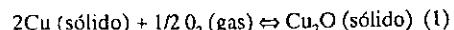
18

- 18.1. Introducción
- 18.2. Aspectos termodinámicos
- 18.3. Mecanismo básico de formación del óxido
- 18.4. Atmósferas constituidas por mezclas de gases

CORROSIÓN A ALTA TEMPERATURA

18.1. Introducción

Cuando un material metálico opera a temperatura elevada, salvo casos muy excepcionales, no es posible la existencia de una película líquida conductora sobre su superficie (electrólito). En estas condiciones la reacción de corrosión tiene lugar a través de un mecanismo diferente al electroquímico, consistente en una reacción química directa entre el metal y un gas agresivo que aparece en su contacto y que habitualmente es el oxígeno. El resultado es la formación de óxidos. Así, por ejemplo, para el caso del cobre operando en contacto con la atmósfera:



Son, por tanto, características diferenciales de este mecanismo respecto al de corrosión electroquímica las siguientes:

- Se produce en ausencia de electrólito.
- Tiene relevancia sólo cuando el material metálico trabaja a temperatura elevada (por encima de 100-150 °C aproximadamente).
- Desde el punto de vista morfológico el ataque suele ser generalizado (no localizado, como ocurre en corrosión electroquímica, sobre las regiones de comportamiento anódico).
- El producto de corrosión primario cuando el metal trabaja en contacto con la atmósfera, situación habitual aunque no ocurre siempre, es un óxido y no un hidróxido, que es el producto característico en corrosión electroquímica.
- El óxido se produce directamente sobre la superficie metálica y no en el seno del electrólito.
- La circulación de electrones se produce a través de la capa de óxido, una vez formada (en corrosión electroquímica tiene lugar a través del propio metal entre las regiones anódica y catódica).
- La circulación de iones tiene lugar también a través de la capa de óxido (en corrosión

electroquímica se produce en el seno del electrólito).

Las dos últimas circunstancias se aclararán en el apartado "Mecanismo básico de formación del óxido" del presente capítulo.

18.2. Aspectos termodinámicos

Desde el punto de vista termodinámico, las reacciones como la descrita, de formación de los óxidos de metales de interés industrial, están favorecidas termodinámicamente, puesto que transcurren con cambios de energía libre estándar (ΔG°) negativos a cualquier temperatura tal y como se observa en el correspondiente diagrama de Hellinghan de la Figura 18.1.

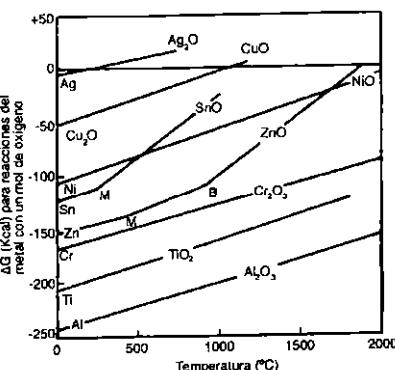


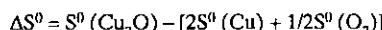
Figura 18.1. Valores de cambio de energía libre estándar con la temperatura para la formación de óxidos de algunos metales de interés industrial por reacción de éstos con un mol de oxígeno.

Las rectas mostradas en la figura son el resultado de representar ΔG° frente a T para la ecuación termodinámica:

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \quad (2)$$

donde ΔH° y ΔS° representan, respectivamente, los cambios de entalpía y entropía estándar originadas como consecuencia de la formación del óxido, por reacción del metal con un mol de oxígeno y corresponden a la ordenada en el origen y a la pendiente de la línea de Hellinghan correspondiente.

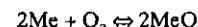
Las rectas presentan pendiente positiva como consecuencia de que el cambio de entropía en la formación del óxido es siempre negativo, al ser la entropía del oxígeno (gas) muy superior a la de los productos sólidos (metal y óxido):



la entrada de ΔS° con signo negativo en la ecuación (2) justifica el trazado ascendente de las líneas del diagrama.

Como en el intervalo de temperatura comprendido entre la atmósfera y la correspondiente al punto de fusión del metal ΔG° es negativo para la mayor parte de los metales de interés tecnológico, se puede concluir que la reacción de corrosión a alta temperatura tiene siempre tendencia termodinámica natural a producirse y desde el punto de vista cinético, como veremos más adelante, tendrá lugar tanto más rápidamente cuando mayor sea la temperatura de operación.

A continuación se aplican las leyes del equilibrio químico a una reacción general del tipo (1) para un metal divalente con el fin de obtener más información sobre las condiciones de estabilidad de los óxidos:



$$K_p = \frac{(MeO)^2}{(Me)^2(O_2)}$$

teniendo en cuenta que las actividades de los productos sólidos se pueden considerar constantes y, por tanto, ser incluidas en K_p y sustituyendo al tratarse de un gas, la masa activa del oxígeno por su fugacidad y esta por su presión parcial:

$$K_p = \frac{1}{P_{O_2}}$$

Conceptualmente P_{O_2} sería la presión de oxígeno en equilibrio que desarrollaría una mezcla íntima de metal puro y su óxido y se denomina "presión de disociación del óxido".

Si la presión de disociación del óxido es superior a la presión parcial de oxígeno en el ambiente, el óxido deja de ser estable, descomponiéndose y originando metal y oxígeno. Por el contrario, si la presión de oxígeno externa es superior a la de disociación del óxido, éste será estable en ese ambiente, o, en otras palabras, metal y oxígeno reaccionarán formando el óxido.

Así, por ejemplo, para el caso del Ag_2O , y teniendo en cuenta que la presión parcial de oxígeno en la atmósfera es de aproximadamente 0,2 At:

$$\text{A } 300\text{K } P_{O_2} = 8,4 \cdot 10^{-6} : P_{O_2} < 0,2 \Rightarrow \text{óxido estable}$$

$$\text{A } 400 \text{ K } P_{O_2} = 0,69 : P_{O_2} > 0,2 \Rightarrow \text{óxido no estable}$$

Lo anterior, en definitiva, es la consecuencia de interpretar la ecuación termodinámica que liga ΔG con K_p :

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_p$$

$$\Delta G^\circ = -RT \ln \frac{1}{P_{O_2}}$$

Al aumentar P_{O_2} la tendencia termodinámica a la formación del óxido es cada vez menor (ΔG es menos negativo).

18.3. Mecanismo básico de formación del óxido

Una vez formada la primera capa de óxido coherente sobre la superficie del metal o aleación, se establece una barrera entre la superficie del material metálico y el gas agresivo. La formación de nuevas moléculas de óxido exige que se desarrollen una serie de etapas, que se describen a continuación para el caso de la formación del óxido cuproso, y que se muestran esquemáticamente en la Figura 18.2.

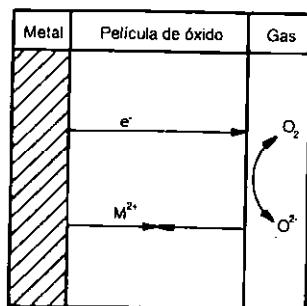
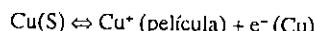


Figura 18.2. Esquema de las diferentes etapas que constituyen el mecanismo de la corrosión directa (también conocida como corrosión seca o a alta temperatura).

1. En la interfase metal-óxido:

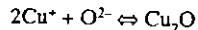


2. Tránsito de electrones a través de la película de óxido desde la interfase metal-óxido a la interfase óxido-atmósfera.

3. En la interfase óxido-atmósfera:



4. Tránsito por difusión, como consecuencia del gradiente de concentración, del catión (Cu^+ en el ejemplo analizado) desde la interfase metal-óxido hacia la interfase óxido-atmósfera o bien tránsito del anión (O^{2-}) desde la interfase óxido-atmósfera a la interfase metal-óxido, o tránsito de ambos para que entren en contacto y pueda tener lugar la formación de una nueva molécula de óxido.



Como consecuencia de lo anterior, la formación del óxido será tanto más difícil cuanto más difícil sea la conducción de electrones a través de la película (baja conductividad electrónica) y cuanto más difícil sea la conductividad de iones a tra-

vés de la película (baja conductividad iónica). El diseño de aleaciones resistentes a la corrosión a alta temperatura se basa, por tanto, en elegir materiales capaces de generar, en las condiciones de operación (atmósfera agresiva, temperatura, etc.), películas protectoras, es decir, de baja conductividad electrónica y/o iónica.

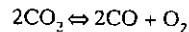
Se observa, por tanto, como ya se ha comentado, que a diferencia de los procesos de corrosión que transcurren por mecanismo electroquímico, en los fenómenos de corrosión a alta temperatura (también llamados de corrosión seca o corrosión directa) no existe electrólito, morfológicamente el ataque es homogéneo, la circulación de electrones tiene lugar a través de la película de óxido y no a través del propio metal desde la región anódica a la catódica y además el producto de corrosión, que suele ser un óxido y no un hidróxido, se forma "in situ" sobre la superficie metálica y no en el seno del electrólito.

18.4. Atmósferas constituidas por mezclas de gases

En los procesos industriales a menudo los materiales metálicos deben operar a alta temperatura y en contacto con atmósferas complejas formadas por mezclas de gases que pueden ser oxidantes, sulfurantes o carburantes. En estas condiciones el estudio teórico del fenómeno de corrosión presenta bastante mayor complejidad que en el caso de considerar exclusivamente la presencia del gas oxígeno.

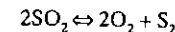
Desde el punto de vista termodinámico las mezclas de gases comentadas se suelen caracterizar por las presiones parciales de oxígeno y azufre (P_{O_2} y P_{S_2}) en el caso de medios oxidantes o sulfurantes y por la actividad del carbono (a_c) en medios carburantes.

Así, por ejemplo, en las mezclas CO_2 -CO las condiciones oxidantes vienen marcadas por la presión parcial de oxígeno resultante del correspondiente equilibrio químico:



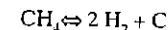
$$P_{O_2} = K \left(\frac{P_{CO_2}}{P_{CO}} \right)^2$$

Ambientes oxidantes y sulfurantes pueden generarse como consecuencia de equilibrios del tipo:



a partir de atmósferas conteniendo oxígeno y contaminadas por SO_2 o por mezclas SO_2+O_2 provenientes de procesos industriales.

Hidrocarburos como el metano pueden dar lugar a atmósferas carburantes, y la actividad del carbono viene regulada por el equilibrio:



$$a_c = K \frac{P_{CH_4}}{P_{H_2}^2}$$

La actividad del carbono en equilibrio con grafito se considera de valor unidad, de manera que para $a_c > 1$ se produciría la deposición de carbono (grafito) sólido sobre la superficie del metal y para $a_c < 1$ el carbono se disolvería en la matriz metálica y, en su caso, formaría carburos si en la aleación aparecen elementos aleantes con fuerte afinidad por él.

Los valores de P_{O_2} , P_{S_2} y a_c para atmósferas formadas por mezclas de gases, se calculan a partir de la constante de equilibrio a presión constante (generalmente la atmosférica) derivada de la expresión:

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln K_p$$

Cuando se alcanzan las condiciones de equilibrio $\Delta G = 0$ y por tanto:

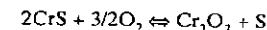
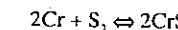
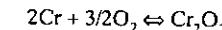
$$\Delta G^0 = -RT \ln K_p$$

donde ΔG^0 es el cambio de energía libre para la reacción considerada (en condiciones de equilibrio termodinámico), R la constante de los gases perfectos y T la temperatura de operación.

Las energías libres de formación de las distintas substancias (ΔG^0) se encuentran en los manuales, lo que permite la determinación de K_p .

Se analizan a continuación, a modo de ejemplo, las reacciones más importantes del cromo, elemento bastante característico utilizando como aleante con el objeto de aumentar la resistencia a la corrosión de una aleación, en contacto con una atmósfera oxidante-sulfurante.

Reacciones:



A partir de las presiones parciales de O_2 y S_2 en el equilibrio, determinadas como se ha descrito, y los valores de cambio de energía libre ΔG^0 , se pueden establecer los diagramas termodinámicos de estabilidad como el reproducido en la Figura 18.3.

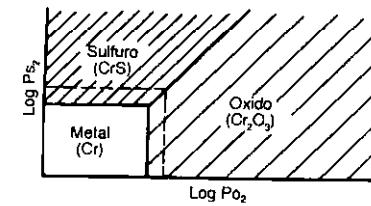


Figura 18.3. Diagrama termodinámico de estabilidad para el sistema formado por cromo en contacto con una atmósfera oxidante-sulfurante.

Como al formar parte de una aleación la actividad del cromo se hace inferior a la unidad, se necesitan valores más altos de P_{O_2} y P_{S_2} para la formación de los correspondientes óxidos y sulfuros que si se tratara de cromo puro. Esta circunstancia se refleja en el diagrama mediante líneas de trazo.

Habitualmente se suelen superponer varios de estos diagramas, cuando la aleación está en contacto con atmósferas complejas, con el fin de establecer cuáles son las fases estables que previsiblemente se formarán sobre la superficie metálica, cuando se prevé, por ejemplo, oxidación, carbura-

ración y sulfuración simultánea. Como se describirá más adelante, el conocimiento de la naturaleza y características físico-químicas de estas capas de productos oxidados formadas sobre la superficie del material metálico es fundamental en el estudio de la cinética de corrosión de la aleación.

Bibliografía del Capítulo 18

- Birks, N. y Meier, G. H.: *Introduction to high temperature oxidation of metals*. Edward Arnold. 1983.
- Bradford, S. A.: Fundamentals of corrosion in Gases. *Metals Handbook*, vol 13. ASM International. 1987.
- Otero, E.: *Corrosión y protección metálicas*, Vol I. Colección "Nuevas tendencias" vol 15. Consejo Superior de Investigaciones Científicas. Madrid, 1991.
- Streiff, R.: *Proceeding of the first international Symposium on high temperature corrosion of materials*. Marsella, 1986.
- West, J. M.: *Basic corrosion and oxidation*. Ellis Horwood Limited. Londres, 1985.

19

- 19.1. Introducción
 19.2. Variables que influyen en la ley cinética
 19.3. Influencia de la temperatura en la ley cinética
 19.4. Influencia de las características físicomecánicas de la película de óxido en la ley cinética
 19.5. Influencia de las características estequiométricas y electrónicas de la película de óxido en la ley cinética
 19.6. Selección de materiales metálicos resistentes a la corrosión a temperatura elevada

CINÉTICA DE CORROSIÓN A ALTA TEMPERATURA

19.1. Introducción

Una reacción química en general, y una reacción de corrosión en particular, puede estar favorecida termodinámicamente, como es el caso, pero, sin embargo, transcurrir a una velocidad tan baja que no constituya un problema grave desde el punto de vista práctico.

Si la reacción de corrosión se va a producir de forma natural, se comprende la importancia de estudiar la rapidez con que tendrá lugar, pues esto permitirá seleccionar el material adecuado en función de la atmósfera donde va a operar.

El estudio cinético de los procesos de corrosión a alta temperatura se basa fundamentalmente en el conocimiento de la ley matemática que relaciona la cantidad de metal que se pierde o el crecimiento en espesor de la película de óxido (y), puesto que ambos conceptos son similares e intercambiables, con el tiempo (t).

La mayoría de los fenómenos de corrosión se ajustan a alguna de las leyes cinéticas siguientes:

- Ley lineal: $y = K_1 t$
- Ley parabólica: $y^2 = K_2 t$
- Ley logarítmica: $y = K_3 \ln t$
- Ley asintótica: $y = K_4 (1 - e^{-K_5 t})$

Para que se dieran leyes lineales del tipo $y=Kt$ que corresponden a velocidades de crecimiento en espesor de la película de óxido constantes

$$\frac{dy}{dt} = k$$

sería necesario que la capa de productos de corrosión formada no introduzca ningún impedimento al tránsito de iones y electrones, puesto que la capa crece a igual velocidad en las primeras etapas, en las que hay contacto directo entre la superficie metálica y el gas agresivo, que cuando la película de productos oxidados presenta un cierto espesor.

Esta circunstancia sólo puede explicarse en caso de que los productos de corrosión se eliminan de la superficie inmediatamente después de su formación como consecuencia de su paso al estado líquido o gaseoso, circunstancia que se

daría cuando la temperatura de operación del material sea superior a la de fusión o vaporización de los productos (óxidos sulfuros, etc.) formados. Por tanto sólo en estos casos es previsible la obtención de cinéticas lineales.

Es característico el caso de las aleaciones refractarias de base Mo, V, Nb, etc., con magníficas características mecánicas a alta temperatura por su alta resistencia a la fluencia pero de muy limitado uso debido a su baja resistencia a la corrosión derivada de las bajas temperaturas de fusión y vaporización de sus óxidos y sulfuros, lo que provoca que los fenómenos de corrosión a alta temperatura de estos materiales se ajusten a cinéticas lineales. Situaciones de este tipo, afortunadamente, son poco habituales.

De la misma manera, y ahora desafortunadamente, no suelen darse leyes asintóticas que se correspondan con la formación de capas de muy baja o nula conductividad electrónica y/o iónica, de manera que, a partir de un cierto espesor, la película prácticamente ya no crecería más, lo que indicaría un control casi absoluto del fenómeno de corrosión.

En consecuencia, en general, las leyes cinéticas habituales a las que se ajustan los fenómenos de corrosión a alta temperatura son de tipo parabólico o logarítmico, con algunos matices que se describirán más adelante.

La aparición de un tipo u otro de ley se debe al carácter más o menos protector de la película de productos de corrosión que se va formando sobre la superficie del metal, es decir, de su menor o mayor conductividad iónica y electrónica. Así, la ley lineal indicaría la formación de capas sin ninguna capacidad protectora y la asintótica, películas que prácticamente aíslan al metal del medio, lo que conduce al control del desarrollo del proceso de corrosión, como ya se ha indicado. La Figura 19.1 muestra el trazado general de distintas leyes cinéticas.

Por otra parte, como es obvio, el valor de la constante de la ley cinética es determinante, y en muchos casos constituye el elemento de decisión en la selección de aleaciones resistentes a la corrosión. Así, entre dos materiales metálicos

que experimenten corrosión en un medio determinado y cuyo proceso se ajuste a una determinada ley cinética deberá elegirse aquél que conduzca a una constante menor.

A bajas temperaturas (no superiores a unos 150 °C, aunque el límite es difícil de precisar) es frecuente la verificación de leyes de tipo logarítmico $y=K\ln t$.

La velocidad de crecimiento dy/dt será por tanto:

$$\frac{dy}{dt} = \frac{k}{t} \quad \text{o bien} \quad \frac{dy}{dt} = \frac{K}{e^{yt/k}}$$

Se observa una relación inversa y exponencial entre la velocidad de crecimiento y el espesor de la película y , es decir, la velocidad de corrosión disminuye rápidamente al crecer el espesor.

Entre las circunstancias que justifican este comportamiento destacan:

- a) La baja velocidad de difusión iónica en estado sólido a esas temperaturas, lo que condiciona una de las etapas descritas en el mecanismo, impidiéndose el contacto entre el catión y anión y, por tanto, la formación de nuevas moléculas de óxido.

Efectivamente, el número de vacantes en equilibrio con posiciones reticulares ocupadas es muy baja por debajo de la mitad de la temperatura de fusión, lo que condiciona severamente los mecanismos de transporte de iones por difusión sustitucional en estado sólido.

- b) La estructura reticular de la película de óxido, en las primeras etapas de su formación, se adapta a la retícula del propio metal a partir del cual se forma. La distorsión de los parámetros de red del óxido supone un nuevo impedimento al movimiento de iones a su través.
- c) La difusión está impedida también por la formación de cavidades (microporos) como consecuencia de la acumulación de vacantes derivada del fenómeno de distorsión reticular descrito en el punto anterior. Estos microporos contribuyen a hacer más difícil la difusión iónica. De la misma manera, la posible precipitación de partículas de una segunda fase (óxido de metal aleante en el seno de la matriz de óxido del metal base,

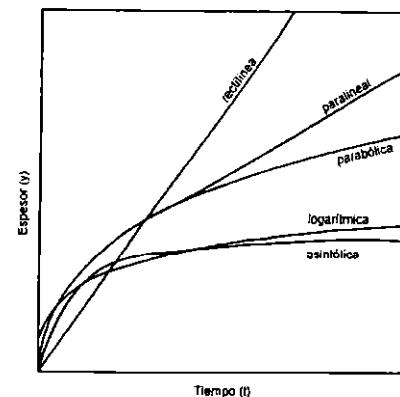


Figura 19.1. Trazado general de las leyes cinéticas más habituales a las que se ajustan los procesos de corrosión a alta temperatura.

19.2. Variables que influyen en la ley cinética

Fundamentalmente la variable que determina el que se dé una u otra ley cinética es la temperatura de operación; no obstante, otras variables importantes son:

- a) Características físico-mecánicas de la película.
- b) Características estequiométricas y electrónicas de la película.

19.3. Influencia de la temperatura en la ley cinética

La temperatura determina básicamente el tipo de ley que describirá el proceso de corrosión.

por ejemplo) introduce nuevas dificultades a los mecanismos de difusión iónica.

Cuando la difusión iónica esté favorecida o exista algún fenómeno de transporte adicional importante, como la migración de iones como consecuencia del campo eléctrico generado en la propia película de óxido (exceso de carga positiva en la interfase metal-óxido y exceso de carga negativa en la interfase óxido-atmósfera), lo que favorece el transporte del catión hacia la región cargada negativamente y el anión en dirección contraria, el crecimiento de la película puede estar controlado por la conductividad electrónica de la película, fundamentalmente cuando la temperatura de operación no es muy elevada.

En estas condiciones la velocidad de migración del ion es una función exponencial de la intensidad del campo eléctrico que se genera entre los extremos de la película, y la ecuación cinética que regula el proceso es de tipo logarítmico inverso.

$$\frac{1}{y} = K \ln \left(\frac{1}{cte} + 1 \right)$$

Leyes como ésta son características de la oxidación del cobre a temperaturas bajas, por ejemplo.

Cuando el metal opera a alta temperatura (aproximadamente por encima de los 200 °C) las leyes suelen ser del tipo:

$$y^n = Kt$$

A menudo $n=2$, es decir, la ley es de tipo parabólico, aunque en ocasiones n se approxima a 3, originando leyes cúbicas.

La velocidad de crecimiento de la película de óxido sería entonces:

$$n \cdot y \cdot dy = K \cdot dt$$

$$\frac{dy}{dt} = \frac{K}{ny} = \frac{K}{y}$$

La relación entre velocidad de crecimiento y espesor es ahora inversa y lineal, es decir, disminu-

ye con el tiempo de forma menos significativa que en el caso de leyes logarítmicas. El motivo fundamental de este comportamiento es la mejora de la conductividad de las especies iónicas cuando aumenta la temperatura, puesto que el coeficiente de difusión en estado sólido para una especie determinada depende exponencialmente de la temperatura.

En ocasiones, como se ha comentado, los resultados experimentales se ajustan más a una ley cúbica ($n=3$), resultado de un comportamiento intermedio entre el correspondiente a leyes parabólica y logarítmica.

Cuando la película formada no es perfecta, es decir, cuando el coeficiente de Pilling-Bedworth relativo al cociente entre el volumen del óxido formado y el del metal a partir del cual se forma difiere de la unidad, la película se encuentra sometida a tracción o compresión lateral (este aspecto se describirá más adelante con mayor detalle).

En estas condiciones, durante la etapa de crecimiento epitaxial inicial, aproximadamente hasta que el espesor es del orden de los 10 μm , el efecto de tensión es poco importante, pero para espesores superiores la tensión puede originar fallos mecánicos locales en la película por agrietamiento o descohesión.

Las esquinas son zonas especialmente sensibles a la descohesión, produciéndose ampollamiento o rotura en función de la menor o mayor fragilidad de la película de óxido formada, tal y como muestra esquemáticamente la Figura 19.2.

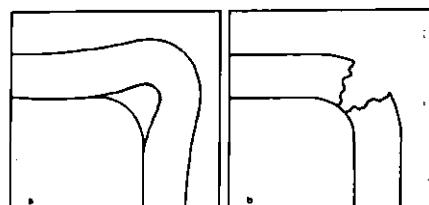


Figura 19.2. Pérdida de adherencia de la película de productos de corrosión en esquinas. (a) Descohesión en películas plásticas. (b) Descohesión y rotura en películas frágiles (tomado de Otero, E.: *Corrosión y Protección Metálica*).

CUADRO 19.1. Temperaturas de fusión en °C de algunas óxidos, sulfuros y cloruros (d: se descompone, s: sublima).

Metal	Óxido	Sulfuro	Cloruro
Al	Al_2O_3	2020	Al_2S inestable
Cu	Cu_2O	1230	CuCl_2
Fe	FeO	1371	FeCl_2
Cr	Cr_2O_3	2280	CrCl_2
Ni	NiO	1960	NiCl_2
V	V_2O_5	670	VCl_4
Mo	MoO_3	795, s. 1155	MoCl_5
W	WO_3	1270	WCl_5
		d. 600	d. 149
		s. 450	194
		d. 1250	d. 276

Es habitual, por tanto, que la ley parabólica sólo se cumpla para un cierto intervalo de temperaturas y durante cierto tiempo, hasta que tiene lugar el ampollamiento, agrietamiento o levantamiento de la película de óxido, lo que da lugar a una cinética más rápida. El resultado son leyes cinéticas de tipo paralelo.

Si el producto de corrosión es líquido o volátil no ofrece ningún impedimento al contacto entre la superficie del metal y el gas agresivo, y la ley cinética puede ser lineal como ya se ha comentado.

Esta característica es propia de los metales refractarios (V, Mo, W, etc.) y sus aleaciones, lo que impide su empleo, sin protección, a alta temperatura en contacto con medios conteniendo oxígeno. El Cuadro 19.1 muestra los puntos de fusión de algunos óxidos, sulfuros y cloruros. Cabe resaltar también que, cuando se trata de aleaciones, generalmente se formarán mezclas de distintos tipos de óxido u óxidos y sulfuros, según la composición de la atmósfera agresiva. Si son mutuamente solubles, conducirán a una disminución en el punto de fusión, especialmente para aquellas composiciones en las que se formen eutéticos, lo que puede llevar, en ocasiones, a la aparición imprevista de leyes lineales.

Por último nos referiremos a películas que crecen siguiendo leyes parabólicas, pero que cuando alcanzan determinado espesor se agrietan y desprenden de la superficie metálica. Una vez elimi-

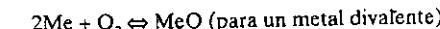
nada la película de óxido comienza de nuevo el crecimiento parabólico. El resultado es como si se cumpliera una cinética lineal tal y como se observa esquemáticamente en la Figura 19.3 (a), aunque se trata de leyes parabólicas múltiples.

Si el agrietamiento y desprendimiento sólo se produce a partir de un determinado espesor la ley cinética resulta ser de tipo paralelo (Figura 19.3 (b)).

19.4. Influencia de las características físico-mecánicas de la película de óxido en la ley cinética

En 1923 Pilling y Bedworth formularon una regla empírica ya citada en apartados anteriores, para proporcionar una orientación a la hora de predecir las características más o menos protectoras de una película de óxido formada sobre un material metálico a alta temperatura.

Para una reacción de oxidación del tipo:



la relación de Pilling-Bedworth se establece como el cociente entre el volumen que ocupa el óxido formado y el volumen de metal consumido para su formación.

$$R = \frac{V_{\text{ox}}}{V_{\text{met}}}$$

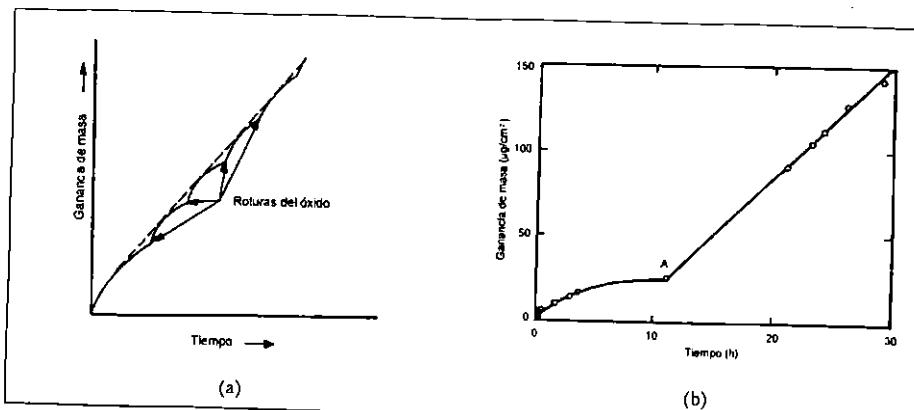


Figura 19.3. Representación esquemática de (a) una ley cinética parabólica múltiple como consecuencia de la fractura y desprendimiento periódico de la totalidad de la película cuando alcanza determinado espesor. (b) Paralelismo debido a la fractura y desprendimiento de la parte externa de la película a partir de un determinado espesor ((a) tomado de Scully, J. C.: *The Fundamentals of Corrosion* y (b) tomado de Jones, D. A.: *Principles and Prevention of Corrosion*).

Como:

$$V_{ox} = \frac{P_{ox}}{d_{ox}} \quad y \quad V_{met} = \frac{P_{met}}{d_{met}}$$

siendo P_{ox} y P_{met} el peso de óxido formado y de metal perdido y d_{ox} y d_{met} los pesos específicos de óxido y metal, respectivamente. De acuerdo con esto:

$$R = \frac{P_{ox}}{P_{met}} \frac{d_{met}}{d_{ox}}$$

la determinación de R es trivial a partir de los pesos específicos y de los pesos de metal perdido y óxido formado que se determinan fácilmente por métodos gravimétricos.

Cuando $R < 1$ el óxido está sometido a tracción lateral, lo que suele provocar su agrietamiento o formación de poros. El recubrimiento entonces no es homogéneo y la cinética de corrosión crecería, es decir, en este caso se puede predecir que se trata de óxidos poco protectores. Si $R > 1$ el óxido está sometido a compresión lateral, lo que le suele dar carácter compacto y cubriente con unas

previsibles buenas propiedades protectoras. Sin embargo, si $R \gg 1$, caso del wolframio, por ejemplo, lo que refleja la aparición de óxidos muy voluminosos, la película puede perder su carácter protector como consecuencia de la aparición de tensiones internas de compresión fuertes que la ampollean y levantan de la superficie metálica. El Cuadro 19.2 suministra valores de la relación Pilling-Bedworth para algunos óxidos formados a partir de metales comerciales.

La determinación de la relación de Pilling-Bedworth puede proporcionar una primera orientación sobre la capacidad protectora de la película de óxido, pero es necesario complementar esta información con aspectos relativos a las características físico-mecánicas de la película para obtener una idea más exacta de cuál puede ser el comportamiento de la capa protectora, es decir, para reducir el riesgo de error en la predicción. Entre estas características destacan dos: adherencia al substrato metálico y nivel de fragilidad o plasticidad. A continuación se discuten estos aspectos.

CUADRO 19.2
Relación de Pilling-Bedworth para algunos óxidos de metales de interés industrial. En la última columna se suministran factores de conversión de mm/año a mg/cm² día.

Óxido	Densidad (mg/m³)	Coeficiente de Pilling-Bedworth	mm/año mg/cm² día
MgO	3,6	0,8	1,0
Al ₂ O ₃	4,0	1,3	0,9
TiO ₂	5,1	-	-
ZrO ₂	5,6	1,5	0,7
Fe ₂ O ₃	5,3	-	-
Cr ₂ O ₃	5,1	2,1	0,7
Cu ₂ O	6,2	-	-
NiO	6,9	1,6	0,55
SiO ₂	2,7	1,9	1,4
UO ₂	11,1	1,9	0,3
WO ₃	7,3	3,3	0,5

Si se supone que la película es isotópica y que no se desarrollan huecos interfaciales, y siendo R la relación de Pilling-Bedworth, una longitud L de superficie metálica da lugar a una longitud $LR^{1/3}$ del óxido, sulfuro o compuesto de oxidación formado.

Como esta expansión no puede tener lugar, es decir, el producto de corrosión sólo puede extenderse a lo largo de una longitud L , se produce una deformación lineal relativa en la película cuyo valor es:

$$\varepsilon = \frac{LR^{1/3} - L}{LR^{1/3}} = 1 - R^{-1/3}$$

Para $R < 1$

$$\varepsilon = R^{-1/3} - 1$$

La deformación superficial para una superficie cuadrada sería:

$$\varepsilon_s = 1 - R^{-2/3}$$

La energía de deformación elástica asociada sería:

$$\frac{E}{2} \varepsilon_s^2$$

y por unidad de volumen y para un espesor de película y :

$$\frac{E}{2} \varepsilon_s^2 L$$

siendo E el módulo de elasticidad.

Esta energía de deformación suele provocar grietas a 45° puesto que en ese plano la componente del esfuerzo es máxima, superándose el esfuerzo cizallante crítico determinado. La Figura 19.4 muestra esquemáticamente el levantamiento local de la película.

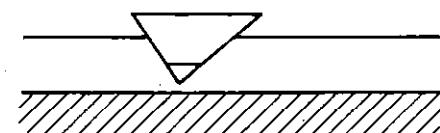


Figura 19.4. Levantamiento parcial por rotura en cizalladura dura de una película adherente y frágil.

La grieta aparece cuando se alcanza un espesor crítico de película que depende de la energía superficial y del material constitutivo de la misma de acuerdo con la ecuación:

$$y = \frac{8\gamma}{E} (1 - R^{-2/3})^2$$

En el Cuadro 19.3 se reproducen los valores aproximados de espesor crítico que conducen a agrietamiento en cizalladura para varios óxidos y mezclas de óxido.

CUADRO 19.3

Valores de la relación Pilling-Bedworth y espesor crítico para el agrietamiento (y) en películas de óxido de distintos metales (se aceptan para γ/E valores comprendidos entre 2×10^{-2} y 2 nm).

Coeficiente de Pilling-Bedworth	Óxido típico	y [nm]
0,8	MgO	10-20
1,3	Al ₂ O ₃	2-10
1,6	NiO, ZrO ₂ , Cu ₂ O	4-50
2,1	Fe ₂ O ₃ , Cr ₂ O ₃ , SiO ₂	2-30
3,3	WO ₃	1-30

Otra causa importante de tensión en las películas es la derivada del choque térmico y de la fatiga térmica.

Debido a las diferencias en los coeficientes de dilatación de la película y el substrato metálico, a su distinta conductividad térmica y a la naturaleza anisotrópica de estas propiedades en función de los distintos planos y direcciones cristalográficas, cuando se somete al material a un determinado ciclo térmico, puede producirse la rotura y fragmentación de la capa de óxido, aunque este efecto será tanto más importante cuanto menor sea la adherencia metal-producto de corrosión. Entonces puede tener lugar un ampolllamiento si la película presenta plasticidad, o ampolllamiento y rotura si es frágil, como se muestra esquemáticamente en la Figura 19.5.

Si el material metálico está sometido a ciclos térmicos reiterativos la película puede perder propiedades mecánicas por fatiga térmica y el efecto puede ser más acusado que el derivado de choque térmico.

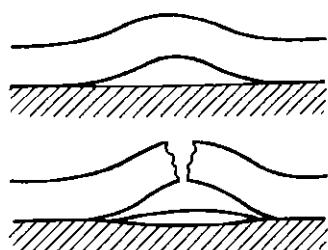


Figura 19.5. Ampollamiento y ampolllamiento con rotura en películas con relación Pilling-Bedworth mayor que la unidad, dúctiles y frágiles, respectivamente.

19.5. Influencia de las características estequiométricas y electrónicas de la película de óxido en la ley cinética

Los óxidos formados a alta temperatura sobre la superficie de un metal suelen presentar una estequiometría que no se ajusta exactamente a la convencional, en función de la valencia del metal.

En primer lugar, si son varios los óxidos formados, porque se trata de un metal que puede funcionar con varias valencias, el más rico en oxígeno (el que da una relación estequiométrica más favorable al oxígeno) aparecerá cerca de la interfase productos oxidados-atmósfera, mientras que el de menor proporción de oxígeno se origina en el interior, cerca de la interfase metal-óxido, estableciéndose un gradiente en la composición de óxido entre ambas interfases.

Por otra parte, determinadas propiedades que caracterizan un producto químico determinado, y en concreto un óxido, como son su estructura reticular, conductividad o constitución química también pueden cambiar cuando el óxido se forma "in situ" sobre la superficie metálica.

19.5.1. Óxidos tipo p

El análisis riguroso del óxido cuproso, por ejemplo, formado sobre el cobre a temperatura elevada demuestra que existe algo menos de dos átomos de cobre por cada átomo de oxígeno, de manera que la estequiometría de este óxido sería más exactamente: $Cu_{1.8}O$. Es decir, existen posiciones reticulares donde debería haber Cu^+ que permanecen vacías (vacantes catiónicas).

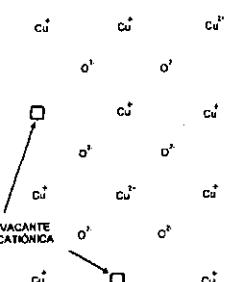


Figura 19.6. Creación de vacantes como consecuencia de la contaminación de la red Cu_2O por Cu^{2+} .

- Se forma prioritariamente el óxido del metal base (AO) que se contamina o no con iones del elemento aleante.
- Se forma prioritariamente el óxido del elemento aleante (BO), que se contamina o no con iones del metal base.
- Se forma un óxido mixto del tipo ABO.

El que se dé una u otra circunstancia depende fundamentalmente de las estabilidades termodinámicas relativas de ambos óxidos y, sobre todo, en el caso b, de la capacidad de difusión del elemento aleante hasta la superficie metálica una vez que se ha reducido su concentración allí por formación del óxido estable.

La razón que justifica estas estequiometrías manteniéndose la neutralidad eléctrica del óxido o sulfuro se basa en la contaminación del producto oxidado por cationes de distinta valencia al que constituye la base del producto.

A continuación se discute la influencia sobre la generación de vacantes y, por tanto, sobre la conductividad, de la entrada de cationes de distinta valencia contaminando la red del producto oxidado base, para óxidos tipo p.

La presencia en la red del óxido de cationes de la misma naturaleza y distinta valencia (caso de Cu^+ y Cu^{2+}) facilita el intercambio electrónico entre ambas especies, pues las energías para el tránsito suelen ser bajas.

Como consecuencia de ello aumenta la conductividad electrónica de la película y se reduce también su carácter protector a temperaturas relativamente bajas en las que predomina este tipo de conducción. Como a estas temperaturas las leyes cinéticas previsibles son de tipo logarítmico suele observarse un aumento de las constantes que definen la ley logarítmica que rige la cinética del proceso.

Si el elemento metálico que sufre corrosión seca es una aleación y no un metal puro es previsible que se produzca prioritariamente el óxido de uno de los elementos de la aleación y, posteriormente, este óxido puede "contaminarse" con iones del otro aleante. Imaginemos la aleación AB, donde A es el elemento mayoritario o solvente y B el elemento soluto. Existen tres posibilidades básicas en el proceso de corrosión a alta temperatura en atmósfera de oxígeno:

El elemento base de las aleaciones de interés industrial es, en la mayoría de los casos, el hierro, por lo que en la discusión del apartado a nos referiremos a esta situación concreta. Este metal puede formar tres tipos de óxido, a saber: wustita (FeO), hematites (Fe_2O_3) y una espinela constituida por el óxido mixto $FeO \cdot Fe_2O_3$, que se conoce como magnetita y se formula Fe_3O_4 .

El carácter protector del FeO es muy inferior a los otros dos puesto que se trata de un óxido tipo P, muy deficitario en cation. Es por tanto importante evitar la formación de este tipo de óxido.

La observación del diagrama de equilibrio para el sistema Fe-O que se muestra en la Figura 19.7 permite establecer que, termodinámicamente, este óxido sólo es estable a temperaturas superiores a los 570-575 °C.

Ésta es la razón que justifica el que no se deban utilizar aceros al carbono o de baja-aleación, en los que es previsible la formación prioritaria de óxidos de hierro a temperaturas superiores a 570 °C aproximadamente.

Es preciso decir, sin embargo, que elementos aleantes como Cr, Si y Al, con radio iónico inferior al del hierro, elevan la temperatura de formación de la wustita y amplían el intervalo de temperaturas para el empleo con cierta garantía de estos materiales, cuya aplicación más característica es la fabricación de tubos empleados en centrales térmicas que deben operar a temperaturas próximas al límite (570 °C).

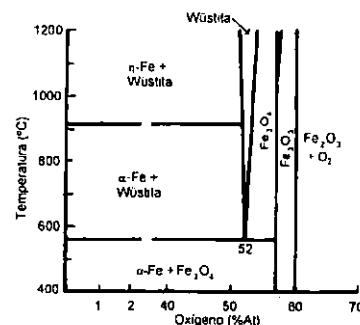


Figura 19.7. Diagrama de equilibrio para el sistema hierro-oxígeno.

De igual manera, metales como Mn, Ca, Cu o Pb, con radio iónico superior al hierro, reducen la temperatura de formación del FeO y son, por tanto, perjudiciales para estas aplicaciones.

El diseño de aleaciones resistentes a la corrosión seca se basa, habitualmente, en el apartado b. Es decir, se pretende añadir como elemento aleante un metal capaz de oxidarse con preferencia al metal base y que dé lugar a capas de baja conductividad y alto poder protector, manteniendo como elemento base un metal barato que aporte resistencia mecánica.

A modo de ejemplo veremos un material característico en la fabricación de resistencias y elementos de caldeo; se trata de las aleaciones Ni-Cr.

Para contenidos bajos en cromo, se forma prioritariamente el NiO, óxido tipo p deficitario en catión como consecuencia de la incorporación de iones Ni^{3+} a su red.

Como la equivalencia desde el punto de vista eléctrico es $3\text{Ni}^{2+} \leftrightarrow 2\text{Ni}^{3+}$, por cada 2Ni^{3+} que entran en la red se genera una vacante catiónica y aumenta la conductividad iónica de la película, por lo que el óxido pierde carácter protector y la velocidad de corrosión a alta temperatura de la aleación aumenta. La Figura 19.8 muestra esquemáticamente la creación de vacantes catiónicas en la red del NiO.

También aumenta la conductividad eléctrica de la película de óxido al estar favorecido el tránsito electrónico entre cationes Ni^{2+} y Ni^{3+} , al igual que ocurría entre Cu^+ y Cu^{2+} . Se prevén, por tanto, aumentos en las constantes de las leyes cinéticas parabólica a alta temperatura y logarítmica a temperaturas moderadas.

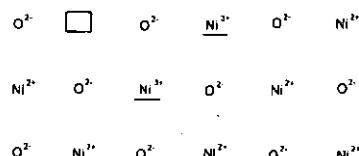


Figura 19.8. Creación de vacantes como consecuencia de la contaminación de la red de NiO por Ni^{3+} .

La presencia de cromo en la aleación permite la contaminación del NiO por catión Cr^{3+} , cuyo efecto a alta temperatura es similar al correspondiente a la entrada de Ni^{3+} , pues la relación de cargas es la misma. Por el contrario, a temperaturas en las que predomina la conductividad electrónica al ser mayor la energía para el intercambio electrónico entre Ni^{2+} y Cr^{3+} , la película se hace más resistiva y protectora, por lo que sería previsible una disminución en la constante de la ley cinética logarítmica. La Figura 19.9 muestra esquemáticamente el efecto de entrada de Cr^{3+} en la red de NiO.

Si la proporción de cromo en la aleación aumenta, al superarse un cierto valor umbral, comienza a formarse prioritariamente el óxido del elemento aleante Cr_2O_3 , de alto poder protector (muy estéquiométrico y bajo en vacantes), lo que trae consigo una reducción sustancial de la constante de la ley cinética parabólica que caracteriza el proceso a alta temperatura y es decir, tiene lugar una disminución apreciable de la velocidad de corrosión. La Figura 19.10 muestra esquemáticamente la evolución de la constante de la ley cinética con el contenido en cromo y el Cuadro 19.4 proporciona los valores de esta constante.

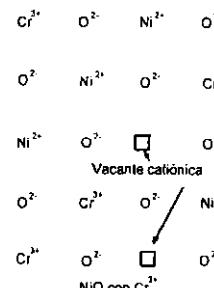


Figura 19.9. Creación de vacantes como consecuencia de la contaminación de la red de NiO por Cr^{3+} en aleaciones Ni-Cr de bajo contenido en cromo.

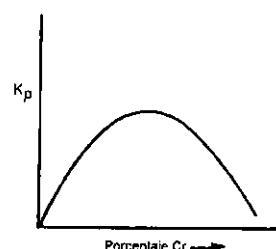


Figura 19.10. Evolución de los valores de la constante de la ley cinética parabólica propia de la corrosión a alta temperatura de aleaciones Ni-Cr en función del contenido en cromo (tomado de Scully, J. C.: *The Fundamentals of Corrosion*).

Hasta ahora se han expuesto varios ejemplos en los que la red de un óxido se contamina con cationes de valencia superior. Imaginemos el caso contrario: por ejemplo, la contaminación del NiO por catión Li^+ . El efecto puede ser doble:

- Por cada Ni^{2+} entran dos Li^+ , uno en el lugar reticular que ocupaba el Ni^{2+} y el otro en una vacante catiónica. El efecto es una reducción de la conductividad iónica al reducirse el número de vacantes y, por tanto, de la velocidad de corrosión a alta temperatura. Como se trata de un cation de distinta naturaleza se reducirá también la constante de la ley cinética logarítmica a temperaturas relativamente bajas.
- Entra sólo un cation Li^+ en el lugar reticular que ocupaba el Ni^{2+} , lo que obliga a la entrada en la red de un catión Ni^{2+} en sustitución de otro Ni^{2+} para mantener la neutralidad eléctrica de la película. Como el número de vacantes catiónicas no se modifica tampoco lo hace la conductividad iónica de la capa de óxido. La Figura 19.11 muestra esquemáticamente lo anterior.

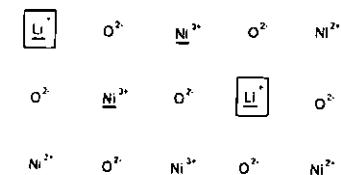


Figura 19.11. Esquema de una de las posibilidades de contaminación de un óxido tipo p (NiO) por un catión de menor valencia (Li^+) sin disminución del número de vacantes catiónicas.

%Cr (en peso)	Constante de velocidad parabólica k $\text{gm}^2 \text{cm}^{-1} \text{s}^{-1}$
0,0	$3,1 \times 10^{-10}$
0,3	$14,0 \times 10^{-10}$
1,0	$26,0 \times 10^{-10}$
3,0	$31,0 \times 10^{-10}$
10,0	$1,5 \times 10^{-10}$

El aumento de proporción de Ni^{3+} facilita el intercambio electrónico $\text{Ni}^{2+} \leftrightarrow \text{Ni}^{3+}$, lo que origina aumentos en el valor de la constante de la ley cinética logarítmica propia de temperaturas moderadas.

Como estadísticamente son posibles ambas posibilidades, el efecto global es de cinéticas de

corrosión más lentas a alta temperatura y modificaciones inapreciables en el comportamiento de la aleación a temperaturas moderadas. Un aumento en el contenido en Li^+ en la aleación fomenta la opción a, a través de la cual se consume más Li^+ y mejora el comportamiento del material desde el punto de vista de su resistencia a la corrosión a temperaturas moderadas o altas.

19.5.2. Óxidos tipo n

Otro tipo de óxidos son los que se conocen como tipo n, cuyo mecanismo de conducción es distinto al analizado para los tipo p. A diferencia de lo visto hasta ahora se trata de óxidos que presentan exceso de catión o bien defecto de anión. En la naturaleza se conoce la existencia de ambos. La conducción de estos óxidos semiconductores tipo n tiene lugar por movimiento de electrones de valencia desde la zona de Brillouin más externa hasta niveles próximos con contenidos de energía ligeramente mayores.

Los electrones de valencia aportan el catión en exceso que debe situarse intersticialmente tal como se representa en la Figura 19.12 para el ZnO , puesto que el catión que ocupa lugares reticulares trasvase sus electrones de valencia al anión en los óxidos iónicos puros o bien los comparte en los óxidos con participación de enlace covalente y no pueden participar en los mecanismos de conducción.

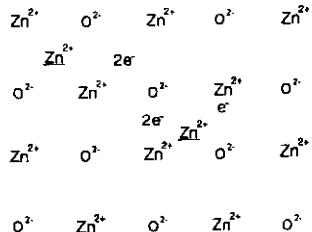
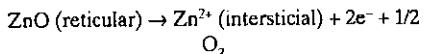


Figura 19.12. Ordenación de iones en un óxido tipo n con exceso de catión que se sitúa en posiciones intersticiales.

Desde este punto de vista, la contaminación, en posición intersticial, de una red de óxido tipo n por un metal de mayor valencia que el que constituye el óxido base supondrá el aporte de mayor número de electrones de conducción y, por tanto, una reducción de la capacidad protectora de la película. Por el contrario, la entrada en los intersticios de la red de cationes de valencia inferior respecto a los que forman el óxido originará una disminución de las constantes de las leyes cinéticas correspondientes y una reducción de la velocidad de corrosión de la aleación.

Sin embargo, si los cationes contaminantes entraran sustituyendo iones del óxido base en posiciones reticulares el razonamiento sería el contrario. El efecto se puede entender a partir de la hipótesis de Wagner, según la cual es posible aplicar las leyes de los equilibrios químicos a ecuaciones en las que participan electrones e iones. Según esto:



$$K = \frac{|\text{Zn}^{2+}(I)| \cdot |e^-|^2 \cdot P_{\text{O}_2}^{1/2}}{|\text{ZnO}(R)|}$$

Como $|\text{ZnO}(R)| = \text{cte}$:

$$|\text{Zn}^{2+}(I)| = \frac{K}{|e^-|^2 \cdot P_{\text{O}_2}^{1/2}}$$

la entrada en la red de un cation de valencia superior aumenta $|e^-|$ y reduce la cantidad de Zn^{2+} intersticial y el aporte de electrones de conducción, lo que reduce la conductividad del óxido tipo n y aumenta su poder protector.

Por el contrario, la entrada de cationes de valencia inferior (Li^+ , por ejemplo, en el ZnO) ejerce el efecto contrario, reduciendo la resistencia a la corrosión de la aleación. En el Cuadro 19.5 se ofrecen los valores de la constante de la ley cinética parabólica cuando el ZnO se contamina regularmente por cationes de distinta valencia.

Entre los óxidos tipo p se pueden citar:

FeO , Cu_2O , Cr_2O_3 , CoO , NiO

y entre los tipos n:

TiO_2 , Ta_2O_5 , Al_2O_3 , SiO_2 , PbO_2

CUADRO 19.5.

Valores de la constante cinética parabólica a la que se ajusta la corrosión del zinc y alguna de sus aleaciones a 663 K y $P_{\text{O}_2} = 1 \text{ atm}$.

Materiales	Constante de velocidad parabólica k $\text{cm}^2 \text{ cm}^{-1} \text{ s}^{-1}$
Zn puro	$0,8 \times 10^{-9}$
Zn + 0,1% Al	$1,1 \times 10^{-11}$
Zn + 0,4% Li	$2,0 \times 10^{-7}$

Es preciso considerar, por último, la posibilidad de que se forme un óxido mixto a partir de los elementos base y aleante del tipo ABO, tal y como se estableció en el apartado c.

En una exposición reducida del problema la discusión se va a centrar en un caso especialmente importante, que es la posible formación de óxidos tipo espinelas constituidas por un óxido mixto de un metal divalente y otro trivalente. El metal divalente suele ser Fe, Zn, Mg o Mn y el trivalente Fe, Al o Cr. En ocasiones la espinela está constituida por un único metal funcionando con valencias 2 y 3, como es el caso de la magnetita ($\text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$), ya comentado.

Las espinelas, en general, constituyen estructuras con muy bajo contenido en vacantes, es decir, con una estequiometría bastante correcta, lo que supone elevada resistencia al tránsito de iones y por tanto suelen ser óxidos protectores cuando la aleación opera alta temperatura. En concreto, las espinelas de fórmula general: $\text{FeO} \cdot \text{Me}_2\text{O}_3$ y $\text{MeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ formadas a partir de aleaciones base hierro, suelen presentar muy baja conductividad iónica, fundamentalmente cuando el radio iónico del metal (Me) es inferior al del hierro.

Excepcionalmente, algunas espinelas de composición no estequiométrica constituyen capas

muy poco protectoras. Así, por ejemplo, la inclusión de Zn como elemento aleante reduce la resistencia a la corrosión del Al, pues en lugar de formarse sobre su superficie Al_2O_3 se forma la espinela $\text{ZnO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$, deficitaria en catión y, por tanto, más conductora.

De acuerdo con esto, siendo el aluminio y algunas de sus aleaciones buenos materiales para alta temperatura (siempre dentro de las limitaciones impuestas por su relativamente bajo punto de fusión) por su buena resistencia a la corrosión, no ocurre esto en concreto con las aleaciones Al-Zn.

19.6. Selección de materiales metálicos resistentes a la corrosión a temperatura elevada

Son numerosos y complejos los factores que tener en cuenta para producir un material metálico resistente a la oxidación. Aparte de lo difícil que es encontrar una aleación que de por si sea realmente resistente, no se pueden olvidar los factores económicos y metalúrgicos. Cualquier aleación que los experimentos muestren aceptable tendrá que satisfacer, además, los requisitos de obtenerse fácilmente y de poder adquirir forma por el menor número posible de procesos. Se procurará reducir al mínimo los elementos de aleación costosos y que las operaciones de fabricación sean simples. Estas cuestiones, que lógicamente no van a ser tratadas en este texto, son muy importantes para cualquier estimación de posibilidades de un nuevo material que pretenda tener un verdadero valor práctico.

Al intentar reducir la velocidad de corrosión a alta temperatura es necesario investigar primero la cinética de corrosión de la aleación bajo consideración. Posteriormente se pueden seguir dos caminos. O bien la película de óxido, que se forma normalmente, se modifica por un proceso de "impurificación" con objeto de disminuir el valor combinado de su conductividad iónica y electrónica, o el material se alea con el fin de que este produzca una película de reconocidas buenas características de protección. Estas dos posibilidades

bilidades se han descrito en apartados anteriores aunque de forma resumida.

Una aleación donde la velocidad de oxidación del metal solvente se ha reducido por la "impurificación" del óxido con iones del soluto se diferencia claramente de una aleación donde el metal soluto forma un pelícuila de óxido altamente protectora.

Aunque las aleaciones resistentes a la oxidación disponibles en el comercio deban, por lo general, su protección a los óxidos del soluto —por ejemplo, aleaciones Cu-Al, Fe-Cr, Ni-Cr—, la "impurificación" del óxido del metal solvente es asimismo un factor importante, por lo que ambos

aspectos deberán tenerse en cuenta al proyectar aleaciones resistentes.

No debe olvidarse tampoco el tratar de que la relación de Pilling-Bedworth sea ligeramente superior a la unidad y el que la pelícuila de óxido presente un buen conjunto de propiedades de tipo físico-mecánico como puede ser adherencia y plasticidad, puesto que si la capa protectora se amolla, agrieta, levanta, funde o pasa a la fase de vapor a la temperatura de operación, el gas agresivo entrará en contacto directo con la superficie del material metálico y la velocidad de corrosión será elevada y constante o casi constante con el tiempo (leyes cinéticas lineales).

Bibliografía del Capítulo 19

- Birks, N. y Meier, G. H.: *Introduction to high temperature oxidation of metals*, Edward Arnold. 1983.
- Bradford, S. A.: *Fundamentals of Corrosion in Gases. Metals Handbook*, vol 13. ASM International. 1987.
- Evans, U. R.: *The corrosion and Oxidation of Metals*. Edward Arnold. 1960.
- Otero, E.: *Corrosión y protección metálicas*. Vol. Y. Colección "Nuevas tendencias" vol. 15. Consejo Superior de Investigaciones Científicas. Madrid.
- West, J. M.: *Basic corrosion an oxidation*. Ellis Horwood Limited. Londres, 1985.

20

- 20.1. Introducción
- 20.2. Secuencia del proceso de corrosión catastrófica
- 20.3. Corrosión catastrófica en procesos industriales
- 20.4. Procedimientos para reducir el riesgo de corrosión en presencia de sales fundidas

CORROSIÓN POR SALES FUNDIDAS

20.1. Introducción

El fenómeno de corrosión en presencia de sales fundidas, también conocido como "Hot Corrosion" o "Corrosión catastrófica", es un proceso de degradación que se produce cuando una sal o mezcla de sales se deposita o condensa en forma de cenizas sobre un material metálico. Cuando la aleación se encuentra operando a una temperatura superior a la temperatura de fusión de la sal depositada, o de la temperatura de reacción eutéctica de las posibles mezclas de sales depositadas, se produce la formación de un electrólito iónico y estable a elevada temperatura. La formación de ese electrólito estable ocasiona que se produzca un fenómeno de corrosión "electroquímica" a elevada temperatura, con una serie de particularidades, caracterizado fundamentalmente por unas elevadísimas velocidades de corrosión. Dentro de esas características especiales de este proceso de corrosión por mecanismo electroquímico se pueden destacar las siguientes:

- Al ser un proceso electroquímico que se produce a temperaturas elevadas, la velocidad a la que se lleva a cabo es varios órdenes de magnitud mayor que un proceso electroquímico a temperatura ambiente.
- Las sales fundidas constituyen un electrólito de naturaleza iónica, por lo que todos los fenómenos de transporte por migración (campos eléctricos) de especies oxidadas y reducidas para participar en las reacciones anódicas y catódicas se ven mucho más favorecidos en electrólitos iónicos que en moleculares (electrólitos acuosos).
- En los mecanismos de corrosión por sales fundidas la presencia de oxígeno disuelto en el medio fundido no es condición necesaria para que tenga lugar la reacción catódica sino que, por el contrario, hay otras especies en el medio fundido que actúan como oxidantes o que generan, como reacciones secundarias, el oxígeno "in-situ" que posteriormente actuará como captador de electrones (Figura 20.1).

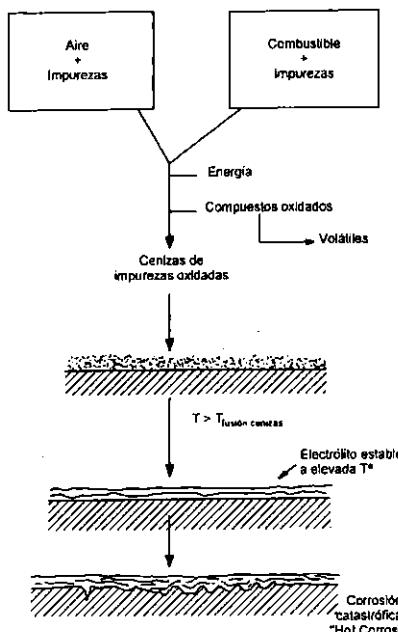


Figura 20.1. Esquema cronológico del desarrollo de un fenómeno de "corrosión catastrófica".

El desarrollo de este fenómeno de corrosión requiere por tanto que los materiales se encuentren a elevada temperatura, que se produzca la formación de esa sal o mezcla de sales fundidas, y finalmente que ambos, material y sal fundida se pongan en contacto. Estas condiciones se dan básicamente en sistemas de generación de energía. Entre los sistemas de generación de energía que sufren este tipo de corrosión se pueden citar los siguientes: turbinas de gas de aviación, turbinas de gas industriales, cámaras de combustión, pilas de combustibles "Fuel Cells", incineradoras de residuos, e intercambiadores de calor en células solares. Las mezclas de sales más habituales en capa tipo de generador de energía se expresan en el Cuadro 20.1.

CUADRO 20.1.
Mezclas de sales fundidas más frecuentes en procesos de "corrosión catastrófica" en la industria.

Dispositivo	Mezcla de sales fundidas	Rango de temperaturas (°C)
Turbina de gas de aviación	1 Na_2SO_4	650-1200
Turbina de gas industrial	2 $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{NaCl}$	500-900
	3 $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{V}_2\text{O}_5$	
Turbina de gas marina	4 $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{NaCl}$	600-1100
Cámara de combustión	5 $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{V}_2\text{O}_5$	600-1000
	6 $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{NaCl}$	
Cámaras de fuel	7 $\text{V}_2\text{O}_5\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_7$	650-700
Incineradoras de residuos	8 $\text{K}_2\text{CO}_3\text{Li}_2\text{CO}_3$	500-1100
Intercambiadores de calor en células solares	9 $\text{NaClKCl, PbCl}_2\text{KCl}$	
	10 $\text{KNO}_3\text{NaNO}_3$	400-700

Un aspecto importante que hay que tener en cuenta en este proceso de corrosión es que la composición del electrólito fundido en contacto con el material metálico va cambiando con el tiempo, pues los productos de corrosión formados van pasando al medio fundido, y, por otra parte, se van produciendo, en la superficie del material, incipientes capas de productos oxidados. Por tanto, el material metálico va cambiando en su superficie con el tiempo, lo que hace que en algunos casos, que se analizarán posteriormente y que desde luego no son muy habituales, se produzcan capas de productos oxidados, protectoras, lo que provocará que la cinética de corrosión pueda cambiar de lineal a parabólica o logarítmica.

El proceso de combustión de cada combustible fósil va acompañado de unas características que van asociadas al depósito formado. Cuando se quema carbón, en las cenizas se encuentran normalmente sulfatos alcalinos y cloruro sódico, este último en concentraciones muy variables, superiores a veces al 0,10%. Estos cloruros presentes en los carbones originan que el punto de fusión de las cenizas formadas por mezclas de cloruros y sulfatos sea bastante menor de los 900 °C, correspondientes al punto de fusión de los sulfatos.

En la combustión del fuel, la mayoría de los compuestos inorgánicos se concentran en el residuo carbonoso. Los constituyentes metálicos se

transforman en sus óxidos correspondientes, y la atmósfera gaseosa está formada fundamentalmente por CO y SO₂. Si se trata de un fuel refinado no suelen aparecer problemas graves de corrosión; sin embargo, cuando se queman fuelles de baja calidad, con contenidos apreciables de Na, V y Cl, el proceso de corrosión se agrava considerablemente. En el combustible, el vanadio está en forma de porfirina de vanadio, que tiene una estructura molecular similar a la hemoglobina humana, donde el vanadio se sitúa en la parte central de la molécula, lo que hace que sea prácticamente imposible eliminarlo en el proceso de refino del fuel. Como consecuencia de ello los combustibles con un contenido en vanadio importante, se caracterizan por un elevado contenido de vanadio en las cenizas que forman, pues los compuestos oxidados de vanadio son muy poco volátiles, formando preferentemente cenizas de V₂O₅ y NaV₂O₅.

El contenido en cenizas del fuel residual más pesado no suele sobrepasar el 0,2%, pero aún en esta pequeña cantidad es capaz de generar depósitos externos e introducir graves problemas de corrosión. Contenidos en vanadio inferiores a 100 ppm en el fuel pueden dar lugar a cenizas con más del 50% en vanadio. El Cuadro 20.2 muestra los contenidos típicos en vanadio de crudos de diferentes orígenes, y el porcentaje de

V_2O_5 que se forma en las cenizas después del proceso de combustión.

CUADRO 20.2.
Contenido en vanadio de diferentes fuel y cenizas.

Procedencia	Vanadio en el fuel (ppm)	V_2O_5 % en la ceniza
Venezuela	250	75
Oriente Medio	30	8
Oklahoma	50	22
Texas	2	1,4

En definitiva, de entre todos los contaminantes que pueden formar parte del combustible, o del comburente en los sistemas de generación de energía, cabe destacar como los más graves el cloro que, en general, aparece como $NaCl$, tanto en el combustible como en el comburente, y el vanadio, que aparece en forma de porfirina de vanadio, sólo presente en el combustible.

20.2. Secuencia del proceso de corrosión catastrófica

La corrosión por el lado de los gases que experimentan los materiales de la zona de alta temperatura de las calderas de las centrales térmicas es un fenómeno que está directamente asociado a los procesos previos que ocurren en la combustión del fuel. En el proceso de combustión del fuel se produce la liberación de energía durante el proceso, así como la transformación de las impurezas que aporta el combustible y el comburente (aire) en el momento del proceso de combustión. Estas impurezas forman dos tipos de compuestos en el proceso de combustión: volátiles y no volátiles; las volátiles son eliminadas con los gases de combustión, mientras que las no volátiles son arrastradas por el flujo de gases a través de la caldera. Esto hace que el proceso de corrosión catastrófica pueda ser dividido en dos etapas diferentes:

a) Iniciación: en la cual las cenizas constituidas por mezclas de sales comienzan a depo-

sitarse constituyendo una capa compacta. Durante este período se produce una competencia entre fenómenos de oxidación directa/sulfidación y los inicios de la fusión de la capa de cenizas, con la consiguiente formación de una capa de electrólito continuo y fundido. El material en esta etapa no sufre modificaciones importantes.

b) Propagación: es, en ese momento, cuando el proceso de corrosión catastrófica comienza realmente.

A continuación se describen con más detalle ambas etapas.

20.2.1. Etapa de iniciación

Al comienzo del proceso, los elementos que forman la aleación comienzan a oxidarse, transfiriendo electrones a especies oxidantes que se encuentran en el depósito de cenizas sobre la aleación, o a especies gaseosas, que reaccionarían directamente con la aleación en el caso de que no hubiera una capa de cenizas depositada sobre ella o permaneciera todavía sin fundir. Conforme va avanzando el proceso, comienzan a parecer evidencias en la capa de productos de corrosión de cambio en el mecanismo, como aumentos de sulfuros metálicos, o aumento de la porosidad y despegue de los productos de corrosión. Por tanto, al final del estado de iniciación aparece una estructura formada por la aleación, óxido, sal y gas, como la indicada en la Figura 20.2. Este estado de iniciación, por otro lado, es un primer criterio para clasificar los materiales, puesto que por ensayos gravimétricos se pueden diferenciar claramente dos tipos extremos de materiales: aleaciones con buen y mal comportamiento en contacto con una sal fundida (Figura 20.3).

Es de destacar que no siempre es posible distinguir claramente un estado de iniciación en un proceso de corrosión catastrófica. Puede ocurrir que sea tan rápido que no sea posible detectarlo, o que la formación de una capa estable de productos oxidados y protectores no permitan ver el comienzo y final de esta etapa. Hay una serie de factores que,

se ha comprobado experimentalmente, controlan esta etapa de iniciación, y son los siguientes:

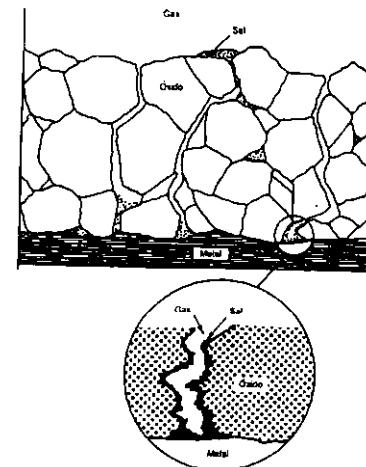


Figura 20.2. Esquema representando el ataque de la capa de productos oxidados formados en la etapa de iniciación (tomado de Lee, K. N. y Shores, D. A.: *J. Electrochem. Soc.* 137 859-871 (1990)).

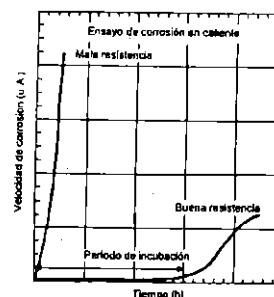


Figura 20.3. Resultados correspondientes al ensayo de "corrosión catastrófica" de dos aleaciones mostrando etapas de iniciación muy corta y relativamente larga (tomado de Shores, D. A. y Luthra, K.: *Fundamentals in High Temperatures Corrosion*).

a) Composición de la aleación: Es de destacar en primer lugar que no hay ninguna aleación que se pueda considerar inmune al ataque de una sal o mezcla de sales fundidas; sin embargo, en determinados materiales el estado de propagación es muy lento. Se conoce que superaleaciones base níquel o cobalto con altos contenidos en cromo y contenidos en aluminio superiores al 10% favorecen largos períodos de iniciación.

Son, por tanto, esos dos elementos, el Cr y el Al, los aleantes capaces de formar capas protectoras contra la corrosión catastrófica, propiciando que la cinética de corrosión sea parabólica o incluso logarítmica. Distintos trabajos científicos expresan haber comprobado una relación lineal e inversa entre la velocidad de corrosión y el contenido de principales elementos aleantes (Cr y Al) y secundarios (Ti):

$$V_C \approx (\% Al) / [(\% Ti) \cdot (\% Cr)^{1/2}]$$

b) Temperatura: Todos los procesos cinéticos se aceleran con la temperatura, pero en determinados casos, poco habituales, interesa que la etapa de propagación comience para permitir que el medio fundido reaccione con la aleación, para formar capas protectoras, disminuyendo la velocidad de corrosión en esas condiciones. En la mayoría de los casos interesa disminuir la temperatura, siempre que sea posible, para que la capa de cenizas no llegue a fundir, y no se inicie la corrosión electroquímica a elevada temperatura.

c) Atmósfera gaseosa circundante: La atmósfera circundante es un factor esencial en la duración de cada una de las etapas del proceso, así como en el mecanismo del mismo. Como regla general, todo proceso de corrosión catastrófica en atmósfera oxidante es mucho más grave en presencia de SO_2 que si esta especie gaseosa no se encuentra presente. Además, adiciones de ClH tienen un

efecto sinérgico que hace que la velocidad de corrosión sea mucho más elevada.

d) Cantidad de sal fundida. Tiene una importancia fundamental en el desarrollo del proceso. Si la cantidad de sal fundida en el depósito no es suficiente como para poder disolver todo el material metálico en el proceso de corrosión, llegará un momento en el que se producirá un equilibrio entre lo que pasa a disolución por mecanismo anódico, y lo que vuelve a "precipitar" por mecanismo catódico. En otros casos se produce un cambio progresivo en la composición de la sal, por disolución de productos de corrosión, o por desprendimiento de especies gaseosas, al no estar en equilibrio la sal fundida con el medio gaseoso circundante; esta circunstancia aumenta habitualmente la resistividad del electrolito, introduciendo en el proceso de corrosión un cierto control de resistencia. Por último, según sea la especie dominante en la reacción catódica, se puede llegar a producir una disminución importante en su concentración, y por lo tanto un cambio en el mecanismo de reducción que suele ir muy ligado a la temperatura del proceso, lo que introducirá cambios en el nivel de polarización catódica.

20.2.2. Etapa de propagación

Cuando el depósito de cenizas formado sobre la superficie funde, se forma una capa de electrolito estable que cubre la superficie del material. En este momento comienza a producirse la disolución, en el medio fundido, de las incipientes capas de productos oxidados, formados en la etapa de iniciación, por un mecanismo de disolución química. Simultáneamente, comienza a producirse la disolución del metal base, hasta un momento en el cual las capas incipientes de productos oxidados llegan a desaparecer totalmente, y se produce un mecanismo electroquímico de disolución preferente del material base a tra-

vés de la reacción anódica, con la consiguiente reducción de especies oxidadas en las zonas de la superficie del material de comportamiento catódico (Figura 20.4). Por último, en esta etapa, se tendrá que determinar la agresividad del medio fundido en contacto con el material metálico: en el caso de que la agresividad del medio fundido no sea elevada, se puede llegar a dar un proceso de corrosión grave, debido al efecto de gases disueltos en el medio fundido, que reaccionan directamente con la superficie metálica, sin seguir reacciones de naturaleza electroquímica.

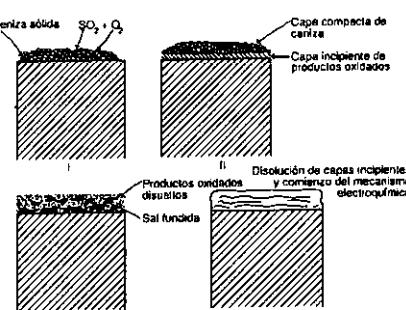
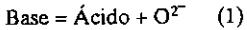
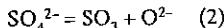


Figura 20.4. Etapas de formación de la capa de electrolito sobre un material metálico en fenómenos de corrosión a alta temperatura en presencia de sales fundidas.

A aquellos procesos de corrosión catastrófica que dan como resultado productos no protectores que son solubles en el medio fundido se les denomina reacciones de "fluxing". Las reacciones de *fluxing* se pueden clasificar en dos tipos, dependiendo de la temperatura, composición de los gases, composición de la aleación y de la mezcla de sales que va a formar el depósito. La acidez o basicidad de un medio fundido viene definida por el equilibrio siguiente mediante el ion O^{2-} .



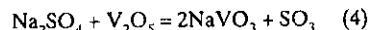
Se analizará, por ejemplo, la reacción de equilibrio $SO_4^{2-} \leftrightarrow SO_3 + O^{2-}$ para ver la acidez y/o basicidad en una sal:



La constante de equilibrio en este caso será:

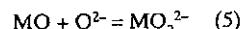
$$K = P_{SO_3} \cdot a_{O^{2-}} \quad (3)$$

Esta ecuación relaciona la presión parcial de SO_3 y la actividad del ion oxígeno. Se puede llegar a formular expresiones equivalentes para otros sistemas de sales fundidas que no sean sulfatos, como pueden ser carbonatos, nitratos, cloruros, o incluso una mezcla de ellos. En el caso de los sulfatos, la acidez del medio fundido aumenta conforme aumenta la presión parcial del SO_3 . Pero no se puede considerar nunca que la acidez de un medio fundido está ligada directamente a la presión parcial de una especie; puede ocurrir que haya otra serie de reacciones que hagan que esa acidez se pueda ver modificada. Un posible ejemplo de esto es el papel que ejerce el vanadio (que puede provenir del propio fuel, como impureza del combustible, o como componente propio de la aleación) provocando la formación de SO_3 en presencia de sulfatos fundidos:



a) Flujo básico

Este primer concepto de disolución de capas oxidadas en el medio fundido fue dado por Bornstein, DeCrescente, Goebel y Pettit. Se considera que posibles capas protectoras de compuestos oxidados formados en la superficie de la aleación (MO) pueden reaccionar con iones oxígeno, a través de reacciones del tipo:



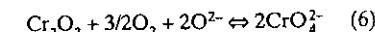
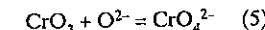
Este tipo de ataque presupone que hay un aporte continuo de iones oxígeno en el medio, lo que hace que si esto no se produce, la reacción

se detenga con el tiempo. Otra particularidad de este tipo de mecanismo es que estas reacciones se producen en medios fundidos que se encuentran a una temperatura superior a los 900 °C, pues a temperaturas inferiores las reacciones de producción de iones oxígeno transcurren con cinéticas muy lentas.

El níquel y cobalto son dos materiales susceptibles de sufrir este tipo de proceso; mientras que el cromo, como aleante en superaleaciones base hierro, cobalto o níquel inhibe el mecanismo de flujo básico, y, si su concentración es lo suficientemente alta como para formar capas estables de óxido de cromo, la velocidad de corrosión puede disminuir apreciablemente. El caso del aluminio es el contrario: su susceptibilidad a sufrir este tipo de mecanismo, o a favorecerlo como aleante, es muy grande, con la formación de óxido de aluminio en la superficie por reacción con el ion oxígeno formando aluminatos. El titanio es un material que no favorece ni disminuye la susceptibilidad a sufrir este tipo de ataque.

Como ejemplo de este tipo de ataque se exponen a continuación las reacciones de flujo básico que tienen lugar en superaleaciones base níquel, con una cantidad importante de cromo como elemento aleante. Tanto durante la etapa de iniciación, como durante la etapa de propagación capas de CrO_3 y Cr_2O_3 principalmente, pasan al medio fundido siguiendo algunos de los siguientes equilibrios químicos:

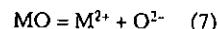
En ausencia de O_2



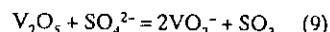
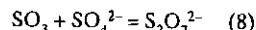
b) Flujo ácido

El mecanismo de corrosión catastrófica por flujo ácido implica que no se desarrolla sobre la superficie de la aleación una capa de productos oxidados, debido a que los iones óxido, en este caso, son aportados directamente al medio fundido por la capa de óxidos incipientes, que qui-

zás en ausencia de condiciones para un flujo ácido pudiese haber llegado a ser estable. En este caso, el mecanismo de corrosión sigue reacciones del tipo:



La acidez en el medio fundido se puede deber a dos causas u orígenes diferentes: a especies provenientes del medio gaseoso, o a elementos aleantes de la aleación. En el primer caso, hay dos especies gaseosas presentes en el depósito que favorecen mecanismos de flujo ácido que son el SO_3 y el V_2O_5 en fase vapor. Cuando estas dos fases se incorporan al medio fundido, se producen reacciones del tipo:



Un aspecto importante de este tipo de mecanismo es su dependencia con la temperatura, puesto que fases gaseosas que tienen una incidencia directa en el mantenimiento del flujo ácido como es el caso del SO_3 en sulfatos fundidos, disminuye su presión parcial en los sistemas de combustión, y, por lo tanto, su concentración en el medio fundido. Esto hace que el flujo ácido se relacione directamente con el mecanismo de corrosión Tipo-II (que se produce habitualmente entre 650 °C y 800 °C). Hay dos teorías aso-

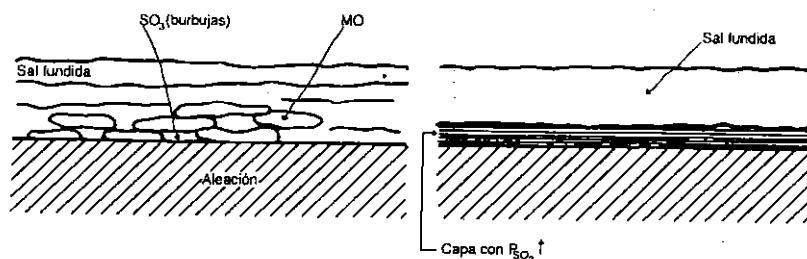
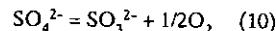


Figura 20.5. Esquema representando las teorías de "corrosión catastrófica" por flujo ácido.

ciadas a este mecanismo de corrosión. La primera considera que la formación de una capa de SO_3 próxima a la superficie hace que se forme una serie de "burbujas", lo que permite que las incipientes capas de Al_2O_3 o de Cr_2O_3 se "despeguen" de la superficie, y, por tanto, se asocie a cinéticas de tipo lineal sin capa protectora de productos de corrosión. La segunda considera que hay una "capa límite" en el medio fundido próxima a la aleación, que hace que, localmente, la presión parcial de oxígeno sea demasiado baja como para poder formar capas de productos oxidados en esas condiciones (Figura 20.5). Cuando la presión parcial de oxígeno es muy baja, se puede llegar a producir una generación importante, en el medio fundido, de especies como SO_3^{2-} :



Por otro lado, hay que tener en cuenta que, en determinadas zonas del medio fundido, se pueden producir aumentos locales de la presión parcial de oxígeno, con lo que es posible la formación de óxido en el medio fundido que, o bien se pueden redisolver, o depositar en la superficie de la aleación.

Otro importante mecanismo por el cual se puede llegar a inducir un mecanismo de flujo ácido es a través de los elementos aleantes del material metálico como: molibdeno, wolframio o vanadio, que hacen que la sal se vaya volviendo más ácida a medida que los óxidos de esos elementos se van

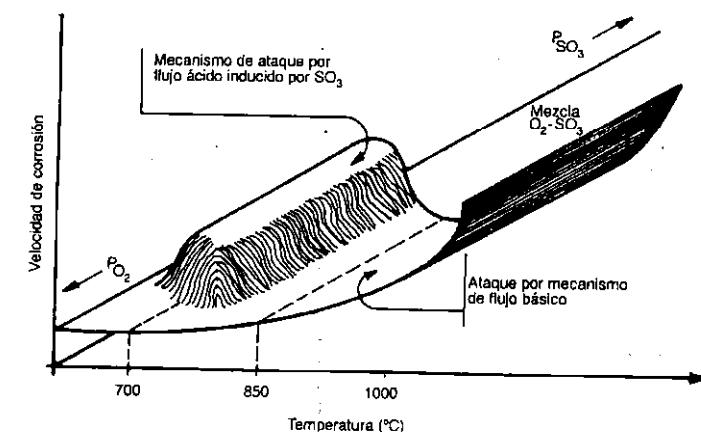
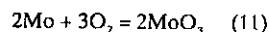


Figura 20.6. Influencia de la presión parcial de O_2 y SO_3 en la etapa de propagación de un fenómeno de corrosión en presencia de sales fundidas (tomado de Pettit, F. S. y Giggins, C. S.: *Superalloys II*).

disolviendo en la sal. Típicas reacciones en este caso pueden ser:



Es de destacar que realmente lo que ocurre en casos reales es una mezcla de estos mecanismos anteriormente tratados, pues la sal fundida es un medio en continuo cambio, debido a los productos de corrosión que se van disolviendo, a los cambios superficiales en la aleación, y a la propia fase gaseosa en contacto con el medio fundido. En la Figura 20.6 se representa, de una manera esquemática, la evolución de la velocidad de corrosión en función de la temperatura, y de la presión parcial de oxígeno y de anhídrido sulfúrico. La Figura 20.7 representa un esquema global del proceso de corrosión catastrófica, en función del mecanismo por el cual se desarrolla.

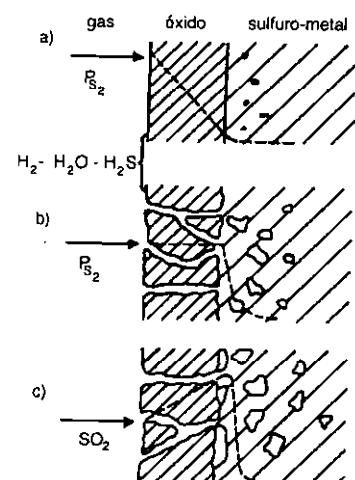


Figura 20.7. Mecanismos de sulfuración interna (tomado de Pérez Trujillo, F. J.: Tesis Doctoral, UCM (1991)).

20.3. Corrosión catastrófica en procesos industriales

Se describen a continuación, con cierto detalle, los procesos de corrosión catastrófica que ocurren en determinadas aplicaciones industriales, haciendo referencia a la química del proceso y a las medidas de protección más adecuadas en cada caso.

20.3.1. Turbinas de gas y cámaras de combustión

En este caso los contaminantes más habituales que acompañan al combustible y al combustible (aire) son azufre, vanadio y sales minerales. El vanadio sólo suele estar presente en turbinas de gas industriales y en cámaras de combustión que queman fuelés. Por tanto la mezcla de sales fundidas más habitual en este tipo de dispositivos son los sulfatos fundidos, que formarán mezclas con otro tipo de contaminante oxidados como cloruros o vanadatos.

Cuando las cenizas se depositan inicialmente sobre la superficie metálica a elevada temperatura, ésta tiene previamente formada una capa estable de productos oxidados. Para que el proceso de corrosión catastrófica comience, se ha de descomponer químicamente, mecánicamente, o por acción de ambos factores, la capa protectora superficial de la aleación. Esto puede ser debido a la fatiga térmica, a la formación de sulfuros internos por difusión de azufre a través de la capa de productos oxidados (Figura 20.8), o bien a la disolución mediante flujo ácido o básico de esa capa.

Puede ocurrir que la temperatura del depósito sea lo suficientemente elevada como para mantener, desde el inicio del proceso, una capa de sulfatos fundidos, o bien puede ocurrir que se forme una deposición de cenizas de sulfatos que no tengan temperatura suficiente para fundir y, por reacción química de esa capa de cenizas con los elementos de la capa de productos oxidados, se formen eutéticos de menor punto de fusión. Esto da lugar a los fenómenos de corrosión tipo II y I, como se les denomina respectivamente.

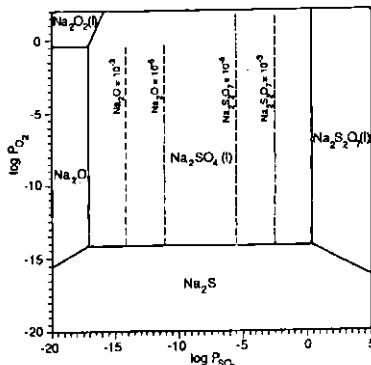
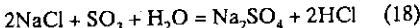
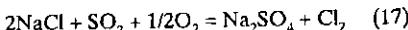
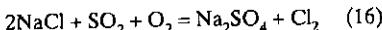
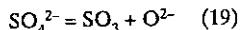


Figura 20.8. Diagrama de estabilidad de fases en función de las presiones parciales de O_2 y SO_3 del sistema $Na-S-O$ a $900\text{ }^{\circ}\text{C}$ (tomado de Otsuka, N. y Rapp, R. A.: *J. Electrochem. Soc.* 137, 46-60 (1990)).

Entre las mezclas de sulfatos fundidos más habituales en este tipo de depósitos se puede destacar el sulfato sódico. Éste puede formarse y depositarse sobre la superficie de la aleación, en un amplio margen de presiones parciales de SO_3 y O_2 ; y su formación proviene de la asociación de estos dos compuestos con el H_2O y $NaCl$ provenientes de aire, a través de reacciones del tipo:



Las propiedades ácido-base de las sales van a desempeñar un papel fundamental en la interacción de los sulfatos fundidos con la superficie del material; dicho equilibrio viene expresado, como se indicó anteriormente, por:



donde el carácter ácido de la sal viene expresado por la presión parcial de SO_3 , siendo la con-

centración de O^{2-} el factor que va a controlar la basicidad de la sal.

En función de la presión parcial del sistema, aparecerán tres especies fundamentales en un medio fundido constituido por sulfatos (Figura 20.9). Los tres siguientes equilibrios proporcionan la relación entre esas tres especies, a diferentes presiones parciales de SO_3 y O_2 :

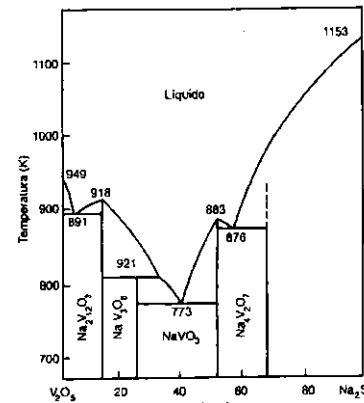
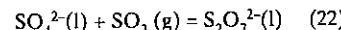
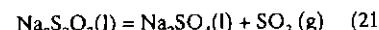
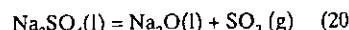
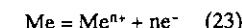


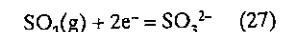
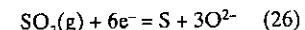
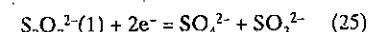
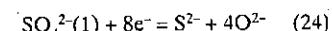
Figura 20.9. Diagrama de equilibrio del sistema $V_2O_5-Na_2SO_4$. Esta mezcla aparece habitualmente en turbinas de gas industriales y cámaras de combustión (tomado de Pérez Trujillo, F. J.: Tesis Doctoral, UCM (1991)).

Una vez que el medio fundido va consumiendo la capa de productos oxidados que se han formado previamente a la deposición-fusión de cenizas por reacciones de "flujo" ácido o básico se pasaría a lo que es una etapa estacionaria en la que, por un lado, capas incipientes de productos oxidados que se van formando por reacción con el

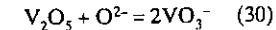
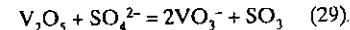
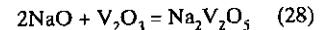
medio fundido, se van descomponiendo al mismo tiempo por reacciones de flujo, mientras que, por otra parte, el material desnudo reacciona directamente con el electrolito estable a alta temperatura mediante equilibrios redox. La reacción anódica en este caso será siempre la misma:



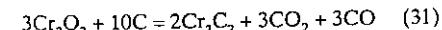
mientras que las especies oxidadas captadoras de electrones en las zonas catódicas de la superficie serán especies en fase líquida, o en fase gas, como se indica a continuación:



Cuando en este tipo de aplicaciones industriales aparecen óxidos de vanadio, provenientes de la oxidación de la porfirina de vanadio, se forman eutéticos con los sulfatos (Figura 20.10), lo que permite que aparezcan especies distintas en el medio fundido, a través de equilibrios del tipo:



Por último es de destacar, en estos medios, el papel que puede ejercer el carbono, como componente de la mezcla de sales fundidas proveniente de la combustión de productos orgánicos presentes en el combustible, por una parte reduciendo los productos oxidados que se pueden formar en la superficie de la aleación, como Cr_2O_3 :



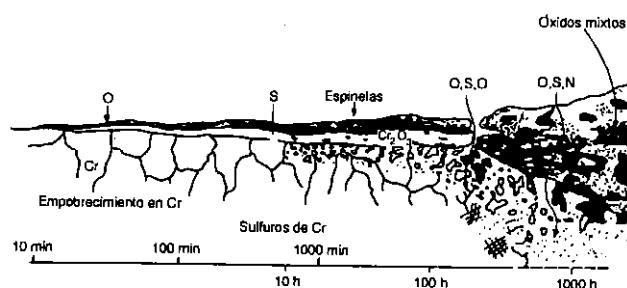
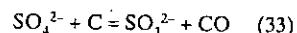
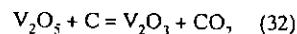


Figura 20.10. Esquema representando el ataque por "corrosión catastrófica" de una superaleación base níquel (tomado de Shores, D. A. y Beltrán: *Superalloys*).

o reduciendo especies oxidantes, constituyentes del depósito fundido:



Por último, en el Cuadro 20.3 se representa un esquema "temporal" de cómo iría transcurriendo un fenómeno de corrosión catastrófica en una superaleación base-Ni.

CUADRO 20.3.
Esquema cronológico del fenómeno de "corrosión catastrófica".

Corrosión catastrófica	
Sal fundida + aleación	
Formación de una capa de óxidos estables	No formación, o disolución de capa de productos oxidados
Aleación + capa protectora	Aleación + capa protectora + sal fundida
	Por mecanismo de flujo básico - $T > 800^{\circ}C$ - O_2^{2-} - $pO_2 \uparrow$ - $pSO_3 \downarrow$
	Por mecanismo de flujo ácido - $650^{\circ}C < T < 800^{\circ}C$ - SO_3 (g), V_2O_5 (l) provenientes de la fase gaseosa o de la oxidación de elementos aleantes.

20.3.2. Incineradoras de residuos

Las plantas de incineración de residuos constituyen, en este momento, una opción tecnológica importante para la destrucción de residuos en plantas mixtas que intentan aprovechar, en su ciclo energético, parte de la energía puesta en juego durante el proceso de combustión. Los procesos de corrosión que sufren son principalmente de dos tipos:

a) Cloración a elevada temperatura por cloruros volátiles.

b) Corrosión catastrófica por cloruros fundidos.

En lo referente al segundo tipo, que es el objeto de este capítulo, es de destacar que los depósitos de sales fundidas que se forman en el incinerador tienen dos características fundamentales:

- Su variabilidad en composición química.
- La presencia constante de azufre.

La aportación de cloruros en este caso proviene, en su mayor parte, de la incineración de plásticos como PVC, y de sales minerales.

Hay distintos sistemas eutéticos que pueden formar diferentes mezclas de cloruros entre sí; es de destacar que es muy habitual el formar entre ellos, de igual manera, sistemas ternarios con sulfatos fundidos que también se pueden originar en estas condiciones. El Cuadro 20.4 representa algunos de estos sistemas.

CUADRO 20.4.
Sistemas binarios de mezclas de cloruros frecuentes en incineradoras.

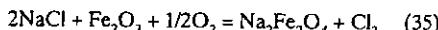
Mezcla eutética (% molar)	Temperatura eutética (°C)
55 ZnCl ₂ - 45 KCl	230
52 PbCl ₂ - 48 KCl	411
60 SnCl ₂ - 40 KCl	176
70 ZnCl ₂ - 30 NaCl	504
58 NaCl - 42 FeCl ₂	370

Todas las teorías de acidez y basicidad expuestas anteriormente para sulfatos fundidos, siguen las mismas ecuaciones químicas para los cloruros, por lo que no se hace referencia a ellas nuevamente en este apartado.

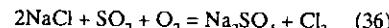
En los incineradores de residuos la atmósfera gaseosa a la cual están sometidos los materiales está compuesta principalmente de $N_2-O_2-CO_2-H_2O$, con pequeñas cantidades de ClH y SO_2 ; también pueden contener trazas de HF y CO. En una atmósfera oxidante, la formación de ClH a partir de Cl₂ ocurre a partir de reacciones del tipo:



El cloro producido en la reacción anterior difunde a través de las incipientes capas de productos oxidados formados en la etapa de iniciación, formando cloruros metálicos, volátiles en muchos casos, en la interfase aleación-sal fundida. Una vez que se inicia la etapa de propagación en el medio fundido, pueden darse equilibrios del tipo:

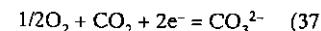


El medio fundido, en esos incineradores, se caracteriza por una concentración muy elevada del Cl₂, que proviene principalmente de la siguiente reacción:



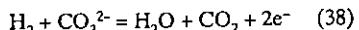
20.3.3. Pilas de combustible

Las pilas de combustible son unos dispositivos que convierten la energía liberada en determinadas reacciones electroquímicas en energía eléctrica. Las que sufren este tipo de corrosión son las que usan como electrolito carbonatos fundidos a $650^{\circ}C$. En el cátodo, de NiO, se produce la reacción:

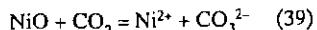


Como característica principal, es interesante hacer constar que el ataque principal por cloruros fundidos es un ataque localizado de tipo intergranular. Este tipo de ataque hace que el material tenga una pérdida de propiedades mecánicas muy importante, y que el dispositivo quede fuera de servicio en poco tiempo.

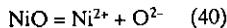
En el ánodo, de la celda电解trolítica formada por una aleación Ni-10% Cr, se consume el hidrógeno:



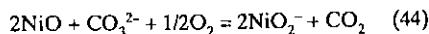
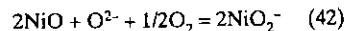
El cátodo, en estos dispositivos, está compuesto por óxido de níquel NiO, estando condicionada la solubilidad del mismo en el medio fundido por la presión parcial de CO₂, según la reacción:



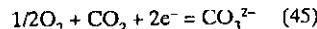
Dicha disolución está regida por los criterios de acidez y basicidad, en la etapa de propagación, previamente descritos. Mecanismos de disolución básica de NiO implicarán una baja actividad del ion O²⁻, según equilibrios:



Las reacciones de corrosión se localizan en el cátodo, mediante mecanismos de flujo básico por acción de iones oxígeno:



Recordando que en una pila de combustible la reacción catódica que se produce en el medio carbonato fundido es:



Producéndose por lo tanto, en el cátodo, dos reacciones simultáneas en la superficie del óxido de níquel: por un lado la reacción catódica anterior, y por otro lado la disolución en el medio fundido del propio NiO que forma el cátodo por los equilibrios descritos anteriormente del (39-44).

20.4. Procedimientos para reducir el riesgo de corrosión en presencia de sales fundidas

En primer lugar es necesario dejar claro que no hay ningún material que sea inerte a la acción de las sales fundidas; los materiales que se utilizan en contacto con estos medios tan corrosivos son aquéllos que desarrollan capas protectoras, compuestas principalmente por Cr₂O₃ y Al₂O₃. Hay materiales que estructuralmente son adecuados, pero desde el punto de vista de la corrosión no son resistentes; en este caso la única solución es "recubrir" el material, bien con otros elementos metálicos que le faltan para formar esas capas protectoras, como puede ser Ta, W, Cr, Al, Si, Ce y La, o bien recubrir los materiales con una capa de material cerámico, que actúa como una barrera relativamente protectora al proceso de corrosión catastrófica. El comportamiento de cerámicos en contacto con medios fundidos se tratará en el Capítulo 24.

Un método de protección menos utilizado y que ha proporcionado resultados dispares es alterar el medio fundido mediante aditivos de alta temperatura de fusión, para elevar la temperatura de fusión del depósito de cenizas, mediante óxidos de Ba o de Mg.

Desgraciadamente, el efecto beneficioso de tales aditivos no parece haber sido tan concluyente como se esperaba inicialmente. La solución más inmediata y eficaz, siempre que sea posible, es un riguroso control de la temperatura de servicio, manteniéndola inferior al punto de arranque de la corrosión catastrófica (temperaturas de fusión de las cenizas), punto que muchas veces se ignora al desconocerse las características de los depósitos formados, o la variación temporal de la composición de éstos.

Otro método muy novedoso de protección que se está poniendo en marcha es la protección catódica por corriente impresa, puesto que se trata de un proceso de naturaleza electroquímica.

Por tanto, puede decirse que la corrosión catastrófica que ocurre por encima de los 600 °C es un problema que está todavía sin resolver de

una manera satisfactoria. Para luchar contra ella lo mejor es adoptar una solución mixta, consistente, en la medida de lo posible, en seleccionar los combustibles con el menor contenido posible en V, Na y S, quemarlos con un mínimo exceso de aire, efectuar inyecciones de compuestos químicos que eleven el punto de fusión de las cenizas y utilizar los materiales y recubrimientos adecuados.

Un caso particular que está todavía sin resolver es el de los incineradores de residuos, para los que la única solución óptima encontrada hasta el momento consiste en recubrir los materiales afectados por una capa de SiC, proyectado mediante plasma. Aparte de esta solución, sólo materiales económicamente inviables son capaces de resistir en medios con cloruros y en las condiciones de operación descritas sin recubrirlos y protegerlos.

Por último conviene resaltar que a la hora de seleccionar materiales que van a operar en condiciones donde se prevé que puedan sufrir fenómenos de corrosión catastrófica, no hay un criterio común para realizar ensayos de selección. Hay autores que consideran que un buen criterio es comparar los tiempos que tardan distintos materiales en un mismo medio fundido en alcanzar la etapa de propagación; pero se ha visto que este criterio induce a errores importantes, puesto que son ensayos de muy corta duración, que no expresan el comportamiento en servicio real a tiempos de exposición prolongados. Un criterio de selección importante es considerar que el cromo es el aleante que confiere al material base una mayor resistencia al ataque por corrosión catastrófica, pero, sin embargo, en el caso de un medio fundido con cloruros, no confiere una protección apreciable. Hay elementos como el Ta que aportan una cierta protección, mientras que hay otros, como Mo, W y V, que tienen un efecto adverso. En el caso del aluminio como componente de la aleación, su composición recomendable parece que se ha de situar entre 4-6% en peso, mientras que para un recubrimiento protector, su concentración ha de ser superior al 10%.

Bibliografía del Capítulo 20

- Beranger, G.; Colson, J. C. y Dabosi, F.: *Corrosion des Materiaux à Haute Température*. Les Editions de Physique. París. 1985.
- Grabke, H. J. y Meadowcroft, D. B.: *Guidelines for Methods of Testing and Research in High Temperature Corrosion*. The Institute of Materials. Gran Bretaña. 1995.
- Jacobs, J. A. y Kilduff, T. F.: *Engineering Materials Technology*. Prentice Hall. EEUU. 1997.
- Lai, G. Y.: *High Temperature Corrosion of Engineering Alloys*. ASM International. EEUU. 1990.
- Otero, E.; Pardo, A.; Pérez, F. J. y Álvarez J. F.: "Advances in Hot Corrosion Research of Ni-Base Superalloys". *Trends in Corrosion Research*. Vol I. National Research Council. India. 1993. pp. 123-143.
- Otero, E.; Pardo, A.; Pérez, F. J.; Álvarez J. F. y Utrilla M. V.: "A High Temperature Corrosion Kinetic Study of HK-40 Superalloy Surface Treated in Contact with Eutectic Mixture 82% K₂SiO₃-18% V₂O₅". *Corrosion Science*, Vol. 39, No.1, pp. 133-145. 1997.

**PROBLEMAS
DE CORROSIÓN
A ALTA TEMPERATU-
RA EN LA INDUS-
TRIA DE GENERA-
CIÓN DE ENERGÍA**

- 21.1. Introducción
- 21.2. Problemas de corrosión a alta tempe-
ratura en centrales térmicas
- 21.3. Problemas de corrosión a alta tempera-
tura de materiales metálicos empleados
específicamente en la industria nuclear

21.1. Introducción

Por la importancia industrial de estos temas se ha considerado oportuno la inclusión de un capítulo independiente referido a estos aspectos específicos que se desarrollan a continuación.

Cuando se transforma energía térmica en mecánica o en cualquier otra forma de energía, el rendimiento es tanto mayor cuanto mayor sea la temperatura a la que se lleva a cabo la transformación.

Ésta es la razón de que se pretenda cada vez operar en condiciones más extremas de temperatura con el fin de ahorrar combustible o bien utilizarlo de peor calidad y más barato. La limitación de esta tendencia está precisamente en la respuesta de los materiales que configuran el dispositivo, fundamentalmente en cuanto a su resistencia mecánica y su resistencia a la corrosión en esas condiciones de operación.

21.2. Problemas de corrosión a alta temperatura en centrales térmicas

Es preciso diferenciar entre los aspectos más característicos de la corrosión en las regiones externas, en contacto con la fuente de calentamiento, generalmente fuel o carbón, o con los humos calientes provenientes de su combustión y los que tienen lugar en contacto con agua o vapor a alta temperatura por el interior.

Respecto a los primeros cabe diferenciar dos tipos de fenómenos en función de la temperatura a la que opere el componente metálico.

A temperaturas moderadas los problemas de corrosión se deben fundamentalmente a la condensación de ácido sulfúrico proveniente de los gases de combustión. A temperaturas superiores, en contacto o muy cerca de la llama de los quemadores, los materiales metálicos sufren ataque, en ocasiones violento, como consecuencia de la fusión de cenizas provenientes de los compuestos no volátiles del combustible que previamente se han depositado sobre la superficie metálica (corrosión por sales fundidas). De acuerdo

con ello, por el lado del fuego, se dan fundamentalmente dos tipos de corrosión:

- a) Corrosión a bajas temperaturas, o corrosión electroquímica, que sucede en los economizadores, precalentadores de aire, chimeneas y, en general, en las partes de la instalación con menores temperaturas de régimen y se deben fundamentalmente a la condensación de H_2SO_4 .
- b) Corrosión a alta temperatura que afecta a las partes de la instalación sometidas a temperaturas más elevadas, como la cámara de combustión y los recalentadores. En determinados casos como el referido a la presencia de cenizas fundidas puede ser también de tipo electroquímico al existir un electrólito conductor.

21.2.1. Corrosión por el exterior. Zonas a temperaturas moderadas

Se da fundamentalmente en economizadores y precalentadores de aire. La Figura 21.1 es representativa y muestra la cantidad de hierro disuelto en función de la temperatura superficial del componente metálico y de la cantidad de H_2SO_4 depositado por condensación. Se trata, desde el punto de vista del mecanismo, de fenómenos de corrosión ácida de tipo electroquímico, puesto que se dan en presencia de electrólito.

Este tipo de corrosión se evitaría cuidando que las partes de la planta susceptibles a ella permanecieran a temperatura suficientemente elevada para evitar la condensación, pero tal variable viene muchas veces impuesta por razones técnico-económicas.

Otra posible solución al problema sería impedir la formación de SO_3 o neutralizarlo una vez formado.

La oxidación del SO_2 a SO_3 se ha tratado de limitar con aditivos inhibidores, como el cinc, que han dado resultados pocos concluyentes, o bien regulando la combustión para que se efectúe con el mínimo de aire necesario, lo que parece que

conduce a resultados prometedores, aunque ofrece serias dificultades técnicas.

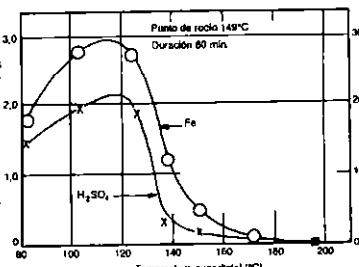


Figura 21.1. Cantidad de hierro disuelto en función de la temperatura superficial del componente metálico y de la cantidad de H_2SO_4 depositado por condensación (tomado de González, J. A. y col.: *Teoría y Práctica de la Lucha contra la Corrosión*).

Las inyecciones de compuestos básicos como la dolomita, magnetita, cinc o amoniaco a los gases de combustión se han mostrado útiles para conseguir la neutralización del anhídrido o del ácido sulfúrico ya formados; también han probado su utilidad las adiciones de ciertas mezclas comerciales de bases orgánicas nitrogenadas, que actúan como inhibidores de corrosión, reduciendo los efectos del ácido condensado.

En lugar de luchar contra el problema cabe destacar la posibilidad de prevenirla, seleccionando un material poco susceptible al ataque por el ácido sulfúrico de elevada concentración que condensa sobre las partes frías. En este sentido, parece recomendable el empleo de aceros conteniendo pequeñas cantidades de cromo (4 a 9% en peso) o de boro (del orden del 0,25% en peso).

21.2.2. Corrosión por el exterior. Problemas de corrosión en contacto con los gases de combustión (zonas de alta temperatura)

En la cámara de combustión de sobrecalentadores y recalentadores la temperatura es dema-

siado elevada para que no exista ningún electrólito acuoso condensado, y las condiciones son semejantes a las que se dan en la corrosión seca de los metales y, como en ella, el éxito depende de que se logre o no una capa de productos de corrosión continua que aísla el metal del medio agresivo.

En las partes de la instalación sometidas a temperaturas de servicio más altas, muchas veces en torno a 600°C, se corre el peligro de que fundan los depósitos de cenizas que se forman sobre las capas de productos de corrosión. Las características de estos depósitos dependen no sólo del nivel de temperatura alcanzado, sino también de la naturaleza del combustible utilizado:

Tal y como se ha descrito en el capítulo anterior cuando se quema el carbón, en las cenizas se encuentran normalmente sulfatos alcalinos y cloruro sódico, este último en concentraciones muy variables, superiores a veces al 0,1%.

Pues bien, la experiencia muestra que si en ausencia de cloruros, los sulfatos (o mezclas de sulfatos y carbonatos) no funden hasta temperaturas del orden de 850°C, estando los cloruros presentes se originan mezclas eutéticas que pueden fundir a temperaturas en torno a 650°C, haciendo factible el desencadenamiento de procesos de corrosión catastrófica a temperaturas por encima del punto de fusión.

Si se quema fuel es preciso tener en cuenta su contenido en S, V y Na, que son los elementos de repercusión más directa sobre la corrosión. El V se halla disuelto en los crudos, donde alcanza concentraciones de hasta el 0,05% y, excepcionalmente, del 0,5%. Los crudos de Venezuela contienen el porcentaje más elevado y los del norte de África, el mínimo. Compuestos de S y Na se hallan siempre presentes en los crudos, este último como restos de salmuera emulsionada (0,002-0,05% Na).

El azufre produce en la llama SO_2 que se oxida a SO_3 , el cual, en contacto con el sodio, da lugar a Na_2SO_4 , que, a su vez, origina, con los óxidos de vanadio, diferentes vanadatos, de los cuales el más nocivo es la $Na_2O \cdot 5V_2O_5$ igual que O_3 , porque su punto de fusión es sólo de 635°C.

Se conocen también mezclas de vanadatos y sulfatos para las que la temperatura de fusión es inferior a 550°C.

Es necesario también referirse a la posibilidad de formación de pirosulfatos de bajo punto de fusión y de muy alta agresividad cuando están fundidos, que pueden formarse en atmósferas reductoras originadas por la presencia de carbón.

Es evidente el peligro que todas estas mezclas, fácilmente fusibles, pueden suponer, con temperaturas en los sobrecalentadores y recalentadores vecinas a los 600 °C, pues en el estado fundido disuelven las capas de óxido y desencadenan los tan mencionados fenómenos conocidos como de corrosión catastrófica que transcurren por mecanismo electroquímico actuando la mezcla de sales fundidas como electrólito.

Cualquiera que sea la aleación metálica se ha observado repetidamente que su ataque se acelera considerablemente cuando se sobrepasa el punto de fusión de algún constituyente de las cenizas depositadas sobre ella. Los vanadatos, por sí solos o mezclados con el Na_2SO_4 presente en las cenizas, son el origen más importante de este tipo de corrosión.

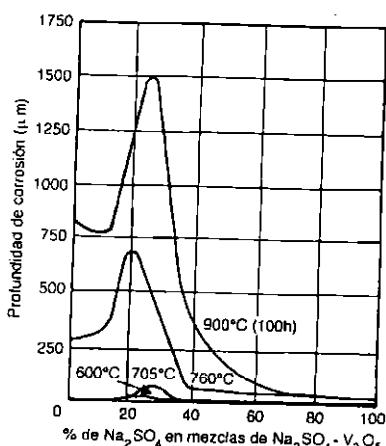


Figura 21.2. Influencia de la temperatura y de la composición de la mezcla Na_2SO_4 - V_2O_5 en la corrosión de acero inoxidable tipo 304 (tomado de González, J. A. y col.: *Teoría y Práctica de la Lucha contra la Corrosión*).

En la Figura 21.2 se muestra un ejemplo característico de este ataque. A temperaturas inferiores a la de fusión de la ceniza, la velocidad de corrosión es pequeña y se ajusta a las encontradas en los procesos normales de corrosión a temperaturas elevadas en ausencia de sales fundidas, pero cuando éstas funden, el ataque puede ser del orden del doble al previsto y en algunos casos bastante superior como se refleja en la citada figura para un acero inoxidable 18% Cr-8% Ni cuando se alcanza la composición eutéctica ($80\% \text{V}_2\text{O}_5$ - $20\% \text{Na}_2\text{SO}_4$) de la mezcla de sales.

La presencia de residuos carbonosos en las cenizas, circunstancia previsible al producirse éstos como consecuencia de la combustión de productos de naturaleza orgánica, agudiza todavía más el ataque por corrosión, al contribuir a la eliminación de la capa protectora de productos de corrosión situada en la superficie de la aleación por reducción de los óxidos por carbono o CO a través de reacciones del tipo:



La magnitud de la reducción así como las proporciones de CO y CO_2 formadas dependen fundamentalmente de la temperatura de operación del material.

21.2.3. Métodos de protección contra este tipo de corrosión

Se pueden citar, como más interesantes, los siguientes:

- La eliminación de V, Na y S de los combustibles, solución que debido a su excesivo coste es por el momento más ideal que real.
- La búsqueda de una aleación resistente a la corrosión por los compuestos de vanadio, lo que presenta también grandes dificultades y no ha conducido hasta ahora a resultados totalmente satisfactorios. Las aleaciones refractarias ricas en Ni y sobre todo los ace-

ros ferríticos de contenido en cromo del orden del 26% (pobre resistencia mecánica a temperaturas elevadas) resisten mejor este tipo de corrosión que los inoxidables austeníticos, aunque éstos presenten mejor comportamiento mecánico.

Por lo que respecta a los posibles problemas de corrosión por efecto de pirofosfatos alcalinos (paredes de agua) se están ensayando en los últimos años, con relativo buen éxito, aceros austenoferríticos (dúplex).

- La aplicación de recubrimientos cerámicos protectores mediante plasma, o CVD sobre la superficie de la aleación que se vaya a situar en contacto con las cenizas fundidas. Esta opinión está todavía en fase de investigación. Actualmente se ensaya también la posibilidad de cambiar superficialmente la microestructura del material mediante fusión superficial por láser y enfriamiento ultrarrápido. Se trata, de nuevo, de un procedimiento en desarrollo. (Esta información se completa en el Capítulo 22, referido a aleaciones resistentes a la corrosión).
- La realización de una combustión neutra, con un mínimo de exceso de aire para impedir la oxidación de vanadio a V_2O_5 . Aunque esto no es de fácil realización, la solución ha demostrado ser interesante.
- La inyección de aditivos, buscando combinar el vanadio formando compuestos de mayor temperatura de fusión (vanadatos de Ca, Mg, etc.).
- Puesto que numerosos estudios han demostrado que la oxidación ocurre a velocidades normales por debajo del punto de fusión de los depósitos de cenizas, la solución más inmediata y eficaz, siempre que sea posible, es un riguroso control de la temperatura de servicio, manteniéndose inferior al punto de arranque de la corro-

sión catastrófica, aspecto éste que muchas veces se ignora al desconocer la naturaleza y las características de los depósitos formados o variar éstas con el tiempo.

21.2.4. Corrosión por el interior

La corrosión por el lado del agua en las instalaciones generadoras de vapor suele ser el resultado de varias coincidencias desfavorables en la transferencia de calor, relación vapor/agua, transporte de masa o velocidad de flujo dentro de los tubos, presencia de depósitos y calidad del agua.

El ataque interno de los tubos vaporizadores ha constituido siempre una fuente de problemas en las calderas. Dejando aparte la corrosión uniforme que afecta a toda la superficie de los tubos, y que normalmente no llega a provocar fallos, lo que resulta realmente peligroso es la corrosión localizada en forma de picaduras circulares o alargadas de mayor o menor extensión, que llegan con el tiempo a perforar los tubos.

Aunque el agua esté tratada, y el contenido en oxígeno disuelto sea extraordinariamente bajo, el agua puede atacar la superficie del acero. Por debajo de 100 °C se produce $\text{Fe}(\text{OH})_2$, el cual, recubriendo la superficie metálica, puede detener a estas temperaturas la ulterior acción corrosiva. A temperaturas más elevadas el hidróxido ferroso se descompone rápidamente, y por encima de 220 °C se produce, por reacción directa, una capa de magnetita que progresivamente impide la acción corrosiva. Este último proceso tiene lugar también en el vapor recalentado y produce películas de magnetita sobre los aceros dulces y de baja aleación.

Por el contrario, en presencia de oxígeno disuelto o aire, la reacción hierro-agua produce una masa porosa de herrumbre no protectora. Si el hierro está dotado ya de una capa de magnetita y ésta sufre el más ligero daño, la capa protectora tiende a socavarse a través de sus fisuras y discontinuidades.

Los depósitos de materia porosa (incluyendo los propios productos de corrosión) pueden cau-

sar, en aguas con oxígeno, el funcionamiento de pilas de aireación diferencial. La corrosión es entonces localizada, con formación de picaduras. Esto explica por qué el oxígeno disuelto debe eliminarse de la planta productora de vapor.

Se puede establecer, por tanto, que siempre que las temperaturas de servicio de las diversas partes de la caldera no superen los 550 °C, y esto siempre ocurrir por el interior (para evitar la formación de FeO), puede recurrirse, para la fabricación de tales partes, a los aceros ordinarios, que junto a un precio enviable, comparativamente con otros posibles materiales, reúnen unas destacadas propiedades mecánicas a las presiones y temperaturas de funcionamiento, pero que estos aceros resistan con éxito las condiciones de servicio depende de que se consiga o no una capa de magnetita protectora que los separe del medio agresivo.

Para ello es preciso aplicar una serie de recomendaciones para el acondicionamiento previo de la instalación antes de su entrada en servicio y otras que deben aplicarse durante las paradas de la instalación y una vez formada la capa de magnetita.

21.2.5. Recomendaciones para el acondicionamiento de la instalación antes de su entrada en servicio

Antes de entrar en servicio, una instalación nueva ha de limpiarse completamente, con el fin de eliminar las grasas y capas protectoras aplicadas para evitar la corrosión atmosférica y cualquier otro tipo de material extraño que pudiera resultar de las operaciones de fabricación y montaje. Esta experiencia se debe a que es mucho más difícil producir una capa lisa de magnetita sobre una superficie de acero con cualquiera de los contaminantes citados que sobre una superficie limpia, cubierta sólo con la delgadísima e invisible capa de óxido que se forma por reacción directa con el aire.

Tratándose de grandes instalaciones, una práctica corriente consiste en "hervir" la caldera recién construida con una solución alcalina, algo más fuerte (mayor pH) que el agua que después contendrá.

Este proceso emulsiona el aceite y grasa y desprende la suciedad, pero no es eficaz para eliminar la cascarilla de laminación ni la herrumbre.

La tendencia moderna es limpiar la planta recién construida con una solución fuertemente ácida, caliente, después de ser sometida al tratamiento alcalino preliminar. Para este fin se emplean los ácidos sulfúricos, clorhídrico, fórmico, tartárico y cítrico, inhibidos, que disuelven la cascarilla de herrumbre y dejan una superficie brillante. Para evitar una pronta reoxidación del metal en contacto con el aire húmedo, el ácido debe ser expulsado con nitrógeno y la superficie acondicionada de nuevo con una mezcla alcalina a la que se suela añadir cerca del 0,1% de hidrazina como inhibidor.

El acondicionamiento alcalino-ácido-alcalino de la superficie de las plantas de vapor es ya casi norma general antes de iniciar la producción con una nueva planta o con una vieja y reparada.

Aparte de las precauciones señaladas, indispensables para lograr capas protectoras de magnetita sin defectos, una buena práctica para luchar contra la corrosión interna en los generadores de vapor consiste en realizar una limpieza química periódica de los mismos. Esta forma de proceder parece haber dado excelentes resultados. Para estas limpiezas, en las instalaciones modernas se suele preferir el cítrico a los ácidos minerales fuertes, debido a la presencia de partes de la planta construidas con inoxidables austeníticos a los que atacan los ácidos minerales, por lo que empleando ácido cítrico la operación resulta menos arriesgada, aunque más cara y lenta.

Tras una limpieza debe procederse a la formación de la capa protectora de magnetita como si de la puesta en marcha de una instalación nueva se tratara.

21.2.6. Recomendaciones para evitar la corrosión durante las paradas de la instalación

Es bien conocido el hecho de que la corrosión en las instalaciones generadoras de vapor puede ser tan peligrosa o más cuando están paradas que cuando permanecen en servicio.

Por tanto, cualquiera que sea la duración y el motivo de la parada, la instalación debe protegerse de la corrosión mientras se mantiene fuera de servicio. Para ello, puede elegirse entre el método seco y el húmedo, aunque para períodos prolongados se recomienda el primero y en los cortos se prefiere el segundo.

En el "método seco" de almacenamiento se vacía la caldera, se lava, y, si se juzga conveniente, se inspecciona. A continuación, se seca completamente por medio de aire caliente. Sólo si el lugar es seco y bien ventilado puede dejarse la caldera abierta a la atmósfera. Más seguro es utilizar un absorbente adecuado de humedad, como cal viva o gel de sílice, que se coloca en lugares apropiados del interior de la caldera, cerrando luego todas las aberturas de ésta. En paradas largas debe comprobarse periódicamente el estado del absorbente y sustituirlo o regenerarlo si resulta necesario. La Figura 21.3 muestra esquemáticamente la distribución del desecante y el proceso de secado.

disueltos, pudiendo entrar en servicio a continuación. Si va a permanecer parada durante cierto tiempo es preferible llenar completamente la caldera con agua acondicionada. El tratamiento del agua puede ser el usado normalmente, aunque con frecuencia se emplea una mezcla de sosa cáustica (400 ppm), inhibidores de la corrosión como el sulfito sódico (100 ppm), o bien el cromato sódico, en cuyo caso debe mantenerse al menos una concentración de 100 ppm. Durante la parada es buena práctica circular el agua ocasionalmente con una bomba. Así se asegura el contacto del inhibidor con toda la superficie metálica.

Debe tenerse siempre presente que las superficies metálicas acabadas de limpiar son mucho más vulnerables a la corrosión que las recubiertas con capas de óxido formadas durante los períodos de funcionamiento; por tanto, es muy conveniente retrasar la limpieza química hasta que la caldera está lista para entrar en servicio o retornar a él. De esta forma, sobre las superficies limpias se desarrolla inmediatamente, y con las máximas garantías, una capa protectora de magnetita.

21.2.7. Recomendaciones para reducir el riesgo de corrosión después de formada la capa de magnetita

Aun después de una correcta formación de la capa de magnetita, existen numerosos factores físicos y químicos que pueden, bajo ciertas condiciones, provocar fallos por corrosión en la caldera.

Es un hecho muy conocido que la corrosión del hierro es mínima en soluciones alcalinas, entre pH 9 y 12 (por formación de capas protectoras) medido a la temperatura ambiente. Por tanto, la primera precaución que debe tomarse en las caleñas es trabajar con un pH alcalino comprendido entre 9 y 11. Pero esto es sólo una característica que hay que controlar, aunque, desde luego, la más esencial en el tratamiento del agua, cuyos dos objetivos principales son evitar la formación de incrustaciones y la corrosión.

Otros factores que controlar además del anterior serían los siguientes:

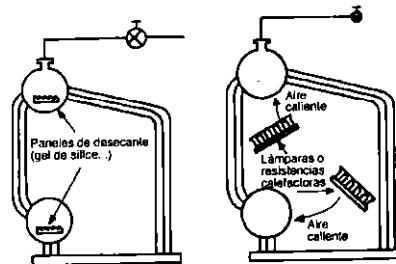


Figura 21.3. Representación esquemática del empleo de desecantes y la utilización de aire caliente para el secado de instalaciones de generación de vapor (tomado de González, J. A. y col.: *Teoría y Práctica de la Lucha contra la Corrosión*).

En el llamado "método húmedo" se llena la caldera, tras la inspección, hasta el nivel normal, y, con la instalación abierta a la atmósfera, se hierve durante un corto tiempo para expulsar los gases

- a) La contaminación del agua de alimentación con compuestos de Fe, Ni y Cu no debe exceder, en conjunto, de 0,01 ppm.
- b) La concentración en cloruros del agua de alimentación no debe superar las 5 ppm.
- c) El oxígeno disuelto en el agua de alimentación no debe ser superior a 0,03 ppm en calderas que operan a 42 atm. y a 0,007 en las que trabajan por encima de 100 atm.
- d) Se deben evitar los aportes de calor bruscos y elevados, y las variaciones repentinas de presión, las pequeñas velocidades de circulación del agua, y la presencia de juntas y resquicios donde se pueda concentrar la cosa (riesgo de corrosión alcalina). En este sentido es interesante utilizar nitratos como inhibidores de la fragilidad cástica y de la corrosión alcalina.
- e) Es preciso utilizar filtros para reducir el contenido de partículas en suspensión en el agua de alimentación.
- f) Se deben evitar elevadas transferencias de calor locales para controlar las posibles oscilaciones fuertes de temperatura en la pared de los tubos.
- g) Utilizar aceros con pequeños contenidos en cromo y molibdeno para elevar la temperatura de inicio de formación de FeO en el material.
- h) Evitar que el agua sea rica en sales de calcio y magnesio para evitar incrustaciones y los consiguientes calentamientos locales.
- i) En el caso de calderas de alta presión (>100 bar) las exigencias de calidad del agua son aún mayores. En esta situación es aconsejable revisar normas y manuales específicos.

21.3. Problemas de corrosión a alta temperatura de materiales metálicos empleados específicamente en la industria nuclear

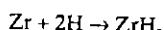
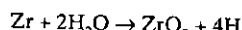
Se pretende a continuación establecer una visión básica sobre las características de una serie de materiales metálicos empleados específicamente en la industria nuclear.

mente en la industria nuclear, prestando atención especial a su comportamiento frente a la corrosión en los medios de operación habituales en este tipo de instalaciones.

De acuerdo con lo anterior, se verá la influencia de las variables más significativas sobre la resistencia a la corrosión del circonio, y aleaciones base circonio, en contacto con agua y vapor de agua, por ser éste el material habitualmente empleado en la confección de fundas para contener los elementos combustibles en los reactores de potencia refrigerados por agua. Otros materiales habituales en centrales nucleares como aceros inoxidables y aleaciones base níquel, pero no específicos de las mismas, no se tratarán en este apartado, pues se hará en el Capítulo 22.

21.3.1. Comportamiento frente a la corrosión del circonio

Durante el proceso de ataque por corrosión del circonio en contacto con agua a elevada temperatura se libera hidrógeno atómico y parte de él se absorbe sobre la superficie del metal, formando hidruro, de acuerdo con las reacciones:



El aumento de peso de las probetas ensayadas empieza a ser significativo ya por encima de los 300 °C para el circonio extrapuro, y el fenómeno de corrosión crece exponencialmente por encima de los 360 °C.

Después de un tiempo determinado de exposición, que depende de muchos factores, por lo que es difícil de reproducir, pero que coincide aproximadamente con un crecimiento de la película de óxido que corresponde a un aumento de peso de unos 40 mg/dm², termina la utilidad práctica del metal, los productos de corrosión toman una tonalidad blanquecina, pierden adherencia, se resquebrajan y aparecen con formas de escama.

La Figura 21.4, en la que se ha representado esquemáticamente el aumento de peso con el tiempo, muestra el espesor crítico de la película de óxido a partir del cual se produce la escamación del circonio en contacto con agua a alta temperatura. A este punto singular se le conoce como "punto de escamación" ("breakaway" en inglés).

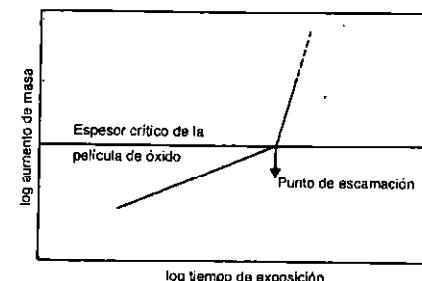


Figura 21.4. Representación esquemática de la cinética de corrosión del circonio mostrando el cambio de pendiente correspondiente al "punto de escamación".

El calcio y el magnesio son igualmente perjudiciales, aunque sus límites de tolerancia son algo más elevados que los correspondientes a las impurezas señaladas anteriormente. Otras impurezas son realmente favorables, como ocurre con el hierro. Esta circunstancia hace que se utilice este metal como elemento aleante y que sean más interesantes las aleaciones de circonio que el metal puro.

En general se puede establecer que la corrosión del circonio está generalmente mucho más afectada por las impurezas presentes en el metal que por las que contenga el agua, excepto para el caso de los fluoruros que, si aparecen en el medio agresivo, caso poco habitual, pueden favorecer ataques importantes, fundamentalmente cuando se prevén fenómenos de corrosión localizada con agrietamiento (Corrosión bajo tensión o corrosión-fatiga).

21.3.2. Comportamiento frente a la corrosión de las aleaciones base circonio. Zircalloys

La circunstancia ya comentada de la aparición de capas sueltas, no protectoras, de productos de corrosión (escamación) en el circonio comercial ha conducido a la inclusión de elementos aleantes con el fin de evitar o retardar la aparición del fenómeno. La adición de estaño, por ejemplo, ha resultado muy interesante, pues evita el efecto desfavorable del nitrógeno y del carbono que pueden, en presencia de este elemento, aparecer en mayor proporción sin que se reduzca de forma apreciable la resistencia a la corrosión del material. La aleación más empleada en la elaboración de fundas para combustible nuclear es el Zircaloy 2, cuya composición es: 1,5% Sn; 0,12% Fe; 0,1% Cr; 0,05% Ni; resto Zr. El contenido de nitrógeno debe, no obstante, mantenerse por debajo de 80 ppm.

Comparando el comportamiento del zircaloy 2 con el del circonio comercial se pueden destacar las siguientes diferencias:

- a) El efecto de una serie de impurezas perjudiciales, respecto a la resistencia a la corro-

- sión del circonio comercial, queda significativamente atenuado en el zircaloy 2, fundamentalmente debido a la presencia de estaño como elemento de aleación.
- b) Despues de la aparición de la segunda etapa (escamación) en el proceso de corrosión del zircaloy 2 la película de óxido sigue siendo compacta y adherente durante un período relativamente largo.
- c) El punto correspondiente al cambio en la cinética de corrosión para estas aleaciones, que se conoce como "punto de transición", a diferencia del "punto de escamación", es fácilmente reproducible, lo que permite una estimación bastante aproximada del tiempo de vida en servicio, en buenas condiciones, del zircaloy 2 en función del medio donde se emplea. La Figura 21.5 muestra la cinética de corrosión de la aleación en contacto con agua a diferentes temperaturas y vapor de agua a 400 °C.

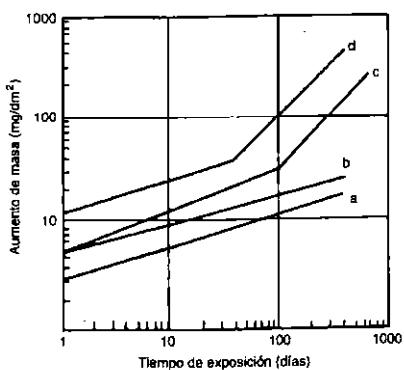
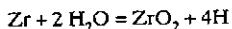


Figura 21.5. Comportamiento a la corrosión de Zircaloy 2 en contacto con: (a) agua a 210°C; (b) agua a 288°C; (c) agua a 315°C, y (d) vapor de agua a 400°C.

Entre los problemas de corrosión más importantes que pueden darse en las aleaciones de circonio destacan los siguientes:

a) Problemas derivados de la absorción de hidrógeno

Parte del hidrógeno atómico producido durante la reacción de oxidación



es absorbido por la aleación hasta alcanzar el límite de solubilidad. Cuando se alcanzan proporciones superiores, del orden de los 95 ppm a 300 °C en el caso del zircaloy 2 (esta cantidad es diferente para cada temperatura de trabajo y para otras aleaciones de circonio), se produce la precipitación de hidruro, lo que afecta a las propiedades mecánicas de la aleación. Parece que el contenido de níquel desempeña un papel importante en la capacidad de absorción de hidrógeno. Esta circunstancia ha llevado a la preparación de otras aleaciones de circonio, como el zircaloy 4, en la que se rebaja el contenido de níquel a cambio de aumentar la proporción de hierro hasta un 0,20%, manteniendo las proporciones de estaño y de cromo.

El comportamiento ante la corrosión de ambas aleaciones es prácticamente el mismo cuando trabajan en contacto con agua a alta temperatura; sin embargo, para servicios prolongados, se pre-

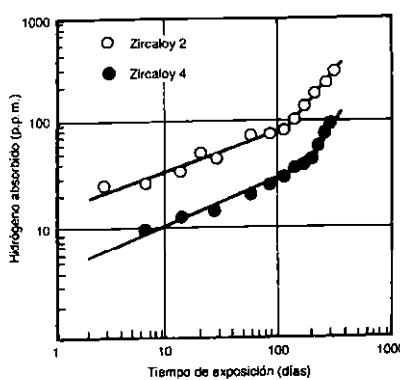


Figura 21.6. Comportamiento a la corrosión de Zircaloy 2 y Zircaloy 4 en contacto con agua a 315°C.

fiere el zircaloy 4, debido a que su capacidad de absorción de hidrógeno es más reducida, como se muestra en la Figura 21.6.

b) Influencia de la presencia de álcalis en el agua

Es habitual en los reactores nucleares de agua a sobrepresión elevar el pH por adición de hidróxido de litio, con el fin de reducir la posible precipitación de productos insolubles que generarían dificultades en el intercambio de calor, el crecimiento de la temperatura en la superficie y aumentos en la velocidad de corrosión. Los hidróxidos sódico y potásico se han descartado por elevar en exceso el pH. El amoníaco presenta el problema de su descomposición cuando está sometido a radiación, lo que impide el control estricto del nivel de alcalinidad, aunque, con respecto al hidróxido de litio ofrece la ventaja de no originar aumentos locales de pH en las regiones en las que, por alguna circunstancia, se produce una concentración de álcali, lo que es grave desde el punto de vista de la corrosión.

El empleo de hidróxido de litio, por tanto, es recomendable siempre y cuando se mantenga el pH por debajo de 10. Los iones OH⁻, en general, no constituyen medio agresivo específico respecto a la corrosión bajo tensión de los zircaloys, por lo que, al igual que en el circonio comercial, no son previsibles problemas de este tipo.

c) Influencia del estado superficial antes de entrar en servicio

Tanto en el circonio comercial como en los zircaloys el estado inicial de la superficie desempeña un papel fundamental en su resistencia a la

corrosión. Es necesario, por tanto, después de la preparación de la aleación, proceder a un acondicionamiento adecuado de su superficie, consistente en la eliminación, por decapado químico en baños fluonítricos, de una capa de metal "perturbado" del orden de 40 a 50 μm. El aclarado posterior debe ser muy cuidadoso, pues pequeñas trazas de iones fluor retenidas pueden provocar posteriormente problemas graves de corrosión.

Como conclusiones generales de los apartados anteriores podemos destacar las siguientes:

- El hierro desempeña un papel importante en la resistencia a la corrosión del circonio en contacto con agua a temperatura elevada (300-350 °C) y vapor de agua a 400 °C, por lo que el metal comercial, que contiene este elemento como impureza, es más recomendable que el ultrapuro.
- La adición de estaño al circonio comercial (zircaloy 2) retarda la aparición del fenómeno de escamación en la corrosión a alta temperatura del metal y evita el efecto desfavorable de algunas impurezas, como el nitrógeno y el carbono.
- Para servicios prolongados en estos medios se recomienda la reducción del contenido de níquel del zircaloy 2 y el aumento del hierro hasta el 0,2% (zircaloy 4) con el fin de reducir la capacidad de absorción de hidrógeno.
- La resistencia a la corrosión de los Zircaloys cuando trabajan en contacto con medios alcalinos (el LiOH es el más recomendable para la alcalinización en reactores nucleares de agua a sobrepresión) a alta temperatura disminuye para pH superior a 10.

Bibliografía del Capítulo 21

- González, J. A. y col.: *Teoría y práctica de la lucha contra la corrosión. Diversos aspectos de la corrosión en calderas*. Consejo Superior de Investigaciones Científicas. Madrid. 1984.
- Otero, E.: *Guía práctica de la corrosión en la industria de generación de energía*. Cyted. Río de Janeiro. 1993.
- Otero, E.: "Resistencia a la corrosión del Zirconio y sus aleaciones en contacto con agua y vapor de agua a alta temperatura". *Rev. Iberoamericana de Corrosión y Protección*. Madrid (1). pp. 41-45. 1985.
- Otero, E. y col.: "The corrosion of some superalloys in molten eutectic mixtures 60% V_2O_5 -40% Na_2SO_4 . The influence of the oxygen and carbon residues". *Rev. Corrosion Science*. Oxford. 33 (11) 1.747-1.757. 1992.

22

- 22.1. Introducción
- 22.2. Aleaciones resistentes a la corrosión en torno al sistema ternario Fe-Cr-Ni
- 22.3. Aleaciones base cobre resistentes a la corrosión
- 22.4. Aleaciones ligeras resistentes a la corrosión
- 22.5. Materiales metálicos resistentes a la corrosión de última generación

ALEACIONES RESISTENTES A LA CORROSIÓN

22.1. Introducción

En general, y teniendo en cuenta exclusivamente los criterios básicos sobre los mecanismos a través de los cuales transcurre la corrosión, se puede establecer que si el material metálico en servicio presenta riesgo de corrosión electroquímica, conviene utilizar metales puros, con bajos niveles de segregación de impurezas, o bien de aleaciones monofásicas o bifásicas con pequeñas diferencias de potencial entre ellas con ausencia o muy bajo nivel de inclusiones. Son más recomendables las estructuras de grano fino.

En cualquier caso, son especialmente recomendables los materiales metálicos capaces de formar capas pasivas estables en contacto con el medio donde van a operar y con altas velocidades de repasificación.

Si el material debe trabajar a alta temperatura, la corrosión se desarrollará a través de un mecanismo de reacción química directa entre el metal y el gas o gases agresivos. En este caso es preciso diseñar o seleccionar aleaciones capaces de generar, en el medio en que van a operar, capas de productos oxidados de baja conductividad eléctrica e iónica a ser posible de baja fragilidad, buena adherencia al substrato relación de Pilling-Bedword ligeramente superior a la unidad.

En el presente capítulo se describen los aspectos microestructurales básicos y el comportamiento ante la corrosión de los grupos de aleaciones de mayor interés industrial con especiales características de resistencia a la corrosión.

De manera general se hará referencia a:

- Aleaciones en torno al sistema ternario Fe-Cr-Ni.
- Aleaciones base cobre.
- Aleaciones ligeras.
- Materiales metálicos de última generación.

22.2. Aleaciones resistentes a la corrosión en torno al sistema ternario Fe-Cr-Ni

En este apartado se describen un grupo de aleaciones de la máxima importancia en la lucha

contra la corrosión, concretamente los aceros inoxidables, aceros refractarios y las superaleaciones base níquel.

22.2.1. Aspectos microestructurales

La microestructura de la aleación condiciona su denominación y, parcialmente, su comportamiento frente a la corrosión. Como consecuencia de ello se desarrollan a continuación una serie de datos sobre aspectos microestructurales a partir de los correspondientes sistemas binarios Fe-Cr y Fe-Ni para desembocar en el ternario Fe-Cr-Ni.

a) El sistema Fe-Cr

La Figura 22.1 muestra el diagrama de equilibrio termodinámico para el sistema Fe-Cr del que se pueden deducir los siguientes aspectos:

- Con respecto al sistema Fe-C de los aceros ordinarios al carbono se observa una ampliación sustancial del campo de estabilidad de la fase α debido al carácter ferritzante del cromo con estructura cúbica centrada en el cuerpo, y una reducción del campo de estabilidad de la fase γ cúbica centrada en las caras que queda restringida a lo que se conoce como el "bucle γ' ".
- La temperatura de transformación $\alpha \Rightarrow \gamma$ para el hierro puro se sitúa a 910 °C. Al aumentar el contenido en Cr, esta temperatura desciende hasta alcanzar un mínimo (850 °C aproximadamente) para un contenido en Cr del 8% en peso. Para contenidos en Cr entre el 8 y el 13% la temperatura de transformación aumenta de nuevo de 850° a 1.000 °C.
- La ferrita de las aleaciones Fe-Cr con contenidos en cromo comprendidos entre el 0 y el 12% se transforma, por calentamiento, en austenita. Por enfriamiento rápido desde la fase γ , la austenita puede transformarse en martensita (aceros ferríticos-martensíticos).
- El límite del bucle γ' se sitúa en el 13% de Cr, por tanto, todas las aleaciones Fe-Cr con contenidos en cromo superiores al 13% son aleaciones ferríticas al no ser posible la transformación $\alpha \Rightarrow \gamma$.
- Las aleaciones Fe-Cr con contenidos en cromo comprendidos entre el 12 y el 13% forman a alta temperatura estructuras bifásicas $\alpha + \gamma$ de manera que por enfriamiento rápido darán lugar a una estructura formada por ferrita y martensita (aceros martensítico-ferríticos).
- En las aleaciones Fe-Cr con contenidos en Cr comprendidos entre el 25 y el 42% y entre el 48 y el 65% y para temperaturas situadas entre 600 y 820 °C aparece, junto con la ferrita, un intermetálico conocido como fase sigma (σ). Para contenidos en cromo entre el 42 y el 48% toda la ferrita puede transformarse en fase σ si el tiempo de permanencia de la aleación a las temperaturas descritas es suficientemente largo.

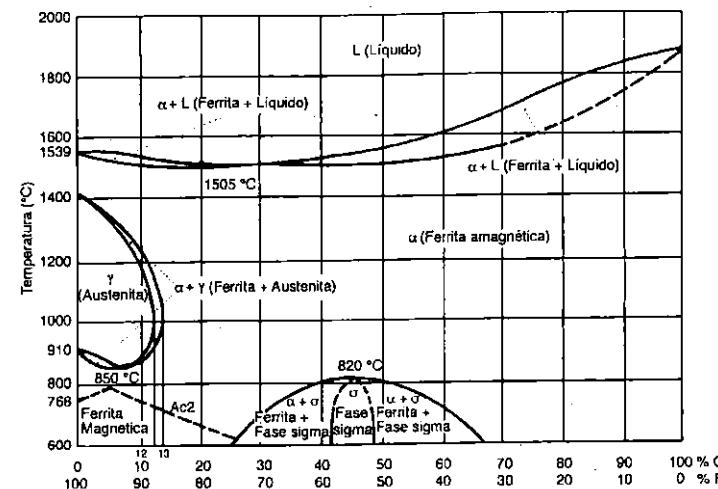


Figura 22.1. Diagrama de equilibrio termodinámico para el sistema Fe-Cr.

Esta fase es muy dura, aporta fragilidad al material y, en general, disminuye su resistencia a la corrosión. Se puede disolver formando ferrita mediante tratamiento térmico, por encima de los 820 °C.

En ocasiones, debido a heterogeneidades en la composición del acero, la fase σ puede aparecer para contenidos en Cr inferiores al 25%.

Respecto a la influencia del carbono como elemento aleante, las Figuras 22.2 y 22.3 corresponden a aleaciones Fe-Cr con contenidos en carbono del 0,05 y el 0,1% respectivamente. Contenidos superiores en carbono no tienen prácticamente interés en aleaciones de alta resistencia a la corrosión.

De acuerdo con estos dos diagramas se puede establecer:

- El límite del bucle γ' se amplía al aumentar el contenido en carbono desde un 13% de Cr (para el 0,05% en C) hasta un 13,5% de Cr

(para el 0,1% en C). El carbono es, por tanto, un elemento estabilizador de la fase γ (gammágeno).

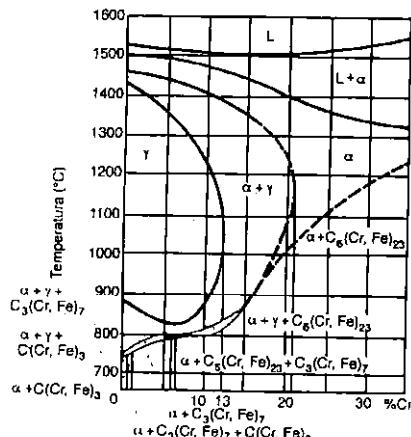


Figura 22.2. Diagrama Fe-Cr para un 0.05% de C.

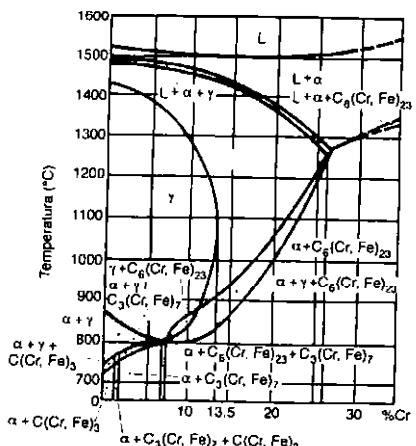


Figura 22.3. Diagrama Fe-Cr para un 0.1% de C.

- La inclusión de C en el sistema restringe la zona de estabilidad de la fase α pura apareciendo, en la mayor parte del diagrama, junto con ella, carburos ricos en cromo con distintas estíquimetrías. Para contenidos en C del 0,2% o superiores desaparece totalmente la fase α pura.
- A partir del límite del bucle γ y hasta contenidos en Cr del 26-27% las estructuras son bifásicas α + γ a alta temperatura. Por encima del 27% las estructuras son ferríticas con carburos precipitados, base de los aceros inoxidables ferríticos.
- Para conseguir estructuras totalmente martensíticas es preciso enfriar rápidamente aleaciones con contenidos en Cr inferiores al que marca el límite del bucle γ , que es tanto mayor cuanto mayor es el contenido en carbono. Contenidos en Cr superiores al límite del bucle γ (13-13,5% para los contenidos en C mostrados en las Figuras 22.2 y 22.3) darían lugar a estructuras conteniendo ferrita y martensita o ferrita, martensita y carburos.

Respecto a la influencia del níquel, de manera general, se puede afirmar que éste amplía el campo de estabilidad de la austenita, puesto que se trata de un elemento gammágeno. Por otra parte, el Ni rebaja la temperatura a la que ocurre la transformación $\alpha \Rightarrow \gamma$, de tal manera que la aleación hierro-níquel con 25% de níquel presenta una estructura austenítica a temperatura ambiente.

Por otro lado, el Ni aumenta la capacidad de temple de los aceros al carbono porque reduce la velocidad crítica de enfriamiento. Esto se pone de manifiesto en el diagrama de Guillet (Figura 22.4) en el que se pueden comprobar las cantidades necesarias de níquel para conseguir aleaciones hierro-níquel-carbono martensíticas y austeníticas.

De igual forma se deduce que cuanto mayor es el contenido de carbono menor es el níquel necesario para conseguir estructuras austeníticas, ya que el carbono es también un elemento gammágeno.

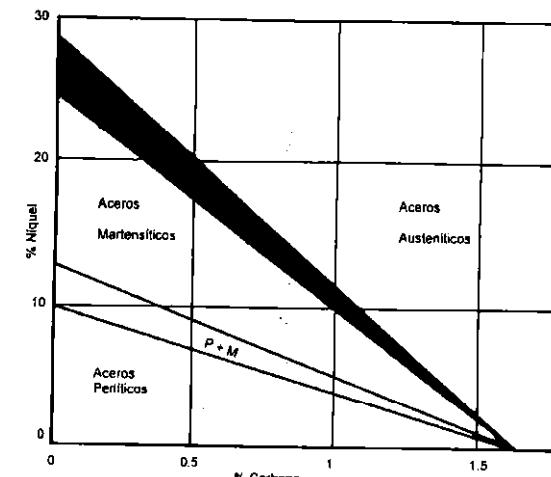


Figura 22.4. Diagrama de Guillet.

b) El sistema Fe-Ni

El diagrama hierro-níquel se muestra en la Figura 22.5. El comportamiento del níquel contrasta fuertemente con el del cromo. El campo austenítico se amplía mediante la adición creciente de níquel. Este elemento es denominado gammágeno o formador de austenita. Su presencia rebaja la temperatura a la que ocurre la transformación $\alpha \Rightarrow \gamma$, y los aceros con poco carbono que contienen más de 24% de níquel presentan una estructura austenítica a temperatura ambiente. Este contenido de níquel es menor si el porcentaje de carbono se incrementa.

En la práctica real, particularmente a las temperaturas más bajas, los constituyentes de equilibrio no se forman como lo predice el diagrama. Esto sucede debido a que los átomos sustitucionales grandes, como el níquel, difunden muy lentamente en el hierro. Los tiempos habituales y/o las velocidades de enfriamiento son, normalmente, insuficientes para permitir que se com-

pletan los mecanismos de difusión necesarios para alcanzar el equilibrio.

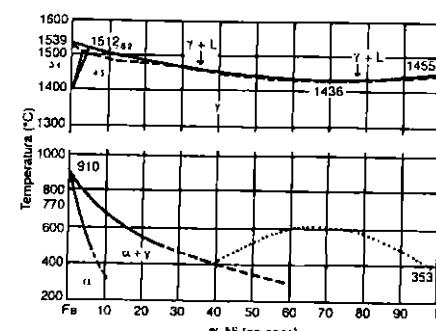


Figura 22.5. Diagrama de equilibrio termodinámico Fe-Ni.

En el enfriamiento, la temperatura para la transformación $\gamma \Rightarrow \alpha$ está por debajo de la indi-

cada para condiciones de equilibrio, y, en lugar de dicha transformación, se transforma en martensita. En aleaciones con contenidos bajos de níquel y carbono el producto de la transformación es cúbico centrado en el cuerpo y no tetragonal como en el caso de las martensitas formadas en los aceros al carbono.

c) El sistema Fe-Cr-Ni

Wever y Jellinghaus trazaron un diagrama Fe-Cr-Ni en el que indican la formación, a temperatura ambiente, de las distintas microestructuras de dichas aleaciones según el contenido de hierro, cromo y níquel (Figura 22.6). También indican la formación de la fase sigma (σ), aunque no detallan con precisión los límites entre los cuales se forma.

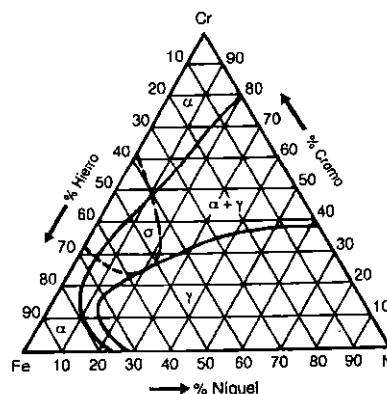


Figura 22.6. Diagrama Fe-Cr-Ni a temperatura ambiente (Wever y Jellinghaus).

El diagrama de la Figura 22.7, desarrollado por Jenkins, es de interés práctico cuando se trata de transformaciones en caliente o de tratamientos térmicos. En él se indican las distintas estructuras formadas por las aleaciones hierro-

cromo-níquel a 1.000 °C. No aparece fase sigma (σ) al haber sido trazado a una temperatura en la que dicha fase está disuelta.

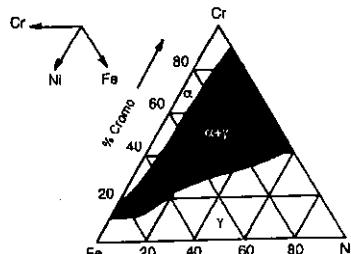


Figura 22.7. Diagrama Fe-Cr-Ni a 1.000 °C.

Para temperaturas inferiores se puede comprobar:

- Que la fase sigma (σ) se forma con mayor lentitud en las aleaciones Fe-Cr-Ni que en las Fe-Cr.
- Que en las aleaciones Fe-Cr-Ni el límite superior de estabilidad de la fase sigma (σ) es cercano a los 920 °C y, por consiguiente, superior al que corresponde a las aleaciones Fe-Cr (= 820 °C).
- Que la precipitación de la fase sigma es mucho más rápida en las aleaciones de estructura bifásica ($\alpha + \gamma$) que en las austeníticas.
- En general, se puede decir que la formación de la fase sigma (σ) puede producirse, en mayor o menor medida, en casi todos los aceros inoxidables y refractarios comerciales.

Una alternativa para visualizar la relación de fases en el sistema Fe-Cr-Ni es el uso de secciones para contenidos constantes de hierro. La Figura 22.8 muestra secciones para contenidos de hierro de 50, 60, 70, 80 y 90%. En estos diagramas las líneas punteadas que se utilizan para separar los campos de las fases a las temperatu-

ras más bajas significan que las transformaciones no se observan bajo condiciones prácticas. Una aleación enfriada desde el campo y a través de las líneas punteadas permanecerá austenítica, y ésta es la razón para que, en estas aleaciones, se diga que esta fase es metaestable.

La Figura 22.8 revela también cómo cambia la forma del campo austenítico con el contenido cada vez mayor de Ni+Cr. A medida que el contenido de hierro disminuye, el campo $\alpha + \gamma$ se amplía, de tal manera que es posible tener aleaciones con contenidos totales de cromo y níquel suficientes para que posean buena resistencia a la corrosión, sin ser totalmente austeníticas. Tales aleaciones se producen comercialmente, por lo general, con incorporación de molibdeno. La estructura de estas aleaciones está constituida por austenita, con distintas morfologías, en una matriz ferrítica. Debido a su constitución bifásica de equilibrio tales aleaciones son llamadas DÚPLEX (aceros inoxidables dúplex).

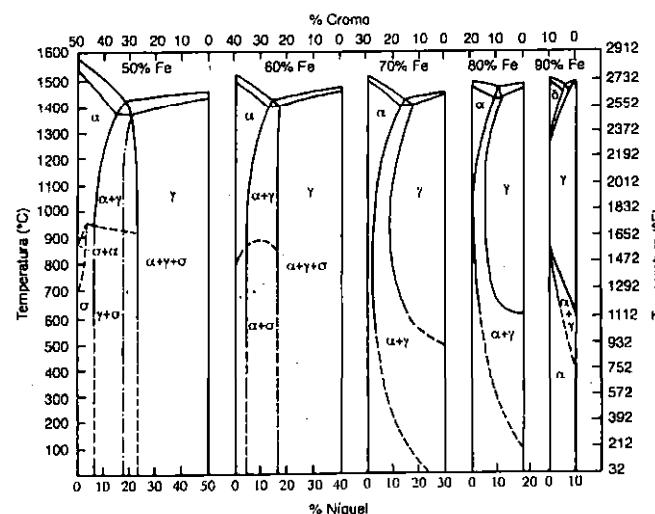


Figura 22.8. Secciones del diagrama ternario Fe-Cr-Ni para distintos contenidos en hierro.

El contenido en carbono afecta también a los márgenes de estabilidad de las distintas fases en el sistema Fe-Cr-Ni; su efecto es doble: estabiliza la austenita y forma carburos que retiran cromo de la solución sólida. La acción conjunta del níquel y el carbono sobre las aleaciones hierro-cromo puede analizarse a través de los diagramas que se reproducen en las Figuras 22.9 y 22.10, a partir de las cuales se puede afirmar que, con 4% de níquel, la zona de ferrita delta se traslada a temperaturas más altas; la estabilidad de la austenita durante el enfriamiento se incrementa de tal manera que se pueden obtener estructuras austeníticas a temperatura ambiente. Con contenidos de níquel del 8%, la estructura mixta ($\gamma + \delta$) sólo existe a temperaturas muy altas y con contenidos muy bajos de carbono. Si esto no ocurre, el campo austenítico se amplía de manera relevante y persiste a temperatura ambiente. En esta circunstancia se basan los aceros inoxidables austeníticos.

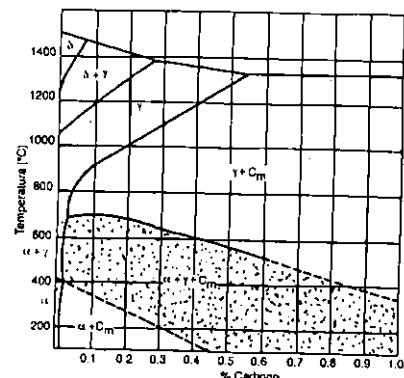


Figura 22.9. Diagrama correspondiente a los aceros inoxidables 18% Cr - 4% Ni.

Los carburos en las aleaciones con 8% níquel sólo se disuelven a temperaturas muy altas. En general, la solubilización del carburo se da a temperaturas cada vez mayores al aumentar el contenido en C de la aleación. En estos casos, la solubilización promueve el crecimiento de grano con la consiguiente pérdida de tenacidad.

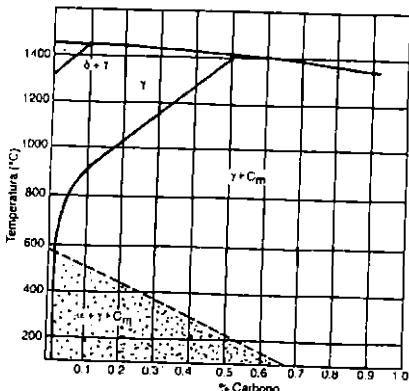


Figura 22.10. Diagrama correspondiente a los aceros inoxidables 18% Cr - 8% Ni.

Por lo que respecta a la influencia de otros elementos de aleación, de forma resumida, se puede decir lo siguiente:

- **Molibdeno.** La principal razón para adicionar molibdeno es mejorar más las características de resistencia a la corrosión, y de forma especial respecto a la corrosión por picadura. Una razón adicional es aumentar la resistencia a temperaturas elevadas.

El molibdeno es un fuerte promotor de ferrita (alfágeno); por tanto, se debe esperar la presencia de ferrita en aleaciones estándard 18Ni 8Cr (18/8) si se adiciona molibdeno en cantidades apreciables; en este caso los granos de ferrita son lugares preferidos para la formación de la base σ . La Figura 22.11 muestra el efecto del molibdeno sobre las fases de equilibrio de aleaciones Fe-Cr-Ni enfriados al aire desde 1.100 a 1.150 °C. Se observa que el campo γ se reduce al aumentar el contenido en Mo y casi desaparece para contenidos de este elemento del orden del 7% o superiores.

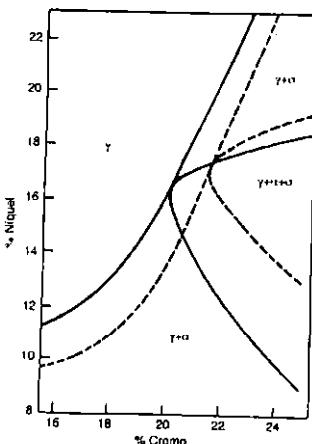


Figura 22.11. Influencia del Mo sobre las fases de equilibrio del sistema Fe-Cr-Ni enfriado en el aire desde 1.125 °C.

Línea continua: 3% Mo. Línea de trazos: 2% Mo.

- **Niobio y titanio.** Son agregados a las aleaciones 18/8 de composición estándar, no con el fin de mejorar propiedades de resistencia a la corrosión, en general, sino en particular para reducir el efecto dañino de la precipitación de carburos de cromo y la consiguiente sensibilización a la corrosión intergranular, tal como se describió en el Capítulo 10.

La cantidad requerida de niobio y titanio está gobernada por las cantidades de carbono presente en el acero. El Nb se adiciona en cantidades que son de 7 a 10 veces las del C. Cuanto más alto es el porcentaje de C más alta es la cantidad requerida. Un exceso de Nb no es recomendable, pues éste se considera responsable del agrietamiento en caliente de las uniones soldadas. Se recomienda generalmente que las adiciones de titanio sean al menos de 5 a 6 veces el contenido de C.

El Nb y el titanio son formadores de ferrita (α), principalmente el titanio, el cual, cuando se encuentra en una proporción superior al 0,8-1,0%, permite la formación de pequeñas cantidades de fase α en aleaciones 18/8 especialmente a temperaturas elevadas. Como consecuencia de lo anterior estos elementos son considerados promotores de fase σ .

Ambos elementos (Ti y Nb) tienen afinidad por el nitrógeno. Si el nitrógeno se encuentra en cantidades apreciables en un acero inoxidable, se debe aumentar el contenido para que, a pesar de la formación de nitruros de Ti y posiblemente de Nb, quede una parte que cumpla el papel estabilizador.

- **Silicio.** Se emplea principalmente en las aleaciones resistentes al calor. Actúa sobre la estructura de manera similar al cromo, se trata de un elemento alfágeno y, por tanto, disminuye el campo de estabilidad de la fase γ , también se emplea para mejorar la resistencia a la corrosión electroquímica en aceros inoxidables en contacto con medios muy oxidantes (eleva el potencial de transpiración).

Por último, y por las razones ya citadas, es preciso prestar atención particular a la posible formación de fase sigma. Una de las razones de la formación de la fase sigma en este tipo de aleaciones puede ser la presencia de ferrita en las mismas. Como ya se ha comentado, cuando a éstas se les mantiene durante largo tiempo a temperaturas comprendidas entre los 600 y los 820 °C, la ferrita se transforma en un compuesto intermetálico de hierro y cromo conocido como fase sigma.

Esta fase se caracteriza fundamentalmente por inducir en la aleación a la pérdida de ductilidad, resiliencia y resistencia a la corrosión, y sus características fundamentales son:

- Dureza superior a 900 Vickers.
- Una gran fragilidad que, unida a que la transformación de la fase alfa en sigma se hace con contracción, hace que aparezcan en el material grietas muy finas.
- Hasta hace poco tiempo se la consideraba no magnética, pero según varios trabajos posteriores que estudian la cinética de la transformación de esta fase, se ha comprobado la existencia de un notable paramagnetismo.

La fase sigma no solamente se forma en los aceros altos en cromo, ya que puede darse en los aceros ferríticos (aleaciones Fe-Cr-C) con contenidos de cromo desde 14%, sino que también hay posibilidad de que se forme en los aceros austeníticos y austeno-ferríticos dúplex, sobre todo si está favorecida por la presencia de una fase rica en cromo, como es el caso del de 25% de cromo y 20% de níquel (aceros refractarios).

Los elementos de aleación silicio, molibdeno, niobio y titanio, al favorecer la formación de la fase alfa, favorecen la formación de la fase sigma. La precipitación de la fase sigma también aumenta cuando el acero ha sido sometido previamente a deformación en frío.

La fase sigma precipita más rápidamente en las aleaciones con estructura bifásica ($\alpha + \gamma$), y es perjudicial en la mayoría de los casos. Con un tratamiento térmico se puede disolver en la austenita, transformándola de nuevo en ferrita delta.

22.2.2. Aceros inoxidables

A comienzos del presente siglo se observó que la adición de cromo a las aleaciones hierro-carbono aportaba a éstas resistencia prácticamente total a la corrosión atmosférica. Se determinó también que el contenido mínimo de cromo para que el acero adquiriera estas características era el 12% en peso. A estas aleaciones, que lógicamente pueden incluir otros elementos de aleación, en general, en menor proporción, se les dio el nombre de aceros inoxidables. La Figura 22.12 muestra la reducción de la velocidad de corrosión en la atmósfera de las aleaciones Fe/Cr cuando se alcanza una proporción de Cr próxima al 12% en peso.

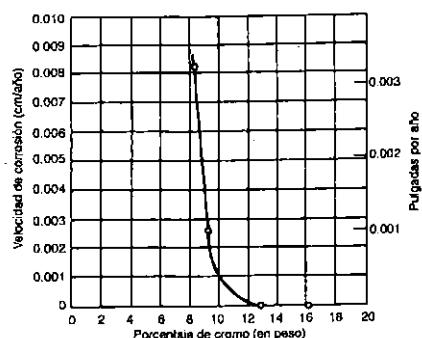


Figura 22.12. Influencia del contenido en Cr en la velocidad de corrosión de aleaciones Fe-Cr en contacto con la atmósfera (tomado de Uhlig, H.: *Corrosion and Corrosion Control*).

Básicamente, se puede decir que el cromo favorece la resistencia a la corrosión suministrando a la aleación una capa pasiva estable en medios oxidantes. El potencial oxidante suministrado por el O_2 atmosférico es suficiente para provocar la formación de esta película pasiva.

Hoy día, lógicamente, el interés de los aceros inoxidables va mucho más allá de su empleo en

contacto con la atmósfera, y son utilizados, incluyendo distintos elementos de aleación, en la industria química, petroquímica, aeronáutica, etc.

En función de la microestructura que presentan a temperatura ambiente y teniendo en cuenta lo expuesto en los apartados precedentes los aceros inoxidables se clasifican, por familias, en:

A) Aceros inoxidables martensíticos

Contienen de un 12 a un 18% de Cr y de un 0,1 a 0,5% de C. Como su nombre indica pueden ser templados y revenidos, su resistencia a la corrosión crece con el contenido en Cr pero es siempre inferior a la de los inoxidables ferríticos y austeníticos; sin embargo, en contacto con la atmósfera, el agua y el vapor de agua los resultados son satisfactorios en numerosos casos.

Los aceros inoxidables martensíticos pueden dividirse en cuatro grupos, como se describe en el Cuadro 22.1.

CUADRO 22.1.
Clasificación, por grupos, de los aceros inoxidables martensíticos.

	Contenido de carbono (%)	Contenido de cromo (%)
Grupo I	Menos de 0.15	12 a 14
Grupo II	0.20 a 0.40	13 a 15
Grupo III	0.60 a 1.40	14 a 16
Grupo IV	0.1 (con níquel 2 a 4%)	16 a 18

Los aceros de este tipo se utilizan a menudo tanto por sus buenas propiedades mecánicas como por su resistencia a la corrosión. Sus aplicaciones son numerosísimas: palas de turbina a vapor, válvulas para motores, pernos y tuercas, tornillos, piezas mecánicas (accesorios para bombas, ejes y hélices marinas, cojinetes, accesorios aeronáuticos), muelles, decoración y utensilios domésticos, cuchillería, instrumentos de cirugía, industria química (petróleo), industria alimenticia, grifería (vapor hiperacrítico), instrumentos de

medida (pies de rey), hojas y navajas de afeitar, bolas para rodamientos (estas dos últimas aplicaciones emplean los aceros del grupo III únicamente), etc.

A continuación se suministra una lista de los medios en los que la resistencia química de los aceros de los grupos I y II es excelente a temperatura ordinaria:

- **Ácidos orgánicos.** Ácido acético (concentrado o a menos del 10%). (Corrosión en el ácido al 30% y en los vapores acéticos en frío). Ácidos benzoico, oleico, esteárico, píperico, pirogálico, tánico, úrico.
- **Ácidos inorgánicos.** Ácido nítrico (salvo a concentración inferior al 1%). Ácido bórico.
- **Soluciones salinas.** Carbonatos amónico, sódico, potásico, cálcico, magnésico. Sulfatos sódico y potásico (ataque muy débil en las soluciones de sulfato amónico, magnésico y de aluminio). Nitratos de todos los metales. Sales de ácidos orgánicos.
- **Bases.** Hidróxidos sódico, potásico, cálcico, amónico.
- **Agua.**
- **Otras sustancias.** Productos alimenticios: vinagres (en ausencia de sal), jugos de frutas, café, té, leche, alcohol industrial, éter, petróleo y aceites minerales.
- **Resistencia de la corrosión atmosférica.** Resisten únicamente en atmósferas rurales. La resistencia en el agua de mar es mediocre, sobre todo en contacto con las aleaciones de cobre, el caucho y la fauna y flora marinas. En estas condiciones los aceros del grupo IV ofrecen una resistencia claramente superior. Ocurre lo mismo en las soluciones de ácidos orgánicos como ácido fórmico, láctico, cítrico, tartárico, málico y oxálico.

B) Aceros inoxidables ferríticos

Contienen de un 15 a un 30% en Cr y su contenido en C aumenta al aumentar la proporción de Cr, pudiendo llegar hasta el 0,35% cuando el

contenido en este metal es próximo al 30%. Son magnéticos, de dureza poco elevada y no toman temple.

Su resistencia a la corrosión es intermedia entre la correspondiente a los martensíticos (más baja) y austeníticos (más alta).

Resisten bastante bien la corrosión atmosférica mientras la atmósfera no sea muy agresiva (industrial o marina) y el contacto con determinados productos químicos, sobre todo los oxidantes como el HNO_3 y alimenticios. Más concretamente pueden emplearse con éxito en los siguientes medios:

- Ácidos inorgánicos

- Ácidos nítrico: a todas las concentraciones inferiores o iguales a 40% Be hasta una temperatura de 60-70 °C. Si la concentración no pasa del 50% estos aceros resisten incluso en el ácido hirviendo.
- Soluciones sulfonáticas frías: resisten si la proporción entre la concentración de ácido nítrico y la del sulfúrico es superior a 2.
- Ácido fosfórico: diluido y frío.

- Ácidos orgánicos

- Ácidos acético: hasta una concentración de 20% o entre 70 y 100% a 50 °C (las concentraciones comprendidas entre 20 y 70% son particularmente agresivas).
- Ácido fórmico: hasta 20% en frío.
- Ácidos cítrico y tartárico: a toda concentración en frío.

- Soluciones salinas frías a temperatura moderada

- Sulfato amónico, sulfato de aluminio, soluciones de alumbres, sulfato ferroso, sales oxidantes, cromatos, permanganatos.

- Productos alimenticios

- Como tiene una importancia capital el evitar toda contaminación durante la manipulación de estos productos, se recomienda la utilización de los aceros ferríticos al cromo en lugar de los martensíticos, cuando las características mecánicas (dureza) no representan el problema principal. Es el caso, por ejemplo, de los

utensilios de cocina y de los cubiertos de mesa.

- *Corrosión atmosférica*

- Los aceros ferríticos al cromo resisten bien en las atmósferas rurales y urbanas, pero su resistencia es insuficiente en ciertas atmósferas industriales y marinas. Se emplean, a menudo, para la decoración.

- *Agua de mar*

- La resistencia de los aceros ferríticos en el agua de mar es buena si aquélla no está estancada y no contiene organismos o microorganismos marinos. La acción de las pilas locales, si están en contacto con aleaciones de cobre, es muy débil, al contrario de lo que ocurría en el caso de los aceros martensíticos de 13% de cromo.

Por lo que respecta a los aceros inoxidables ferríticos con contenidos en cromo entre 25 y 30%, la mayor utilidad se deriva de su alta resistencia a la oxidación y a la sulfuración a elevada temperatura. Su empleo en medios corrosivos a temperaturas convencionales es muy limitado, pues sus prestaciones son similares a las del grupo anterior y su precio superior.

C) Aceros inoxidables austeníticos

Son aleaciones en las que el Ni entra como uno de los elementos mayoritarios (generalmente por encima del 8%); su composición, de cualquier manera, es equilibrada con el fin de que a la temperatura ordinaria, bien sea en estado estable o metaestable, su estructura sea totalmente austenítica. Son amagnéticos y no pueden ser endurecidos por temple. Sí, en cambio, pueden hacerlo por trabajo en frío. Para lograr la máxima ductilidad y resistencia a la corrosión deben ser enfriados rápidamente desde los 1000° a 1150 °C.

Su resistencia a la corrosión atmosférica, al agua y al vapor es superior a la de las dos familias anteriores; igual ocurre por lo que respecta a algunos productos químicos. La adición de Mo mejora su resistencia a la corrosión por picaduras en medios ácidos con cloruros y a la corrosión

bajo tensión. Es interesante destacar que, debido al precio alto y fluctuante del Ni en el mercado, en los últimos años se desarrollan aceros inoxidables austeníticos sustituyendo la mayor parte del Ni por otros elementos gaumágenos como Mn y N. España es pionera en este campo. Por su importancia industrial, derivada de una buena relación prestaciones/precio, se dedica a continuación atención más detallada al comportamiento frente a la corrosión de los aceros inoxidables austeníticos en contacto con diferentes medios agresivos.

- *Agua de mar.* En general, la resistencia de los aceros inoxidables en el agua de mar es bastante débil cuando el metal está completamente sumergido y cuando existe contacto con depósitos de algas, organismos marinos más o menos descompuestos u otras sustancias, incluso inertes o aislantes (juntas). Esta corrosión se presenta, en general, bajo la forma de picaduras.

La resistencia en el agua de mar aumenta con el contenido de cromo, si las condiciones del medio corrosivo son las mismas. La adición de níquel mejora mucho la resistencia, sin que pueda afirmarse que esta mejora se deba a la presencia de níquel o al cambio de estructura; efectivamente, un acero austenítico 18-8 resiste mejor que uno ferrítico con el mismo contenido de cromo. Si se emplea como criterio de comparación la pérdida de peso, el acero austenítico 18-8 resiste veinte veces más que un acero ferrítico, que tiene un contenido de cromo aproximadamente igual.

En cambio, si se examina la profundidad máxima de las picaduras causadas por el agua de mar, se observa que es aproximadamente la misma en el acero austenítico que en el ferrítico. Es preciso añadir molibdeno o aumentar el contenido de cromo para reducir la profundidad de las picaduras. El Cuadro 22.2 suministra datos de corrosión generalizada (pérdida de peso) y por picaduras de distintos tipos de aceros inoxidables en contacto con agua de mar.

CUADRO 22.2. Comportamiento frente a la corrosión de aceros inoxidables de distintas composiciones en contacto con agua de mar en movimiento.

Composición				Duración ensayo	Pérdida de peso	Prolfundidad de las picaduras
Cr	Ni	Mo	C	[días]	[mg/dm ²]	(mm)
13.15	-	-	0.08	568	6.7	1.4
17.28	-	-	0.10	568	5.1	2.5
25.50	-	-	0.08	322	3.0	1.6
18.16	9.23	-	0.08	667	2.45	1.0
18.43	9.41	-	0.07	438	0.7	chapa perforada
17.80	12.15	2.90	0.06	438	0.2	1.2
18.78	10.20	2.74	0.05	1923	0.6	1.0
24.03	20.95	-	0.12	643	0.2	0.1
24.03	20.95	-	0.12	988	0.7	chapa perforada

- *Ácidos inorgánicos*

- El comportamiento de los aceros inoxidables en las soluciones de ácido sulfúrico presenta problemas bastante complejos. Estas soluciones no son, por sí mismas, ni fuertemente oxidantes ni fuertemente reductoras, de manera que pequeñas cantidades de sustancias oxidantes o reductoras, o trazas de sales metálicas o de sustancias orgánicas en el seno de la solución bastan para convertir los aceros en activos o pasivos. Así, cuando se habla de la resistencia de aceros inoxidables en las soluciones sulfúricas, por ejemplo, es preciso indicar la composición exacta del medio corrosivo.
- En general, la resistencia a la corrosión del acero inoxidable austenítico crece con el contenido en níquel y disminuye al aumentar el contenido en cromo. Ambas tendencias se reflejan en las Figuras 22.13 y 22.14.

La adición de pequeñas cantidades de molibdeno (entre el 1 y el 4%) mejora de manera importante la resistencia a la corrosión del acero austenítico en contacto con ácido sulfúrico como consecuencia de la ampliación del campo de esta-

bilidad de la capa pasiva como muestra la Figura 22.15. Como consecuencia de ello, también se amplía el margen de utilización con garantía del material a condiciones más amplias de concentración de H_2SO_4 y temperatura (Figura 22.16).

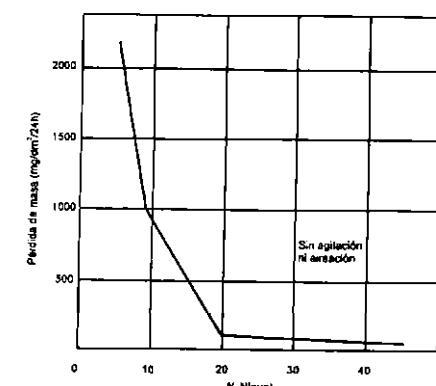


Figura 22.13. Influencia del contenido en Ni en la resistencia a la corrosión de aceros inoxidables en contacto con H_2SO_4 al 10% a temperatura ambiente (tomado de Colombe, H. y Hochmann, J. *Aceros inoxidables y Aceros refractarios*).

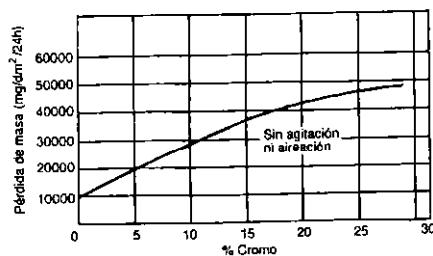


Figura 22.14. Influencia del contenido en Cr sobre la resistencia a la corrosión de aceros inoxidables en contacto con H_2SO_4 al 10% a temperatura ambiente (tomado de Colombier, H. y Hochmann, J.: *Aceros inoxidables y Aceros refractarios*).

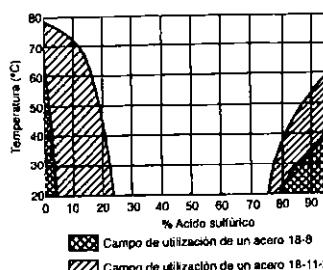


Figura 22.16. Influencia del contenido de Mo en el campo de utilización (pérdida de masa inferior a $25\text{ mg/dm}^2/\text{día}$) de aceros inoxidables tipo 18-8 en contacto con H_2SO_4 a distintas temperaturas y concentraciones (tomado de Colombier, H. y Hochmann, J.: *Aceros inoxidables y Aceros refractarios*).

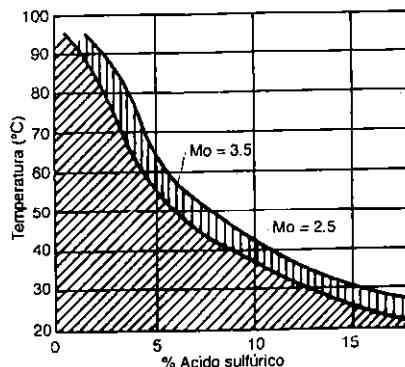


Figura 22.15. Influencia de la presencia de Mo en la extensión de la zona de pasividad de aceros inoxidables tipo 18/8 en contacto con H_2SO_4 a distintas temperaturas (tomado de Colombier, H. y Hochmann, J.: *Aceros inoxidables y Aceros refractarios*).

Por lo que respecta al ácido nítrico, la Figura 22.17 muestra la influencia del contenido en cromo en la velocidad de corrosión del material en contacto con este medio a distintas temperaturas.

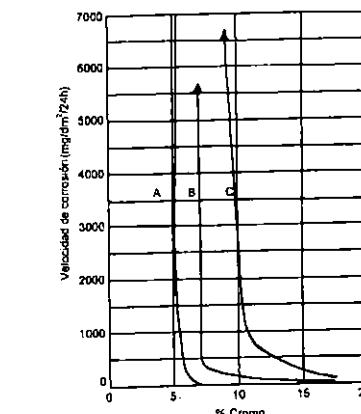


Figura 22.17. Influencia del contenido en Cr en la velocidad de corrosión de aleaciones Fe-Cr-Ni austeníticas en contacto con HNO_3 al 32% a distintas temperaturas (A: 15 °C, B: 80 °C y C: ebullición) (tomado de Colombier, H. y Hochmann, J.: *Aceros inoxidables y Aceros refractarios*).

En general, los aceros austeníticos se comportan mejor que los ferríticos para similares con-

tenidos en cromo. Es recomendable que el material tenga bajos contenidos en carbono y silicio, pues ambos elementos reducen la resistencia a la corrosión en contacto con ácido nítrico como se refleja en el Cuadro 22.3 para el caso del silicio.

CUADRO 22.3.
Comparación entre las velocidades de corrosión en $\text{mg}/\text{dm}^2/\text{día}$ en ácido nítrico a ebullición (10 períodos de 48 horas) de dos aceros inoxidables.

C	Si	Cr	N	Nb	Ácido [50%]	Ácido [65%]
≤ 0.03	0.4	18	10	-	48	100
≤ 0.03	≤ 0.3	25	20	0.2	14	33

da en espesor y pérdida de masa de aleaciones Ni-28% Mo en contacto con soluciones de HCl a distintas temperaturas.

CUADRO 22.4.

Datos de pérdida de masa en mg/dm^2 de tres aceros inoxidables austeníticos después de 24 horas en contacto con HCl a 40 °C. Se aportan resultados para tres concentraciones de ácido.

Concentración de ácido clorhídrico (% en peso)	0.5	1.0	5
18-8	500	600	1200
18-8 + 2% de cobre	200	300	300
18-8 + 3.5% de molibdeno	< 20	< 20	1200

En general, por tanto, se puede establecer que los aceros ferríticos de 16-18% de cromo pueden utilizarse en el ácido nítrico hasta la concentración de 65% (40-42° Be) y a temperaturas inferiores a 110 °C. Los aceros ferríticos de 25-30% de cromo pueden emplearse en el ácido del 65% hasta la temperatura de ebullición, pero debido a las dificultades de fabricación de estos aceros, se prefieren los austeníticos 18-8, que resisten en las mismas condiciones. En el ácido nítrico 65% hirviendo, se recomienda la utilización de los aceros del tipo 25-20 con contenido bajo de carbono y silicio.

Los aceros inoxidables austeníticos del tipo 18/8 y derivados presentan una resistencia a la corrosión moderada en contacto con HCl si la temperatura y la concentración de ácido son bajas, fundamentalmente si en la composición del material se incluye cobre o molibdeno. El Cuadro 22.4 muestra las pérdidas de peso en mg/dm^2 , al cabo de 24 horas de exposición, de distintos aceros austeníticos en contacto con tres concentraciones de HCl a 40 °C.

Como alternativa a los aceros inoxidables para altas concentraciones de ácido y elevada temperatura se sugiere el empleo de aleaciones Ni-Mo con contenidos en Mo entre el 20 y el 30% en peso. La Figura 22.18 suministra datos de perdi-

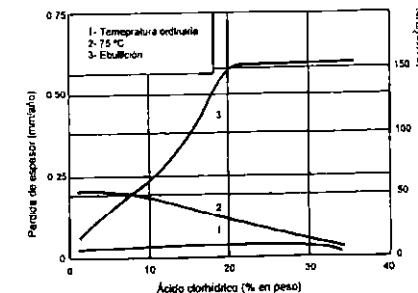


Figura 22.18. Resistencia a la corrosión de aleaciones Ni-28% Mo en HCl a distintas temperaturas (tomado de Colombier, H. y Hochmann, J.: *Aceros inoxidables y Aceros refractarios*).

De forma resumida se puede establecer que en el ácido clorhídrico diluido caliente es posible emplear los aceros inoxidables del tipo 20-25-Mo-Cu. En el ácido clorhídrico a cualquier concentración y temperatura, deben emplearse las aleaciones al níquel-molibdeno. Cuando se necesita evitar la contaminación de los productos manipulados, es preciso utilizar este tipo de

aleaciones, incluso si las temperaturas y concentraciones son las indicadas para utilizar otros materiales.

La acción de los medios conteniendo ácido fosfórico sobre los aceros inoxidables al cromo y sobre los aceros austeníticos del tipo 18-8 es bastante difícil de prever; a veces los ensayos de laboratorio son completamente contradictorios y la elección del tipo de acero que se va a utilizar exige una experiencia considerable en estos problemas. Pequeños cambios del tipo de impurezas existentes en el ácido o en la superficie del metal bastan para que el comportamiento de éste sea pésimo.

No obstante, la adición de molibdeno a los aceros 18-8 o el empleo de aceros austeníticos más aleados, como los del tipo 20-25-Mo-Cu (contenedores en Mo y Cu cercanos al 3% en peso) o de aleaciones de contenido elevado de molibdeno, permiten resolver casi todos los problemas provocados por la fabricación y utilización del ácido fosfórico.

Ácidos orgánicos. En general, el acero inoxidable austenítico del tipo 18/8 es el material adecuado para situar en contacto con estos medios agresivos. En situaciones extremas (soluciones hirviendo o cuando se requiere que la contaminación del catión metálico en el medio sea prácticamente nula) se puede recurrir a aceros austeníticos con Mo del tipo 20 Cr 25Ni 4% Mo o simplemente al tipo 18Cr 8Ni 2,5Mo (tipo 316) según la agresividad del ácido.

d) Aceros inoxidables dúplex

Los aceros inoxidables dúplex se caracterizan fundamentalmente por la presencia de una estructura bifásica compuesta de granos de ferrita, denominada δ y α , y austenita (γ). La fracción volumétrica de cada fase depende, principalmente, de la composición química de la aleación y de la temperatura de solubilización empleada. Debido a que los aceros inoxidables dúplex están constituidos por cuatro elementos de aleación

principales (Cr, Ni, Mo, N) y, en algunos casos, por otros aleantes secundarios (Si, Cu, W, Mn), resulta muy difícil predecir la microestructura, aun en condiciones de equilibrio. Una de las formas más simplificadas de representar el diagrama de fases de estas aleaciones es a través de un diagrama pseudobinario Fe-Cr-Ni que se muestra en la Figura 22.19, donde los contenidos de Cr y Ni de los aceros inoxidables dúplex han sido reemplazados por las relaciones Cr_{equiv}/Ni_{equiv} correspondientes. La región sombreada indica el rango de composiciones químicas de los aceros inoxidables dúplex comerciales y en ella se pueden apreciar también las relaciones Cr_{equiv}/Ni_{equiv} de tres aceros inoxidables dúplex conocidos comercialmente.

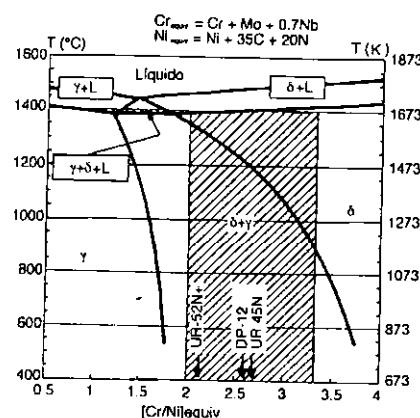


Figura 22.19. Diagrama pseudobinario Fe-Cr-Ni.

De acuerdo al diagrama de la Figura 22.19, la solidificación de cualquiera de los aceros inoxidables dúplex comerciales se produce por la transformación de la fase líquida a ferrita δ . Posteriormente, cuando la temperatura de la aleación ha descendido hasta alcanzar la línea de solvus de δ , comienza la transformación ferrita \Rightarrow austenita. Las características de esta transfor-

mación están en función de la composición química del acero y de la velocidad de enfriamiento a través de esta región bifásica.

Como consecuencia de la transformación ferrita \Rightarrow austenita se producirá un reparto de los elementos aleantes entre las dos fases. La austenita tendrá mayores concentraciones de N, C, Ni, Cu, Mn (elementos gammágenos), mientras que la ferrita se enriquecerá de C, W y Mo (elementos alfágenos). Esta partición de elementos de aleación es controlada por los mecanismos de difusión y, por ello, se verá afectada significativamente por la temperatura y por la cinética de la transformación.

Además de las fases mayoritarias descritas pueden aparecer otras que condicionan, en ocasiones, las propiedades mecánicas y de comportamiento, a la corrosión de estas aleaciones. Así, por ejemplo, la fase sigma (σ), un compuesto intermetálico formado por Fe, C, Ni y Mo al que se ha hecho referencia en apartados anteriores, es una fase secundaria muy común en los aceros inoxidables dúplex y en extremo perjudicial para las propiedades de estos materiales. Su composición química se ajusta, según algunos autores, a la fórmula Fe-30% C-4% Ni-(4 a 7)% Mo, con estructura cristalina tetraédrica y parámetros de red $a = 0,88 \text{ nm}$ y $c = 0,45 \text{ nm}$.

Su cinética de formación depende significativamente de la composición química del acero, la microestructura de partida, el grado de deformación en frío del material y, naturalmente, de la temperatura de precipitación. La formación de la fase σ ha sido observada en el rango de temperaturas de 650-1.000 °C, siendo más rápida la transformación a temperaturas entre 850-950 °C.

La fase σ inicia su nucleación preferentemente en las interfasas ferrita-austenita, en los límites de subgranos de la ferrita y en las regiones adyacentes a los carburos $M_{23}C_6$. En presencia de γ la fase σ tiende a nuclear en sus límites de grano y crecer posteriormente hacia el interior de los granos de ferrita.

La precipitación de la fase σ no sólo tiene un efecto muy perjudicial sobre la ductilidad y tenacidad de estos materiales, sino que también pue-

de afectar significativamente al comportamiento frente a la corrosión, debido fundamentalmente a la disminución de Cr en las zonas adyacentes de la matriz ferrítica.

La primera generación de aceros inoxidables dúplex se caracterizaron por un bajo contenido de N y relativamente altas concentraciones de C ($\approx 0,03\%$). Por ello, estos materiales, en sus inicios, fueron susceptibles a la corrosión intergranular por precipitación de carburos de cromo.

Hoy en día, las nuevas generaciones de aceros dúplex y super-dúplex poseen contenidos de C muy reducidos ($\leq 0,015\%$), mientras que el N se ha convertido en un aleante de importancia muy significativa, alcanzando valores entre 0,10 y 0,26%. Ello ha incrementado la posibilidad de presencia de nitruros del tipo Cr_2N en la microestructura de estos materiales.

La precipitación de Cr_2N se produce, predominantemente, a temperaturas entre 700-900 °C. Se desarrollan en las interfasas δ/δ o en el interior de las mismas en forma de placas muy finas. El nitróxido Cr_2N tiene una estructura hexagonal y puede formarse, en algunos aceros dúplex, casi simultáneamente con el carburo $M_{23}C_6$.

La formación de nitruros precede a la precipitación de otras fases secundarias como la fase σ , X , R , etc., a las que se hará referencia más adelante, e, incluso, las retarda, lo cual es una ventaja que se aprovecha en los aceros dúplex altos en N para compensar el efecto desfavorable que producen otros elementos aleantes como el Mo (fuerte promotor de la precipitación de fases secundarias).

Al igual que la fase σ , los nitruros Cr_2N pueden tener un efecto perjudicial en el comportamiento frente a la corrosión de estos aceros, pues también provocan una disminución de Cr en la ferrita circundante a ellos.

Asimismo, se han encontrado en los aceros dúplex otros tipos de nitruros, como el CrN de estructura cúbica, que ha sido detectado mayoritariamente en la zona afectada por el calor (ZAC) de uniones soldadas, y el nitróxido π , que contiene aproximadamente 28% Fe, 35% C, 3% Ni y 34% Mo. Esta fase precipita intergranularmente y tiene un efecto muy negativo en la tenacidad de estos materiales.

Es posible detectar también, aunque en menor proporción, carburos de los tipos M_7C_3 y $M_{23}C_6$, que se forman preferencialmente por debajo de 950 °C; ambos tipos de carburos precipitan entre los límites de fase δ/γ , δ/δ y γ/γ .

Los compuestos intermetálicos conocidos como fase "Chi" (X) y fase "R" son menos comunes y aparecen en mucha menor proporción que la fase σ . La fase Chi es un compuesto intermetálico que precipita preferentemente en el rango de temperaturas de 700 a 900 °C. Su composición química aproximada es 50% Fe, 25% C, 3% Ni y 14-20% Mo; ello indica que aceros dúplex con elevados contenidos de Mo son particularmente susceptibles a la formación de esta fase. Su efecto sobre las propiedades mecánicas y químicas de los aceros dúplex es muy parecido al de la fase σ . Su presencia en la microestructura, en la mayoría de los casos, es poco significativa.

La fase R precipita a temperaturas comprendidas entre 550-650°. Es un compuesto intermetálico rico en Mo, con una composición aproximada de 31% Fe, 25% C, 6% Ni, 34% Mo y 4% Si. Su presencia en el acero es muy perjudicial para sus propiedades mecánicas (tenacidad y ductilidad) y de resistencia a la corrosión.

El Cuadro 22.5 muestra las características cristalográficas de las diferentes fases presentes en los aceros inoxidables dúplex.

CUADRO 22.5.
Características cristalográficas de las diferentes fases presentes en los aceros inoxidables dúplex.

Fases	Estructura (nm)	Parámetros por celda	Átomos
δ , α' , $M_{23}C_6$	CC	$a = 0.2866$	2
	CCC	$a = 1.0645$	116
γ	CCC	$a = 0.3539$	2
σ	Tetragonal	$a = 0.8800$	30
		$c = 0.4583$	
X	CC	$a = 0.8920$	58
R	Trigonal	$a = 0.8959$	53
		$\alpha = 74.30'$	

El comportamiento frente a la corrosión de los aceros dúplex es, sin lugar a duda, la característica más importante de estos materiales. Su resistencia a muchos medios agresivos es comparable o incluso superior a la de los aceros inoxidables austeníticos convencionales. Dentro de las muchas formas de corrosión, las más importantes que afectan a los aceros inoxidables, tanto por su grado de incidencia como por el alto riesgo que ellas suponen respecto a la integridad de los equipos, pueden resumirse en dos grandes grupos: corrosión localizada (corrosión por picadura, corrosión en resquicios y corrosión intergranular) y corrosión bajo tensión.

Los aceros inoxidables dúplex son prácticamente inmunes a la corrosión intergranular debido a la precipitación de carburos de Cr del tipo $M_{23}C_6$. Esto se debe a dos razones: la precipitación de carburos se produciría preferencialmente en la ferrita debido a su mayor contenido de Cr, produciendo un empobrecimiento de este elemento en las zonas adyacentes al precipitado. Sin embargo, debido a la mayor velocidad de difusión de los elementos de aleación en esta fase, el perfil de concentración de Cr en la región empobrecida resulta más ancho y menos profundo, reduciendo con ello el riesgo de sensibilización. Asimismo, el contenido de C tan bajo (0,015%) que presentan los aceros inoxidables dúplex de última generación inhibe prácticamente la precipitación de carburos en estos materiales.

La resistencia a la corrosión por picadura, en presencia de cloruros y otros aniones agresivos, es, en general, superior a la de los aceros inoxidables austeníticos debido fundamentalmente a una concentración equilibrada de elementos de aleación en cada una de las fases mayoritarias, lo que proporciona capas pasivas de alta estabilidad.

No obstante, la presencia de fases secundarias reduce de manera relevante la resistencia a la corrosión por picaduras de los aceros inoxidables dúplex, pues su presencia facilita el ataque localizado por disolución selectiva de las mismas (suelen presentar comportamiento anódico respecto a las fases mayoritarias) y reducen la

estabilidad local de las películas pasivas. La Figura 22.20 muestra esquemáticamente las fases secundarias que influyen sobre la corrosión por picadura de estos materiales y su localización presente.

Por último, es preciso destacar el buen comportamiento de estas aleaciones respecto a fenómenos de corrosión bajo tensión en presencia de cloruros, lo que les hace el sustituto adecuado, en muchas aplicaciones, de los aceros inoxidables austeníticos.

El Cuadro 22.6 suministra información sobre la influencia de los elementos de aleación más habituales en la resistencia a la corrosión de los aceros inoxidables dúplex.

Por último, el Cuadro 22.7 muestra las aplicaciones industriales más habituales de estos materiales.

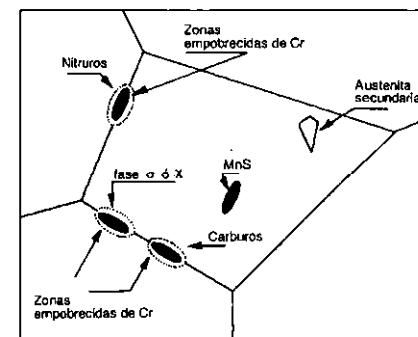


Figura 22.20. Representación esquemática de las fases secundarias que influyen en el comportamiento ante la corrosión por picadura de aceros inoxidables dúplex y su localización (tomado de Fosca, C.: Tesis doctoral).

CUADRO 22.6.
Influencia de los elementos de aleación más habituales en la resistencia a la corrosión de los aceros inoxidables dúplex.

Elemento	Efecto	Razones
C	Negativa	Causa precipitación de $M_{23}C_6$ provocando empobrecimiento de Cr.
Si	Positivo	Estabiliza la película pasiva de la aleación.
Mn	Negativo	MnS son puntos de inicio de picaduras. Mn desestabiliza la capa pasiva.
S	Negativo	Sulfuros favorecen la formación de picaduras.
C	Positivo	Estabiliza la capa pasiva.
Ni	Negativa	Diluye N en γ , lo que reduce su resistencia a la picadura.
Mo	Positivo	Estabiliza la película pasiva y mejora la resistencia a la picadura.
N	Positivo	Incrementa significativamente la resistencia a la picadura de γ .
Cu	Discutible	Efecto positivo o negativo.
W	Positivo	Efecto similar que el Mo.
% Ferrita	Positivo	Incrementa el % N, C y Mo de la fase γ .
Carburos y Nitruras de Cromo	Negativo en medios oxidados y con Cl^-	Producen empobrecimiento en C favoreciendo la corrosión por picaduras.
Fases s, c, R, G....	Negativo	Producen empobrecimiento en C y Mo en zonas adyacentes de la ferrita.

CUADRO 22.7.
Aplicaciones industriales más habituales de aceros inoxidables dúplex de distintas composiciones.

Sector	23% Cr (sin Mo)	22% Cr	25% Cr	25% (dúplex)
Industria química	Líneas de tuberías	Bombas, tanques químicos	Reactores de urea, agitadores, intercambiadores de calor	Evaporadores salinas, tuberías, bombas, sistemas
Industria petroquímica	Reactores tubulares	Equipos de desalimentación, desulfuración y unidades de destilación	Equipos para sistemas de desulfuración, carcasa de bombas	Tuberías expuestas a ambientes conteniendo Cl ⁻ o HCl
Industria del papel	Digestores, precalentadores, y evaporadores		Digestores y precalentadores	Equipos de blanqueo conteniendo Cl ⁻
Industria de generación de energía (nuclear y térmica)	Recalentadores, y evaporadores			Intercambiadores de calor y sistemas en condiciones geotérmicas o empleando salmuera
Producción de petróleo	Tuberías, enriodores		Líneas de transporte de amargo, bombas de inyección de agua de mar	Sistemas de enfriamiento, con agua de mar, bombas, separadores, recipientes a presión, válvulas.

22.2.3. Comportamiento de aleaciones en torno al sistema Fe-Cr-Ni a alta temperatura

Actualmente existen un cierto número de aleaciones que presentan una gran resistencia a la oxidación hasta 1.250 °C aproximadamente. En estas aleaciones el elemento básico es el hierro, el níquel o el cobalto. El principal elemento alaciente que confiere la resistencia a la oxidación es el cromo, acompañado a veces de silicio y de aluminio.

Cuando la aleación contiene únicamente un porcentaje pequeño de cromo, níquel, wolframio, silicio, vanadio o manganeso, los óxidos conservan la estructura de las películas de oxidación del hierro. Sin embargo, el análisis químico muestra que, salvo en el caso del manganeso, todos estos elementos de aleación se concentran en la capa contigua a la superficie del metal. Es fácil explicar este fenómeno pensando que estos elementos son menos solubles que el hierro en el óxido de hierro y que se difunden difícilmente.

En el caso de aleaciones base níquel éstas presentan una cierta particularidad: la capa interna muestra la presencia de níquel metálico. Se explica este fenómeno pensando que el hierro reduce el óxido de níquel.

Cuando el contenido de cromo, silicio o aluminio en el hierro sobrepasa un cierto límite que depende del elemento, de la temperatura y de la atmósfera, el mecanismo de oxidación cambia enormemente. Entonces se observa una sola película rica en el elemento de aleación. Se trata realmente de una oxidación preferente, que se efectúa sobre un elemento más oxidable que el hierro. Esta película, para que sea protectora, es indispensable que no sea volátil, ni fusible, es decir, debe ser refractaria a la temperatura de trabajo y que sea continua y poco permeable a los electrones, a los iones del metal de base y del oxígeno, de acuerdo con los aspectos básicos sobre el fenómeno de corrosión a alta temperatura descritos en el Capítulo 19. El Cuadro 22.8 muestra la composición de la película de óxidos de algunas aleaciones refractarias.

CUADRO 22.8.
Composición de la película de productos oxidados de algunas aleaciones refractarias.

Composición de la aleación			Temperatura de oxidación °C	Composición del óxido (análisis químico y, en el caso de las aleaciones de níquel, análisis de rayos X)
% Cr	% Al	% Ni		
23.7	7.5	-	1200	94.5%, Al ₂ O ₃ ; 3.4%, Cr ₂ O ₃ ; 2%, Fe ₂ O ₃
10	-	90	1000	10%, Cr ₂ O ₃ ; 90%, NiO; poco Ni ₂ O ₃ y Cr ₂ O ₃
20	-	80	1000	80%, Cr ₂ O ₃ ; 20%, NiO; poco Ni ₂ O ₃ y Cr ₂ O ₃
30-40	-	70-60	1000	90%, Cr ₂ O ₃ ; 10%, NiO

En el presente apartado se hará referencia fundamentalmente a aleaciones refractarias de base Fe. En el apartado 22.5 se prestará atención a superaleaciones de base Ni y Co.

En estas superaleaciones el principal elemento que aporta la resistencia a la oxidación es el cromo, cuya influencia empieza a sentirse a partir de 5%. Así, los aceros de 5% de cromo presentan una buena resistencia a temperaturas de 600-650 °C. Si el contenido de cromo es de 10-12% el acero resiste hasta 800 °C. Es preciso que el cromo alcance un 22% para obtener una buena resistencia a 1.000 °C y un 27-30% a 1.100 °C. El aumento del contenido de cromo por encima de 30% lleva aparejado un comportamiento aún mejor, pero la fabricación industrial de este tipo de aleaciones presenta una gran complejidad. La Figura 22.21 indica, en función del contenido de cromo, la temperatura a la cual puede emplearse el acero si se admite una pérdida por oxidación de 1 a 10 mg/cm² en 100 horas.

Aunque el níquel presenta por sí mismo una resistencia a la oxidación sensiblemente mayor que la del hierro, y que aumenta la resistencia de este metal cuando está aleado con él, las aleaciones hierro-níquel no se emplean en la práctica como aleaciones refractarias.

En cambio, las aleaciones hierro-cromo-níquel y las aleaciones base níquel con cromo o con hierro constituyen uno de los grupos más importantes de las aleaciones antedichas. La adición de níquel a los aceros al cromo permite obtener estructuras austeníticas que mejoran la resistencia a la oxidación.

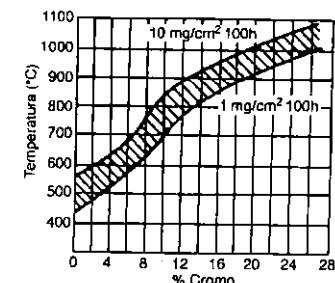


Figura 22.21. Influencia del contenido en cromo en la resistencia a la oxidación a alta temperatura de aleaciones Fe-Cr (tomado de Colombier, H. y Hochmann, J.: *Aceros inoxidables y Aceros refractarios*).

La acción del cromo sobre la resistencia del níquel-cromo es clarísima; la Figura 22.22 muestra que el cromo mejora la resistencia del níquel a la oxidación, observándose que la resistencia es máxima cuando los contenidos de los dos elementos son aproximadamente iguales. En la práctica, a causa de las dificultades de fabricación y también a que el metal tiende a volverse frágil después de permanecer a temperatura elevada por formación de una fase intermetálica (fase sigma) el contenido de cromo se limita a 20%, entonces la resistencia es similar a la del cromo puro. Constituye ésta la aleación clásica "Nicrom" (80% de níquel y 20% de cromo), a partir de la cual se han desarrollado la mayoría de las superaleaciones refractarias de base Ni.

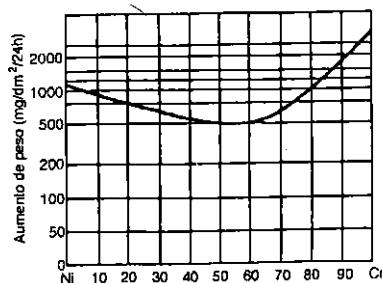


Figura 22.22. Velocidad de oxidación a alta temperatura de aleaciones Ni-Cr (tomado de Colombier, H. y Hochmann, J.: *Aceros inoxidables y Aceros refractarios*).

En las aleaciones ternarias hierro-níquel-cromo, el níquel, hasta un porcentaje óptimo, mejora la resistencia a la oxidación para un contenido de cromo dado.

El diagrama ternario de la Figura 22.23 indica las líneas de igual resistencia a la oxidación a tres temperaturas diferentes (870, 1.000 y 1.100 °C) y con pérdidas que representan una disminución de espesor de 0,5 ó 2,5 mm por año.

Cromo, silicio, aluminio y níquel forman los constituyentes principales de todas las aleaciones refractarias industriales. A veces se añaden otros elementos, a fin de aumentar las características mecánicas a temperatura elevada. Entre éstos los hay que influyen poco sobre la resistencia a la oxidación (titánio, niobio, cobalto) y otros, en cambio, que disminuyen considerablemente la resistencia, como es el caso del vanadio y del molibdeno que aceleran la oxidación, sobre todo en la atmósfera de aire sin movimiento no obstante, es preciso que sus contenidos sean relativamente elevados (6% en el caso del molibdeno) para que esta aceleración de la corrosión sea relevante.

Respecto a la adición de elementos de aleación minoritarios más sofisticados es preciso decir que la influencia del cerio, del calcio y del torio en las aleaciones que contienen 35% de níquel y 20% de cromo y en los aceros ferríticos de 30%

de cromo con o sin adición de aluminio suele ser satisfactoria. No obstante, en el caso de las aleaciones ricas en hierro la incorporación de cerio y de calcio a la aleación durante su fabricación es técnicamente difícil, por lo que se suele hacer, hoy día, mediante implantación iónica a nivel superficial o incorporando el elemento al propio óxido, una vez formada una capa delgada del mismo, mediante inmersión en baños químicos adecuados.

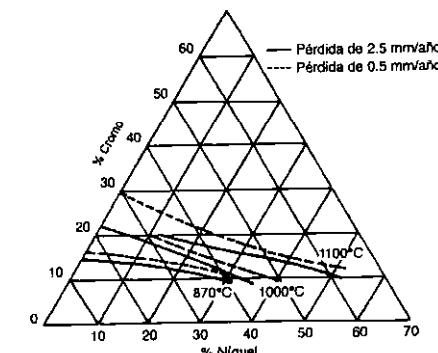


Figura 22.23. Influencia del contenido en Ni y Cr en la resistencia de aleaciones refractarias a la oxidación a distintas temperaturas en contacto con la atmósfera (tomado de Colombier, H. y Hochmann, J.: *Aceros inoxidables y Aceros refractarios*).

En general, y sobre todo cuando el material debe trabajar en contacto con atmósferas complejas (SO_2 , H_2S , CO , CO_2 , etc.), la aleación debe de ser seleccionada de forma muy cuidadosa.

La elección de la aleación refractaria apropiada para una utilización determinada es, a menudo, bastante delicada, pues a veces los factores que influyen sobre su resistencia están mal definidos. En el Cuadro 22.9 se establecen orientaciones sobre el material más idóneo en función exclusivamente del tipo de atmósfera y de la temperatura a la que debe operar en servicio. Sin

CUADRO 22.9.
Orientación sobre la elección del tipo de acero refractorio más idóneo en función, exclusivamente, de la temperatura y del tipo de atmósfera donde debe operar.

Atmósfera	Temperatura máxima (°C)	Tipo de aleación a emplear	
Oxidante	650	Aceros 5-6% Cr	
	850	Ferritas 17% Cr	
	900	Austenitas 18-8 y derivados	
	1100	Ferritas de 28% Cr	
	1150	Austenitas 25-12	
Reductora carburante	1150	Austenitas 25-20	
	900	Austenitas a 35% Ni y 20% Cr	
	1000	Aleación de 60% Ni y 15-20% Cr	
	1100	Aleación de 80% Ni y 15-20% Cr	
Reductora sulfurosa	900	Austenitas 25-12	
	1000	Austenitas 25-20	
	1100	Aleación de 60% Ni y 15-20% Cr	
	1000	Aleación de 80% Ni y 15-20% Cr	
Nitrógeno exento de oxígeno	700	Austenitas 18-8	
	750	Ferritas a 17% Cr	
	900	Austenitas 25-12	
	1000	Austenitas 25-20	
	1000	Ferritas de 28% Cr	
Hidrógeno seco	%Ni	%Cr	
	1000	80	20
	1200	80	20 (con adición)
	1300	35	20 (con adición)
	1200	80	20
Hidrógeno húmedo	1000	35	20 (con adición)
	1400	-	30 Al
	300	80	20 (con adición)
	1100	80	20
	1000	60	18
Halógenos (cloro, bromo, yodo)	1000	35	20 (con adición)
	1100	35	20
	1000	60	18
	1000	35	20 (con adición)
	-	-	30 Al
Vapor de agua	900	35	20 (sin adición)
	1050	80	20 (con adición)
	1100	-	30 Al
	1000	80	20 (con adición)
	1180	-	30 Al = 5
Hidrocarburos	1000	80	20 (con adición)
	1100	-	30 Al
	900	35	20 (con adición)
	1050	80	20 (con adición)
	-	-	30 Al
Gas carbónico y óxido de carbono	700	35	30 Al
	800	35	20
	900	35	20 (con adición)
	-	-	30 Al
	1000	80	20 (con adición)
Gas contenido H_2S	1180	-	30 Al = 5
	700	35	30 Al
	800	35	20
	900	35	20 (con adición)
	-	-	30 Al
Gas contenido SO_2	800	35	20
	850	35	20 (con adición)
	950	35	30 Al
	-	-	30 Al
	-	-	30 Al

embargo, aparte de que estos factores no siempre están bien definidos (especialmente en los hornos de llama a consecuencia de la irregularidad de la combustión) pueden intervenir otras numerosas consideraciones, como los cambios de microestructura que puede experimentar a causa del mantenimiento durante largo tiempo a una temperatura determinada. Además, tampoco se han tenido en cuenta en este cuadro las características de fluencia, considerando únicamente las utilizaciones en que las tensiones mecánicas de trabajo son suficientemente pequeñas como para que ninguna deformación permanente influya sobre la duración de las piezas.

22.3. Aleaciones base cobre resistentes a la corrosión

22.3.1. Cobre

El cobre tiene una amplia gama de aplicaciones debido a su elevada conductividad eléctrica y calorífica, su resistencia a la corrosión, su ductilidad y su color.

Por su conductividad eléctrica, se utiliza mucho para la fabricación de conductores, consumiéndose en esta aplicación más de la mitad de su producción mundial.

Por su conductividad calorífica se utiliza para la construcción de serpentines de refrigeración; por su resistencia a la corrosión, se emplea mucho en la construcción de recipientes y tuberías para la industria química y por su ductilidad y su color, se emplea para trabajos artísticos. Además, el cobre se utiliza para el cobreado electrolítico de numerosos artículos.

Una parte considerable de la producción de cobre se destina a las aleaciones con cinc (latones), estaño (bronces) y con otros muchos metales, con los que forma aleaciones de enorme importancia industrial.

Respecto al comportamiento frente a la corrosión se puede establecer que el cobre presenta buen comportamiento, y, en consecuencia, gran parte de sus aplicaciones industriales se derivan de ello, en:

- a) Agua de mar.
- b) Aguas dulces, calientes o frías. El Cu es adecuado en especial para conducir aguas blandas con mucho O_2 disuelto y bajo contenido en ácido carbónico.
- c) Ácidos desaireados, calientes o fríos, H_2SO_4 diluido, H_3PO_4 , acético y otros ácidos no oxidantes.
- d) Exposición atmosférica.

La resistencia a la corrosión es baja en contacto con:

- a) Ácidos oxidantes, por ejemplo HNO_3 , H_2SO_4 concentrado y caliente y ácidos no oxidantes aireados (incluso el ácido carbónico).
- b) NH_4OH (más O_2), pues se forma el ion complejo: $Cu(NH_3)_4^{2+}$ despolarizándose la reacción anódica. Los compuestos orgánicos que resultan de sustituir uno o más átomos de H del NH_3 por radicales orgánicos (aminas), también son corrosivos. Estos compuestos producen agrietamiento por corrosión bajo tensión de numerosas aleaciones de Cu (medio agresivo específico).
- c) Soluciones acuosas y aguas aireadas a elevada velocidad (corrosión-erosión). En aguas corrosivas (mucho O_2 y CO_2 , bajo Ca^{2+} y Mg^{2+}) la velocidad debe mantenerse por debajo de 1,25 m/s, y en aguas menos corrosivas a temperaturas inferiores a 65°C. por debajo de 2,5 m/s.
- d) Sales oxidantes de metales pesados, por ejemplo $FeCl_3$, $Fe_2(SO_4)_3$.
- e) H_2S , S y algunos compuestos del S.

22.3.2. Latones

Los latones son aleaciones de cobre con un 50% de cinc, como máximo, pues a partir de este porcentaje aparece un constituyente de carácter no metálico y las aleaciones resultan frágiles.

Los latones industriales con porcentajes de cinc inferiores al 40% presentan las propiedades

esenciales del cobre con un precio inferior y una mayor facilidad para su trabajo, puesto que el cinc aumenta su fusibilidad, su facilidad de moldeo y también su resistencia mecánica.

El latón es menos resistente que el cobre a la acción de los agentes atmosféricos, pero resiste perfectamente el agua y el vapor recalentado, sobre todo el latón α. También resiste bastante bien la acción del agua del mar. En cambio, resiste mal la acción de los ácidos sulfúrico y clorhídrico.

Las aleaciones cobre-cinc poseen mejores propiedades físicas que el Cu y también mejor resistencia al ataque por cavitación, por lo cual los latones se emplean más que el Cu para tubos de condensación. Los fallos por corrosión de los latones se producen, en general, por descincificación (ver Capítulo 7), formación de picaduras o agrietamiento por corrosión bajo tensión. La tendencia del latón a corroerse a través de los mecanismos citados, excepto en el caso de ataque por picaduras, varía con el contenido de cinc tal como se muestra en la Figura 22.24. Las picaduras se producen, casi siempre, como consecuencia de fenómenos de aireación diferencial o condiciones de elevada velocidad.

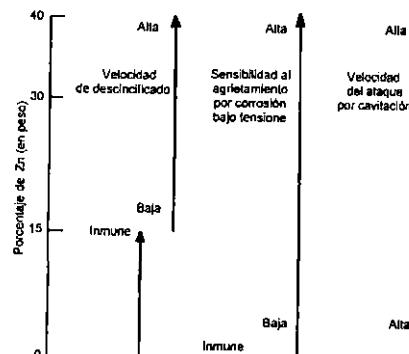


Figura 22.24. Tendencias a la descincificación, agrietamiento por corrosión bajo tensión y corrosión-cavitación en latones a medida que aumenta el contenido en cinc (tomado de Uhlig, H.: *Corrosion and Corrosion Control*).

El Cuadro 22.10 muestra los principales tipos de latones de interés industrial.

En cuanto a las aplicaciones de estas aleaciones por su aspecto, los latones ricos en cobre se emplean, en joyería, en imitaciones de oro y en adornos.

Por su ductilidad, se emplean los latones amarillos para la fabricación de piezas por embutición, como cartuchos, etc., por su resistencia a la corrosión, se emplean los latones al estaño (no confundir con los bronces) en la fabricación de maquinaria marina ya que, por su menor precio que los bronces, sustituyen a éstos en muchas aplicaciones.

22.3.3. Bronces

Desde muy antiguo se denominó bronce a la aleación de cobre y estaño. Pero actualmente se aplica también la denominación de bronce a todas las aleaciones binarias del cobre con todos los metales, excepto con el cinc, que, como se ha visto, se denominan latones.

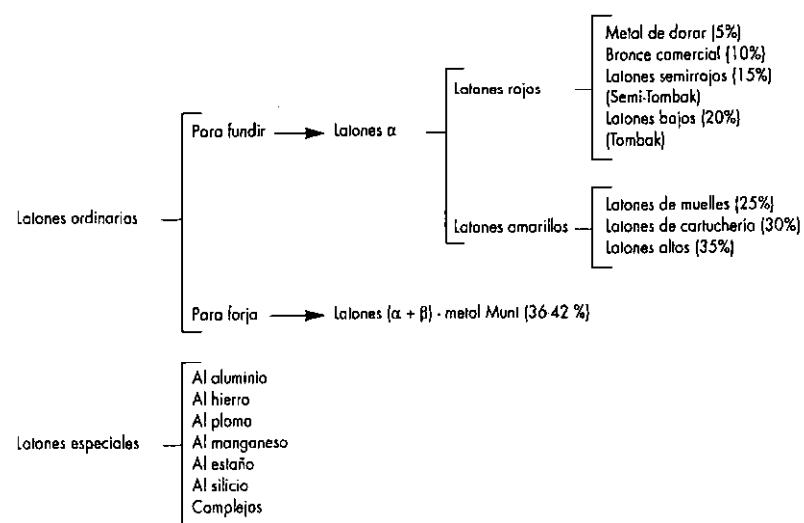
Los bronces pueden clasificarse en dos grandes grupos: bronces ordinarios y bronces especiales.

Los bronces ordinarios son los compuestos por cobre y estaño. Los bronces especiales son aleaciones de cobre y otros elementos, recibiendo la denominación por el metal de aleación más importante que los componen, como, por ejemplo: bronce al aluminio, bronce al plomo, etc.

En conjunto, las clases de bronces más importantes son las siguientes:

- Bronce ordinario.
 - Brones.
 - Brones fosforos.
 - Brones rojos.
- Brones especiales.
 - Brones al aluminio.
 - Brones al magnesio.
 - Brones al níquel.
 - Brones al plomo.
 - Brones al silicio.

CUADRO 22.10.
Principales tipos de latones de interés industrial.



- Bronces al berilio.
- Bronces conductores.

Los broncees ordinarios tienen muchas aplicaciones, debido:

- A sus buenas cualidades para el rozamiento, para la fabricación de cojinetes.
- A sus excelentes moldeabilidad y resistencia a la corrosión, para la fabricación de artículos de saneamiento, como grifos, válvulas, etc.
- A su bello y permanente aspecto, para la fabricación de monedas, medallas, aparatos de luz, figuras decorativas, estatuas y adornos en general.
- A su buena sonoridad, para la construcción de campanas. En general, se emplean los broncees para la fabricación de multitud de piezas de maquinaria.

22.3.4. Aleaciones Cu-Ni, Cu-Al y Cu-Be

En el caso de las aleaciones Cu-Ni y Cu-Al las aplicaciones más interesantes se centran en su empleo en tubos de condensadores.

En el caso de aguas dulces no contaminadas se emplean para la fabricación de estos condensadores el Cu, el metal Muntz, el metal almirantazgo y una de las aleaciones Cu-Ni, concretamente la de composición 10 a 30% Ni y resto Cu y el latón al aluminio (22% Zn, 76% Cu, 2% Al y 0,04% As). En el caso de aguas contaminadas son preferibles las aleaciones cuproníquel al latón al aluminio, porque este último está sujeto al ataque en forma de picaduras. El latón al aluminio también puede picarse con rapidez en agua de mar no contaminada si está en reposo.

El latón al aluminio resiste al ataque del agua de mar a gran velocidad (corrosión-erosión y cavitación) mejor que el metal del almirantazgo.

Las aleaciones cuproníquel son resistentes en especial al agua de mar a gran velocidad, cuando contienen pequeñas cantidades de Fe, y, también a veces, Mn. El contenido óptimo de Fe para la aleación cuproníquel de 10% Ni es de aproximadamente 1 a 1,75% con 0,75% de Mn máximo, y para la aleación análoga con 30% de Ni es, en general, menor, por ejemplo 0,40 a 0,70% de Fe acompañado por 1,0% de Mn máximo.

La aleación cuproníquel con 30% de Ni posee una relativa resistencia al agrietamiento por corrosión bajo tensión en comparación con las aleaciones 10 ó 20% Ni-Cu, o con cualquiera de los latones Cu-30%.

Los cobres de berilio constituyen una generación relativamente reciente de aleaciones de cobre de alta resistencia. Se moldean y se hechan en caliente y en frío y poseen una notable combinación de propiedades: resistencia a la corrosión y al desgaste en presencia de lubricantes. La elevada resistencia mecánica se consigue por el tratamiento térmico de endurecimiento por precipitación. Se trata de aleaciones caras, ya que contienen entre 1,0 y 2,5% Be. Aplicaciones típicas son cojinetes para turbinas de turborreactores, muelles e instrumentos quirúrgicos y dentales.

22.4. Aleaciones ligeras resistentes a la corrosión

22.4.1. Aluminio y sus aleaciones

El aluminio es un metal ligero ($d = 2,71$) que posee buena resistencia a la corrosión en la atmósfera, hasta temperaturas relativamente altas y en muchos medios acuosos, combinada con buena conductividad térmica y eléctrica. Es muy activo en la serie electroquímica, pero se pasiva simplemente con la exposición al agua o al aire.

La película pasiva está compuesta por óxido de aluminio, que en el caso de aluminio expuesto al aire se estima de un espesor aproximado entre 20 y 100 Å. El comportamiento a la corrosión del aluminio es sensible a pequeñas cantidades de impurezas en el metal, todas las cuales, a excepción del

Mg, tienden a ser catódicas con relación al Al. En general, el metal de alta pureza es mucho más resistente a la corrosión que el metal puro comercial que, a su vez, es más resistente que las aleaciones de aluminio. La aleación del aluminio tiene como principal objeto aumentar su resistencia, ya que el aluminio puro es blando y débil mecánicamente.

El aluminio tiende a picarse en aguas que contienen Cl^- , en particular en ranuras y en áreas de estancamiento, en las que se rompe la pasividad por la acción de pilas de aireación diferencial. Las trazas de Cu^{2+} (en tan pequeña cantidad como 0,1 ppm) o de Fe^{3+} en el agua también son eficaces para romper la pasividad. Se forman pilas galvánicas entre el Al y el Cu o Fe depositados (por reacción de desplazamiento) que estimulan la disolución del aluminio en áreas locales. Por esta razón el aluminio no es un material satisfactorio para cañerías de aguas potables o industriales, todas las cuales contienen trazas de iones de metales pesados. Por el contrario, el Al es satisfactorio para contener o transportar el agua destilada desmineralizada, o el agua exenta de iones de metales pesados. Durante muchos años se vienen empleando, a toda satisfacción, cañerías de aluminio de alta pureza para redes de agua destilada y/o desmineralizada.

El Al se corrode con mayor rapidez, tanto en ácidos como en álcalis, que en el agua dependiendo, la velocidad de corrosión en ácidos, de la naturaleza del anión. La Figura 22.25 proporciona datos a temperaturas comprendidas entre 70 y 95 °C de velocidades de corrosión para pH comprendidos entre 3.5 y 7.5. El medio ácido se ha generado en el ensayo con H_2SO_4 . La velocidad de corrosión aumenta considerablemente cuando deja de ser estable la capa pasiva ($4.5 < \text{pH} < 7$) y crece con la temperatura.

En general el aluminio resiste bien la corrosión en los siguientes medios:

- NH_4OH , caliente o frío.
- Ácido acético, caliente o frío, y muchos otros ácidos orgánicos.
- Ácidos grasos. En la destilación de ácidos grasos se emplea equipo de Al.

- d) Ácido nítrico > 80% hasta alrededor de 50°C.
- e) Agua destilada.
- f) Exposición atmosférica. Resistencia excelente a las atmósferas rural, urbana e industrial; tiene menor resistencia a las atmósferas marinas.
- g) Azufre, atmósferas sulfurosas, H_2S . El Al se emplea en la minería del S.
- h) Gases refrigerantes fluorados. Pero no al bromuro o cloruro de metilo.

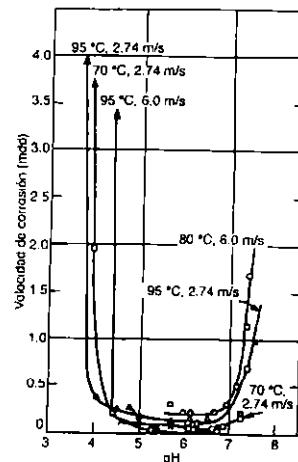


Figura 22.25. Influencia del pH en la velocidad de corrosión de aluminio comercial en soluciones aireadas a distintas temperaturas y circulando a diferente velocidad (tomado de Uhlig, H.: *Corrosion and Corrosion Control*).

Por el contrario, la resistencia a la corrosión del aluminio es baja en:

- a) Ácidos fuertes, tales como HCl y HBr (diluidos o concentrados), H_2SO_4 (es satisfactorio para aplicaciones especiales a temperatura ambiente por debajo del 10%); HF , $HClO_4$, H_3PO_4 y ácidos fórmico, oxálico y tricloroacético.

- b) Álcalis. La cal y el hormigón fresco son corrosivos para el aluminio, así como los álcalis fuertes, por ejemplo, $NaOH$ y las aminas orgánicas muy alcalinas.
- c) Hg y sus sales.
- d) Agua de mar. Se forman picaduras en las ranuras, debajo de los depósitos y en presencia de iones de metales pesados.
- e) Aguas que contienen iones de metales pesados, por ejemplo, aguas que hayan pasado antes por tuberías de Cu, latón o de hierro, o aguas de mina.
- f) Solventes clorados.
- g) Alcoholes etílico, propílico o butílico anhidros y a temperaturas elevadas. El agua en cantidad del orden de trazas actúa como inhibidor.

En general, las aleaciones de aluminio presentan comportamientos similares a los descritos para el aluminio, aunque, como ya se ha dicho, la resistencia a la corrosión suele ser algo menor.

Como consecuencia del comportamiento descrito las aplicaciones del aluminio y sus aleaciones se centran fundamentalmente en: la fabricación de piezas que deben ser resistentes y al mismo tiempo ligeras para las construcciones aeronáuticas, vagones de ferrocarril de trenes articulados modernos, etc. También se emplean para la fabricación de culatas, cárteres y émbolos de motores de explosión.

En la edificación se emplean las aleaciones de aluminio para la construcción de puertas, ventanas, molduras, etc. En la construcción naval se emplean ampliamente determinadas aleaciones de aluminio por su resistencia a la corrosión marina.

El Cuadro 22.11 muestra aplicaciones específicas de algunas de las más interesantes aleaciones de aluminio.

22.4.2. Magnesio y sus aleaciones

El magnesio es el metal más activo de la serie electroquímica entre los empleados en aplicaciones estructurales. Su baja densidad ($1,7 \text{ g/cm}^3$) lo hace muy útil en determinadas aplicaciones. Expuesto al agua, en presencia o ausencia de O_2 , se pasiva.

CUADRO 22.11.
Aplicaciones específicas de algunas de las más interesantes aleaciones de aluminio.

Número de la aleación de aluminio	Número UNS	Composición (% en peso)				Condición	Aplicaciones típicas
		Cu	Mg	Mn	Otros		
1100	A91100	0.12				Recocido	Planchistería
3003	A93003	0.12				Recocido	Utensilios cocina
5052	A95052		2.5	1.2	0.25Cr	Recocido	Partes de autocares y camiones
2014	A92014	4.4				Tratamiento térmico	Estructuras generales
6061	A96061	0.3		1.0	0.8Si 0.6Si, 0.2Cr	Tratamiento térmico	Camiones, torres, muebles
7075	A97075	1.6		2.5	5.6Zn, 0.23Cr	Tratamiento térmico	Partes estructurales de aviones
295,0	A02950	4.5			1.1Si	Tratamiento térmico	Cártier de motores, ruedas de avión
356,0	A03560		0.3		7.0Si	Tratamiento térmico	Bloques de cilindros enfriados por agua

La resistencia a la corrosión depende de la pureza del metal aún más que en el caso del Al. El Mg obtenido por destilación se corroa en agua de mar a la velocidad del 0,25 mm por año, que es alrededor de 2 veces la velocidad para el hierro, pero la calidad comercial de Mg se corroa a velocidad de 100 a 500 veces mayor, con visible formación de H_2 por descomposición (reducción) del agua. Las impurezas del Mg comercial, principales responsables de su mayor velocidad de ataque, son el Fe y en menor grado el Ni y Cu. Su efecto se hace muy marcado cuando rebasan una concentración crítica denominada límite de tolerancia. Este límite es para el Fe 0,017%, y para el Ni y Cu 0,0005% y 0,1% en peso, respectivamente. Las adiciones al metal de Mn o Zn elevan estos límites a valores más altos.

Las limitaciones principales en el empleo, con aplicaciones estructurales, de las aleaciones de Mg son:

- a) La sensibilidad al agrietamiento por corrosión bajo tensión en aire húmedo. Las aleaciones con 1,5% Mn, las de 3% Zn, y las de 0,7% Zr se incluyen entre las consideradas como de relativa resistencia.

b) La tendencia del Mg y de sus aleaciones a corroerse cuando están acopladas galvánicamente a otros metales. En general, el Mg debe aislarse de todos los metales distintos, o se deben emplear arandelas aislantes bajo las tuercas y cabezas de los tornillos con objeto de aumentar la resistencia eléctrica al paso de corriente disminuyendo así la acción galvánica.

En resumen, el magnesio y sus aleaciones son resistentes a:

- a) La exposición atmosférica. Las aleaciones deben estar liberadas de tensiones, evitando la aplicación posterior de tensiones elevadas, para eliminar el riesgo de agrietamiento por corrosión bajo tensión en atmósferas húmedas.
- b) El agua destilada, tomando las mismas precauciones citadas.
- c) Al HF en concentraciones de >2%. Se forma una película protectora de MgF_2 . En la capa límite agua-aire pueden producirse picaduras.
- d) A los álcalis. A diferencia del Al, el magnesio resiste a los álcalis. La velocidad de

CUADRO 22.12.
Composición y aplicaciones más características de algunas aleaciones de magnesio de interés industrial.

Número de ASTM	Número UNS	Composición (% en peso) a				Condición	Aplicaciones más habituales
		Al	Mn	Zn	Otros		
AZ80A	M11800	8.5	0.12	0.5		Extrusión	Piezas conformadas por extrusión sometidas a grandes esfuerzos
HM31A	M13312			1.20		Envejecimiento artificial	Partes de misiles de aviones a temperaturas de 425 °C
ZK60A	M16600			5.5	0.45Zr	Envejecimiento artificial	Piezas forjadas de máxima resistencia para aviones
AZ92A	M11920	9.0	0.10	2.0		Moldeo	
EZ33A	M12330			2.6	3.2	Envejecimiento artificial	Piezas fundidas a presión no porosas para ser usadas entre 175 y 250 °C
				0.7Zr	Tierras raras	Moldeo	Partes de automóviles, cortadoras de césped, maletas
AZ91A	M11910	9.0	0.13	0.7			

corrosión del Mg de alta pureza en una solución de 48% NaOH-4% ClNa es de 2 mdd. Por encima de 60°C la velocidad aumenta de forma apreciable.

El magnesio no es resistente a:

- Aguas que contengan trazas de iones de metales pesados.
- Aguas de mar.
- Ácidos inorgánicos ni orgánicos y sales ácidas (por ejemplo, sales de NH₄).
- Metanol (anhídrido) (se forma metilato de Mg). Resiste bien a los alcoholes superiores.
- Gasolinas con plomo

El Cuadro 22.12 muestra la composición y aplicaciones más características de algunas de las aleaciones de Magnesio de mayor interés industrial.

22.4.3. Titánio y sus aleaciones

El titanio y sus aleaciones constituyen materiales de ingeniería relativamente nuevos que

poseen una extraordinaria combinación de propiedades. El metal puro tiene baja densidad (4,5 g/cm³), elevada temperatura de fusión (1.668 °C) y un módulo elástico de 107 × 10³ Mpa. Las aleaciones de titanio son extremadamente resistentes; a temperatura ambiente, por ejemplo, alcanzan hasta 1.400 Mpa con una notable resistencia específica. Además, estas aleaciones son muy dúctiles y fácilmente forjables y mecanizables.

A pesar de la reactividad a elevada temperatura, la resistencia a la corrosión de las aleaciones de titanio a temperatura ambiente es extraordinariamente elevada; suelen ser inmunes a ambientes atmosférico, marino y a gran variedad de medios empleados en la industria química.

En los últimos años se han desarrollado aleaciones de titanio con buen comportamiento mecánico (resistentes a la fluencia) y químico a alta temperatura (hasta unos 500 °C).

Estas aleaciones de titanio, al igual que las superaleaciones de níquel, constan de dos fases. En el proceso de enfriamiento solidifican, en primer lugar, cristales de fase beta; a temperaturas más bajas cristaliza la fase alfa en el seno de la matriz de fase beta. Los cristales de la fase alfa presentan dos tipos de

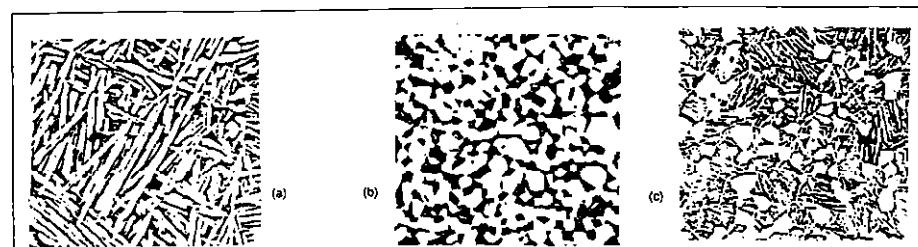


Figura 22.26. Cristales de fase α en el seno de una matriz β con morfología: a) lenticular, b) esférica y c) ambas (tomado de Bernard, H. K.: *Investigación y Ciencia* nº 123, Diciembre 1986).

morfología. Si la aleación se forma por tratamiento térmico y posterior enfriamiento, los cristales de fase alfa adquieren una forma lenticular (Figura 22.26 (a)). Cuando el material se conforma en caliente y luego se trata térmicamente, los cristales de la fase alfa son más esféricos (Figura 22.26 (b)).

La morfología lenticular es más resistente a la fluencia (confiriendo a los álabes mayor capacidad para mantener su longitud inicial cuando giran a gran velocidad durante mucho tiempo) que la morfología esférica, pero resiste peor la fatiga de baja frecuencia. Los investigadores han desarrollado tratamientos capaces de generar, en la misma aleación, cristales de fase alfa de ambas formas (Figura 22.26 (c)), ya que la resistencia a la termofluencia y a la fatiga de baja frecuencia junto con la resistencia a la corrosión directa son propiedades que hay que tener en cuenta al proyectar componentes rotatorios del tipo descrito.

El 20% del titanio metal producido se emplea sin alejar y el 50% para obtener la aleación Ti-6Al-4V. El 80% del titanio metal lo consume la industria aeroespacial en piezas moldeadas, forjadas, chapas, piezas sinterizadas, soldadas o en estructuras obtenidas por combinación de la soldadura por difusión y la conformación superplástica.

En turbinas de gas, la aleación Ti-6Al-4V sustituye a los aceros inoxidables (a pesar de ser su precio un 50% mayor), debido a su comportamiento muy superior en corrosión-fatiga y frente a fenómenos de corrosión-erosión por vapor, sobre todo si contiene cloruros.

El estudio, en los últimos años, de aspectos tales como la microestructura, temperatura y velocidad de deformación, que controlan el comportamiento superplástico, posibilitan la utilización de aleaciones del tipo Ti-6Al-4V y de otras en las que, deformadas a 900 °C, se consiguen alargamientos de hasta el 1.000% sin formación de cavidades. Actualmente se está intentando conseguir estas mismas propiedades en las aleaciones de tipo β.

La solidificación rápida se aplica, para el desarrollo de aleaciones del sistema titanio-aluminio de titanio con las que comúnmente se aceptan como usuales temperaturas de aplicación de 700 °C, lo que las hace competitivas con las superaleaciones de base níquel en ciertas aplicaciones. Estas aleaciones ofrecen la posibilidad de su utilización como matriz de materiales compuestos de matriz metálica, con fibras de carburo de silicio o de titanio o con díboruros de titanio.

La utilización a alta temperatura (> 600 °C) plantea problemas de oxidación que no se resuelven fácilmente, exigiendo la aplicación de recubrimientos superficiales. Ha sido empleada la implantación iónica de wolframio o de metales nobles. Por implantación iónica se realizan también procesos de nitruración, en los que se consiguen capas de fases δ (TiN) y ε (Ti₂N) con amplia zona de difusión y microdurezas superficiales de hasta 2.000 HV.

Como curiosidad decir que el empleo de casi todas estas técnicas se ha previsto en el progra-

ma "National Aero-Space Plane" (NASP), a partir del que se pretende construir para el comienzo del próximo siglo un vehículo aeroespacial pilotado (el X-30) completamente reutilizable, de velocidades hipersónicas, capaz de despegar por sí mismo horizontalmente, acceder al espacio exterior y aterrizar. Su calentamiento aerodinámico será de tal magnitud que va a ser necesaria la utilización de materiales resistentes a muy alta temperatura, aun cuando esté prevista la refrigeración de parte de la superficie exterior (no protegida con losetas térmicas de naturaleza cerámica) con su propio combustible de hidrógeno líquido en su paso desde el depósito a la cámara de combustión. La solución inicial prevista está en el titanio y en los desarrollos previstos de este metal, algunos de los cuales se han mencionado.

El contacto del hidrógeno con aleaciones de titanio y de otros metales calientes exigirá la utilización de recubrimientos resistentes e impermeables a este gas, lo que es otra de las metas que se pretende con este programa, cuya actualidad es suficientemente demostrativa de la posible aplicación del titanio y sus aleaciones, así como el interés que despierta y las posibilidades que ofrece la aplicación de todos los logros de la metalurgia física y de procesos al tratamiento de este metal y sus aleaciones a tan sólo cuarenta años del comienzo de su utilización como metal estructural.

El Cuadro 22.13 muestra varias aleaciones de titanio con su catalogación, tratamiento térmico y aplicaciones. En este momento, como se puede observar, las aleaciones de Titanio se utilizan principalmente y de manera bastante habitual en estructuras de aviones, vehículos espaciales y en la industria petrolífera y química.

22.5. Materiales metálicos resistentes a la corrosión de última generación

Se describen a continuación una serie de materiales metálicos cuya composición o particulares técnicas de procesado se han desarrollado durante los últimos años. En cuanto a sus propiedades se destacarán fundamentalmente sus características de resistencia a la corrosión, aunque se hará alguna referencia también a sus propiedades mecánicas que, en muchos casos, condicionan su aplicación.

El análisis se hará comparativamente con materiales convencionales de aplicaciones análogas. Fundamentalmente se prestará especial atención a:

- Aleaciones obtenidas por solidificación rápida. Vidrios metálicos.
- Superaleaciones para alta temperatura.

CUADRO 22.13.
Catalogación, tratamiento térmico y aplicaciones de varias aleaciones de titanio de interés industrial.

Tipo de aleación Puro (comercialmente)	Número UNS R50550	Composición (% en peso) 99.1Ti	Condición Recocido	Aplicaciones más habituales Industrias químicas, náutica, partes de avión
α	R54521	5Al, 2.5Sn, el resto es Ti	Recocido	Álabes de compresores de motores de avión
α-β	R56401	6Al, 4V, el resto es Ti	Recocido	Camisas de cañetes propulsores
β	R58010	13V, 11Cr, 3Al, el resto es Ti	Endurecimiento por precipitación	Pernos de alta resistencia

22.5.1. Aleaciones obtenidas por solidificación rápida. Vidrios metálicos

Durante los últimos años se han desarrollado determinadas aleaciones de aluminio, fundamentalmente basadas en el sistema Al-Li diseñadas fundamentalmente para competir con aleaciones base Ti, en la fabricación de los álabes del compresor de los motores aeronáuticos que trabajan a temperaturas por debajo de 400 °C. Las aleaciones Al-Li son más baratas y su densidad es del orden del 60-70% de la correspondiente a las aleaciones de Ti que se han descrito en apartados anteriores. Por cada 1% en peso de Li añadido al Al se reduce la densidad de éste en un 3% y el módulo elástico aumenta un 6%.

A estas aleaciones se les exige resistencia a ciertas formas de corrosión, en función de la aplicación a la que se les destine. Una de las formas de conseguir mejor resistencia a ciertos tipos de corrosión es añadir aleantes específicos o refinar la microestructura. Sin embargo, las posibilidades de conseguir nuevas aleaciones de aluminio por los métodos tradicionales son muy limitadas. Efectivamente, de una parte sólo hay ocho elementos (Mg, Si, Li, Cu, Zn, Ga, Ge y Ag) que puedan disolverse en aluminio en cantidad superior al 1% at y, de otra, estos elementos difunden fácilmente en su interior, lo que lleva aparejado que los precipitados que se forman sean poco estables y tiendan a crecer hasta tamaños perjudiciales perdiendo coherencia con la matriz y, por tanto, reduciendo las propiedades mecánicas del material.

El método más empleado para la producción de aleaciones destinadas a la industria aeroespacial es la colada continua. En este método, la solidificación se produce de tal manera que la intercara sólido-líquido se desplaza a velocidades comprendidas entre 0,5 y 2 mm/s, produciendo una microestructura característica del tipo denominado celular-dendrítico, con tamaños de celda comprendidos entre 10 y 70 μm y con fases intermetálicas situadas en los espacios interdendríticos, que condiciona ciertas propiedades del material de tipo químico y mecánico. Esta situa-

ción pudo modificarse al introducir la técnica de solidificación rápida, conocida frecuentemente como RST, que permite, al enfriar en condiciones muy lejanas a las de equilibrio, la formación de amorfos, fases metaestables y tamaños de grano muy finos con escasa o nula microsegregación. En muchas ocasiones estas circunstancias mejoran de forma significativa la resistencia a la corrosión del material resultante.

Estas técnicas requieren básicamente extraer calor del líquido a elevada velocidad. Para ello se han desarrollado diversos procedimientos, entre los que cabe destacar la colada sobre una rueda y la atomización por gas inerte, agua o pulverización centrífuga.

A través de dichas técnicas se pueden solidificar una gran variedad de líquidos metálicos y se obtienen materiales solidificados rápidamente, con estructura cristalina, que aporta buenas propiedades, pero la técnica es de difícil aplicación práctica para la preparación de chapas extensas. Por ello, es necesario pulverizar las cintas y compactar los polvos, lo cual requiere varios pasos. En primer lugar hay que tamizar el material para seleccionar un tamaño de partícula adecuado, a continuación hay que desgasificar los polvos en un recipiente en el que se hace vacío y al que se somete a cierta temperatura y, luego, dentro de este mismo recipiente, se procede a extruir el material o, cuando ello es posible, a compactarlo de forma isostática, todo lo cual requiere temperaturas relativamente altas que pueden producir segregaciones indeseadas en la microestructura.

Las investigaciones sobre resistencia a la corrosión de estas aleaciones, que presentan grano fino y homogéneo, se han centrado fundamentalmente sobre aleaciones de Aluminio de la serie 7.000 que contiene fundamentalmente Al-Zn-Mg-Cu y a las que se añaden, para aumentar su resistencia, pequeñas cantidades de cobalto. Estas aleaciones pulvimetálicas han mostrado muy buena resistencia a los tipos de corrosión afectados por la estructura (como la corrosión bajo tensión), siempre que el proceso de consolidación se realice cuidadosamente.

La resistencia a la corrosión bajo tensiones de alguna de estas aleaciones mejora notablemente en relación a sus homólogas convencionales. Ciertos ensayos en la serie 7.000 indican que para un determinado grado de resistencia a la corrosión bajo tensión (% de supervivencia al ensayo) las aleaciones pulvimetálicas resisten una tensión de fluencia de 70 a 100 MPa superior a las obtenidas por métodos convencionales.

Cuando la velocidad de enfriamiento es suficientemente elevada se pueden obtener las aleaciones con estructura amorfa (vidrios metálicos), que pueden combinar la ductilidad y conductividad de los metales, con la resistencia mecánica y gran inercia química de los vidrios. Son aleaciones que constan de una única fase, carecen de orden cristalino de largo alcance (características estructurales similares a las de un vidrio) y, sin embargo, su composición está formada por elementos metálicos.

Así, por ejemplo, son singularmente importantes las que, siendo de base Fe, contienen Cr y Mo, debido a que presentan unas excelentes propiedades de inercia química y las Fe-P-Cr para su posible aplicación en filtros de motores de aceite, ya que presentan la capacidad de retener partículas submicroscópicas de hierro del aceite en presencia de un campo magnético temporal, al mismo tiempo que ofrecen buenos comportamientos a la corrosión y al desgaste.

Sin embargo, las aleaciones con mejor comportamiento frente a la corrosión son las obtenidas por solidificación rápida que presentan una estructura amorfa. En general, una aleación amorfa metal-metaloide que contiene un solo componente metálico, posee una resistencia a la corrosión más baja que el metal puro que constituye la aleación amorfa. Así, por ejemplo, la velocidad de corrosión de las aleaciones amorfas hierro-metaloide, sin un segundo elemento metálico, es más alta que la del hierro puro cristalino. Sin embargo, la velocidad de corrosión decrece por la adición de, al menos, un segundo elemento como titanio, cromo, molibdeno, etc. En particular, la adición de cromo es muy efectiva. La adición, por ejemplo de un 8% en peso de cromo a

aleaciones de base hierro, níquel o cobalto con elementos no metálicos como son fósforo y carbono inhiben la corrosión en soluciones ácidas o neutras conteniendo aniones agresivos. En la Figura 22.27 se ofrece el trazado de curvas de polarización anódica, de vidrios metálicos con contenidos de cromo del 5 y del 10% y la de un acero inoxidable 316 L en HCl 1 M. Se observa que el rellano de pasividad más plano y con una I_{corr} más baja, es el del vidrio metálico con un contenido del 10% de cromo apreciándose además que no se producen picaduras.

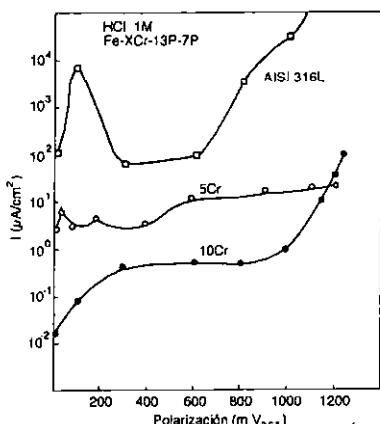


Figura 22.27. Curvas de polarización anódica correspondientes a vidrios metálicos con contenidos en cromo del 5 y 10% en peso y de acero inoxidable 316L en HCl 1M a 30 °C (Escudero, M. L.; Torralba, M. y Aballe, M.: *Corrosión y Protección Metálicas*).

La adición combinada de cromo y molibdeno es todavía más eficaz en cuanto al aumento de la resistencia a la corrosión.

Respecto a las aplicaciones de los vidrios metálicos inmediatamente se observa que aparecen tres serias limitaciones. La primera, que al ser materiales metaestables, estas aleaciones,

cuando son sometidas a altas temperaturas, pueden cristalizar, con la consiguiente pérdida de las propiedades que las hacen interesantes. La segunda limitación estaría relacionada con las dimensiones físicas del material producido, debido a que al requerirse una alta velocidad de enfriamiento, al menos una de las dimensiones de la aleación es muy delgada, y la tercera limitación de los vidrios metálicos es que los procesos de fabricación y consolidación de aleaciones vítreas son lentos y caros.

Por lo tanto, aceptando que existen vidrios metálicos extraordinariamente inertes, frente a medios químicos de alta agresividad, en comparación con cualquier aleación procesada convencionalmente, el reto, respecto a las aleaciones amorfas, es lograr el desarrollo tecnológico que permita fabricar y depositar sólidos vítreos, en secciones macroscópicas de aplicaciones ingenieriles, por diversas técnicas, como pueden ser: implantación iónica, *sputtering*, fusión con láser, etc.

22.5.2. Superaleaciones para alta temperatura

Este apartado pretende completar el correspondiente a aleaciones en torno al sistema Fe-Cr-Ni, donde ya se describieron algunos materiales interesantes para su uso a alta temperatura.

Industrialmente el término "materiales para alta temperatura" se refiere a aleaciones que pueden ser usadas con garantía a temperaturas superiores a la de empleo de los aceros al carbono (400°C aproximadamente). En estas condiciones el desarrollo de determinados componentes, sistemas o motores sólo se puede llevar a cabo disponiendo de materiales adecuados, aptos para el servicio en condiciones de carga y temperatura elevadas, ligeros y capaces de soportar un medio agresivo severo durante un dilatado período de tiempo.

Desde el punto de vista de la corrosión, en los materiales para temperatura elevada, tiene más importancia la oxidación directa sin necesidad de electrólito, y menos los procesos regidos por mecanismos electroquímicos, excepto si hay depósitos en la superficie de la aleación, por ejemplo sales

fundidas, que pueden hacer que los mecanismos de reacción sean de naturaleza electroquímica.

Las superaleaciones son materiales claramente indicados para trabajar por encima de 550°C. Tienen una historia corta, aproximadamente cincuenta años, y su verdadero papel se destaca a partir de 1960. Sus más interesantes aspectos se encuentran en las aplicaciones aeronáuticas, tal como se indica en el Cuadro 22.14.

CUADRO 22.14.
Principales aplicaciones (en %) de las superaleaciones.

Aplicaciones	%
Industria aeroespacial	80
Turbinas	72
Otros	8
Generación de energía	13
Turbinas de gas	10
Industria nuclear	2
Petróleo	1
Industria química y procesos	6
Otros (transporte, ambiental, etc.)	1

La resistencia a la corrosión de las superaleaciones es, principalmente, función de su contenido en cromo. En general, la mayor parte de ellas resisten bien, hasta 1.100 ó 1.200 °C, las atmósferas generadas en los motores a reacción. La presencia de vanadio o metales alcalinos en las cenizas de los combustibles acelera notablemente la corrosión directa de las superaleaciones. Si bien ninguna de ellas resiste totalmente el óxido de vanadio, y las mezclas de este óxido con sulfatos o cloruros alcalinos (revisar el Capítulo 20), su comportamiento es relativamente satisfactorio si el porcentaje de cromo es superior al 16%.

a) Superaleaciones base níquel

Las superaleaciones de base níquel son las que tienen hoy día mayor campo de aplicación.

Poseen una matriz austenítica endurecida con precipitados coherentes tipo Ni_3M que favorecen la resistencia a la tracción y fluencia.

Los elementos que se adicionan al níquel para comprender este tipo de aleaciones son muy numerosos. De acuerdo con su papel en el material se pueden agrupar en endurecedores por solución sólida y elementos que mejoran su resistencia a la corrosión (Cr, Mo, W, V, Nb, Ta, Fe, Co), formadores de la fase γ tipo Ni_3M (Al, Ti, Nb, Ta, V) o formadores de carburos o compuestos intermetálicos (Ti, Ta, Nb, Zr, Mg, B, C, Hf).

En los últimos años, ha despertado gran interés en metalurgia cierta modificación de las superaleaciones de níquel-aluminio. Desde hace algún tiempo se sabe que la resistencia mecánica de la fase gamma prima pura de níquel-aluminio (Ni_3Al) responsable del endurecimiento por precipitación de estas superaleaciones crece drásticamente con la temperatura. Durante décadas, este efecto ha intrigado a los investigadores, pero los intentos de sacar partido de esta propiedad se han visto sistemáticamente frustrados por otra propiedad de la fase gamma prima relacionada con su dureza: su extrema fragilidad.

Al hechar (dar forma) una muestra pura de fase gamma prima de níquel-aluminio, los granos individuales, o cristales, de gamma prima mantienen dura la muestra, pero los granos se separan de sus vecinos por el límite de grano y la muestra tiende a pulverizarse. En 1979 se descubrió que la adición de pequeñas cantidades de boro a la muestra evitaba su desmoronamiento. El boro tiende a unir los límites de los granos y facilita el deslizamiento de un grano respecto al vecino sin perder cohesión. El mecanismo exacto de este fenómeno se desconoce y es objeto de activa investigación. Un 0,02% en peso de boro es capaz de transformar la fase gamma prima del níquel-aluminio de frágil en dúctil.

Este nuevo material ($Ni-Al$, o $Ni-Al-B$) abre el campo de lo que se conoce como "aleaciones intermetálicas".

Los procedimientos de fabricación más comunes de las superaleaciones base Ni son los de solidificación controlada y los pulvimetálicos.

La solidificación controlada trata de obtener una distribución homogénea de constituyentes. Puede ser direccional, para que las distintas fases aparezcan alineadas, confiriendo a la pieza obtenida propiedades direccionales, por ejemplo una mayor resistencia a la fluencia en la dirección de máximo esfuerzo, o monocristalina, para evitar la formación de fronteras de grano. Esta tecnología permite prescindir de elementos reforzantes en frontera de grano (B, C, Zr, Hf) y disminuir el contenido de otros como vanadio o molibdeno, que pueden disolverse en agentes corrosivos procedentes de gases de combustión que contienen sulfato sódico formando mezclas de sales fundidas de alta agresividad.

La solidificación direccional muy útil para moldear álabes de turbina de superaleaciones de níquel, se aplica también a otras aleaciones. En particular, se usa para fabricar un nuevo tipo de material conocido como superaleaciones eutéticas. La más conocida se prepara añadiendo a la aleación líquida de níquel y aluminio cierta cantidad de molibdeno y solidificando direccionalmente la mezcla. Una vez solidificada, el molibdeno aparece en forma de filamentos incrustados en una matriz de la superaleación constituida por las fases gamma y gamma prima de níquel-aluminio y alineados paralelamente a la dirección de solidificación.

Los filamentos de molibdeno actúan reforzando considerablemente el material, de modo parecido a como las fibras de grafito robustecen la matriz de ciertos materiales calificados de híbridos o compuestos. La diferencia más notable entre "híbridos" eutéticos y convencionales es que las fibras de los eutéticos tienen un diámetro inferior al micrómetro y aparecen separadas por unos pocos micrómetros. Estas características serían imposibles de conseguir con los procedimientos acostumbrados, basados en introducir las fibras en un molde y luego agregar el material de la matriz.

Esta estructura fina mejora también la resistencia a la corrosión del material compuesto.

En la Figura 22.28 se relaciona la situación de la superaleación base níquel respecto a otros

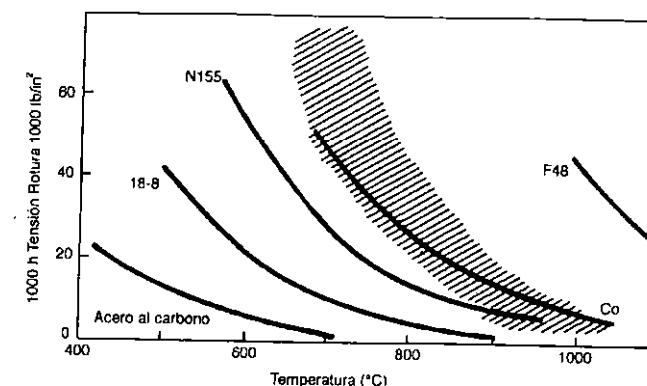


Figura 22.28. Relación entre tensión de rotura al cabo de 1.000 horas y temperatura para diferentes superaleaciones (Escudero, M. L.; Torralba, M. y Aballe, M.: *Corrosión y Protección Metálicas*).

materiales, más o menos resistentes a elevada temperatura. Para ello, se ha tomado como referencia un acero al carbono, un acero inoxidable austenítico tipo 304 (18/8), una aleación 32Fe-20Ni-20Cr-20Co (N-155), una aleación base cobalto y una aleación refractaria base niobio (F-48). Se representa la tensión a la que la aleación rompe después de 1.000 horas de aplicación en función de la temperatura de operación.

Debe destacarse que en la Figura 22.28 sólo se tiene en cuenta el comportamiento mecánico de los distintos materiales, pero no se hace referencia a su resistencia a la corrosión a alta temperatura (recuérdense las limitaciones de las aleaciones refractarias como la F-48, por ejemplo, teniendo en cuenta las bajas temperaturas de fusión y volatilización de sus productos oxidados que conforman las capas de óxidos protectores, lo que origina leyes cinéticas lineales).

b) Superaleaciones base cobalto

Las superaleaciones de base cobalto no gozan de la resistencia mecánica que disfrutan las superaleaciones de níquel, pero mantienen su resis-

tencia a temperaturas mucho más elevadas. Su resistencia en estas condiciones se debe principalmente, a la distribución de carburos refractarios (combinaciones de metales tales como el wolframio y el molibdeno con el carbono), que tienden a precipitar en los límites de los granos de matriz austenítica. La mejora de las propiedades de la aleación con la red de carburos se mantiene hasta temperaturas próximas a su punto de fusión.

Generalmente, las aleaciones de cobalto, además de llevar metales refractarios y carburos metálicos, contienen niveles elevados de cromo, lo que aumenta la resistencia a la corrosión provocada por la presencia de los gases de combustión calientes. Las aleaciones de cobalto son más fáciles de soldar que otras superaleaciones y se forjan con más facilidad. Por estas razones, se aplican para fabricar la intrincada estructura de la cámara de combustión de las turbinas de gas, donde los componentes deben ser hechurables y soldables.

Los elementos de adición más utilizados, cromo, tántalo, wolframio, molibdeno y níquel, entran en solución sólida en la matriz cúbica centrada en las caras y contribuyen al reforzamiento a través

de los efectos normales de endurecimiento por solución sólida. El efecto endurecedor relativo dependerá de los diámetros atómicos. Cuanto mayor sea la diferencia, menor solubilidad, pero mayores distorsiones locales de la matriz con su inherente efecto de reforzamiento.

Los siguientes elementos en cuanto a efecto reforzador son el W (2,734 Å) y el Mo (2,725 Å). El cromo (2,498 Å) y el níquel (2,491 Å) tienen un efecto endurecedor relativamente menor. De hecho el cromo está presente en estas aleaciones, sobre todo por la resistencia a la oxidación que las confiere como ya se ha indicado.

El carbono es un elemento aleante de la mayor importancia, puesto que la cantidad, tipo y distribución de carburos en la estructura de estas aleaciones son factores importantes que afectan a su resistencia mecánica a elevadas temperaturas. Los tipos de carburos presentes dependen de las concentraciones relativas de los elementos que los originan y de los tratamientos térmicos a que se han sometido las estructuras de colada. Todos los carburos son más solubles a temperaturas más elevadas que las temperaturas de servicio, y, por tanto, el endurecimiento estructural o envejecimiento no sólo es posible, sino que parece desempeñar un papel de la mayor importancia en este tipo de aleaciones.

Un ejemplo específico de la precipitación de carburos se encuentra en la aleación HS31, de composición media 25% Cr, 10% Ni, 8% W, 2% Fe, 0,5 C, y el resto cobalto. En estado de colada, su microestructura consiste en la composición normal de dentritas formadas por una solución sólida primaria rodeadas por carburos interdentriticos de origen eutéctico.

El análisis de estos carburos indica que la mayoría de ellos son del tipo Cr_7C_3 , con una pequeña presencia de $(\text{CoCrW})_6\text{C}$. Después de un tratamiento de solubilización a 1.200 °C, la cantidad total de carburos decrece. De los restantes, la mayor proporción corresponde al $(\text{CoCrW})_6\text{C}$ aún no disuelto, más pequeñas cantidades de Cr_7C_3 y Cr_{23}C_6 . Al envejecer a 810 °C la aleación solubilizada, el $(\text{CoCrW})_6\text{C}$ permanece invariable, pero se observa una gran cantidad

de un nuevo precipitado, de Cr_{23}C_6 y reducción del contenido de Cr_7C_3 . Dado un porcentaje fijo de carbono, puede fácilmente calcularse que únicamente el paso del precipitado metastable Cr_7C_3 a precipitados estables de Cr_{23}C_6 origina aproximadamente un aumento del 50% en el volumen de carburos.

El más reciente desarrollo en la familia de superaleaciones de cobalto para moldeo es la aleación SM302, cuya excelente resistencia mecánica en caliente (a 980 °C) se obtiene por el endurecimiento conseguido mediante la entrada en solución sólida de elementos de elevado punto de fusión: tántalo y wolframio y sus correspondientes carburos. El circonio y el boro, que también están presentes, contribuyen análogamente a elevar la resistencia en caliente.

Históricamente las aleaciones de cobalto fueron las superaleaciones que primero se desarrollaron, demostrando ser de una gran utilidad. En la actualidad, debido principalmente al carácter de elemento geoestratégico que ha alcanzado el cobalto, ha disminuido su utilización a favor del grupo de superaleaciones de base níquel.

En las condiciones de empleo preferencial de estas aleaciones por su resistencia mecánica (a muy alta temperatura, del orden de los 1.000-1.200 °C) la resistencia a la corrosión es relativamente satisfactoria.

22.5.3. Recubrimientos para alta temperatura. Barreras térmicas

En numerosas aplicaciones para alta temperatura, las condiciones ambientales no permiten el empleo del material desnudo, por lo que puede ser necesario considerar la aplicación un recubrimiento. Los fenómenos más importantes que provocan la degradación de componentes son los de oxidación, exfoliación de capas oxidadas, básicamente Al_2O_3 y Cr_2O_3 , la posibilidad de corrosión acelerada en presencia de oxidantes mixtos (S, C) y sus derivados, la pérdida de propiedades mecánicas por efecto de la oxidación, la corrosión acelerada inducida por depósitos, por ejemplo de V_2O_5

fundido y mezclas de éste con sulfatos y/o cloruros alcalinos y los problemas de corrosión-erosión.

La principal ventaja es la prolongación de la duración del componente por la aplicación del recubrimiento; pero también se pueden registrar influencias adversas del recubrimiento sobre las propiedades del metal base, o bien la degradación del recubrimiento o su pérdida por erosión, desgaste, corrosión, separación del sustrato o agrietamiento.

Otras cuestiones que deben considerarse son la degradación por interacción recubrimiento-sustrato, la posibilidad de reparar el componente "in situ", de eliminarlo y sustituirlo por un nuevo recubrimiento y de aplicar el recubrimiento al componente acabado. Teniendo en cuenta que se habla

de aplicaciones industriales, a menudo de grandes componentes, son muy importantes las consideraciones económicas. En ese sentido habrá de considerarse la ventaja económica del recubrimiento frente a otras soluciones, como empleo de un material más caro sin recubrimiento o una sustitución más frecuente del componente.

La composición de algunos recubrimientos metálicos de interés para ser utilizados a alta temperatura se indica en el Cuadro 22.15.

Los métodos de aplicación del recubrimiento o modificación superficial más importantes en el caso de aplicaciones de alta temperatura podrían agruparse en cinco grandes apartados: recubrimientos por difusión, superpuestos, por implantación iónica mediante láser y por CVD.

CUADRO 22.15.
Composición de algunos recubrimientos metálicos de interés para ser utilizados a alta temperatura.

Tipo	Composición, % en masa					Otros
	Cr	Ni	Co	Al	Ti	
Co-Cr-Al-Y	22.9	-	63.6	12.0	-	0.8Y
Ni-Cr-Al-La-Y	32.1	56.2	2.5	5.6	0.7	2.1La-0.4Y
Ni-Fe-Cr-Si-B-C	22.0	62.8	-	-	-	4.6Si-3.5Fe-0.05B
Co-Ni-Cr-Al-Y	25.4	35.5	33.2	4.9	-	1Y
Ni:Co-Cr-Al-Y	12.4	60.4	10.2	16.0	0.5	0.5Y

Bibliografía del Capítulo 22

- Berard, H. K.: *Nuevos Metales. Investigación y Ciencia*, nº 123. Diciembre. 1986.
 Colombier, R. y Hochmann, J.: *Aceros inoxidables y Aceros Refractarios*. Ediciones CEDEL. Barcelona. 1981.
 Escudero, M. L.; Torralba, M. y Aballe, M.: *Corrosión y Protección Metálicas*. Vol. II. cap. 19. Colección "Nuevas Tendencias". Consejo Superior de Investigaciones Científicas. Madrid. 1991.
 Las Heras, J. M.: *Materiales Industriales*. Ediciones CEDEL. Barcelona. 1981.
 Uhlig, H. H.: *Corrosión y Control de Corrosión*. URMO. Bilbao. 1970.

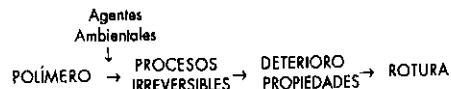
DEGRADACIÓN DE MATERIALES POLIMÉRICOS

- 23.1. Introducción
- 23.2. El polímero
- 23.3. Los agentes ambientales
- 23.4. Degradación termodioxidativa o autoxidación
- 23.5. Biodegradación
- 23.6. Degradación térmica
- 23.7. Fotodgradación o fotoxidación
- 23.8. Degradación mecánica
- 23.9. Resistencia a la degradación de distintos tipos de materiales poliméricos

23.1. Introducción

Los materiales poliméricos también experimentan deterioro mediante interacciones con el ambiente. Sin embargo, para referirse a estas interacciones no deseadas se utiliza el término degradación en vez de corrosión, ya que los procesos son distintos. La degradación polimérica es fisicoquímica (implica fenómenos físicos y químicos), mientras que las reacciones de la corrosión metálica suelen ser electroquímicas. Además, en la degradación de los polímeros tienen lugar gran variedad de reacciones y consecuencias adversas. La ruptura de enlaces covalentes (por energía térmica, por reacciones químicas y también por radiación), generalmente va acompañada de una disminución de las características mecánicas del material. Debido a la complejidad química de los polímeros, los mecanismos de su degradación no se conocen en profundidad. En cualquier caso, en el presente capítulo se describirán una serie de aspectos básicos sobre los mismos.

En general, al hablar de degradación de polímeros se hace referencia a procesos irreversibles que producen cambios en el polímero relacionados con la pérdida de su estructura química, de tal forma que las propiedades físicas del material se deterioran. Si la extensión de la degradación evoluciona a lo largo del tiempo puede producirse la rotura del material de acuerdo con la secuencia siguiente:



23.2. El polímero

Debido a la diferente estructura química, los agentes ambientales no afectan por igual a los polímeros. Los agentes actuarán de modo distinto según:

a) La estructura química, es decir, el tipo de enlace de valencia. Esto se traduce en diferente energía de disociación. A mayor energía de disociación más difícil es la degradación (un ejemplo lo constituye el polietileno molécula carente de grupos funcionales activos y que presenta, por tanto, gran inercia química).

b) Impurezas. La estructura química también depende de los procesos de síntesis y de procesado a través de los cuales se pueden introducir en el polímero impurezas catalogadas como "puntos débiles". Estas impurezas pueden ser de varios tipos:

- Compuestos añadidos. Podrían ser restos de catalizador.
- Estructuras incorporadas. Se refiere a estructuras que pueden entrar en la cadena como consecuencia del procesado (oxidaciones, por ejemplo).
- c) La estructura física del material. El grado de cristalinidad va a influir en su comportamiento. Otro factor que influye es el grado de compactación de las cadenas en el sentido de si están muy unidas por fuertes interacciones o no.

23.3. Los agentes ambientales

Se clasifican en:

23.3.1. Agentes químicos

El más importante es el oxígeno. Todos los materiales, incluidos los polímeros reaccionan con el oxígeno fundamentalmente a altas temperaturas. La mayoría sufren la acción del oxígeno en un rango de temperatura comprendido entre la ambiente y 125 °C. Este proceso se conoce como termoxidación o autoxidación. El agua provoca el proceso llamado Degrado Hidrolítico, especialmente importante en polímeros que sufren con

facilidad la hidrólisis en los grupos laterales. La hidrólisis suele estar catalizada por ácidos y bases. En la susceptibilidad de un material frente a la hidrólisis influye la contaminación ambiental. Entre los contaminantes, los más importantes son los óxidos de azufre y nitrógeno. Ellos, intrínsecamente, no provocan la degradación, aunque se les considera catalizadores de estos procesos, por lo que este apartado no se desarrollará en el presente capítulo.

Por último es necesario considerar la participación de procesos enzimáticos en lo que se conoce como Biodegradación.

23.3.2. Agentes o factores energéticos

- a) La acción de la temperatura. Provoca la Degrado Térmica, y en algunos casos, la Pirólisis. Esta última se refiere a la acción de la temperatura sobre un material en presencia de nitrógeno y en ausencia de oxígeno.
- b) Radiación Ultravioleta. Da lugar a la llamada Fotodegradación. Cuando existe una acción conjunta de los rayos ultravioleta con el oxígeno, se provoca el fenómeno de la Fotoxidación.
- c) Radiación de alta energía. Comprende la acción de los rayos X y se conoce como Degrado Ionizante. Este apartado tampoco se desarrollará debido a que en la práctica se da en muy raras ocasiones.
- d) Energía Mecánica. A la energía que absorbe un material al someterlo a la acción de una tensión y los cambios que como consecuencia de ella se producen se le conoce como Degrado Mecánico.

En la mayoría de los casos estos fenómenos aparecen combinados y la acción de todos ellos en conjunto, o por separado, sobre un material se conoce como deterioro o degradación.

En general, para polímeros sintéticos, los procesos anteriormente descritos son de naturaleza irreversible y se refieren a la ruptura de los enlaces de

valencia (covalentes). En el caso de los polímeros naturales incluso la ruptura de enlaces secundarios es suficiente para producir la degradación. Estos procesos se conocen como Desnaturalización.

Los Cuadros 23.1 y 23.2 muestran, respectivamente, la resistencia a la degradación, en diversos ambientes, de plásticos y elastómeros de diferentes composiciones.

23.4. Degrado termoxidativa o autoxidación

La autoxidación de los materiales poliméricos se conoce desde hace poco tiempo por el deterioro observado principalmente en los alimentos, más tarde en los cauchos (envejecimiento del caucho) y por último en los plásticos.

Entre los aspectos generales de la oxidación de polímeros es interesante destacar la velocidad a la que se produce la oxidación. Es lenta cuando se realiza a temperatura ambiente, siempre que el material no haya sufrido otro tipo de deterioro previo. La razón está en que la producción de radicales libres (iniciadores del proceso) es en general lenta. En cualquier caso la velocidad de producción de estos radicales se ve muy influenciada por la historia térmica del material, es decir, por los procesos que haya sufrido anteriormente (sobre todo por el proceso de fabricación). Una vez formados los radicales libres (etapa de iniciación) la oxidación tiene lugar a través de un mecanismo en cadena. En una representación de la concentración de oxígeno absorbido frente al tiempo, se podría observar como en un primer y largo período la concentración de oxígeno es muy baja, pero en el momento en que se crean los radicales libres, la concentración de oxígeno absorbido por el material se incrementa rápidamente.

Al añadir antioxidante a una muestra lo que se pretende es aumentar el período inductivo o de incubación el mayor tiempo posible. Este período se conoce como tiempo de vida útil del material. El conocimiento de este período es muy importante en cuanto al uso tecnológico que se le puede dar.

CUADRO 23.1.

Resistencia a la degradación de materiales plásticos en distintos ambientes.

Material	Ácidos		Álcalis		Disolvente orgánico	Absorción de agua (%/24 h)	Oxígeno y ozono
	Débil	Fuerte	Débil	Fuerte			
Termoplásticos	Fluorocarbonos	N R	N AO	N R	N A	0 0,2	N R
	Metacrilato de polimetilo						
	Nión	G R	A AO	R R	R G	1,5 0,15	SA A
	Poliétileno [baja densidad]						
	Poliétileno [alta densidad]	R	AO	R	G	0,1	A
	Polipropileno	R	AO	R	R	<0,01	A
	Poliéstereno	R	AO	R	A	0,04	SA
Polímeros termosetos	Cloruro de polivinilo	R	R	R	A	0,10	R
	Epoxi	R	SA	R	G	0,1	SA
	Fenólicos	SA	A	SA	SA	0,6	-
	Poliésteres	SA	A	A	SA	0,2	A

N = no resistente; R = generalmente resistente; SA = ligero ataque; A = atacado; AO = atacado por ácidos oxidantes; G = buena resistencia (tomado de: M. G. Fontana y N. D. Greene, Corrosión Engineering, 2^a ed. MacGraw-Hill Book Company, Nueva York, 1978.)

CUADRO 23.2.

Resistencia a la degradación de materiales elastoméricos en distintos ambientes.

Material	Ácidos diluidos	Agentes oxidantes	Álcalis	Aceites minerales y grasas	Agua y anticongelantes	Intemperie y ozono
Polisopreno [caucho natural]	G	P	F	P	G	F
Cloropreno [neopreno]	G	P	G	G	F	E
Nitrilo	G	P	E	E	E	F
Estireno-butadieno	G	P	P	G	G	F
Caucho de silicona	-	-	G	F	F	E

E = excelente; G = bueno; F = razonable; P = poca (tomado de: M. G. Fontana y N. D. Greene, Corrosión Engineering, 2^a ed. MacGraw-Hill Book Company, Nueva York, 1978.)

Durante el período inductivo, aunque macroscópicamente no se observen cambios en el polímero, microscópicamente están produciéndose transformaciones, ya que se van incorporando

algunas estructuras oxigenadas que, a medida que transcurre el tiempo, provocan una disminución de las propiedades del material llegando, en casos extremos, a dejarlo inservible.

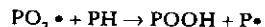
23.4.1. Mecanismo de la termoxidación o autoxidación

La temperatura de la termo o autoxidación oscila entre 25 y 150 °C. Se trata de un mecanismo en cadena a través de radicales libres que incluye las tres etapas siguientes:

- Iniciación
- Propagación
- Terminación

a) *Etapa de Iniciación.* Es la más conflictiva. Se sabe que se forman los radicales libres ($P\cdot$), pero no se conoce con exactitud cómo y por qué aparecen.

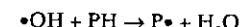
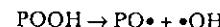
b) *Etapa de Propagación.* Una vez producidos los radicales libres, la propagación viene dada por la reacción de éstos con el oxígeno para dar radicales peróxido ($P\cdot + O_2 \rightarrow PO_2\cdot$). Estos radicales peróxido, para estabilizarse, según su naturaleza, podrán atacar a cadenas poliméricas substrayendo un H y volviendo a producir un radical libre polimérico. Esta reacción es la controlante desde el punto de vista de la cinética del proceso.



Los materiales poliméricos se consideran más o menos estables a la oxidación en base a la facilidad de fijar el H por parte de los radicales peróxido.

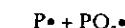
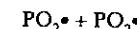
En condiciones de exposición normales (con un contenido en oxígeno similar al que hay en la atmósfera) la reacción de formación de radicales peróxido está totalmente desplazada a la derecha, y, por tanto, la velocidad de oxidación depende de la facilidad de los $PO_2\cdot$ para sustraer el H.

Los peróxidos son inestables y se descomponen. La energía de disociación más pequeña en los enlaces de un hidroperóxido (POOH) es la del enlace O-O, por eso se da una ruptura homolítica con formación de radicales alcoxi ($PO\cdot$) e hidróxilo ($\cdot OH$). Estos últimos son muy reactivos, intervienen en el proceso de oxidación y reaccionan con cadenas poliméricas para estabilizarse y dar un nuevo $P\cdot$.



Por estas razones el proceso es autocatalítico, ya que por cada $P\cdot$ inicial formado se atacan varias cadenas poliméricas.

c) *Etapa de Terminación.* Se combinan los diversos radicales formados en las otras etapas. ($PO\cdot$, $PO_2\cdot$ y $P\cdot$)



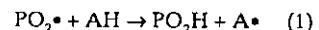
A través de estas reacciones se eliminan los radicales, originándose productos moleculares.

Cuando, en la composición del polímero, aparecen antioxidantes se da el llamado mecanismo de autoxidación inhibida. Sigue siendo radicalario y en cadena con las tres etapas principales.

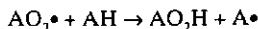
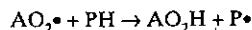
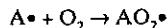
a) *Iniciación.* Formación de radicales libres.

b) *Propagación.* Además de darse las reacciones típicas de la oxidación no inhibida, puede darse la transferencia de cadena, que se refiere a las reacciones que compiten con las reacciones de propagación en la autoxidación no inhibida.

Estas reacciones hacen que los $PO_2\cdot$ no ataquen a cadenas poliméricas. Esto se evita con los antioxidantes que hacen estabilizar los $PO_2\cdot$ y dan lugar al radical correspondiente al antioxidante.



En el caso ideal $A\cdot$ debería dar un radical no activo. En la práctica, aunque $A\cdot$ es estable y con poca tendencia a reaccionar, no se puede evitar que reaccione con el oxígeno y dé lugar a un radical peróxido $AO_2\cdot$ que ataque a las cadenas de polímero para dar otro radical $P\cdot$ que siga la propagación



Los antioxidantes tienen H con enlaces muy lábiles, lo que permite la cesión fácil de H por parte de AH en la reacción (1).

c) *Terminación.* Consiste en todas las combinaciones posibles de los radicales libres que provengan del antioxidante o del polímero. Existen una serie de antioxidantes BH que intervienen en todo el proceso impidiendo que los hidroperóxidos se descompongan de forma radicalaria y lo hagan de forma molecular ($POOH + BH \rightarrow$ Productos no radicalarios). El interés de estos BH es la combinación con el tipo de antioxidantes AH. En el caso del antioxidante $A\cdot$ se frene la cantidad de radical $PO_2\cdot$, pero se forman hidroperóxidos que son inestables y dan nuevos radicales. Se consigue bajar la velocidad de oxidación, pero siempre se dispone de al menos un radical $POOH$ que posteriormente se descompondrá.

23.4.2. Principales factores que determinan la susceptibilidad de los polímeros a la autoxidación

No todos los polímeros se oxidan de igual manera. Hay factores que determinan la susceptibilidad del material a ser oxidado. Los más importantes son:

- a) Estructura química del material.
- b) Características físicas y cristalinas del material, fundamentalmente:
 - Compactación de las cadenas
 - Densidad
 - Cristalinidad

a) Estructura química del material

A priori, se puede decir que la velocidad de oxidación (V_{ox}) va a depender de la facilidad con que los radicales peróxido retiren el H de la cadena polimérica. Según la naturaleza del radical de la cadena polimérica, el electrón despareado resultante en el carbono que soportaba el hidrógeno puede sufrir una deslocalización electrónica parcial, lo que influye sobre la energía de activación necesaria para lograr la disociación del enlace C-H, que es el que se rompe. Simplemente conociendo la estructura del material y sin realizar ningún tipo de experimentos se puede acudir a la bibliografía para conocer las energías de disociación de los enlaces C-H; de esta manera es posible predecir si un material es más o menos susceptible a la autoxidación que otro.

Generalmente, estructuras poliméricas con carbonos terciarios son más susceptibles a la oxidación que estructuras con carbonos secundarios o primarios. También son más susceptibles las estructuras con grupos fenilo que benzilo, o con enlaces dobles que sencillos.

b) Características físicas y cristalinas del material

Se basa fundamentalmente en la mayor o menor facilidad o no que tenga el oxígeno para penetrar en las cadenas poliméricas.

Así, en los materiales amorfos, el oxígeno tiene la misma posibilidad de penetración en todas las partes del material, luego la V_{ox} es homogénea en todo el sistema. Los materiales elastoméricos, por tener $T_g < T$ ambiente (T_g : temperatura de tránsito de rígido a elástico), van a presentar una mayor susceptibilidad al oxígeno que los materiales en estado vítreo debido a que los coeficientes de difusión del oxígeno son mayores.

Los materiales poliméricos semicristalinos se consideran como sistemas bifásicos donde las esferulitas (fase cristalina) están embebidas en la fase amorfá. El oxígeno se difunde bien en las partes amorfas produciendo el deterioro por oxidación de estas partes, lo que provoca un debilitamiento en la adherencia de los cristales que introduce cambios significativos en las propiedades físicas del material.

De acuerdo con lo anterior, aunque un material es más resistente si es cristalino que amorfó, el riesgo de deterioro de las propiedades físicas es mayor en uno cristalino.

ces de romper materiales poliméricos que posteriormente utilizan como nutrientes.

Para proliferar necesitan temperatura adecuada, presencia de oxígeno y alto grado de humedad.

Se desarrollan mucho en los trópicos y poco en zonas desérticas. Su efecto de deterioro es mayor en las zonas templadas que en las tropicales si el grado de humedad es alto.

Las bacterias son microorganismos unicelulares, su tamaño es menor que el de los hongos y suele oscilar entre 1 y 10 μm . La acción degradativa se centra sobre materiales celulosicos mediante una acción enzimática.

Por lo que respecta al reino animal, algunos seres provocan el deterioro de polímeros naturales. El deterioro se basa en una acción mecánica, donde el sustrato no sirve como fuente de nutrientes.

Además de insectos, que actúan sobre materiales sintéticos, hay que destacar la acción de los roedores. Las pérdidas económicas por la acción de los roedores se debe fundamentalmente al ataque de cables y tubos.

23.5. Biodegradación

Los materiales poliméricos, ya sean naturales o sintéticos (en este caso debido a los aditivos que les acompañan), también son susceptibles a la degradación por agentes biológicos, dando lugar a la degradación biológica o biodegradación. El ataque biológico a estos materiales se debe a la acción de los enzimas generados por diversos microorganismos. Para evitar el deterioro que sufren los materiales poliméricos, se han usado toda una serie de compuestos que evitan estos ataques y que se conocen como biocidas y actúan de varias maneras:

- Matan el microorganismo.
- No matan el microorganismo pero inhiben su reproducción o crecimiento (bactericidas, fungicidas, etc.).

Los polímeros sintéticos no son susceptibles a estos ataques, pero normalmente este tipo de materiales no son usados solos, sino que casi siempre van acompañados de plastificantes, cargas, etc., que sí son susceptibles al ataque microbiano.

23.5.1. Principales agentes biológicos

Entre los microorganismos es preciso citar los hongos, cuya importancia como agentes de deterioro se debe a la generación de enzimas capa-

Normalmente son estables a la acción de los microorganismos. Solamente los materiales susceptibles de hidrolizarse son propensos a la biodegradación.

Los poliésteres y las poliamidas alifáticas son los materiales más susceptibles de ser atacados biológicamente.

La biodegradabilidad está relacionada tanto con las ramificaciones como con el peso molecular. En el caso de hidrocarburos con peso molecular mayor de 500 no es posible la biodegradación. Un ejemplo sería el polietileno, el cual debe sufrir una degradación previa (fotoxidación) que provoque una disminución en el peso molecular, para llegar a los valores a los cuales es biodegradable.

Aunque son biorresistentes, los microorganismos se adaptan y crecen sobre ellos debido a la presencia de aditivos. Las enzimas atacan en puntos terminales; por ello, y debido a la con-

formación de las cadenas de polímeros sintéticos en los que es difícil encontrar puntos terminales, éstos son resistentes al ataque.

Esta propiedad de baja biodegradación de muchos polímeros ha llevado a la síntesis específica de polímeros que sí lo son, debido a su interés en medicina y agricultura. En agricultura se utilizan como encapsuladores de semillas y fertilizantes, mientras que en medicina se utilizan como hilos de sutura, encapsuladores de medicinas, etc.

23.6. Degradación térmica

A continuación se verá el comportamiento de los materiales poliméricos frente a la energía térmica en ausencia de cualquier otro tipo de agente. Habitualmente, en vez de hablar de degradación térmica se habla de pirólisis para hacer referencia a una degradación térmica en un ambiente inerte (generalmente nitrógeno).

Desde el punto de vista práctico no es usual, ya que es muy difícil que el proceso se produzca en ausencia total de oxígeno.

Hay dos casos que presentan interés en la práctica:

- Procesado de los materiales. En etapas en las que se ha eliminado todo el oxígeno.
- Industria espacial. Materiales que se usan como corazas de cohetes espaciales

Básicamente la degradación térmica consiste en la escisión de cadenas moleculares a elevadas temperaturas. Una consecuencia de esto es que algunos polímeros experimentan reacciones químicas que producen especies gaseosas que se ponen de manifiesto por la pérdida de peso del material. La estabilidad térmica de los polímeros es una medida de su resistencia a esta descomposición y se relaciona principalmente con la magnitud de las energías de enlace entre los diferentes átomos que componen un polímero. Así, las energías más elevadas corresponden a los materiales más estables térmicamente. Por ejemplo, la energía del enlace C-F es mayor

que la del enlace C-H, que, a su vez, es mayor que la del enlace C-Cl. Los fluorocarburos, que tienen enlaces C-F, figuran entre los materiales poliméricos de mayor resistencia térmica y pueden utilizarse a temperaturas relativamente elevadas.

Desde el punto de vista industrial, el comportamiento de los materiales frente a la temperatura viene determinado por una serie de parámetros. Entre los más destacados están:

- Temperatura de degradación (Td). Temperatura a la cual el material pierde el 10% de la propiedad física que interese.
- Temperatura de vida media (Tm). Temperatura a la cual el material pierde el 50% de peso a los 30 minutos de tratamiento.

23.7. Fotodegradación o fotoxidación

La exposición a la radiación ultravioleta en presencia de oxígeno de los materiales poliméricos puede desencadenar una serie de reacciones químicas dando lugar, en último término, a la modificación de las propiedades mecánicas de los mismos.

La degradación fotoxidativa de polímeros obedece a un mecanismo radicalario y, por tanto, en él se pueden diferenciar las tres etapas típicas: iniciación, propagación y terminación.

23.7.1. Iniciación de la fotodegradación

Formación de radicales libres. La fuente que provoca la reacción es diferente a la que producía la termoxidación, pues ahora son fotones de determinada energía. Los fotones son absorbidos por grupos cromóforos (grupo de átomos capaces de absorber radiación) presentes en el sistema polimérico, bien como impurezas internas o externas o como integrantes de su estructura química. El polímero, que ha sido excitado de este modo, puede desactivarse químicamente mediante la excisión homolítica de enlaces generando los primeros radicales libres. De acuerdo con ello, se designan como:

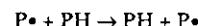
- $R\cdot \rightarrow$ Si son impurezas externas.
- $P\cdot \rightarrow$ Si son internas. Por este mismo símbolo se representarán los radicales libres generados cuando los cromóforos formen parte de las unidades repetitivas del polímero.

Entre estas impurezas se pueden citar restos de catalizadores (internas) o trazas de disolvente (externas).

Esa formación del radical libre no tiene por qué darse directamente sobre el cromóforo que ha absorbido la radiación, sino que esa energía puede transferirse a un enlace determinado y producirse la disociación.

23.7.2. Propagación de la fotodegradación

Las reacciones se propagan igual que en termoxidación:



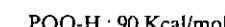
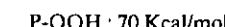
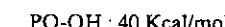
La presencia de oxígeno conduce también en este caso a la formación de peróxidos.

23.7.3. Terminación de la fotodegradación

Consiste en la combinación de todos los radicales presentes en el sistema. Si son poliméricos ($P\cdot$) se da la reacción de reticulación. Si se combinan radicales de bajo peso molecular tendrá lugar la reacción de terminación. La única diferencia entre el esquema cinético de la termo y la fotoxidación está en la combinación de los diferentes radicales debido a la diferente concentración.

Ahora la concentración de $PO_2\cdot$ no es tan alta como en la termoxidación y es posible que la terminación se dé por la combinación cruzada de los diferentes radicales. La diferencia estriba en la temperatura a la que se da la degradación. A temperatura ambiente los radicales libres poseen un tiempo de vida mucho mayor que en la termoxidación. No todos los radicales $P\cdot$ reaccionan con el oxígeno. Los radicales alquílicos viven más y por lo tanto pueden participar en las reacciones de terminación.

Todos los polímeros vinílicos pueden ajustarse a este mecanismo de degradación. Los POOH son los principales responsables de la formación de los radicales libres. La energía de disociación de los enlaces son las siguientes:



Los cuantos de luz solar pueden romper los dos primeros enlaces, pero principalmente se rompen en el caso PO-OH, puesto que la energía de enlace es menor.

Los polímeros cuyo mecanismo de oxidación se ajuste al propuesto anteriormente tendrán como producto de la oxidación:

- Pesos moleculares bajos debido a las escisiones de la cadena. Las muestras fotoxidadas poseen una distribución de pesos moleculares más amplia. Las escisiones se darán durante el proceso de iniciación. Durante la propagación se generan nuevos radicales que también pueden atacar la cadena.

- Se darán reacciones de reticulación como consecuencia de la combinación de los radicales poliméricos.

- Se originarán estructuras oxigenadas como consecuencia de la presencia de abundantes radicales conteniendo oxígeno.

El proceso descrito se puede detectar fácilmente en los materiales poliméricos, ya que se forman grietas o burbujas en la superficie, aumenta la fragilidad de la muestra, se modifica su color, aumenta la conductividad eléctrica y disminuyen las propiedades mecánicas.

23.7.4. Fotoestabilizantes

Como consecuencia de ello, los materiales poliméricos de uso industrial llevan incorporados aditivos para que el proceso fotoxidativo sea

inhibido o por lo menos retardado. Se añaden compuestos conocidos como fotoestabilizantes que intervienen principalmente en la iniciación compitiendo con el resto de reacciones que pueden tener lugar. Normalmente también se añaden antioxidantes.

La efectividad de los agentes fotoestabilizantes depende de su movilidad dentro de la matriz polimérica y de la afinidad que tiene con la misma. Los requisitos que deben cumplir todos los fotoestabilizantes son:

- Resistentes a la acción de la temperatura.
- Resistentes a la acción de los agentes químicos.
- Resistentes al ataque de los radicales libres que se forman en el sistema.
- No ser sensibles a la acción del oxígeno.

Para conseguir una óptima efectividad, deben adicionarse al sistema polimérico en un rango de concentraciones determinado. La cantidad de fotoestabilizante que hay que añadir depende de varias circunstancias, a saber:

- Espesor de la muestra de polímero. Cuanto más delgado sea, se debe poner más cantidad, ya que aumenta la relación superficie-volumen.
- Tolerancia de color. Los fotoestabilizantes dan color a la muestra, por lo que hay que controlar la cantidad que se adiciona.
- Coste que supone la adición.
- Efectos secundarios que pueden surgir cuando se añaden en altas concentraciones.
- Sensibilidad del polímero al ultravioleta. A mayor sensibilidad, mayor será la cantidad de agente que se deberá añadir.

Todos los fotoestabilizantes se van perdiendo con el tiempo. Esto es debido a problemas de migración de dichos agentes hacia la superficie del material, produciéndose exudación del mismo, volatilización y arrastres por el agua o por los disolventes utilizados, por ejemplo durante la limpieza. El problema de la volatilización puede resolverse

si se usan fotoestabilizantes de alto peso molecular o enlazados químicamente a la estructura polimérica, aunque su coste es mucho mayor y solamente se suelen utilizar en casos excepcionales.

Junto a la pérdida física del fotoestabilizante con el tiempo, también puede ocurrir que se vaya perdiendo por reacción química. Aunque los fotoestabilizantes son estables, al final dan lugar a reacciones de fotólisis y combinación con los radicales libres presentes en el sistema.

23.8. Degradación mecánica

La mecanoquímica engloba todas las reacciones químicas que tienen lugar como consecuencia de la aplicación de una tensión al material polimérico. Esta tensión mecánica normalmente está relacionada con la maquinaria utilizada en la etapa de procesado de los materiales poliméricos (inyectoras o extrusoras) y en la etapa de transformado (molienda, corte, etc.). A lo largo de estos procesos los materiales poliméricos sufren degradación.

Para que esto ocurra, la tensión a la que tiene que estar sometido el material debe exceder de un valor crítico, que viene determinado por el valor de la energía de disociación de sus enlaces. Todo depende de la capacidad del material para disipar esa energía que absorbe al aplicarle una tensión frente a la posibilidad de que esa energía se use para romper los enlaces.

La probabilidad de que se produzca la degradación será función del estado físico en el que está el material. En un material rígido, el módulo de Young (E) es mayor. A medida que va aumentando la temperatura (Figura 23.1) el material va pasando de rígido a elástico. Cuando la temperatura se hace muy elevada, el material llega a fluir si está formado por cadenas poliméricas independientes.

En el caso de polímeros reticulados, cuanto mayor sea el número de entrecruzamientos entre las distintas cadenas del polímero, mayor será el rango de temperatura en el que se mantiene rígido. En un material polimérico semicristalino las regiones amorfas son menos resistentes que las cristalinas.

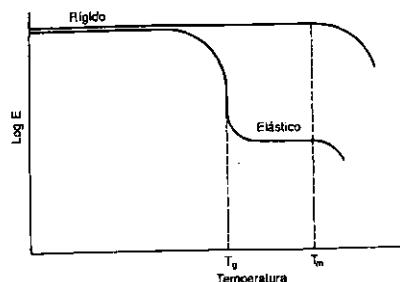


Figura 23.1. Tránsito de un material polimérico de la condición de rígido a elastomérico.

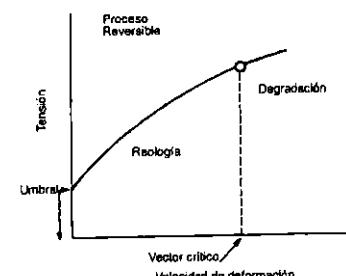


Figura 23.2. Condiciones de reversibilidad e irreversibilidad (degradación) en función de la tensión y la velocidad de deformación del material.

En la Figura 23.2 se observa cómo el proceso es reversible hasta alcanzar un valor crítico, a partir del cual el proceso deja de ser reversible y se produce la degradación.

23.8.1. Consecuencias del proceso de degradación mecánica de los materiales poliméricos

El primer efecto de la tensión en el material es la modificación de su estructura inicial. El material responde a la tensión debilitando las

fuerzas de interacción tanto inter como intramoleculares de las cadenas. Si en el sistema hay enlaces de hidrógeno o existe otro tipo de fuerzas iónicas de interacción, éstas se verán disminuidas o eliminadas y como consecuencia se modifica la conformación de las cadenas y su disposición relativa. Si se sigue aumentando la tensión a la que se somete al material, el siguiente efecto sobre la estructura macromolecular es la distorsión de los ángulos de enlace y un aumento de las distancias intermoleculares. Aumentos mayores de la tensión producen la rotura de enlaces químicos.

Por lo tanto, la degradación mecánica consiste en la rotura de enlaces covalentes. Es preciso destacar que los materiales que se encuentran deformados son más susceptibles a cualquier tipo de agente. Los cauchos bajo tensión, por ejemplo, son más susceptibles a la oxidación, y ésta no está limitada a la superficie del material.

Igualmente, estos materiales son más susceptibles al ataque del ozono. Muchos polímeros de condensación sufren procesos de hidrólisis activados mecánicamente, por lo que hay que tener en cuenta que los materiales bajo tensión son más susceptibles de sufrir cualquier reacción de degradación.

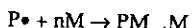
Un aspecto estudiado en degradación mecánica es localizar la zona de ruptura de estos enlaces covalentes. Algunos autores consideran que es el azar, mientras que otros, experimentalmente, han comprobado que enlaces de la zona central de la cadena son más susceptibles que los situados en los extremos. Cualquiera de los dos mecanismos es admisible, pero lo que finalmente va a determinar la región de ruptura van a ser las condiciones experimentales y el estado del material. Independientemente de la localización de la ruptura, las cadenas más largas siempre son más susceptibles de romperse. Experimentalmente se observa cómo por debajo de una tensión determinada no se reduce el peso molecular.

En cuanto al mecanismo, se considera un proceso radicalario en el que se dan las habituales reacciones de iniciación, propagación y terminación. Si un material polimérico sometido a ten-

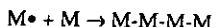
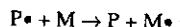
sión está en un medio inerte frente a los radicales poliméricos, las únicas posibilidades de reacción de los radicales formados en la iniciación son las reacciones de terminación. Si los radicales libres se desactivan en una reacción de terminación por dismutación se produce una disminución del peso molecular, mientras que si se combinan, se cancelará la reacción de iniciación. El ataque a dobles enlaces de las cadenas del polímero conduce a que se obtengan polímeros ramificados.

Si en el sistema hay oxígeno, éste puede actuar como "atrapador" de radicales libres, dando lugar a finales de cadena con grupos oxigenados. Todo dependerá de la estabilidad del radical peróxido formado. En sistemas poliméricos la reacción de los radicales peróxido con los dobles enlaces da lugar a polímeros ramificados y reticulados.

La degradación mecánica se ha utilizado para la síntesis de polímeros o copolímeros, adicionando un monómero al polímero que se está degradando. El radical formado en la reacción de iniciación, en presencia de un monómero, da lugar a un copolímero en bloque o a un homopolímero de la misma naturaleza:



Si lo que está favorecido es la transferencia de cadena frente a la adición del radical polimérico, aparecerá entonces una mezcla de polímeros:



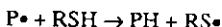
El material polimérico resultante es bastante heterogéneo.

Si la extensión de la degradación continúa, se obtendrán copolímeros de bloque y de injerto, en función de la reactividad de los radicales.

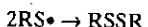
Para provocar las reacciones de terminación, se añaden compuestos que atrapan a los radicales libres. Su misión es evitar que se dé la combinación entre macrorradicales, y evitar ramifi-

caciones y reticulaciones, consiguiendo una disminución del peso molecular.

Los compuestos usados son mercaptanos ($\text{R}-\text{SH}$) o disulfuros (RSSR) y a veces hidroquinonas. Estabilizan los radicales por transferencia de un H y dan lugar a un radical, que es lo suficientemente estable como para no proseguir las reacciones radicalarias.



$\text{RS}^\bullet \rightarrow$ Reacciones de estabilización:



Las tensiones mecánicas aumentan la actividad química de los enlaces, lo que facilita la reacción de compuestos activos con las moléculas poliméricas. Los cauchos tensionados, por ejemplo, se oxidan más fácilmente que los cauchos en reposo, incluso en casos en que no se aprecia la presencia de radicales libres. El oxígeno reacciona más fácilmente con las cadenas activadas por la tensión. Lo mismo ocurre con los materiales que están sometidos a fatiga. Toda cadena lineal de un polímero sometido a fatiga sufre una acción de estiramiento que provoca un aumento en los ángulos de enlace y de las distancias entre átomos. En términos de energía se traduce en un aumento de la energía almacenada por el material. Esta energía potencial se distribuye de alguna forma entre las cadenas poliméricas y los reactivos presentes en el medio lo que aumenta la probabilidad de que se dé la reacción entre ellos y de que existan radicales libres.

23.9. Resistencia a la degradación de distintos tipos de materiales poliméricos

El papel de plásticos y elastómeros como materiales de construcción de dispositivos, utilizados en todo tipo de productos ha crecido enormemente desde el final de la Segunda Guerra Mundial. Muchos plásticos, resinas y elastómeros que

se utilizan ahora comúnmente eran hace poco tiempo desconocidos para la industria.

Cuando comenzó su desarrollo se hizo evidente la importancia de la resistencia de plásticos y elastómeros a sustancias químicas y al entorno. Su presencia como materiales útiles afecta a muy variados aspectos de la vida diaria, desde el césped artificial de un campo de fútbol hasta el mobiliario de cocina o los vehículos lunares.

A continuación, de manera resumida y a modo de información técnica, se describe el comportamiento de los polímeros de mayor interés tecnológico frente a distintos medios agresivos con el fin de que el lector disponga de una resumida pero útil base de datos para una selección del polímero adecuado, al menos en cuanto a su resistencia a la degradación, en función del medio donde va a operar.

23.9.1. Termoplásticos

Los termoplásticos se han definido como resinas que se ablandan con el calor y que se vuelven a endurecer al enfriarse, para convertirse en materiales rígidos. En general, no se da ningún cambio apreciable en las propiedades físicas de los termoplásticos tras atravesar ciclos repetidos de calentamiento y enfriamiento. Entre los más interesantes destacan:

a) Polietileno

Los polietilenos presentan una excelente resistencia a diversas sustancias químicas y disolventes. A temperatura ambiente, son resistentes a medios ácidos y alcalinos, excepto en el caso de ácidos oxidantes como el nítrico, el clorosulfónico y el sulfúrico fumante. Los polietilenos son generalmente insolubles en disolventes orgánicos a temperaturas aproximadamente por debajo de los 80°C. Sin embargo, a temperaturas más altas, son solubles en diversos grados en hidrocarburos y hidrocarburos halogenados. Son afectados apreciablemente por disolventes clorados, hidrocarburos aromáticos y alifáticos, algunos ésteres y aceites. El polietileno se puede disol-

ver en aceites lubricantes, terpentina, parafina, petróleo, tricloroetileno, xileno y tolueno a temperaturas por encima de los 120°C.

b) Polipropileno

La resistencia química del polipropileno en muchos entornos es muy similar a la que presenta el polietileno de alta densidad, de manera que los dos polímeros tienden a hincharse bajo la acción de los mismos disolventes. El polipropileno es altamente resistente a la mayoría de los ácidos, medios alcalinos y soluciones salinas a alta temperatura. El polipropileno difiere del polietileno en su resistencia química como consecuencia de la presencia de átomos de carbono terciarios en su estructura de cadenas. El efecto más significativo es la susceptibilidad del polipropileno a la oxidación a temperaturas elevadas. Esto puede minimizarse mediante la adición de antioxidantes selectivos, que generalmente están incluidos en todos los polipropilenos disponibles en el mercado.

c) Policloruro de vinilo (PVC)

El policloruro de vinilo es resistente a medios alcalinos inorgánicos en todas las concentraciones y a todas las sales orgánicas e inorgánicas. El PVC es muy resistente a ácidos inorgánicos, como el clorhídrico, el nítrico, el fosfórico y el ácido sulfúrico concentrado. Los ácidos grasos, esteárico, oléico, y linoléico produce pocos efectos en PVC a temperatura ambiente. La exposición prolongada a ácidos grasos calientes produce un reblandecimiento en las partes en contacto con regiones en que se da el equilibrio entre las fases de líquido y vapor. Los ácidos acético y fórmico atacan levemente el PVC a temperatura ambiente, y muestran bastante agresividad a temperaturas entre 100 y 110°C y cuando se trata de ácido acético glacial. El PVC es muy resistente a agentes oxidantes como el ácido sulfúrico concentrado, el ácido nítrico, el ácido crómico y el peróxido de hidrógeno. Los disolventes comunes, como las cetonas, ésteres, éteres, hidrocarburos clorados e

hidrocarburos aromáticos reblanquecen y a veces disuelven el PVC rígido. Los alcoholes y los hidrocarburos alifáticos producen poco efecto en el PVC. Es completamente resistente a todos los aceites comunes tanto de origen vegetal como mineral y animal.

d) PVC Clorado (CPVC)

El CPVC tiene aproximadamente la misma resistencia química que el PVC rígido. Se han apreciado mejoras en la resistencia a la tensión residual del CPVC en comparación con la del PVC, tras exposición de 30 días a entornos como ácido acético, ácido crómico, ácido nítrico, ácido sulfúrico e hidróxido de sodio a temperaturas comprendidas entre los 50 y 140°C.

e) Copolímeros de policloruro de vinilideno

Los copolímeros de cloruro de vinilideno-cloruro de vinilo (policloruro de vinilideno) presentan mejor resistencia química que el cloruro de polivinilo. No se ven afectados por ácidos orgánicos o inorgánicos débiles, presentan excelente resistencia a ácidos concentrados, no son atacados por soluciones alcalinas débiles o fuertes, con la excepción del hidróxido de amonio, y son resistentes a la mayoría de los disolventes alifáticos y aromáticos, aceites, grasas, gasolina, queroseno, ésteres y alcoholes. Sin embargo, son atacados fácilmente por disolventes como el dioxano, ciclohexanona, y algunos hidrocarburos aromáticos clorados. Son altamente impermeables al agua, y al vapor de agua.

f) Poliestireno

La resistencia química del poliestireno es algo menor que la del polietileno. Se disuelve en algunos hidrocarburos, como el benceno, tolueno y etilbenceno, y en hidrocarburos clorados como el tetracloruro de carbono, el clorobenceno, el cloroformo y el cloruro de metileno. Es atacado por cetonas (a excepción de la acetona) y ésteres. Otros productos como los ácidos, alcoholes, aceites, cre-

mas cosméticas y aditivos alimenticios a menudo dan lugar a agrietamientos y rajas. El poliestireno tiene una buena resistencia a muchos compuestos químicos ordinarios, como los ácidos débiles, todas las concentraciones de álcalis y soluciones acuosas de muchas sales, sin embargo es fácilmente atacado por agentes oxidantes.

g) Resinas ABS

Son resistentes a ácidos inorgánicos diluidos a temperatura ambiente. Son atacadas por ácidos fuertes, como el ácido perclórico, el ácido nítrico al 65%, el ácido sulfúrico concentrado a más del 50%. Son destruidas por la mayoría de las concentraciones de ácido butírico, cloracético y acético. Presentan desde buena hasta excelente resistencia a la mayoría de los medios alcalinos. Las ABS no se ven afectadas por la mayoría de los gases húmedos o secos, a excepción del dióxido de azufre húmedo, que produce un efecto de degradación bastante significativo. Las resinas ABS tienen baja resistencia química a la mayor parte de los disolventes aromáticos (benceno, tolueno, xileno), éteres, ésteres, aromáticos clorados, y alifáticos clorados, aminas, cetonas y alcoholes calientes.

h) Plásticos acrílicos

No resultan esencialmente afectados por ácidos débiles, medios alcalinos débiles, soluciones salinas inorgánicas, aceites o agua. Tampoco resultan afectados por soluciones débiles de ácidos oxidantes, pero se deterioran rápidamente en soluciones altamente concentradas de estos ácidos.

i) Poliamidas

Las poliamidas tanto alifáticas como aromáticas presentan en general una buena resistencia a concentraciones débiles de ácidos orgánicos o inorgánicos, y, esencialmente, no se ven afectadas por grasas ni aceites, ni por disolventes alifáticos ni aromáticos. Los ácidos minerales con-

centrados provocan un quebrantamiento considerable del polímero en un período de tiempo relativamente corto y son atacados severamente por medios alcalinos fuertes y agentes oxidantes. También son atacadas de forma significativa por bases nitrogenadas fuertes, como hidracina, dióxido de nitrógeno, aminas primarias y secundarias y amoniaco acuoso. Si se exponen al vapor o a agua caliente a 150°C, se produce una disminución de su resistencia a tensiones de tracción y flexión. Sin embargo, la mayor parte de esta resistencia puede restaurarse mediante secado, lo que indica que la reducción de propiedades no se debe a cambios químicos. A altas temperaturas, algunos disolventes que contienen grupos funcionales como el m-cresol y nitrobenzeno, pueden provocar un hinchamiento de las poliamidas, sin reducir substancialmente su resistencia mecánica. Las sustancias químicas que actúan como agentes oxidantes poderosos pueden provocar la oxidación de algunas partes de las poliamidas, incluso en condiciones suaves.

Los nylons son muy resistentes a la mayoría de los compuestos químicos, son biológicamente inactivos, resistiendo ataques de bacterias y hongos. Son resistentes a la hidrólisis y presentan una excelente resistencia a la mayoría de los disolventes orgánicos comunes y a las soluciones salinas. Son especialmente aplicables para la exposición a hidrocarburos alifáticos y aromáticos, cetonas y ésteres. Esencialmente, no se ven afectados por lubricantes, aceites, y combustibles. Sin embargo, los nylons presentan una resistencia química pobre a ácidos minerales fuertes, agentes oxidantes, y a algunas sales, como el tiocianato de potasio, el cloruro cálcico y el cloruro de cinc. En general, se considera que el nylón 6/6 es el que presenta las mejores propiedades de resistencia química de todos los tipos de nylón.

j) Poliésteres clorados

El poliéster clorado es un termoplástico muy resistente al ataque químico por ácidos minerales, medios alcalinos fuertes y a la mayoría de los disolventes comunes. Es resistente a la mayoría

de las soluciones salinas inorgánicas hasta 120 °C. Su uso no es aceptable en el caso de ácidos altamente oxidantes, como el ácido nítrico concentrado, el ácido sulfúrico fumante o el ácido clorosulfónico. Tampoco es recomendable utilizarlo en procesos en los que participe el flúor o disolventes clorados. La temperatura de operación en continuo máxima en entornos agresivos está alrededor de 110 °C, aunque si la operación es intermitente puede llegar a 140 y hasta 150 °C.

k) Poliolefinas fluoradas

Estas resinas son químicamente inertes frente a la mayoría de los disolventes químicos industriales, incluso a temperaturas y presiones elevadas.

A pesar de esta resistencia química sobresaliente estos polímeros no son compatibles con ciertos entornos. Las resinas de fluorocarbono reaccionarán con ciertos metales alcalinos fundidos (como el sodio metálico), con el flúor y sus derivados, y con el hidróxido sódico fundido a temperaturas superiores a 300 °C.

l) Polióxido de fenileno

Las resinas de polióxido de fenileno presentan una excelente resistencia química a ácidos diluidos, álcalis, y soluciones salinas. Son atacados severamente por ácidos oxidantes fuertes. Existen indicios de que las resinas de polifenileno se rajan bajo condiciones límite, es decir, cuando se las expone a entornos de líquidos orgánicos, concentrados como hidrocarburos alifáticos, cetonas, ésteres y derivados del petróleo. Sin embargo, si las condiciones no son tan extremas, el polióxido de fenileno no resulta afectado por estos medios. Se disuelve fácilmente en hidrocarburos aromáticos como el benceno y el tolueno y alifáticos clorados como el cloroformo.

La resina de polióxido de fenileno presenta un excelente comportamiento cuando es expuesta a vapor de agua a 220°C largos períodos de tiempo. Esta característica sugiere una posible aplicación, en la fabricación de trampas de vapor

y eyectores de chorros de vapor, que manejan vapor a altas temperaturas.

m) Polisulfuro de fenileno

El polisulfuro de fenileno presenta una resistencia química inusual. El polímero no se ve esencialmente afectado por hidrocarburos alifáticos, alcoholes, cetonas, compuestos alifáticos clorados, ésteres, éteres alifáticos, tolueno, amoniaco líquido, hidróxido de amonio, hidróxido de sodio acuoso, ácidos orgánicos y la mayoría de las soluciones salinas inorgánicas.

Los ácidos nítrico, clorhídrico diluidos, el ácido sulfúrico concentrado, y los oxidantes fuertes, como el ácido crómico, el agua de bromo y el hipoclorato de sodio provocan deterioro especialmente a temperaturas elevadas. No se conoce ningún disolvente para el polisulfuro de fenileno por debajo de los 300°C.

n) Plásticos de celulosa

En general son muy resistentes al agua y bastante resistentes a la mayoría de las soluciones acuosas. Los ácidos y los álcalis fuertes producen ataque. Su resistencia a solventes es muy buena en el caso de los hidrocarburos alifáticos y éteres. Sin embargo, los alcoholes de bajo peso molecular, ésteres, cetonas, hidrocarburos aromáticos y hidrocarburos clorados los "hinchan" y, en algunos casos, los disuelven por completo.

23.9.2. Duroplásticos

Estas resinas se obtienen a partir de líquidos o sólidos con bajo punto de fusión, que, sometidos a la acción del calor, la presión, la luz ultravioleta, la excitación por radiofrecuencias, los catalizadores o los aceleradores se transforman en productos rígidos insolubles. No pueden ser remoldeados o refundidos una vez han sido tratados hasta su estado final. Entre estas resinas son destacables las siguientes:

a) Resinas alílicas

Las resinas alílicas presentan buena resistencia a disolventes comunes, soluciones salinas inorgánicas acuosas y medios alcalinos.

b) Resinas fenólicas

Su comportamiento es similar a las alílicas.

c) Resinas ureicas y melamínicas

Las melaminas y ureas son significativamente atacadas por ácidos oxidantes fuertes y medios alcalinos fuertes. Los ácidos débiles y álcalis débiles provocan un ataque leve. Las soluciones de hipoclorito de sodio de grado comercial deterioran las resinas amino. Ni las resinas de melamina ni las de urea-formaldehído se ven afectadas por cetonas, alcoholes, alifáticos clorados, hidrocarburos alifáticos (heptano, hexano), hidrocarburos aromáticos (benceno, tolueno, xileno), queroseno, gasolina, aceites y grasas. Son completamente resistentes a la mayoría de las soluciones acuosas salinas inorgánicas.

d) Resinas epoxídicas

Las resinas epoxídicas no se ven afectadas, o lo son de forma poco importante, por la mayoría de los ácidos débiles, y son completamente resistentes también a la mayoría de las soluciones salinas. En cualquier caso, la resistencia química de estas resinas depende del endurecedor con el que se las trata, por lo que conviene revisar bibliografía sobre el comportamiento en cada caso.

e) Resinas furánicas

Estas resinas, una vez vulcanizadas, presentan una resistencia química excelente. Así, tienen mayor resistencia química y térmica que los poliésteres y las resinas fenólicas, son muy resistentes a medios alcalinos y a disolventes, no se ven afectadas por cloroformo incluso a ebullición, clorobenceno, tolueno, acetona, éter y ésteres y presentan buena resistencia a la penetración de agua.

Son deterioradas considerablemente por agentes oxidantes fuertes, y se ven rápidamente atacadas por bromo, yodo, peróxido de hidrógeno, ácido nítrico, ácido sulfúrico a una concentración de más del 60%, soluciones de hipoclorito de sodio y ácido crómico concentrado.

f) Poliésteres insaturados

Aunque los poliésteres no saturados de uso general poseen algunas propiedades de resistencia química razonablemente buenas, no se consideran aceptables para entornos muy agresivos.

g) Poliuretanos

Los poliuretanos se hinchan bajo el efecto de muchos disolventes comunes, pero vuelven a sus dimensiones originales cuando se retiran del disolvente y se secan al aire. Son bastante resistentes a disolventes alifáticos, alcoholes, éteres y aceites carburantes. Son atacados por agua caliente y disolventes polares. Presentan buena resistencia al oxígeno. Los ácidos oxidantes fuertes, los ácidos inorgánicos fuertes y los álcalis concentrados provocan un ataque considerable.

23.9.3. Elastómeros

Entre los más destacados están:

a) Cauchos naturales

Es bastante resistente en medios ácidos y alcalinos, pero tiene tendencia a hincharse en presencia de aceites vegetales y animales.

b) Cauchos de bautadieno-estireno (SBR)

Se deteriora rápidamente en contacto con aceites y disolventes. Sin embargo, son insolubles en cetonas, ésteres y muchos hidrocarburos.

c) Cauchos de cloropreno (CR)

El neopreno no es afectado por los hidrocarburos alifáticos, alcoholes, glicoles, hidrocarburos

fluorados, ni por los ácidos minerales diluidos. Resiste bien la intemperie, álcalis concentrados y soluciones acuosas salinas inorgánicas. Es atacado severamente por ácidos oxidantes concentrados, como el ácido nítrico y el ácido sulfúrico, así como por agentes oxidantes fuertes, como el dicromato potásico y los peróxidos. La resistencia al aceite es ligeramente peor que la del caucho de nitrilo, pero bastante mejor que la del caucho butílico. Es afectado por los hidrocarburos clorados, ésteres, hidrocarburos aromáticos, fenoles y cetonas.

d) Cauchos butílicos

Es bastante resistente a muchos medios ácidos y alcalinos. Al contrario que el caucho natural, es muy reacio a hincharse bajo el efecto de aceites animales y vegetales. El caucho butílico vulcanizado se hincha y deteriora rápidamente cuando se expone a disolventes alifáticos y aromáticos. Este caucho se puede usar a temperaturas de servicio entre 160 y 200°C. El calor tiende a reblanecer el material en vez de endurecerlo.

e) Cauchos de polietileno clorosulfurado (CSM)

Es muy resistente a la mayoría de las sustancias químicas, aceites y grasas. En particular, resulta inalterado por soluciones salinas acuosas, alcoholes, medios alcalinos débiles y concentrados y el ácido sulfúrico concentrado. Presenta, sin embargo, pobre resistencia a hidrocarburos aromáticos y alifáticos, gasolina, carburantes para motores de inyección, disolventes clorados, aldehídos, cetonas y aceites carburantes. El elastómero es resistente a microorganismos y presenta excelente resistencia a la humedad y al ozono.

f) Cauchos de etileno propileno (EPM)

Estos elastómeros presentan buena o excelente resistencia química al agua, a los ácidos y a los álcalis. Esencialmente, no resultan afectados por los alcoholes. Sólo presentan resistencia pobre a los hidrocarburos aromáticos, y a los lubricantes

sintéticos de tipo diéster. Su resistencia a la oxidación y al ozono es excelente.

g) *Caucho acrílico*

El caucho acrílico presenta buena resistencia a aceites calientes y al aire hasta a 250°C. Tienen buena resistencia a productos derivados del petróleo, hidrocarburos alifáticos, y a aceites y grasas animales y vegetales. Se hincha en presencia de hidrocarburos aromáticos, alcoholes y cetonas. Los disolventes que se emplean más a menudo con el caucho acrílico son la metiletilcetona, el tolueno, el xileno o el benceno. El caucho acrílico se deteriora cuando se expone a medios acuosos, vapor de agua y entornos cárnicos. Los cauchos acrílicos no son afectados por el oxígeno o el ozono.

h) *Fluoroelastómeros*

Los fluoroelastómeros tienen todos una excelente resistencia a sustancias químicas y a disol-

ventes. Son muy resistentes a hidrocarburos alifáticos, disolventes clorados, aceites animales, minerales y vegetales, gasolina, carburantes de inyección, ácidos diluidos, medios alcalinos y soluciones salinas inorgánicas. Presentan resistencia aceptable o pobre a disolventes oxigenados, alcoholes, aldehídos, cetonas, ésteres y éteres.

i) *Caucho de silicona*

El caucho de silicona es muy resistente a aceites lubricantes, vegetales, animales y minerales, y a alcoholes, ácidos diluidos y medios alcalinos. Se hinchan excesivamente en presencia de disolventes aromáticos, como el benceno y el tolueno, la gasolina y los disolventes clorados. No son resistentes al vapor de agua a temperaturas elevadas. Los polímeros de silicona presentan excelente resistencia al ozono y la intemperie. Son muy utilizados en muchas aplicaciones aeronáuticas, como componentes de motores de propulsión, diafragmas, cierres, juntas y conductos de aeronaves.

24

DEGRADACIÓN DE MATERIALES CERÁMICOS

- 24.1. Introducción
- 24.2. Consideraciones termodinámicas
- 24.3. Aplicación de los diagramas de equilibrio de fases a los problemas de degradación de materiales cerámicos
- 24.4. Aspectos cinéticos
- 24.5. Efecto de la transferencia de calor sobre la degradación de materiales cerámicos
- 24.6. Efecto de la atmósfera sobre la degradación de materiales cerámicos
- 24.7. Mecanismos de degradación
- 24.8. Efecto de modificaciones en las condiciones de los procesos con el tiempo
- 24.9. Ensayos de degradación o corrosión
- 24.10. Consideraciones finales

Bibliografía del Capítulo 23

- Brandrup, J. y Immergut, E. H.: *Polymer Handbook* (3^a edición). Ed. John Wiley & Sons. EEUU. 1989.
- Brydson, J. A.: *Plastic Materials*. Ed. Butterworths. Londres. 1989.
- Hawkins, W. L.: *Polymer degradation and stabilization (Polymers/Properties and Application 8)*. Ed. Springer-Verlag Berlin. Heidelberg. 1984.
- Schnabel, W.: *Polymer degradation. Principles and Practical Applications*. Ed. Macmillan Publishing Co., Inc. Nueva York. 1981.
- Scott, G. y Gilead, D.: *Degradable Polymers. Principles and Applications*. Ed. Chapman & Hall. Cambridge. 1995.

24.1. Introducción

Una de las ventajas excepcionales que presentan los materiales cerámicos frente a otros tipos de materiales es su alto grado de estabilidad química en medios corrosivos. Esta propiedad es especialmente valiosa a altas temperaturas, donde los plásticos no pueden ser usados, y el comportamiento de los metales y aleaciones tiende a ser insatisfactorio en general, debido al reblandecimiento o a la corrosión de los mismos. En muchos casos la única solución posible o al menos razonable a un problema de este tipo pasa por el uso de un material cerámico.

Por supuesto, cuando se está buscando un material para una determinada aplicación son necesarias otras propiedades o combinación de éstas, además del alto grado de estabilidad química; así, frecuentemente el uso de un material cerámico viene determinado por sus favorables propiedades térmicas y/o mecánicas en relación al uso que se le va da dar.

Existe un amplio espectro de aplicaciones en las cuales los materiales cerámicos son usados en condiciones muy severas, pero existen muchas otras áreas de aplicaciones donde las necesidades o requerimientos principales son la refractariedad y la resistencia a la corrosión. En dichos casos el uso adecuado de los materiales cerámicos proporciona grandes beneficios.

Los ingenieros en general están más familiarizados con los metales y las aleaciones metálicas que con los materiales cerámicos, y naturalmente prefieren usar los primeros siempre que les sea posible, ya que presentan las grandes ventajas de la maleabilidad, ductilidad y dureza, y son fácilmente mecanizables.

Sin embargo, se presentan situaciones en las que los materiales metálicos no pueden cumplir todos los requerimientos de servicio y es necesario reemplazar un componente metálico por una parte cerámica o usar materiales cerámicos tal cual.

En estas circunstancias no es fácil para el usuario la elección del material apropiado ya sea por la poca familiaridad de éste con los materia-

les cerámicos o porque la información que existe sobre ellos aparece muy dispersa.

El propósito del presente capítulo es exponer de una forma resumida y ordenada la teoría básica de la corrosión (degradación) en materiales cerámicos; se discuten diversos ejemplos, tratando de resumir los principios en los que se basan los estudios de corrosión de los materiales cerámicos, y más concretamente de los materiales refractarios, por escorias y vidrios fundidos, ya que éstos son los más representativos de los fenómenos de corrosión en materiales cerámicos, teniendo en cuenta sus aplicaciones tecnológicas.

También se hace referencia a diversos ensayos de corrosión que complementan la información.

La corrosión de los materiales refractarios por escorias y fundidos es uno de los temas de mayor importancia económica, ya que es uno de los factores que más contribuyen a la disminución de la vida útil de dichos materiales y, en consecuencia, determina la viabilidad de cualquier proceso industrial a altas temperaturas. Debido a ello ha sido, y es, un tema objeto de numerosos estudios termodinámicos y cinéticos, si bien la mayoría de dichos estudios, por no decir la totalidad, se han llevado a cabo utilizando materiales cerámicos monotácticos.

Sin embargo, los materiales refractarios convencionales son heterogéneos, no presentando, como consecuencia, una composición uniforme y por tanto, una respuesta uniforme al ataque lo que hace que la mayoría de los productores y consumidores de refractarios se vean obligados a mantener continuamente programas específicos de investigación en esta línea, pues, aparte de la heterogeneidad del material refractario, los fenómenos de ataque y desgaste son tan diversos y numerosos que hacen que sea muy compleja su interpretación.

Dichos estudios suelen ser comparativos, desarrollando, a tal efecto, diversos tipos de ensayos que tienden a reproducir las condiciones de uso específico del material o materiales, o bien se llevan a cabo sobre los materiales una vez utilizados (estudios "post-mortem").

24.2. Consideraciones termodinámicas

El resultado del ataque de un material cerámico por un agente externo es la degradación física y química del mismo. Dicho proceso depende de:

- La composición de todas las fases del material cerámico.
- La microestructura del material cerámico.
- La temperatura.
- La composición del agente externo.
- La presión y atmósfera del ambiente en que está inmerso el material.

La fuerza conductora, para el proceso de corrosión, como ya se discutió para el caso de los metales, es la reducción en la energía libre del sistema que tiene lugar como consecuencia de los cambios químicos-físicos producidos por el ataque. Estos cambios en la energía libre se pueden calcular mediante la ecuación:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

donde ΔH es el cambio de entalpía y ΔS el cambio de entropía de la reacción a la temperatura absoluta T . Si ΔG tiene un valor negativo, la reacción lleva consigo una disminución de la energía libre del sistema y éste evoluciona hacia un estado más estable, es decir, tiene lugar la reacción (el ataque) de forma espontánea.

Los valores necesarios para calcular ΔG están tabulados para la mayoría de los compuestos puros en el estado estándar, pudiéndose calcular los cambios desde dicho estado mediante la expresión:

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT\ln K$$

donde ΔG° es el valor de la energía libre en las condiciones estándar, R es la constante de los gases y K la constante de equilibrio para la reacción en las condiciones de estudio. Sin embargo, en el equilibrio

$$\Delta G = 0 \text{ y por tanto } \Delta G^\circ = -RT\ln K$$

Así pues, en principio, es posible calcular la constante de equilibrio de la reacción a partir de los valores tabulados de ΔG° , y ver hacia dónde evoluciona.

Valores positivos altos de ΔG° indicarán que la reacción difícilmente tendrá lugar, mientras que valores altamente negativos indicarán una fuerte fuerza conductora para que la reacción tenga lugar. Estas reflexiones coinciden con las que se hicieron en el Capítulo 18, relativo a la corrosión a alta temperatura de materiales metálicos, puesto que el tratamiento termodinámico es, lógicamente, en ambos casos el mismo.

A continuación se aplicarán estos conceptos a algunos ejemplos de interés industrial.

24.2.1. Materiales cerámicos oxídicos para contener metales fundidos

En ciertos casos, es deseable conocer, en una primera aproximación, qué óxidos son los más resistentes para contener un metal o serie de metales fundidos.

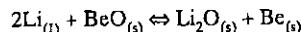
Una situación razonable en la práctica sería la necesidad de hacer una valoración sobre el posible uso de distintos óxidos para contener metales alcalinos fundidos a 527 °C.

En el Cuadro 24.1 se han recogido las energías libres de formación de distintos óxidos metálicos a 527 °C.

Compuesto	ΔG° (Kcal/átomo gramo de O_2)
SiO_2	-91.1
ZrO_2	-112.9
Al_2O_3	-113.5
MgO	-123.1
BeO	-124.3
Li_2O	-118.1
Na_2O	-73.6
K_2O	-59.9

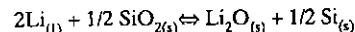
Usando dichos valores, los cambios de energía libre para la reducción de los diversos óxidos cerámicos, reflejados en el Cuadro 24.1, se pueden calcular de la siguiente manera:

Por ejemplo



$$\Delta G^0 = \Delta G^0 \text{ de los productos} - \Delta G^0 \text{ de los reactantes}$$

$$\Delta G^0 = -118.1 + 124.3 = +6.2 \text{ Kcal/átomo gramo de O}_2$$



$$\Delta G^0 = -118.1 + 91.1 = -27.0 \text{ Kcal/átomo gramo de O}_2$$

Los valores así obtenidos para todos los óxidos metálicos expuestos se recogen en el Cuadro 24.2.

Analizando dichos valores, se pueden hacer una serie de predicciones: el Li metálico es, con mucho, el metal más corrosivo y el SiO₂ el óxido más vulnerable bajo estas condiciones, así mismo el BeO será el más resistente. Estas deducciones están confirmadas de forma experimental.

CUADRO 24.2.

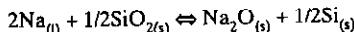
Energías libres para las reacciones de reducción de distintos óxidos metálicos a la forma metálica por la interacción con fundidos de metales alcalinos a 527 °C.

Óxido	ΔG^0 [Kcal/átomo gramo de O ₂]		
	Li	Na	K
SiO ₂	-27.0	+17.5	+31.2
Al ₂ O ₃	-4.6	+39.9	+53.6
ZrO ₂	-5.2	+39.3	+53.0
MgO	+5.0	+49.5	+63.2
BeO	+6.2	+50.7	+64.4

Usados de esta manera los datos termodinámicos indican qué materiales pueden ser investigados más en profundidad y cuáles pueden ser descartados en una primera aproximación.

No obstante, es frecuente observar cómo reacciones con cambios de energías libres positivas tienen tendencia a realizarse debido a circunstancias externas que influyen en el sistema.

Así, por ejemplo si se considera la reacción



$$\Delta G^0 = +17.5 \text{ Kcal/átomo gramo de O}_2$$

El valor positivo de ΔG^0 indica que, en el equilibrio, las cantidades de Na₂O y Si serán pequeñas. Sin embargo, es posible que ambos productos de la reacción se puedan disolver en el sodio líquido y/o que el Na₂O pueda formar compuestos con el SiO₂. Esto permitirá que la reacción se desplace hacia la derecha, y tenga lugar continuamente, al sustituirse los productos de la reacción tan pronto como se han formado.

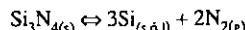
En el ejemplo se ha considerado, por otro lado, la reducción de la sílice a silicio metálico. Sin embargo, si se va a utilizar un óxido cerámico bajo determinadas condiciones, las cuales pueden conducir a la formación de un óxido con un grado menor de oxidación, hay que tener en cuenta en los cálculos aproximados las posibles reacciones alternativas. En el caso expuesto, por ejemplo, la formación de SiO.

Otra posible complicación que hay que tener en cuenta en todo estudio de este tipo es la presencia de impurezas, que pueden alterar, en ocasiones en gran medida, el comportamiento frente a la corrosión. En particular, metales fundidos y aleaciones que contengan carbón son mucho más reactivos que los mismos en estado puro, lo cual es debido a la estabilidad y volatilidad de los óxidos de carbono.

24.2.2. Estabilidad en vacío y en atmósferas inertes

El estudio del comportamiento de disociación a temperaturas elevadas de distintos compuestos cerámicos puede ser de utilidad en diferentes aplicaciones.

Por ejemplo, la disociación térmica del nitrógeno de silicio puede representarse de la siguiente manera:



Siendo la constante de equilibrio:

$$K_a = \frac{a_{\text{N}_2}^2}{a_{\text{Si}_3\text{N}_4}} \quad (\text{a}=\text{actividad})$$

Asumiendo que el Si y el Si₃N₄ están en estado puro (a = 1) y que el nitrógeno se comporta como un gas ideal, la constante de equilibrio se puede expresar como:

$$K_p = P_{\text{N}_2}$$

donde P_{N_2} es la presión parcial de nitrógeno en equilibrio con el sólido. Luego

$$\Delta G^0_T = -RT \ln K_p = -2 RT \ln P_{\text{N}_2}$$

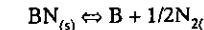
$$\log_{10} P_{\text{N}_2} = \frac{-\Delta G^0_T}{2 \cdot 2 \cdot 303 \cdot 1 \cdot 987 T}$$

pudiéndose calcular los valores de P_{N_2} para distintas temperaturas, si se conocen los valores de ΔG^0_T . En el Cuadro 24.3 se exponen los valores calculados a diferentes temperaturas.

Dichos valores dan una idea de la temperatura máxima de uso en vacío, ya que un material se descompone fácilmente si la presión de disociación es aproximadamente mayor que 10^{-6} atmósferas. Por

lo tanto, indican la presión parcial de nitrógeno necesaria para suprimir la descomposición en un sistema cerrado; por supuesto, si el nitrógeno es renovado continuamente, por ejemplo mediante una corriente de gas, habrá una disociación adicional.

Por otro lado se puede hacer una estimación de la temperatura a la cual la presión de disociación alcanza el valor de una atmósfera, permitiendo así comparar la estabilidad relativa de distintos nitruros. En el Cuadro 24.3 se dan, igualmente, valores calculados para el nitrómetro de boro, teniendo en cuenta que:



$$\log_{10} K_p = 1/2 \log_{10} P_{\text{N}_2}$$

Dichos valores ponen de manifiesto que el nitrómetro de boro es mucho más estable que el nitrómetro de silicio, pudiendo ser utilizado a más altas temperaturas en vacío y en atmósferas de gases inertes. Por otro lado, el conocimiento de las presiones de disociación puede ser de gran ayuda en el entendimiento y desarrollo de los procesos de fabricación: por ejemplo, el prensado en caliente de un nitrómetro es solamente posible dentro del rango de temperaturas en el cual la presión de disociación permanece baja.

24.2.3. Estabilidad en diferentes atmósferas

Los estudios termodinámicos son también de gran interés para determinar la estabilidad de

CUADRO 24.3.
Variación de la presión de disociación con la temperatura calculada para el Si₃N₄ y el BN.

Si ₃ N ₄			BN		
Temperatura (K)	ΔG^0 [Kcal/mol]	$p\text{N}_2$ [atm]	Temperatura (K)	ΔG^0 [Kcal/mol]	$p\text{N}_2$ [atm]
1400	67.4	5.5×10^{-6}	1800	22.3	2.9×10^{-6}
1500	59.6	4.6×10^{-5}	1900	20.1	2.4×10^{-5}
2400	-4.7	1.7	2900	-1.5	1.7

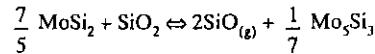
diversos materiales cerámicos en diferentes atmósferas. De particular interés es el caso del comportamiento de los materiales no oxídicos en atmósferas oxidantes y de los óxidos en condiciones reductoras. Hoy en día el uso de determinados programas informáticos permite llevar a cabo los cálculos de forma muy rápida. El principio básico para este tipo de estudios es el ya expuesto: en un sistema cerrado, los reactantes y productos tenderán siempre hacia la mínima energía libre de Gibbs. En tanto que los reactantes y los productos sean conocidos y se disponga de los datos termodinámicos apropiados, no es necesario considerar reacciones específicas, siendo posible calcular la distribución de equilibrio para cada condición de presión y temperatura. A continuación se analizan dos situaciones, a saber: oxidación de materiales cerámicos no oxídicos y reducción de óxidos.

a) Oxidación de materiales cerámicos no oxídicos

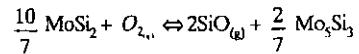
En muchos casos, reacciones que son favorables desde el punto de vista energético, se dan de una forma limitada, debido a la formación de una barrera constituida por productos de la reacción. Es bien sabido, por ejemplo, que el nitruro de silicio, el carburo de silicio y el disilicio de molibdeno son termodinámicamente inestables en aire a altas temperaturas, pero el grado de oxidación está normalmente limitado por la formación de una capa impermeable de sílice vítrea. Sin embargo, un estudio termodinámico puede ayudar a entender algunas de las características observadas, permitiendo así un uso más correcto del material.

Los hornos con elementos calefactores de disilicio de molibdeno pueden ser usados hasta 1.700 °C en aire, ya que se forma una capa de sílice vítrea en la superficie y, bajo ésta, otra capa de silicio de menor grado de oxidación, Mo_5Si_3 , antes de llegar al disilicio de molibdeno propiamente dicho, $MoSi_2$. Sin embargo, la capa protectora de sílice vítreo sólo permanecerá estable

si se mantiene una presión parcial de oxígeno suficiente. Si un elemento de este tipo, parcialmente oxidado, es recalentado en vacío o en atmósfera de gas que contenga muy poco oxígeno, la capa de sílice vítreo puede ser eliminada por la reducción a SiO , que es energéticamente favorable.



De la misma manera un elemento calefactor de este tipo sin tratar puede pasar a fase vapor si es calentado en una atmósfera de gas que contenga una baja presión parcial de oxígeno:



La temperatura más alta a la que se pueden usar estos elementos depende, por tanto, de la presión parcial de oxígeno en la atmósfera del horno.

b) Reducción de óxidos

En 1944, Ellingan recopiló gráficamente las variaciones de la energía libre en función de la temperatura para la formación de los óxidos y sulfuros. Este método gráfico de representación demostró ser muy útil, puesto que contenía más información directa que los cálculos laboriosos o el examen de largas tablas para eliminar las reacciones termodinámicamente imposibles. Desde entonces, se han publicado más diagramas, y debido a su sencillez, han sido aceptados ampliamente. En el Capítulo 18 de este libro ya se hizo referencia a ellos.

Los diagramas de Ellingan muestran la curva de la variación de la energía libre, ΔG° en kilocalorías, en función de la temperatura T en grados centígrados para un cierto número de óxidos y sulfuros.

Se incluye también una escala de potencial electroquímico reversible E° , ya que $\Delta G^\circ = -nFE^\circ$, donde F es la constante de Faraday igual a 96.460 culombios por equivalente gramo y E°

es el potencial normal de la reacción. También se incluye habitualmente en ellos una tabla de corrección de la presión que da los valores corregidos de la variación de la energía libre ΔG° en función de la variación de las presiones parciales respecto de las condiciones normales (1 atm.) para cualquier gas que tome parte en las reacciones consideradas.

Los diagramas de Ellingan fueron ampliados por Richardson, que añadió las escalas monográficas que permiten leer directamente la composición de equilibrio del gas, en un cierto número de reacciones, a cualquier temperatura.

De esta manera el diagrama energía libre/temperatura para los óxidos proporciona las escalas para las presiones de equilibrio del oxígeno, así como de los cocientes CO/CO_2 y H_2/H_2O ; mientras que, para los sulfuros, el diagrama incluye unas escalas que dan las presiones de equilibrio del azufre y del cociente H_2S/H_2 .

Así pues, haciendo uso de este tipo de representación, se puede predecir, de una forma rápida, la posibilidad de que un proceso se dé o sea termodinámicamente imposible, bajo unas condiciones determinadas de temperatura para diferentes óxidos, y, concretamente para los óxidos cerámicos.

Todo lo expuesto hasta el momento da una idea de cómo la termodinámica es potencialmente útil a la hora de aproximarse a un problema de corrosión en materiales cerámicos. Ahora bien, dichos cálculos, en la práctica, son a menudo difíciles, por no decir imposibles. Sin embargo, son estos principios termodinámicos los que controlan la corrosión o degradación de los materiales cerámicos, si bien los factores cinéticos pueden hacer que un material cerámico sea utilizable a pesar de que sea termodinámicamente inestable, bajo unas condiciones determinadas de temperatura, presión de oxígeno, relación CO/CO_2 y H_2/H_2O .

En la Figura 24.1 se muestra un diagrama de este tipo, en el cual se representan las "líneas" de energía libre en función de la temperatura para diferentes óxidos, en su mayoría cerámicos.

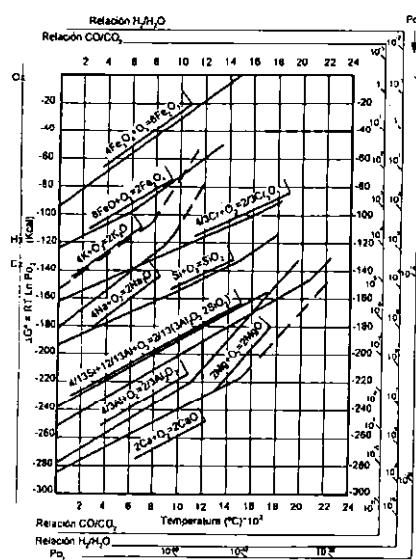


Figura 24.1. Diagrama de Ellingan, simplificado, representando las "líneas" de energía libre en función de la temperatura para diferentes óxidos, en su mayoría cerámicos.

24.3. Aplicación de los diagramas de equilibrio de fases a los problemas de degradación de materiales cerámicos

La aplicación de la termodinámica a los problemas de corrosión de los refractarios encuentra frecuentemente solución haciendo uso de los diagramas de equilibrio de fases, los cuales indican qué fases son estables a una temperatura y composición dadas. Desafortunadamente muchos sistemas escoria-refractario o vidrio fundido-refractario son tan complejos que los diagramas de equilibrio de fases apropiados no son conocidos. Sin embargo, la reducción de un problema complejo a un sistema binario, ternario o cuaternario, puede ser, en la mayoría de los casos, de gran utilidad.

Así, en el caso más sencillo de un material formado por un único compuesto en contacto con un fundido, se puede calcular su solubilidad química en el fundido teniendo en cuenta que las líneas o curvas de líquidos son líneas de solubilidad. La Figura 24.2 representa un sistema binario simple de tipo eutéctico, donde se puede observar que la solubilidad del material refractario A en el fundido B a la temperatura T vendrá dada, en tanto por ciento, por la expresión $[(XB)/(AB)] \cdot 100$, es decir, cuando la cantidad de A disuelta en B alcanza la línea de líquidos o de solubilidad CE en el punto Y.

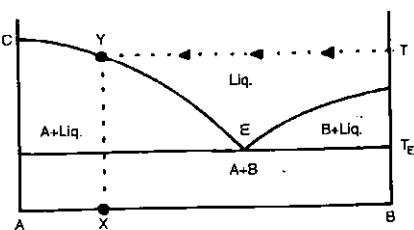
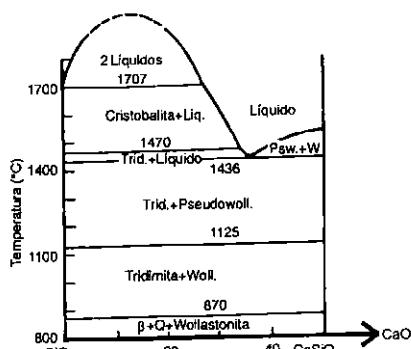


Figura 24.2. Sistema binario de tipo eutéctico.

Un ejemplo real, del tipo descrito, es el cálculo de la solubilidad de un refractario de sílice en un vidrio fundido de silicato de calcio con la relación molar (SiO_2/CaO) = 1, a la temperatura de 1.600 °C. Se puede calcular, a partir de la Figura 24.3, que la solubilidad de la sílice en dicho fundido, a la temperatura indicada, es del ≈38% en peso.

En la Figura 24.4 se representa el caso de un sistema ternario, ligeramente más complejo, donde se desea igualmente calcular la solubilidad de un material refractario A en un fundido de BC, con una relación molar ($B/C = 1$). Análogamente al caso anterior, las líneas isotermas que están localizadas totalmente dentro de un campo primario de cristalización, son también líneas de solubilidad a las temperaturas indicadas, es decir, indican las composiciones del fundido que, a la temperatura correspondiente, están saturadas en el compuesto dentro de cuyo campo primario de

Figura 24.3. Sistema SiO_2 - CaO (tomado de Philips, B. y Muan, A.: *J. Am. Ceram. Soc.*, 42(9) 414 (1959)).

cristalización estén localizadas. Así, si se desea saber la solubilidad del compuesto A en el fundido BC a la temperatura de 1.600 °C, es suficiente con trazar la sección isotermal a dicha temperatura (Figura 24.5), donde se puede apreciar que la solubilidad vendrá dada por la expresión $[(BC-X)/(BC-A)] \cdot 100$, es decir, que BC se saturará en A cuando la disolución progresiva de éste en el fundido BC alcance el punto X sobre la isotérmica de 1.600 °C.

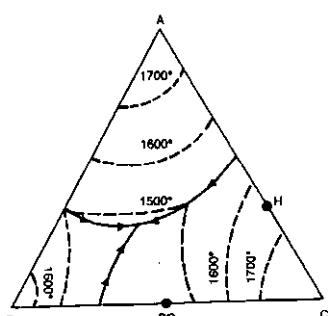


Figura 24.4. Sistema ternario eutéctico A-B-C.

No sólo es factible calcular la solubilidad de un material refractario en un fundido a una temperatura determinada si el diagrama es conocido, sino que, igualmente, se puede prever y calcular el efecto de la temperatura sobre dicha solubilidad. Así, tomando como ejemplo el caso anterior, se puede apreciar que un incremento de la temperatura de 1.600 °C a 1.700 °C, trae consigo un incremento de la solubilidad del material A en el fundido BC que viene dado por la expresión $[(X-Z)/(BC-A)] \cdot 100$, calculada a partir de los datos de la solubilidad aportados por las Figuras 24.5 y 24.6.

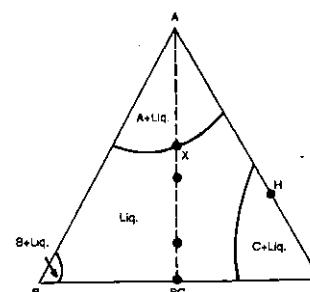


Figura 24.5. Sección isotermal a 1.600 °C mostrando la composición del fundido X, saturado en A.

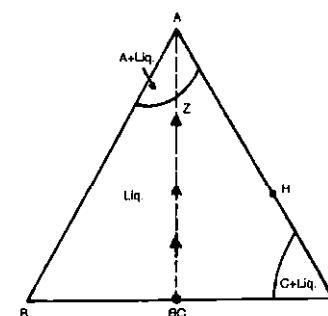


Figura 24.6. Sección isotermal a 1.700 °C, mostrando la composición del fundido Z, saturado en A.

Igualmente, pueden calcularse los cambios en la solubilidad de un material refractario en un fundido debido a los cambios en la atmósfera del horno, haciendo uso de los diagramas de equilibrio apropiados. Uno de los casos más sencillos es el cálculo de la solubilidad de la sílice en contacto con un fundido de hierro metálico (atmósfera fuertemente reductora; $\text{PO}_2 << 10^{-13}$ atm.) o bien en contacto con un fundido de óxido de hierro en aire ($\text{PO}_2 = 0.21$ atm.). En las Figuras 24.7 y 24.8 se muestran, respectivamente, los sistemas $\text{SiO}_2\text{-FeO}$ y $\text{SiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$, pudiéndose apreciar que a 1.600 °C, por ejemplo, la solubilidad en el primer caso es del ≈48% y en el segundo del ≈25%. A presiones parciales de oxígeno intermedias se puede calcular igualmente la solubilidad, y, en consecuencia, el ataque, haciendo uso del diagrama ternario $\text{SiO}_2\text{-FeO-Fe}_2\text{O}_3$ (Figura 24.9 a) o más fácilmente a partir de las secciones isobáricas sacadas de dicho sistema, (Figura 24.9 b), donde se muestra claramente el efecto de la PO_2 sobre la solubilidad de la sílice en contacto con óxidos de hierro fundidos.

Así, se puede apreciar que la solubilidad de la sílice a 1.600 °C aumenta a medida que la presión parcial de oxígeno disminuye. Por ejemplo, para la $\text{PO}_2 = 10^{-2}$ atm., la solubilidad será del ≈34% en peso y el líquido saturado en SiO_2 estará localizado en el punto X de la Figura 24.9 (b). Obviamente, dicho valor es intermedio entre los calculados anteriormente en atmósfera fuertemente reductora en contacto con hierro metálico ($\text{PO}_2 << 10^{-13}$ atm.) y en atmósfera de aire ($\text{PO}_2 = 0.21$ atm.).

Si bien, como se ha expuesto hasta aquí, se pueden sacar conclusiones adecuadas sobre un problema de corrosión de un refractario por escorias o vidrios fundidos, haciendo uso de los diagramas de equilibrio de fases apropiados, es necesario resaltar que se ha de ser muy cauto a la hora de extrapolar los resultados obtenidos a un caso real. Uno de los problemas principales es que la masa de escoria o vidrio fundido suele ser muy grande comparada con la masa de refractario, por lo que la saturación del fundido, según se deduce de los diagramas de equilibrio, casi nun-

ca llegará a alcanzarse, debido a la difusión del refractario en una masa "cuasi" infinita del fundido respecto al refractario.

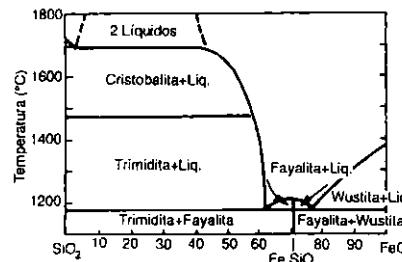


Figura 24.7. Sistema SiO_2 - FeO (25) (tomado de Bowen, N. L. y Schairer, J. F.: *Phase Diagrams for Ceramists*).

se suelen producir ataques preferenciales por los fundidos, normalmente a través de la matriz, la fracción más fina del refractario, debido a su mayor superficie específica. Si estos hechos no se tienen en cuenta, en el estudio de un problema real, pueden obtenerse resultados totalmente erróneos. En otras palabras: no se debe esperar que la reacción o ataque transcurra como se indica mediante el diagrama de equilibrio apropiado cuando se considera la composición química total promedio del material refractario. Esto último obliga a que, previamente a hacer un estudio termodinámico del ataque por un fundido a través de los diagramas de equilibrio, debe conocerse perfectamente la microestructura del material ya que, como se ha mencionado, raramente se podrá considerar la composición química total promedio del refractario a la hora de representar su composición en el diagrama de equilibrio apropiado, ya que en la mayoría de los casos es la composición de la matriz la que condiciona el resultado del ataque.

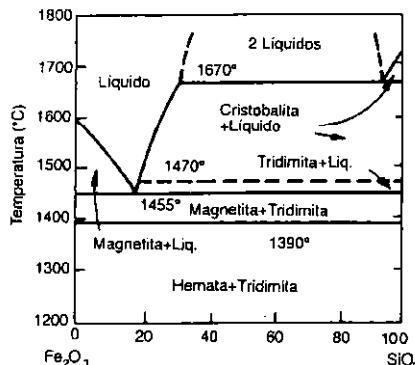


Figura 24.8. Sistema SiO_2 - Fe_2O_3 (tomado de Bowen, N. L. y Schairer, J. F.: *Phase Diagrams for Ceramists*).

Otro hecho que hay que considerar es la heterogeneidad misma del material refractario, tanto desde el punto de vista de las fases que lo constituyen como de los diferentes tamaños de granos de dichas fases que lo componen. Debido a ello

24.4. Aspectos cinéticos

La velocidad de corrosión de los refractarios por escorias y vidrios fundidos puede, bajo ciertas circunstancias, estar determinada por un diverso número de procesos individuales. Sin embargo, todos los mecanismos concebibles están afectados tanto por las propiedades físicas y químicas del refractario como del fundido. En general, los refractarios son normalmente polifásicos, con unas fases que son más susceptibles a la corrosión que otras, y comúnmente tienen poros interconectados que permiten una penetración apreciable del líquido. Adicionalmente la alta viscosidad de las escorias y vidrios fundidos, comparada con soluciones acuosas o metales líquidos, tiene un pronunciado efecto en el proceso de corrosión.

En refractarios, como en otros sistemas, la corrosión puede tener lugar bien por un proceso de disolución que se inicia en la superficie o bien por una penetración del líquido entre los granos sólidos o a través de los límites de grano

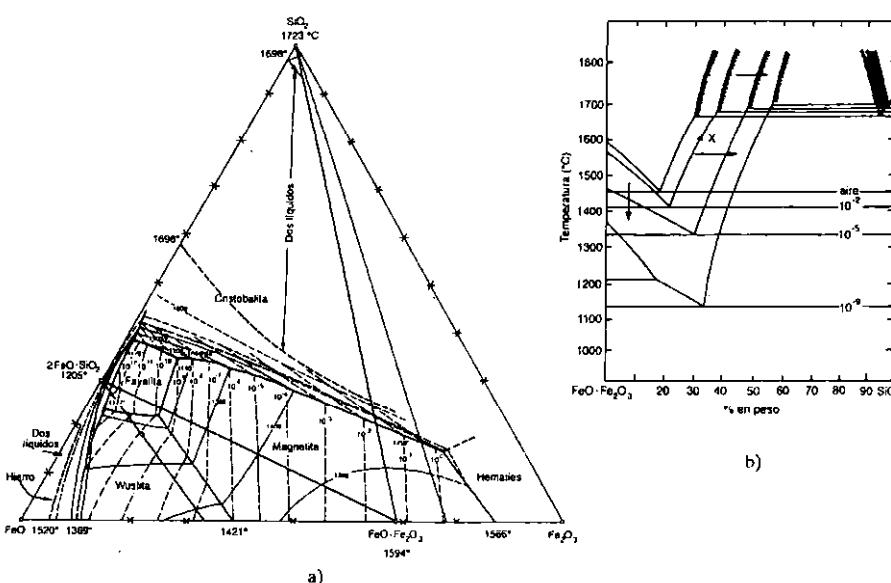


Figura 24.9. (a) Sistema ternario SiO_2 - FeO - Fe_2O_3 (27) (tomado de Osborn, E. F. y Muan, A.: *Phase Diagrams for Ceramists*). (b) Sección isobárica del sistema SiO_2 - FeO - Fe_2O_3 (tomado de Muan, A. y Osborn, E. F.: *Phase Equilibria among Oxides in Steelmaking*).

o a través de los poros, con el consiguiente desprendimiento de partículas discretas del sólido. Ambos tipos de ataque por corrosión pueden ocurrir simultáneamente. Sin embargo, la disolución directa siempre tendrá lugar, y en todos los casos la velocidad de disolución representa la etapa limitante para la velocidad de corrosión. Parece necesario, por tanto, que la etapa inicial, en un análisis general del proceso de corrosión de los refractarios, tiene que estar relacionada con el estudio de la velocidad de disolución real.

El proceso de disolución tiene lugar en tres etapas consecutivas: a) los reactantes son transportados a la interfase; b) la reacción tiene lugar en la interfase, y c) los productos son transportados fuera de la interfase.

En general, un proceso que implica una serie de etapas es gobernado por aquella que presenta la más baja velocidad y será esta etapa la que controlará la velocidad de la reacción. Desafortunadamente, en situaciones reales, las reacciones son, a menudo, tan complejas que no es posible identificar la etapa que controla la velocidad de reacción. Sin embargo, un conocimiento de los principios básicos aplicables puede ayudar a comprender situaciones tales como la que estamos tratando.

Para ello se comenzará por ilustrar la aplicación de la teoría cinética a la corrosión de un refractario, con el modelo más simple posible, para proseguir posteriormente con modelos más complejos, tratando de identificar, siempre que

sea posible, el mecanismo que controla la velocidad de reacción.

24.4.1. Difusión molecular

El modelo más simple posible, para el ataque de un refractario por una escoria o vidrio fundido, es aquél de un refractario monofásico A, completamente denso, que se disuelve en un fundido A-B a una temperatura T_1 (Figuras 24.10 y 24.11). El modelo mostrado en la Figura 24.10 asume que no hay solubilidad de B en A; el transporte del fundido al refractario A y la reacción química del sólido A disolviéndose en el líquido, son fenómenos más rápidos que la difusión del producto de reacción en el fundido. En otras palabras, la etapa que controla la velocidad del proceso será la difusión molecular de A en el líquido estacionario.

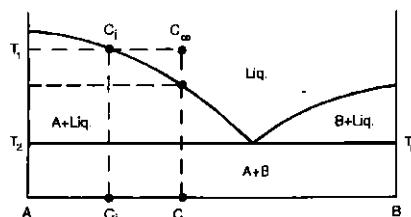


Figura 24.10. Diagrama de fase mostrando la disolución de un refractario A en un fundido de composición C_∞ a la temperatura T_1 .

En el tiempo considerado en la Figura 24.11, el componente A se ha difundido a una distancia, δ , dentro del fundido, existiendo un gradiente de concentración entre C_i , la concentración de equilibrio de A en el fundido A-B a la temperatura T_1 , según muestra el diagrama de la Figura 24.10, y C_∞ , la concentración inicial en el fundido. A una distancia infinita de A la concentración es siempre C_∞ . La pendiente del gradiente de concen-

tración en la interfase da una lámina de difusión límite aparente de espesor δ' en vez de δ . Para este modelo simple, la velocidad de disolución (corrosión) por difusión molecular viene dada, por unidad de área superficial y unidad de tiempo, por la ecuación de Noyes-Нernst donde C_i es

$$\frac{dC_A}{dt} = \frac{D(C_i - C_\infty)}{\delta'} \quad (1)$$

la concentración de saturación, C_∞ es la concentración inicial en el fundido, D es el coeficiente de difusión para el ion más lento que participa en la reacción y δ' es el espesor "efectivo" de la lámina de difusión límite, tal como se ha definido anteriormente.

Las aplicaciones prácticas y los estudios de laboratorio dependen de la evaluación apropiada, en la ecuación anterior, de los valores D y δ' para las condiciones particulares de interés.

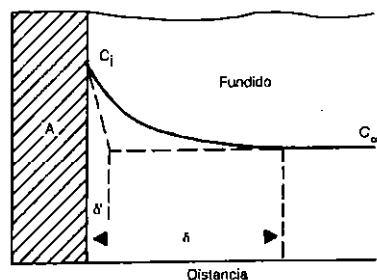


Figura 24.11. Modelo para el análisis de la disolución de un refractario puro A en un fundido de composición C_∞ . C_i es la concentración en la interfase (tomado de McGee, T. D.: *A Simplistic Introduction to the Problems of Refractory Corrosion*).

De la ecuación anterior se pueden sacar algunos hechos de interés. En primer lugar, teniendo en cuenta que el coeficiente de difusión D depende exponencialmente de la temperatura:

$$D = D_0 \cdot \exp. [\Delta H_D / RT] \quad (2)$$

si se determina la entalpía de activación para la difusión, ΔH_D , se puede determinar el efecto de la temperatura sobre la velocidad de difusión. En segundo lugar, se puede apreciar que la fuerza conductora para la disolución es el gradiente de concentración dado por el valor de la pendiente: $(C_i - C_\infty) / \delta'$. Adicionalmente, también se puede apreciar el efecto que tiene, sobre la velocidad de disolución, un cambio en la temperatura. Si se eleva ésta, C_i se moverá hacia el punto de fusión del compuesto puro A (ver Figura 24.10) y, por lo tanto, $(C_i - C_\infty)$ se incrementará. Así pues, una elevación de la temperatura incrementará la velocidad de ataque del fundido tanto por un incremento de la velocidad de difusión como por un incremento de la fuerza conductora para la disolución. Por otro lado, si la temperatura se reduce hasta alcanzar el valor de T_2 (Figura 24.11), la fuerza conductora para la reacción será nula, puesto que C_i se hace igual a C_∞ . Por lo tanto, el ataque del fundido se parará, independientemente del valor de D.

Una de las mejores maneras de prevenir el ataque de un refractario por un fundido es saturar dicho fundido con la composición del refractario. Un ejemplo real de esta situación ha sido el gran incremento obtenido en la vida de los recubrimientos refractarios de los convertidores BOF, utilizando refractarios de magnesia (MgO) y saturando la escoria fundida con MgO por adiciones de cal dolomítica.

El tercer resultado del modelo expuesto es que el espesor de la lámina límite de difusión es de gran importancia y que éste se incrementa con el tiempo a medida que el refractario A se difunde en el fundido. El cambio en el perfil de concentración entre C_i y C_∞ , al hacerse δ' más grande, dará lugar a una reducción de dC_A/dt , (ver ecuación (1)). Por lo tanto, la reacción disminuirá con el tiempo. De hecho es proporcional a la raíz cuadrada del tiempo, tal como se puede apreciar en la Figura 24.12, donde se expone un ejemplo de disolución controlada por difusión molecular para la disolución de un zafiro (Al_2O_3) en un fundido de $SiO_2-CaO-Al_2O_3$ conteniendo 21% en peso de alúmina.

El modelo expuesto de control cinético por difusión molecular es, sin embargo, extremadamente raro en la práctica, ya que los fundidos, escorias o vidrios raramente son estacionarios. Dicho modelo es más probable, sin embargo, cuando fundidos muy viscosos están en contacto con el refractario por períodos cortos de tiempo.

Si bien el modelo es demasiado simple para sistemas reales, sin embargo pone de manifiesto la necesidad de saber más sobre cómo la difusión molecular tiene lugar en sistemas complejos y cómo la termodinámica de los diagramas de equilibrio afecta a la selección del sistema idóneo refractario-escoria o vidrio fundido.

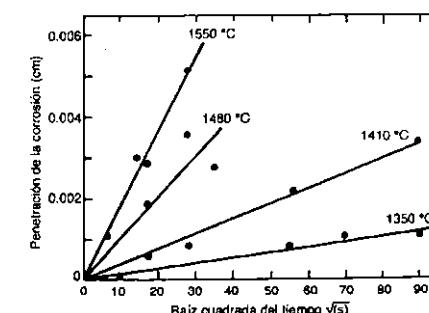


Figura 24.12. Disolución de un cilindro de zafiro en un fundido de $SiO_2-CaO-Al_2O_3$ con 21% en peso de Al_2O_3 frente a la raíz cuadrada del tiempo (tomado de Cooper, A. R. Jr. y Kingery, W. D.: *J. Am. Ceram. Soc.*, 47(10) 37-43 (1964)).

24.4.2. Convección libre y forzada bajo condiciones de flujo laminar

Un flujo laminar es un flujo suave y aerodinámico no turbulento. Tiene lugar para bajas velocidades del fluido y normalmente ocurre en fundidos muy viscosos. El flujo laminar se puede producir por dos causas: por convección libre y por convección forzada.

Cuando tiene lugar el flujo laminar, el fluido que está en contacto con la superficie del refractario permanece casi estacionario y la velocidad de flujo es más elevada a distancias alejadas de la superficie del refractario. Cuando esta lámina es "infinitamente" gruesa, la velocidad de disolución puede ser controlada por difusión molecular. Cuando es más delgada que el espesor "efectivo" de la lámina de difusión molecular límite, tiene lugar un gradiente de concentración a distancias cortas.

Debido a que la lámina de velocidad límite depende de la velocidad de flujo, la velocidad de disolución del refractario es lineal con el tiempo si la velocidad de flujo es constante. Este hecho se puede apreciar en la Figura 24.13.

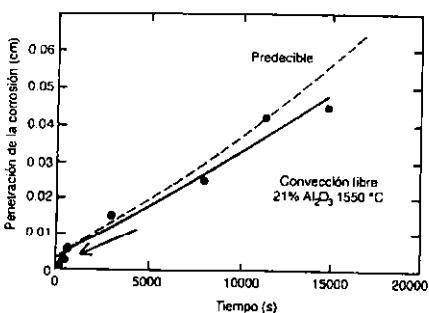


Figura 24.13. Disolución, a tiempos relativamente largos, de un cilindro de zafiro en un fundido de $\text{SiO}_2\text{-CaO-Al}_2\text{O}_3$ con 21% en peso de Al_2O_3 , en función del tiempo (tomado de Cooper, A. R. Jr. y Kingery, W. D.: *J. Am. Ceram. Soc.*, 47(10) 37-43 (1964)).

El flujo también cambia la concentración a medida que el fundido adyacente al refractario fluye y, en consecuencia, la corrosión es más elevada cuando la lámina de velocidad límite es delgada y el fundido fresco entra en contacto con el refractario. Todas estas consideraciones se muestran en la Figura 24.14 de una manera simplista.

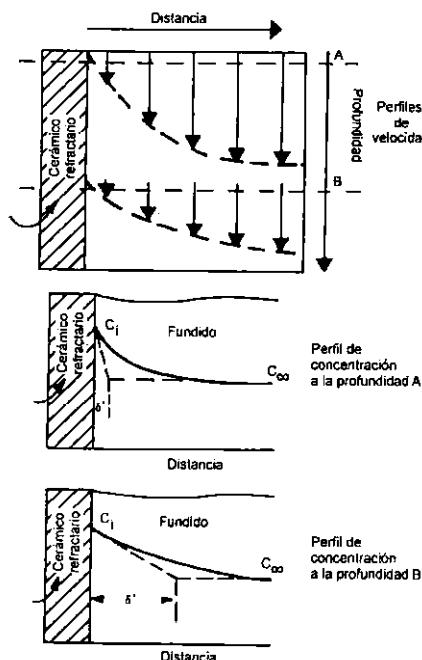


Figura 24.14. Perfiles de velocidad y concentración bajo flujo laminar, según T. D. Mc. Gee, modificado (tomado de Mc Gee, T. D.: *A Simplistic Introduction to the Problems of Refractory Corrosion*).

En el modelo expuesto existen las mismas condiciones que para el modelo de difusión molecular, excepto los cambios producidos por las condiciones de flujo. Se puede apreciar que la velocidad de disolución disminuye a medida que el fundido avanza a lo largo de la superficie del refractario, debido a que el perfil de concentración cambia del plano A al plano B. Si se alcanza una condición estable en B, la lámina de velocidad límite en las proximidades de refractario es infinitamente gruesa, y la velocidad de disolución puede ser controlada por difusión molecular. En consecuencia, ningún cambio más sucede más allá

de B. La disolución en todos los puntos se hace lineal con el tiempo. Ésta es una de las razones del incremento de la corrosión en la línea aire-fundido-refractario, que se encuentra frecuentemente en sistemas donde fundido fresco fluye hacia el refractario (Figura 24.15).

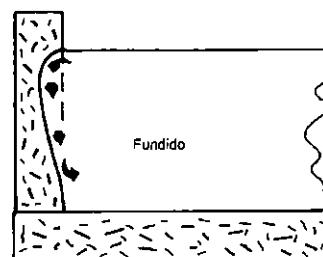


Figura 24.15. Sección transversal del sistema refractario, fundido, aire. Si las corrientes de convección son como se muestran, el fundido fresco alcanza la superficie en la línea refractario fundido, disolviéndose aquél más rápidamente.

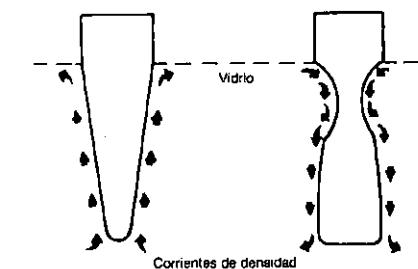


Figura 24.16. Mecanismo de corrosión. La muestra de la izquierda se disuelve en el vidrio bajando su densidad, mientras que la disolución de la muestra de la derecha hace al fundido proximo más viscoso (tomado de Rosenhain, W. J.: *Soc. Glass Tech.*, 3, 93T (1919)).

El flujo laminar es clasificado como convección libre si es ocasionado por el proceso de disolución mismo, lo que conlleva un cambio de densidad en el fundido. Por tanto, el sentido del flujo, próximo al refractario, dependerá del cambio en la densidad del fundido a medida que el refractario se disuelve en él. Si la densidad del fundido se incrementa por el proceso de disolución, el flujo próximo al refractario será descendente por convección libre. Por el contrario, si la disolución del refractario hace que el fundido sea menos denso, el flujo, próximo al refractario, será ascendente (Figura 24.16). Debido a que los cambios de densidad son relativamente pequeños, la convección libre siempre producirá un flujo laminar no turbulento. Debido, por otra parte, a que las velocidades son lentas, la convección libre es importante solamente cuando el fundido es casi estacionario.

Si algún tipo de convección forzada tiene lugar al mismo tiempo, la convección libre puede incrementar o disminuir el flujo dependiendo de si los efectos de densidad producen un flujo en el mismo sentido o en el opuesto. La convección libre es raramente el factor de velocidad limitante de la corrosión, pero probablemente está presente en situaciones tales como las que se dan en los hornos balsa de vidrio en los que, en la zona de contacto con el refractario, se produce un vidrio más denso que desciende lentamente hacia el fondo.

Así pues, como se ha expuesto, la convección libre, también llamada natural en algunos casos, es debida a inestabilidades hidrodinámicas en el fundido, las cuales dan lugar a un aumento del flujo del mismo sobre el refractario y, en consecuencia, a un aumento de la cinética de disolución.

A menudo se ha observado, en los ensayos con metales y vidrios fundidos, que la cantidad de disolución del refractario es dependiente de que esté totalmente sumergido o no. Generalmente, una muestra parcialmente sumergida sufre un ataque más severo en las proximidades de la interfase fundido-gas-refractario (Figura 24.17).

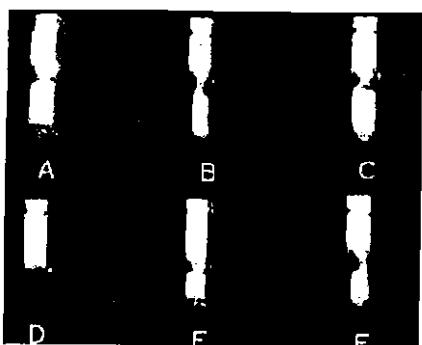


Figura 24.17. Muestras de diferentes materiales refractarios corroídos después de 120 h a 1.400 °C en un vidrio sodiocálcico. Se puede apreciar la zona máxima de desgaste correspondiente a la interfase vidrio-gas refractorio (tomado de Busby, T. S.: *Tank Blocks for Glass Furnaces*).

Por debajo de dicha interfase de corrosión se puede analizar la cinética de corrosión utilizando los principios de la convección libre. En todos los experimentos realizados se ha puesto de manifiesto que, después de un corto período de inducción, durante el cual prevalece la cinética controlada por difusión molecular, la velocidad de disolución se hace casi independiente del tiempo, tal como se ha expuesto en la Figura 24.13. Para el análisis de la disolución, es necesario comenzar aplicando la expresión general para velocidades de disolución gobernadas por transporte de masa en solventes donde la convección es importante

$$\frac{dY}{dt} = \frac{D(C_i - C_\infty)}{\delta(1 - C_i V)} \quad (3)$$

donde dY/dt es el número de moles disueltos por segundo y por centímetro cuadrado, C_i es la concentración inicial en el fundido, C_∞ es la concentración en la interfase (concentración de saturación), D es el coeficiente de difusión efectivo a través de la lámina límite de difusión, V es el

volumen molar parcial, y δ es el espesor "efectivo" de la lámina de difusión límite (ver Figura 24.11) determinado, en parte, por los detalles de la convección y de la geometría del sistema y definido por:

$$\delta = (C_i - C_\infty) / (dC/dy)_i \quad (4)$$

donde $(dC/dy)_i$ es el gradiente de concentración en la interfase. El espesor "efectivo" de la lámina de difusión límite viene determinado por las condiciones hidrodinámicas del flujo del fluido. Fundidos viscosos dan lugar a láminas límites más anchas y, en consecuencia, a una transferencia más lenta de material. Mientras que los fundidos menos viscosos dan velocidades más altas del fundido, forman láminas límites más delgadas, y, por lo tanto, permiten una transferencia más rápida de material.

En la disolución de refractarios en vidrios y escorias fundidas, se combina la alta viscosidad de los mismos con un flujo lento para dar láminas límites de difusión relativamente gruesas. El espesor de las mismas puede ser del orden del centímetro. En comparación, es preciso decir que para soluciones acuosas agitadas rápidamente, el espesor de la lámina de difusión límite suele ser del orden de fracciones de milímetro. Por otro lado, la velocidad de difusión es mucho más lenta en silicatos fundidos viscosos que en soluciones acuosas, de modo que es mayor la tendencia a que el proceso de reacción sea controlado por un fenómeno de transferencia de materia más bien que por reacciones interfaciales.

El espesor de la lámina de difusión límite ha sido calculado, por diversos investigadores para casos específicos en flujo fluido. El espesor de la lámina de difusión límite para el transporte de masa, desde una placa vertical, con convección natural, causada por la fuerza conductora de la diferencia de densidades, viene dada por:

$$\delta = 1,835 \left[\frac{D v p_\infty}{g x^3 (\rho_i - \rho_\infty)} \right]^{\frac{1}{4}} \quad (5)$$

donde x es la distancia desde el borde de ataque de la placa, v es la viscosidad cinemática (la razón entre la viscosidad E y la densidad ρ), g es la constante de gravedad, ρ_∞ es la densidad inicial del fundido, y ρ_i es la densidad del fundido saturado (el fundido en la interfase). Así pues, la velocidad de disolución promedio para una placa de altura h viene dada por:

$$\frac{dn}{dt} = 0,762 \left[\frac{g(\rho_i - \rho_\infty)}{v D h \rho_\infty} \right]^{\frac{1}{4}} (C_i - C_\infty) \quad (6)$$

En el caso de un cilindro vertical el valor de δ viene dado por:

$$\delta = 1,96 \left[\frac{D v x}{g \rho} \right]^{\frac{1}{4}} \exp \left[-\frac{2\rho}{2R + \frac{1}{2}\rho} \right] \quad (7)$$

donde v es la viscosidad cinemática, R es el radio, g es la aceleración gravitacional, ρ es $(\rho_i - \rho_\infty)/\rho_\infty$ y x la distancia desde el borde de ataque. El término exponencial es la corrección para superficies cilíndricas introducida por Elenbaas. La sustitución de la ecuación (7) en la ecuación (3) permite calcular, bajo convección libre, siendo la diferencia de densidades la fuerza conductora del proceso, la velocidad de disolución:

$$\frac{dR}{dt} = 0,505 \left[\frac{g \Delta \rho}{v x} \right]^{\frac{1}{4}} D^{\frac{3}{4}} C^* \exp \left[-\frac{\delta}{R + \frac{\delta}{4}} \right] \quad (8)$$

siendo:

$$C^* = \frac{(C_i - C_\infty)}{(1 - C_i V)} \quad (9)$$

Utilizando estas expresiones Cooper y Kingery obtuvieron la gráfica mostrada en la Figura 24.13 y comentada para la disolución de un cilindro de zafiro en un fundido de $\text{SiO}_2\text{-CaO-Al}_2\text{O}_3$ a 1.440 °C, en función de la raíz cuadrada de la velocidad angular. Se

21% en peso de Al_2O_3 . Como se puede apreciar, a tiempos muy cortos (zona marcada por la flecha), hay una gran discrepancia, debido a que el mecanismo que predomina es la difusión molecular, pero a tiempos largos hay una correlación razonablemente buena. La desviación observada a tiempos elevados es debida a un aumento de la velocidad de disolución como consecuencia de la disminución de la razón entre el radio de la muestra y el espesor de la lámina límite.

El flujo laminar producido por fuerzas externas, tales como corrientes de convección o agitación, es clasificado como flujo laminar forzado o convección forzada. El ataque por escorias o vidrios fundidos bajo convección forzada con flujo laminar es la situación más común en la corrosión de los refractarios.

Los estudios de convección forzada son especialmente útiles para determinar el mecanismo que controla la velocidad de disolución, ya que si ésta es controlada por transporte de masa en la disolución, la velocidad dependerá predeciblemente de la velocidad de la convección forzada.

Teórica y experimentalmente se han derivado expresiones para la transferencia de masa, utilizando discos rotatorios, lo que ha permitido establecer, para el espesor de la lámina de difusión límite, la siguiente ecuación:

$$\delta = 1,611 \left(\frac{D}{v} \right)^{\frac{1}{3}} \left(\frac{v}{\omega} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (10)$$

La velocidad de disolución se obtiene por combinación de las ecuaciones (3) y (10), pudiéndose apreciar que la transferencia de masa para un disco rotatorio es proporcional a la raíz cuadrada de la velocidad angular:

$$\frac{dY}{dt} = 0,62 D^{\frac{1}{2}} v^{\frac{1}{6}} \omega^{\frac{1}{2}} \frac{(C_i - C_\infty)}{(1 - C_i V)} \quad (11)$$

La Figura 24.18 muestra la velocidad de disolución de un disco de zafiro rotatorio, en un fundido de $\text{SiO}_2\text{-CaO-Al}_2\text{O}_3$ a 1.440 °C, en función de la raíz cuadrada de la velocidad angular. Se

puede apreciar, en ella, la buena correlación existente entre los valores teóricos y experimentales.

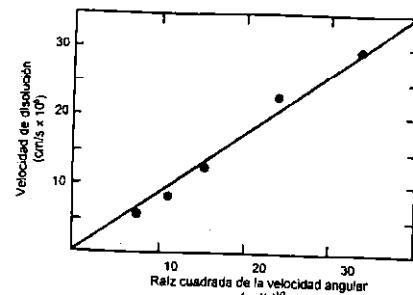


Figura 24.18. Dependencia de la velocidad de disolución de un disco de zafiro rotatorio en función de la raíz cuadrada de la velocidad angular (tomado de Cooper, A. R. Jr. y Kingery, W. D.: *J. Am. Ceram. Soc.*, 47(10) 37-43 (1964)).

Por otro lado, en la Figura 24.19 se representan los datos para la disolución de un disco de zafiro rotatorio a 1.200 rpm a diversas temperaturas en un fundido de SiO_2 -CaO-Al₂O₃. La Figura pone de manifiesto una velocidad de disolución cons-

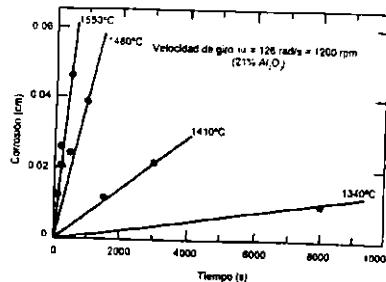


Figura 24.19. Velocidad de disolución de un disco de zafiro rotatorio a 126 radianes por segundo en un fundido de SiO_2 - CaO - Al₂O₃ con 21% en peso de Al₂O₃ (tomado de Cooper, A. R. Jr. y Kingery, W. D.: *J. Am. Ceram. Soc.*, 47 (10) 37-43 (1964)).

tante con el tiempo, lo que está de acuerdo con lo predicho por la ecuación correspondiente a la cinética de disolución determinada por transporte de masa en convección forzada.

La dependencia de la velocidad de corrosión de diversos materiales refractarios en función de la temperatura y del tiempo se exponen en las Figuras 24.20 y 24.21 respectivamente.

Antes de terminar el presente apartado se ha de indicar que, en el pasado, la dependencia con la temperatura del proceso de corrosión se ha representado a menudo por la ecuación del tipo Arrhenius:

$$D = D_0 \cdot \exp [\Delta H/RT] \quad (12)$$

donde ΔH corresponde a la energía de activación para el proceso de corrosión.

La representación logarítmica de la velocidad de corrosión en función del inverso de la temperatura, tal como se expone en la Figura 24.21 debido a Samaddar y col., sigue dicho comportamiento e investigadores previos a los mencionados han interpretado frecuentemente estos datos como un proceso activado, en un intento de correlacionar las energías de activación experimentales con otras características de los materiales en estudio; sin embargo, según Samaddar y col., el rango de energías de activación observado es grande y hay una dificultad considerable en interpretarlos en términos de las características físicas del proceso.

La dificultad de interpretar la corrosión de los refractarios en términos de una energía de activación proviene de diversos factores. En primer lugar, la composición del líquido y, consecuentemente, la fuerza conductora del proceso cambia con la temperatura. Además, los coeficientes de actividad y de difusión, en sistemas de silicatos, dependen grandemente de la composición y de la estructura del líquido. Puesto que la composición del líquido cambia con la temperatura, habrá cambios correspondientes en el coeficiente de difusión efectivo con la temperatura que no tienen relación con ningún proceso activado. Finalmente, las movilidades relativas de los iones que parti-

cipan en el proceso de difusión determinan la composición real del líquido. En consecuencia, el punto en la curva de líquidos, correspondiente a la condición de saturación, es una función de la temperatura. La combinación de estas variables no puede ser interpretada, según Samaddar y col. sin tener un conocimiento detallado de las movilidades relativas y de la concentración real en la interfase. Todos estos factores se combinan para hacer que la interpretación del comportamiento a la corrosión, sobre la base de energías de activación, sea poco efectivo en el mejor de los casos y equivocado en general.

24.4.3. Condiciones de flujo turbulento

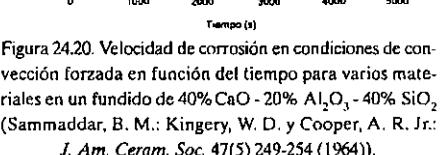


Figura 24.20. Velocidad de corrosión en condiciones de convección forzada en función del tiempo para varios materiales en un fundido de 40% CaO - 20% Al₂O₃ - 40% SiO₂ (Sammaddar, B. M.; Kingery, W. D. y Cooper, A. R. Jr.: *J. Am. Ceram. Soc.* 47(5) 249-254 (1964)).

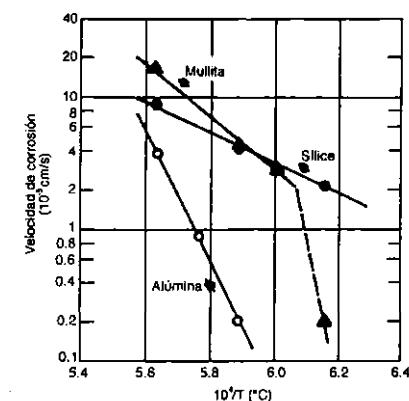


Figura 24.21. Dependencia con la temperatura de la corrosión, por convección forzada, de materiales de alúmina, mullita y sílice fundida, en un fundido de 40% CaO - 20% Al₂O₃ - 40% SiO₂ (Sammaddar, B. M.; Kingery, W. D. y Cooper, A. R. Jr.: *J. Am. Ceram. Soc.* 47 (5) 249-254 (1964)).

donde ρ es la densidad, V es la velocidad, D es el diámetro del tubo, y E la viscosidad. (Se debe tener en cuenta que también puede ser escrita la expresión en función de la viscosidad cinemática $\nu = E/\rho$).

El ataque y degradación de los refractarios también puede tener lugar bajo flujo turbulento, si bien no es necesario que sea a lo largo de una tubería, sino que puede suceder a lo largo de las paredes de refractario. Si es así, deben de ser usa-

$$R_e = \frac{\rho V D}{E} \quad (13)$$

das otras características o variables en la expresión del número de Re , tal como, por ejemplo, la longitud en vez de D (el diámetro del tubo), para representar adecuadamente las condiciones de flujo. Desafortunadamente, cuando tiene lugar un flujo turbulento, es totalmente imposible calcular analíticamente el perfil de velocidad en la proximidad de la interfase con el refractario. Como en el caso de flujo laminar, la lámina de fluido que forma la interfase con el refractario es prácticamente estacionaria, el perfil de velocidad puede representarse mediante una parábola. En flujo turbulento, el perfil de velocidad únicamente puede ser correlacionado empíricamente. Sin embargo, es en todo caso verdad que la lámina de velocidad límite será siempre mucho más delgada en régimen turbulento que en flujo laminar, por lo que la corrosión será mucho más severa bajo condiciones turbulentas.

Información adicional sobre el ataque en régimen turbulento se puede obtener consultando el trabajo de McGee (ver referencias bibliográficas).

24.5. Efecto de la transferencia de calor sobre la degradación de materiales cerámicos

Debido a que tanto la velocidad de degradación o corrosión como la fuerza conductora termodinámica (la solubilidad) dependen de la temperatura, incluso los refractarios situados en una pared externa pueden llegar a sufrir ataque por corrosión dependiendo de la conductividad térmica a través de la pared. Condiciones en las que se incremente la transferencia de calor bajarán la temperatura de la pared y, por lo tanto, reducirán la tendencia al ataque. En algunos casos es factible elegir un refractario por su conductividad térmica y utilizar una refrigeración externa para incrementar la vida del horno. Herron y Beechan han estudiado extensamente el caso de la refrigeración externa de los refractarios en los hornos altos, en los que la vida de los hornos depende fuertemente de la transferencia de calor a través de las paredes.

La medida de la temperatura de la pared refractaria, en puntos adecuadamente seleccionados, puede ser utilizada para monitorizar la velocidad de corrosión, debido a que, como se ha dicho, la solubilidad de un refractario depende críticamente de la temperatura. Así, las condiciones de transferencia de calor dan lugar a un perfil de temperaturas análogo a los perfiles de concentración y de velocidad descritos anteriormente. La forma de dicho perfil de temperatura se hace crítica para poder determinar indirectamente, el espesor de la lámina límite de difusión, el parámetro más importante, como se ha visto, en el ataque de los materiales refractarios.

24.6. Efecto de la atmósfera sobre la degradación de materiales cerámicos

En el apartado 24.2 del presente capítulo, al tratar de las consideraciones termodinámicas que gobiernan la solubilidad de los materiales refractarios, se ha puesto de manifiesto cómo la solubilidad de la sílice cambia drásticamente en fundidos de óxidos de hierro, dependiendo de que, en dicho fundido, el hierro esté en estado divalente o trivalente. En general la atmósfera de los hornos afecta al estado de oxidación de los cationes tanto en el refractario como en el fundido. Por ejemplo, el FeO es altamente soluble en MgO , pero no así el Fe_2O_3 . Igualmente importante es el efecto de oxidación/reducción sobre la viscosidad de los fundidos y la corrosividad de éstos. Generalmente, los cationes divalentes en fundidos de silicatos dan lugar, a diferencia de los cationes trivalentes, a una viscosidad más baja del fundido y a una más alta solubilidad de la mayoría de los refractarios. En algunas escorias fundidas, como aquéllas que contienen altas cantidades de vanadio procedente de los combustibles líquidos, la forma reducida es menos soluble y más viscosa que la forma oxidada. Por lo tanto, es muy importante conocer qué atmósfera del horno es tolerable en un proceso con objeto de controlarla y disminuir así el ataque de los materiales refractarios. En este control es fundamental el conocimiento

de la presión parcial de oxígeno pues, indirectamente, afecta a la solubilidad de los refractarios en escorias y vidrios fundidos.

En algunos materiales refractarios el estado de oxidación es controlado por aditivos. Probablemente el mejor ejemplo es el de los refractarios básicos de MgO en convertidores BOF en los que alquitrán, grafito o negro de humo se incorporan al material. A altas temperaturas, el carbono dentro del refractario soporta una PO_2 muy baja. Dentro de la escoria la PO_2 está fijada por las condiciones del horno y es muchos órdenes de magnitud más alta. Como consecuencia, en la interfase escoria-refractario, la PO_2 cambia drásticamente, alrededor de 12 órdenes de magnitud. Este cambio en el estado de oxidación de la escoria, a medida que entra en contacto con el refractario, es muy importante, ya que una escoria rica en FeO a medida que alcanza más bajos valores de PO_2 reduce el FeO a Fe metal produciéndose así una escoria, en contacto con el MgO , con un punto de fusión más alto y más viscosa, disminuyendo en consecuencia el ataque.

En los mencionados materiales de magnesia-carbono se ha propuesto, igualmente, el empleo de diversos aditivos metálicos, tales como Al , Si , Mg , etc., y aleaciones binarias de los mismos, para reducir la presión parcial de oxígeno dentro del material, por formación de los óxidos correspondientes a la reducción paralela del CO a C . Si bien los resultados parecen que han sido positivos en general, se han planteado problemas aún no resueltos en orden a evaluar su influencia sobre el comportamiento termomecánico del material a alta temperatura.

24.7. Mecanismos de degradación

Cuando una escoria o vidrio fundido entra en contacto con un material refractario, pueden aparecer todas las fases que están presentes en el diagrama de equilibrio correspondiente, siguiendo la línea de composición entre el refractario y el fundido en la sección isotermal que corresponda.

Tal como se ha expuesto en el epígrafe 24.2 del presente capítulo, cuando se trató de las con-

sideraciones termodinámicas, desafortunadamente, para sistemas muy complejos, los diagramas de equilibrio apropiados no están disponibles. Sin embargo, debido a la tendencia a utilizar refractarios cada día más puros y a la continua investigación en diagramas de fase, la información necesaria está disponible hoy en día en bastantes más sistemas que hace algunos años.

Si bien, tal como se expuso en el mencionado apartado 2, utilizando los diagramas de equilibrio apropiados se puede seguir y establecer el mecanismo de corrosión imperante; hay fenómenos que tienen lugar durante la secuencia de ataque que no son deducibles de la información de los diagramas y que sin embargo tienen una gran influencia en la velocidad de corrosión de los refractarios. Así, por ejemplo, a menudo un cambio de fase puede traducirse en un cambio apreciable de volumen en la superficie del refractario. Si este cambio de volumen es expansivo, puede dar lugar a un fenómeno de escamado o exfoliado con desprendimiento apreciable del material. Si el cambio de volumen trae consigo una contracción, se puede producir una mayor penetración del fundido dentro del refractario y, en consecuencia, un mayor ataque. Kienow ha clasificado los cambios de volumen como:

- Debido a la aparición de nuevas fases, cuando el fundido entra en contacto con el refractario, tales como espinelas, β - Al_2O_3 , mullita, feldespatos, etc...
- Debido a la formación de cristales mixtos, generalmente espinelas, en los cuales el efecto Kirkendall (revisar algún texto sobre difusión en estado sólido) da lugar a la aparición de un brusco hinchamiento ("bursting") por la formación de poros, como consecuencia de la diferente movilidad de los cationes; y
- Debido a la formación de soluciones sólidas, en las que tiene lugar la difusión de cationes trivalentes en substitución de iones divalentes de tal forma que, para mantener la electroneutralidad, tiene lugar una expansión del retículo cristalino.

Como es lógico, los cambios volumétricos que acompañan a un ataque del refractario por los fundidos dan lugar a un aumento apreciable del frente de reacción. El hinchamiento y el exfoliación o escamado pueden ser, en consecuencia, los mecanismos dominantes de la corrosión.

Un ejemplo clásico de la importancia de los fenómenos de hinchamiento por la formación de nuevas fases expansivas, es el que se obtiene al tratar de fundir una sal de sodio en un crisol de alúmina sin vidriar. Se puede apreciar cómo el crisol se desintegra totalmente debido a la formación de la fase $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Por otro lado, sin embargo, si como consecuencia del ataque se forma una fase refractaria en la interfase que no presenta cambios volumétricos, esta puede actuar como capa protectora, convirtiéndose así en la causa que controla el mecanismo del ataque. Este hecho es el resultado deseado en aplicaciones tales como los hornos rotatorios de cemento, en los cuales una capa de reacción fuertemente adherida en la interfase refractario-cemento es esencial para alargar la vida del horno.

En los últimos años ha sido posible obtener un mejor conocimiento de los mecanismos de corrosión de los materiales cerámicos empleados por su carácter refractario, no sólo por un mejor conocimiento de los diagramas de equilibrio de fases apropiados, sino gracias también a la disponibilidad de técnicas analíticas más sofisticadas que han ayudado a completar y complementar dichos estudios, tales como la microscopía electrónica de barrido con microanálisis, bien por longitud de onda, o por energías dispersivas, así como la microscopía electrónica de transmisión de alta resolución.

24.8. Efecto de modificaciones en las condiciones de los procesos con el tiempo

Muchas condiciones de servicio de los materiales refractarios son continuas en el tiempo y, en consecuencia, los procesos de ataque llegan a alcanzar estados casi estacionarios. Tal es el caso

de los materiales electrofundidos utilizados en las balsas de los hornos de vidrio o de los refractarios utilizados en los hornos altos. Sin embargo, la formación y pérdida posterior de la capa protectora formada en la interfase refractario-escoria, en los hornos altos, puede dar lugar a situaciones de ataque intermitentes. Análogamente también sucede en los hornos rotatorios de cemento, donde la pérdida de la capa protectora de la interfase clínquer-refractario, en algunos casos por causas mecánicas, contribuye fuertemente a acelerar el proceso de desgaste y degradación.

Muchas otras situaciones de uso de los materiales cerámicos refractarios no son del tipo estacionario. El proceso típicamente metalúrgico de obtención de acero es un ejemplo claro, donde el proceso empieza con el metal crudo y/o chatarra en contacto con una escoria y el refractario. La composición del metal y de la escoria, la PO_4 y la temperatura cambian durante el proceso. En consecuencia es extremadamente importante identificar la parte más destructiva del ciclo del proceso con objeto de poder identificar el mecanismo dominante en el desgaste o degradación del material refractario. A menudo una parte específica del proceso es específicamente corrosiva o destructiva. Algunas veces, es el ataque rápido de la escoria; otras, es el choque térmico o el impacto mecánico, etc. La pérdida, desprendimiento o desgaste del material refractario no siempre puede ser atribuida directamente al ataque por la escoria; muchos otros factores, como se ha expuesto, pueden contribuir al desgaste del material refractario. Algunas de las pérdidas por desprendimiento o "spalling" pueden, sin embargo, ser causadas indirectamente por el ataque de la escoria, ya que ésta puede ser absorbida por el refractario haciéndolo más susceptible a la pérdida de material por otros mecanismos, tal como el choque térmico o la fatiga térmica.

24.9. Ensayos de degradación o corrosión

Hasta aquí se ha tratado de poner de relieve algunos de los factores que controlan tanto el

mecanismo como la cinética de corrosión de los materiales refractarios por escorias o vidrios fundidos. Desafortunadamente, los procesos reales son tan complejos que a veces es imposible determinar qué mecanismo o mecanismos son los verdaderamente preponderantes en un proceso de corrosión. Muchos procesos industriales podrían ser mucho más eficientes si pudieran utilizar temperaturas más elevadas o se pudiera disminuir adecuadamente la corrosión excesiva de los materiales refractarios.

A parte del conocimiento expuesto, en la mayoría de los casos, al objeto de determinar qué refractario es el mejor para una aplicación específica o para obtener un mejor conocimiento de los mecanismos de corrosión imperantes, se suele recurrir a la realización de ensayos, adecuadamente seleccionados, para mejorar así el conocimiento del proceso de corrosión de los materiales refractarios. Así pues a continuación se describen, en orden de menor a mayor dificultad de realización algunos de dichos ensayos yendo desde los más simples a los más complejos.

24.9.1. Ensayo de reacción

Este es, de todos los tipos de ensayos, el más simple. Para su realización se sitúa, sobre la superficie del refractario, una muestra de la escoria o vidrio a ensayar. El conjunto se trata a la temperatura elegida por un período de tiempo seleccionado, alcanzado el cual, el conjunto se saca rápidamente del horno y se enfriá bruscamente, al objeto de preservar las fases que coexisten a la temperatura del ensayo. Posteriormente, el conjunto se suele estudiar mediante cortes transversales y aplicación de las técnicas microscópicas y analíticas adecuadas, determinándose así la penetración de la reacción, la composición de las fases existentes y la microestructura resultante. Este ensayo es sorprendentemente bueno, y sobre todo sencillo, para ciertas aplicaciones. Así, si diversos tipos de refractarios se ensayan paralelamente de esta forma y algunos de ellos reaccionan vigorosamente mientras que otros no lo

hacen o sólo presentan indicios de reacción; los primeros pueden ser descartados inmediatamente y excluidos de posteriores consideraciones. Si el tiempo es suficientemente largo, los resultados del ensayo de reacción se pueden correlacionar adecuadamente con los diagramas de equilibrio apropiados.

Al llevar a cabo un ensayo de este tipo, se tiene en algunos casos la tentación, con objeto de acortar el tiempo de ensayo, de elevar la temperatura del mismo. El resultado que se obtiene puede ser muy equívoco. Si la temperatura del proceso está por debajo del punto invariante del sistema apropiado y el ensayo de laboratorio se ha realizado por encima de éste, los resultados pueden poner de manifiesto una intensa reacción cuando en realidad ésta no existiría.

24.9.2. Ensayos de ataque estático

Los denominados ensayos de crisol y del cilindro o dedo ("finger test") respectivamente son ejemplos de ensayos con escorias o fundidos estáticos, que se utilizan igualmente para comparar el comportamiento de diversos materiales refractarios expuestos a un determinado fundido. En el ensayo del crisol se realiza, con una broca de diamante, un orificio determinando en la pieza refractaria, el cual se rellena de la escoria o vidrio a ensayar. El conjunto se calienta en un horno a una temperatura y tiempo seleccionados, finalizado el cual se saca del horno, y se enfriá a la temperatura ambiente. Normalmente se procede a cortar la probeta por la mitad en sentido transversal y se examina la zona de reacción, una vez pulida adecuadamente, utilizando las técnicas adecuadas de microscopía óptica o electrónica con microanálisis, así como mediante difracción de rayos X o cualquier otra técnica que contribuya a clarificar el problema en cuestión. Algunas veces, al sacar el crisol del horno, el fundido es escurrido antes de que se enfrié.

El ensayo del cilindro o dedo ("finger test") se lleva a cabo de una forma similar, utilizando para ello un cilindro sacado del material refrac-

tario mediante una broca de diamante adecuada. Dicho cilindro se sumerge verticalmente en un crisol inerte contenido la escoria o vidrio y se trata a continuación a la temperatura y tiempo seleccionados. Terminado el ensayo se saca el cilindro, cuando aún está el conjunto caliente, y se deja escurrir el resto de fundido adherido al mismo. Su estudio se lleva a cabo, después de haber realizado un corte transversal del mismo, de igual forma que la descrita anteriormente para el caso del ensayo del crisol. La norma ASTM C-621 describe este último método para refractarios que utilizar en hornos balsa de vidrio.

Estos ensayos simples pueden suministrar una considerable información. Así, por ejemplo, la solución preferencial de una fase o bien la tendencia a la formación de piedras en el vidrio por desprendimiento de granos debido a la existencia de una matriz altamente soluble, etc. Sin embargo, hay ciertos hechos delicados asociados con los ensayos estáticos. Por ejemplo, si la cantidad de vidrio o escoria es insuficiente, al ir cambiando su composición por disolución del refractario en la misma, puede llegar a saturarse y en consecuencia el proceso de corrosión se detendrá. Si los crisoles, tanto en un caso como en el otro, son pequeños, generalmente no se desarrollarán corrientes de convección y, en consecuencia, las consideraciones sobre el efecto de la convección natural o forzada son desestimadas. Por un lado, es difícil hacer estos ensayos suficientemente reproducibles y por otro se hace inviable poder determinar cuantitativamente velocidades de corrosión absolutas. En consecuencia, estos ensayos son útiles sólo en el caso de comparar un refractario frente a otros utilizando la misma escoria o vidrio o para comparar diferentes fundentes frente a un mismo tipo de refractario.

24.9.3. Ensayos de ataque dinámicos

Los ensayos más sofisticados son los denominados dinámicos, en los que la escoria o vidrio fundido fluye intermitentemente o continuamente

sobre el refractario. Se intenta con ellos remover los productos de reacción, de tal forma que el fundido no llegue nunca a saturarse con los componentes del material refractario. Tales ensayos intentan generalmente reproducir las condiciones reales de un proceso. Sin embargo, a menudo se realizan en condiciones más severas que en el proceso real, utilizando bien un fundido más corrosivo o bien elevando la temperatura, con objeto de acortar el tiempo de los mismos. Este hecho conduce, en algunos casos, a resultados completamente erróneos.

Ensayos típicamente dinámicos se describen en las normas ASTM C-768 y C-622 en un intento de simular la corrosión de los procesos en hornos reales. El primero es el ensayo denominado de la gota, en el que una cantidad conocida de fundente se hace gotear continuamente sobre el material refractario. El segundo trata de simular un horno de balsa de vidrio donde el material refractario que forma la balsa es calentado a una temperatura seleccionada durante 96 horas y, posteriormente, se mide la profundidad y el volumen de la zona degradada o corroída.

Otro ensayo típicamente dinámico es el del cilindro o "finger test", donde uno o varios cilindros de dimensiones especificadas se hacen girar, a unas determinadas revoluciones por minuto, sumergidos dentro de un fundido contenido en un crisol inerte, generalmente de platino, a una temperatura especificada y por un tiempo predeterminado, pasado el cual el material se retira y se procede a su estudio. Este ensayo se lleva a cabo generalmente para refractarios destinados a los hornos de vidrio y presenta, como inconveniente, el que la cantidad de vidrio es fija y su composición cambia con el tiempo, debiéndose procurar que no alcance la saturación.

Finalmente, otro tipo de ensayo dinámico, generalmente destinado a estudiar refractarios para aplicaciones en zonas de escorias o bien en hornos de cemento, es el de la construcción de un horno rotatorio con el material refractario a ensayar y en donde, a una temperatura determinada, se vierte escoria fresca que se deja estar en contacto con el cerámico por un período de tiempo determinado,

drenándose a continuación y repitiendo la adición sucesivas veces. Entre los períodos de tiempo de adición de nueva escoria, que son regulables, se puede bajar adecuadamente la temperatura del horno y volverla posteriormente a la temperatura del ensayo con la adición de la nueva escoria, pudiéndose simular así los ciclos, por ejemplo, de un convertidor. Una vez terminado el ensayo, se determina el desgaste por planimetría y se puede proceder, posteriormente, a los estudios microestructurales e interpretación de los mecanismos de ataque.

En general, ensayos como los anteriormente descritos son útiles en tanto en cuanto simulen adecuadamente el proceso real, lo que es especialmente difícil, en particular, para procesos de tipo intermitente. En general, los procesos reales no son controlados ni por reacción ni por difusión, así que los ensayos dinámicos suelen ser los más apropiados. Para obtener en el laboratorio resultados adecuados, en un período razonable de tiempo, es preferible incrementar la velocidad de flujo del fundido más que alterar su composición o elevar su temperatura. Tales cambios deben realizarse, sin embargo, con cautela al objeto de no alterar inadvertidamente los mecanismos de corrosión. Finalmente se debe poner de manifiesto que es esencial comparar los mecanismos de corrosión obtenidos en el laboratorio con aquéllos que tienen lugar en el proceso industrial real.

24.10. Consideraciones finales

A lo largo del presente capítulo se ha pretendido poner de relieve algunos de los factores que controlan tanto el mecanismo como la cinética de corrosión o degradación de los materiales cerámicos y, en particular, de los refractarios por escorias o vidrios fundidos. Se han discutido los aspectos termodinámicos y la importancia de los diagramas de equilibrio de fases al controlar la fuerza conductora del proceso de disolución; los aspectos cinéticos tanto en régimen estacionario como laminar, así como en régimen turbulento, los cuales afectan a la velocidad de disolución; y la importancia de la temperatura, atmósfera, y estructura del material, así como factores de servicio intermitentes o en régimen *cuasi* estacionario.

Todo lo expuesto contribuye a disponer de un conocimiento adecuado para poder interpretar las causas de degradación de un material cerámico en una aplicación específica, así como predecir con cierta fiabilidad qué material sería el idóneo para una aplicación particular. Sin embargo, aparte del conocimiento expuesto, en la mayoría de los casos, al objeto de determinar qué material cerámico refractario es el mejor para una aplicación específica o para obtener un mejor conocimiento de los mecanismos de corrosión imperantes, se debe recurrir a la realización de ensayos, adecuadamente seleccionados, para mejorar así el conocimiento del proceso de corrosión.

Bibliografía del Capítulo 24

Teniendo en cuenta que muchos de los aspectos tratados en este capítulo, por su novedad, no constituyen todavía cuerpo de doctrina, y que aparecen tratados de forma muy dispersa, excepcionalmente se incluyen numerosas referencias bibliográficas que estimamos resultarán de inte-

rés para el lector que quiera profundizar en estos temas.

Aza, A. H. de: "Corrosión de Materiales Refractarios por Escorias y Vidrios Fundidos". *Bol. Soc. Esp. Cerám. Vidrio*, 35(2) 87-101. 1996.

- Barian, I.; Knache, O. y Kubaschewski, O.: Thermochemical Properties of Inorganic Substances. Supplemente. Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, Nueva York, Verlag Stahleisen m.b. H. Düsseldorf. p. 861. 1967.
- Blau, H. H. y Smith, C. D.: Refractory Problems in Glass Manufacture, *Am. Ceram. Soc. Bull.* 29 (1) 6-9. 1950.
- Bowen, N. L. y Schainer, J. F. J.: *Am. Ceram. Soc.* 42 (9) 414. 1959 in Phase Diagrams for Ceramists, Vol. I. The Am. Ceram. Soc. Inc. Fig. 80. 1964.
- Cooper, A. R. Jr.: Modification of Noyes-Nernst Equation, *J. Chem. Phys.* 38, 284-85. 1963.
- Cooper, A. R. Jr. y Kingery, W. D.: Dissolution in Ceramic Systems, I. Molecular Diffusion. Natural Convection and Forced Convection Studies of Sapphire Dissolution in Calcium Aluminum Silicate, *J. Am. Ceram. Soc.* 47 (10) 37-43. 1964
- Cooper, A. R.: Kinetic of Refractory Corrosion, *Ceram. Eng. Sc. Proc.* Vol. II, pp. 1.063-1.089. 1981.
- Elenabaas, W.: Dissipation on Heat by Free Convection, *Philips Res. Rept.* 3, 338. 1948.
- Gregory, D. P. y Riddifor, A. C.: Transport to Surface of a Rotating Disk, *J. Chem. Soc.*, pp. 3756-64. 1956.
- Herron, Hr. H. y Beechan, C. R.: Slag Corrosion in Steel Plant Refractories, *Ceram. Eng. Sc. Proc.* Vol. 2, pp. 1.126-1.140 (1981).
- Howe, R. A.; McGee, T.D. y Osterholtz, C. E.: Attack of a Tar-Bonded Periclase Refractory by a Dolomitic BOF Slag, *Am. Ceram. Soc. Bull.* 55 (2) 205-209. 1976.
- Kienow, S.: Volume Change of Refractories Due to Reactions with Slags, *Arch. Eisenhuetten* 48 (9) 509-514. 1977.
- Kotacska, L. H. y Smith, L. K. Prediction of Glass Furnace Life by Refractory Thermal Conductivity, *Ceram. Eng. Sc. Proc.* Vol. 2, pp 1189-1194. 1981.
- Kubaschewski, O.; Evans, Ell. y Alcock.: Metallurgical Thermochemistry. Pergamon Press, Nueva York. 1967.
- Lay, L.: *Corrosion Resistance of Technical Ceramics*. National Physical Laboratory Ed. Her Majesty's Stationery Office. Londres. 1983. p. 147
- Levich, B. G.: Theory of Concentration Polarization, *Discussion Faraday Soc.* 1, 37-43. 1947.
- Levich, B. G.: *Physicochemical Hydrodynamics*, Prentice-Hall. Inc. Englewood Cliffs, N. J. 1962. p. 700.
- McGee, T. D.: Slag Attack under Turbulent or Near-Turbulent Flow Conditions, *Ceram. Eng. Sc. Proc.* Vol. 2 pp 1190-1199. 1981. Revista.
- Moelwyn Hugs, E. A.: *The Kinetics of Reactions in Solution*, Clarendon Press, Oxford, 1947.
- Muan, A.: Equilibrium Aspect of the High Temperature Behaviour of Refractories, *Ceram. Eng. Sc. Proc.* Vol. 2. 1.100-1.125. 1981.
- Muan, A. y Osborn, E. F.: *Phase Equilibria Among Oxides in Steelmaking*. Addison-Wesley Publ. Com. Inc. And Pergamon Press Ltd. 1965.
- Noyes, A. A. y Whitney, W. R.: *Physik. Chem.* 23, 689. 1987.
- Osborn, E. F. y Muan, A.: *In Phase Diagrams for Ceramists*, Vol. I, The Am. Ceram. Soc. Inc. Fig. 82. 1964.
- Outokumpu HSC Chemistry for Windows. Chemical reaction and Equilibrium Software with extensive Thermochemical Database. Outokumpu Research Of Finland. Software.
- Phillips, B. y Muan, A.: *J. Am. Ceram. Soc.* 42 (9) 415. 1959, in Phase Diagrams for Ceramists, vol I. The Am. Ceram. Soc. Inc. Fig. 87. 1964.
- Sammardar, B. M.; Kingery, W. D. y Cooper, A. R. Jr.: Dissolution in Ceramic Systems: II, Dissolution of Alumina, Mullite, Anorthite and Silica in a Calcium-Aluminum-Silicate Slag, *J. Am. Ceram. Soc.* 47 (5) 249-254. 1964.
- Reed, L. y Barret, L. R.: The Slagging of Refractories: II. The kinetics of Corrosion, *Trans. Brit. Ceram. Soc.* 63 (10) 509-534. 1964.
- Yang, H-YI. y Chan, C. F.: Corrosion Resistance and Microstructure of High-Alumina Refractories. Based on The Rotary Slag Test, *J. Am. Ceram. Soc.* 73 (4) 1.074-1.077. 1970.

J. V. Clavez