

CORROSION METALICA

ANÁLISIS DE PROBLEMAS Y SINERGIAS

Promoción tecnológica; generación de sinergias de trabajo;
espacios de formación, vinculación e intercambio

DE CRISTOFARO, Norma

UTN FRCH

normadecristofaro@yahoo.it

RESUMEN

El camino para el estudio de un problema de corrosión inicia en la unidad de vinculación tecnológica, del organismo que reúne la infraestructura necesaria y/o el personal capacitado para la resolución del problema. Al planteo inicial seguirá la presentación de la problemática de parte del sector empresarial a los tecnólogos y/o científicos a través de una reunión en el organismo y/o durante una visita al establecimiento industrial.

Para realizar la determinación de las causas de corrosión se deben seguir tres líneas de análisis: 1) estudios inherentes al material, 2) estudios relacionados con el ambiente y 3) conocimiento de las condiciones operativas. Los estudios referentes al material consisten en realizar su caracterización desde el punto de vista de la composición química, propiedades superficiales y mecánicas. También se deberá conocer su historia metalúrgica. En esta parte de la investigación deberá también caracterizarse del tipo de corrosión: corrosión generalizada o localizada (por picado, bajo depósito, galvanica, bajo tensiones, etc). En lo que respecta a la segunda línea de análisis, el ambiente, será necesario realizar una caracterización fisicoquímica: composición química, pH, temperatura, etc. Las condiciones operativas deberán ser suministradas por la empresa y/o mediante la realización de medidas "in situ" por los tecnólogos y/o investigadores que intervienen en el trabajo. Estos primeros resultados permitirán realizar la elaboración de una serie de conclusiones preliminares y definir la tipología de pruebas y ensayos in situ, de laboratorio y/o en planta piloto. Los datos obtenidos permitirán realizar el análisis que llevará a establecer las conclusiones y permitirán efectuar las recomendaciones para mitigar y/o evitar el daño observado. La Figura 1 presenta un esquema general del procedimiento descripto.

En este trabajo se presentan dos ejemplos de estudios de corrosión. El primer caso se refiere a las fallas aparecidas en un circuito de distribución urbana de agua caliente, utilizada para calefacción, donde se analizan sus causas y las posibles soluciones, destacando la creación de sinergias de trabajo, espacios de formación e intercambio. El segundo ejemplo es un estudio orientado a la prevención de fallas por corrosión localizada, en acero inoxidable tratado superficialmente, utilizado para la construcción de equipos de la industria de alimentos.

Palabras claves: corrosión, metodología, ejemplos.

ANÁLISIS DE LOS PROBLEMAS

La Ingeniería de la Corrosión es la aplicación de la ciencia y de la tecnología para prevenir y controlar los daños de la corrosión en forma económica y segura.

Esto implica el conocimiento de principios y de prácticas de las ciencias básicas: propiedades químicas, metalúrgicas, físicas y mecánicas. pruebas de corrosión, diseño, naturaleza de los ambientes corrosivos y de los procesos de fabricación de los materiales

El camino para el estudio de un problema de corrosión inicia en la unidad de vinculación tecnológica, del organismo que reúne la infraestructura necesaria y/o el personal capacitado para la resolución del problema. Al planteo inicial seguirá la presentación de la problemática de parte del sector empresarial a los tecnólogos y/o científicos a través de una reunión en el organismo y/o durante una visita al establecimiento industrial. Con los datos y referencias reunidos se podrá elaborar un contrato de trabajo con inclusión del programa de trabajo y los costos.

Para realizar la determinación de las causas de corrosión de un equipo, componente o estructura se deben seguir tres líneas de análisis: 1) estudios inherentes al material, 2) estudios relacionados con el ambiente y 3) conocimiento de las condiciones operativas. Los estudios referentes al material consisten en realizar su caracterización desde el punto de vista de la composición química, propiedades superficiales y mecánicas. También se deberá conocer su historia metalúrgica. En esta parte de la investigación deberá también caracterizarse el tipo de corrosión: generalizada o localizada (por picado, bajo depósito, galvanica, bajo tensiones, etc).

En lo que respecta a la segunda línea de análisis, el ambiente de ejercicio, será necesario realizar una caracterización fisicoquímica: composición química, pH, temperatura, etc.

Las condiciones operativas deberán ser suministradas por la empresa que presenta el problema y/o obtenidas de medidas "in situ" por los tecnólogos y/o investigadores que intervienen en el trabajo.

Estos primeros resultados permitirán realizar la elaboración de una serie de conclusiones preliminares y definir la tipología de pruebas y ensayos in situ, de laboratorio y/o en planta piloto

Los datos obtenidos permitirán realizar el análisis que llevará a establecer las conclusiones y permitirán efectuar las recomendaciones para mitigar y/o evitar el daño observado. La Figura 1 presenta un esquema general del procedimiento descripto.

A modo de ejemplo a continuación se presentan dos ejemplos de estudios de corrosión. El primer caso se refiere a las fallas aparecidas en un circuito de distribución urbana de agua caliente (1), utilizada para calefacción. donde se analizan sus causas y las posibles soluciones, destacando la creación de sinergias de trabajo. El segundo ejemplo es un estudio orientado a la prevención de fallas por corrosión localizada, en acero inoxidable tratado superficialmente, utilizado para la construcción de equipos de la industria de alimentos (2).

CASO 1

Corrosión localizada en tuberías de un sistema urbano de distribución de agua utilizada para calefacción.

El problema fue resuelto con tecnólogos de las siguientes disciplinas: química, microscopía y electroquímica. Además sirvió como entrenamiento para dos pasantes.

Condiciones operativas - La falla en las tuberías fue detectada después de 4 años de servicio. Las paredes internas de las tuberías se presentaban cubiertas de abundantes

óxidos de hierro. En paralelo a la presencia de depósitos se observaron perforaciones que llevaban a la parada de la planta.

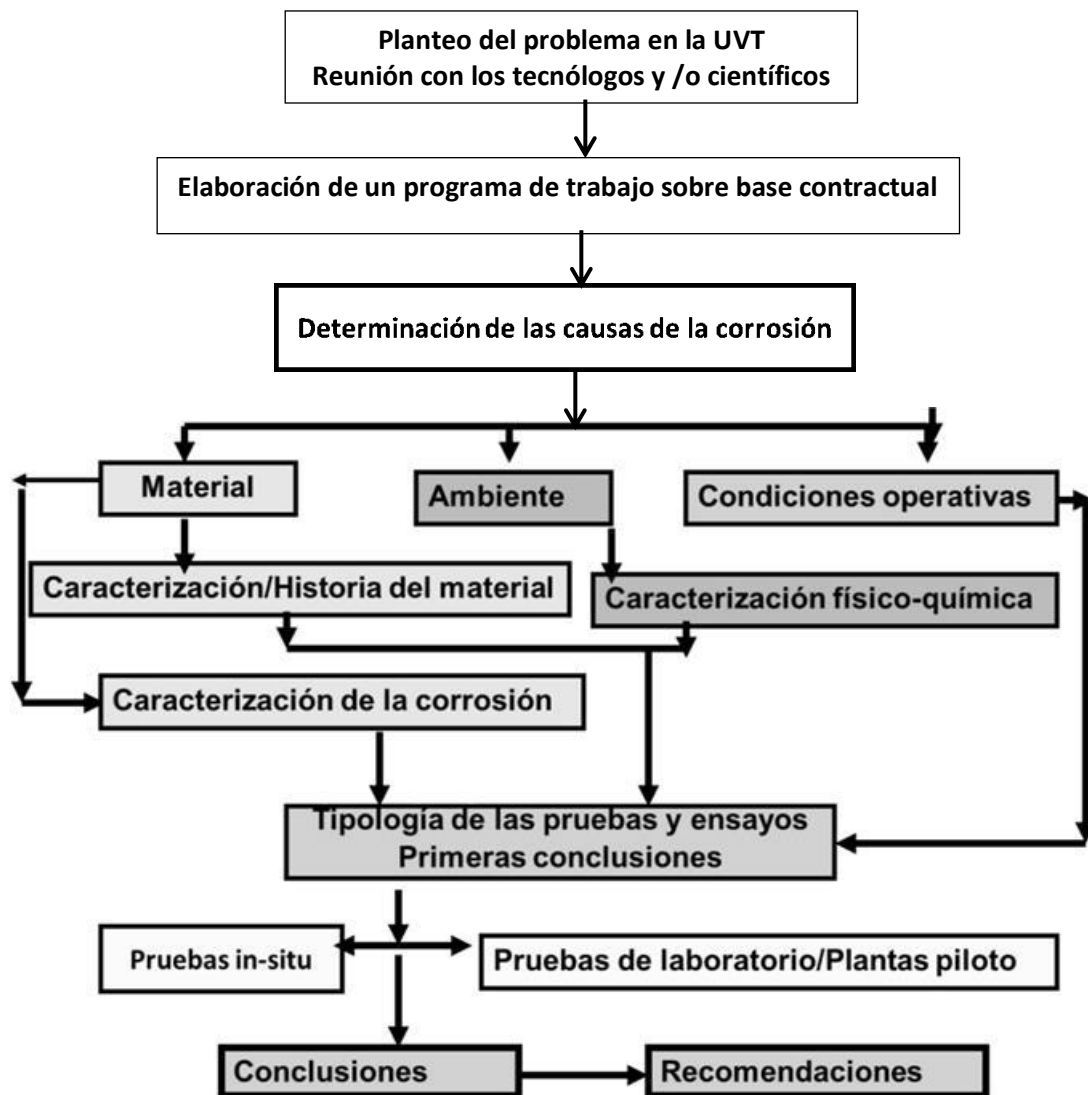


Fig. 1 Esquema general para la resolución de estudios de corrosión

El agua de circulación era tratada con un secuestrante de oxígeno, azamina, y calentada en una caldera, para posteriormente distribuirse a través de una red de distribución de 26 km de longitud. La velocidad de circulación del fluido fue de 1 m/s y en algunas circunstancias permaneció estática por problemas operativos,

Análisis del ambiente - Los resultados de los análisis químicos efectuados se muestran en la Tabla 2. En la misma tabla se informan los valores de pH y conductividad. Las muestras de agua fueron tomadas de la caldera y de las tuberías en contenedores estériles. El resultado de los análisis de las aguas muestra que este medio no es agresivo para el acero al carbono, y no justifica la corrosión observada en las tuberías. Este resultado llevó a realizar un análisis para detectar la presencia de microorganismos promotores de procesos de corrosión.

Tabla 2. Composición química, pH y conductividad del agua de las tuberías.

Muestras de agua	Cl (wt %)	SO ₄ (wt %)	Ca (wt %)	Mg (wt %)	S (wt %)	Fe (mg/l)	pH	Conductividad □□S/ cm)
Caldera	9.1	4.2	1.6	0.3	8.5	<0,05	7.9	628
Tuberías	16.1	9.3	1.7	0.3	9.0	0,15	7.9	608

Análisis del material--Los resultados de los análisis efectuados se muestran en la Tabla 1.

Tabla 1 Composición química del material de las tuberías.

C (%wt)	S (%wt)	N (ppm)	Cr (%wt)	Ni (%wt)	Mn (%wt)	Mo (%wt)	Nb (%wt)	P (%wt)	Ti (%wt)	Cu (%wt)
0.055	0.002	40	0.023	<0.040	0.55	<0.005	<0.005	0.014	<0.005	<0.01

El examen visual reveló que las tuberías presentaban depósitos voluminosos de coloración marrón, en la forma de tubérculos de varias dimensiones con alta adhesión a la superficie metálica, Los depósitos se localizaron en la parte de debajo de las tuberías. Debajo de los depósitos se observó una severa corrosión localizada. Después de la remoción de los depósitos se observó la presencia de una capa negra de productos de corrosión. En la Figura 1a and b se observa la presencia de corrosión por picado.

Microscopía electrónica de barrido (SEM) y X-ray Dispersive Energy Spectrometry (EDS) – La Figura 2 muestra una fotomicrografía de una picadura encontrada debajo de los depósitos. El análisis EDS realizado en el área de picado mostró que los depósitos estaban constituidos principalmente de hidróxido de hierro y una pequeña cantidad de cloruro y especies de azufre.

Pruebas microbiológicas - La presencia de bacterias anaeróbicas del tipo bacterias reductoras de sulfatos, SRB, fue confirmada después de cultivar una muestra de agua en un medio Baars. La observación SEM, efectuada después de la eliminación de parte de los tubérculos mediante decajado ácido con inhibidor (Figura 3), mostró la presencia de bacterias hierro del tipo sésiles.

Pruebas de laboratorio

Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (EIS) – Debido a la baja conductividad de las aguas en contacto con las paredes de las tuberías, para realizar una estimación de la velocidad de corrosión se utilizó la técnica de espectroscopia de impedancia electroquímica.

La Figura 5 muestra algunos ejemplos de los diagramas de impedancia (diagrama de Nyquist) obtenido al potencial de corrosión, para las muestras de agua tomadas de las tuberías en función del tiempo de inmersión. Al finalizar el experimento la superficie de los electrodos mostro la presencia de corrosión generalizada, no se observó corrosión por picado.

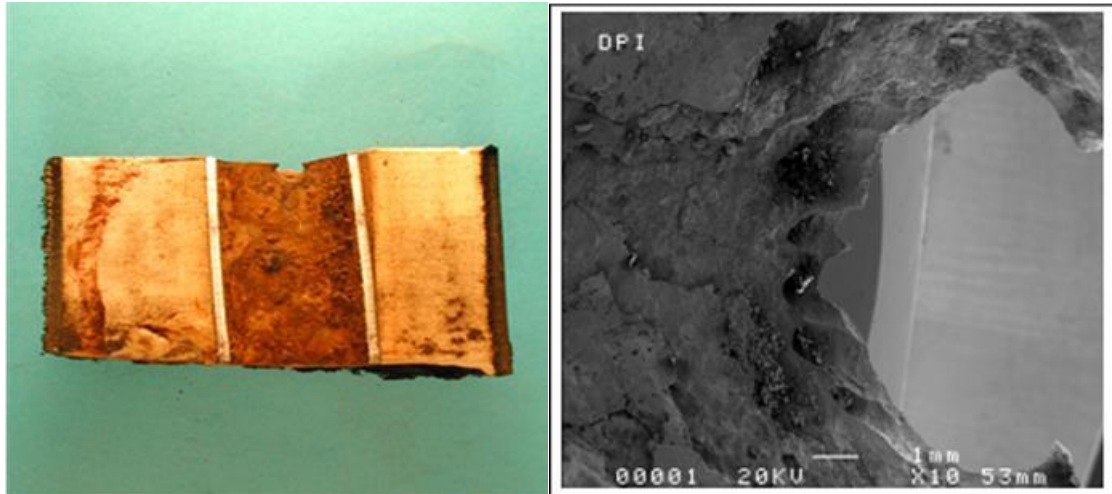


Fig. 2. Presencia de depósitos en las tuberías y picadura encontrada debajo de los depósitos.

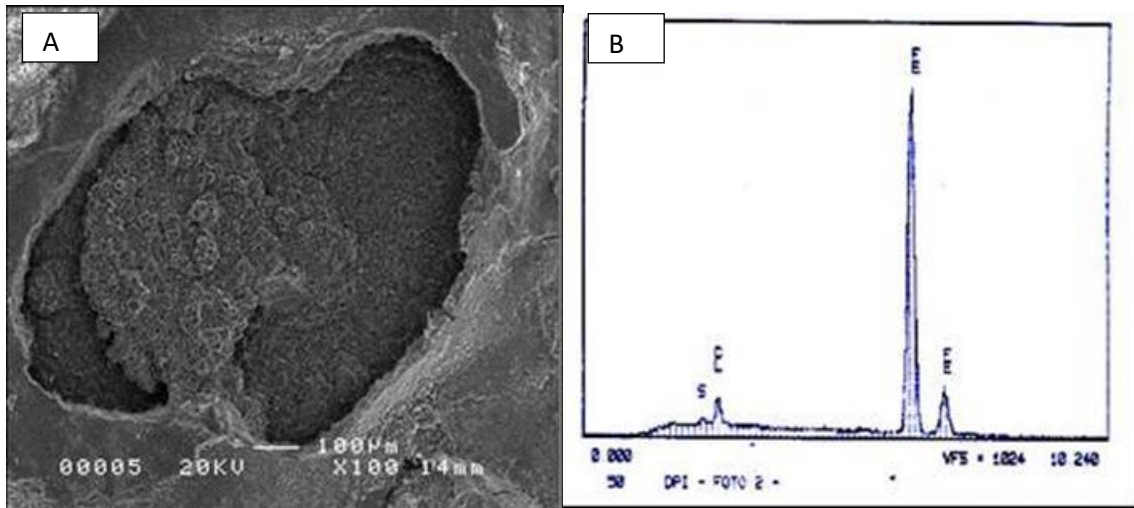


Fig. 3 Análisis EDS (B) realizado en la zona mostrada en la fotografía A.

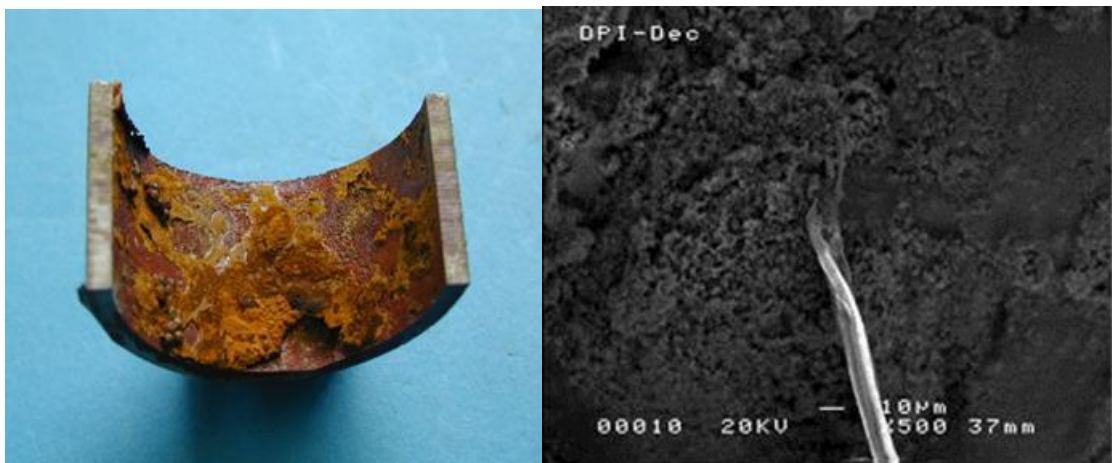


Fig. 4 Observaciones SEM, efectuadas después de eliminación de parte de los tubérculos mediante decapado ácido.

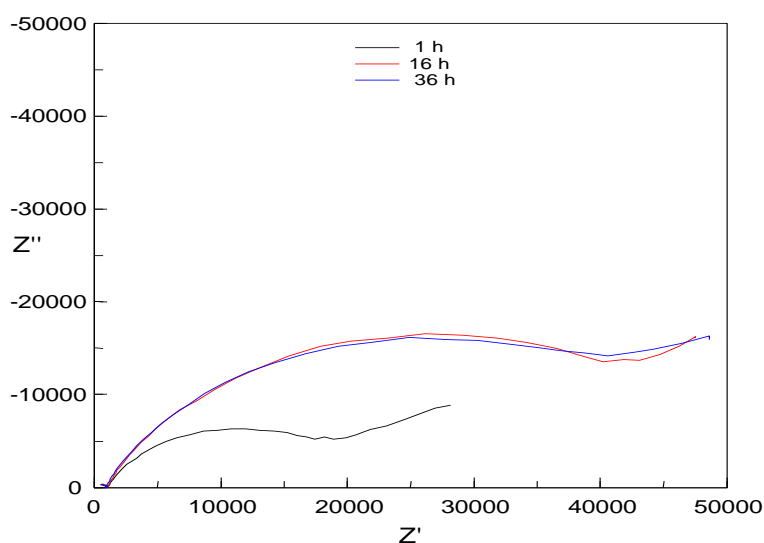


Fig. 5 Diagrama de espectroscopia de impedancia electroquímica en función del tiempo de inmersión correspondiente al acero de las tuberías en el agua de circulación.

El diagrama de impedancia puede explicarse como un circuito de una resistencia (R_{ct} = resistencia de transferencia de carga) correspondiente a la conducción iónica y una capacidad correspondiente a las propiedades eléctricas de la película de óxido. La R_{ct} fue determinada en la intersección del semicírculo con el eje real. Los valores obtenidos se muestran en la Tabla 3. En la misma tabla se presentan los datos obtenidos para la muestra del agua de la caldera. Los valores de R_{ct} obtenidos para el agua de la caldera y los del agua de las tuberías fueron similares. La densidad de corriente de corrosión se estimó a partir del valor de R_{ct} : $i_{corr} = B/R_{ct}$, donde B es el coeficiente de Stern Geary. Se asumió para B un valor de 0.0030 V (6). Los valores de i_{corr} fueron empleados para estimar la velocidad de corrosión. Se obtuvieron valores similares para las dos aguas (0.0045 mm/y).

Muestra de aguas	Tiempo de inmersión (h)	E_c (mV/SCE)	R_{ct} (ohms)
Tuberías	1	-800	21340
	16	-803	52087
	36	-804	51901
Caldera	1	-802	15585
	16	-803	51250
	36	-805	51500

Análisis de los resultados- Los depósitos observados en las tuberías podrían haberse originado como consecuencia de un proceso de corrosión generalizada y/o por la acción de bacterias aeróbicas del hierro. Es conocido que estas bacterias participan en la formación de depósitos, produciendo precipitados de hidróxido de hierro sobre la superficie del acero (3). Estos microorganismos generan energía mediante la oxidación de los iones ferrosos a iones férricos. En aguas en condiciones de agitación, se observa el crecimiento de bacterias del hierro si la concentración de ión ferroso excede los 0.2 - 0.5 mg/l. En el caso examinado la concentración total de hierro (0.15 mg/l) fue

insuficiente para permitir el crecimiento de las bacterias. De todas maneras, el ion ferroso se transfiere al agua mediante la disolución del acero puede proveer a las bacterias hierro una fuente adicional de energía. Este proceso pudo ocurrir durante periodos cuando el oxígeno no fue totalmente eliminado del agua. La presencia de bacterias aeróbicas detectadas en los depósitos indica que el tratamiento con azamina no siempre estuvo presente.

Es conocido el hecho de que cuando las BSR están presentes en aguas conteniendo SO_4^- en condiciones anaeróbicas producen H_2S . El H_2S reacciona con los iones ferrosos para formar FeS . En este caso particular, las condiciones anaeróbicas existieron debajo de los depósitos de herrumbre. El agua de las tuberías se mantuvo por un periodo de tiempo en condiciones estancas facilitando el crecimiento de las bacterias anaeróbicas. La presencia de compuestos conteniendo azufre fue detectada por EDS, en los depósitos presentes en las paredes internas de las tuberías. El H_2S interviene en el proceso de corrosión acelerando el fenómeno debajo de los depósitos.

Finalmente, puede afirmarse que el problema de corrosión localizada, presente en las tuberías examinadas fue el resultado de la presencia de oxígeno en el agua junto con la presencia de depósitos que crearon las condiciones para la acción de un mecanismo de corrosión por celda de aireación diferencial.

El análisis del agua de circulación mostro que esta no es un ambiente significativamente corrosivo como para causar la acumulación de productos de corrosión, observada en la superficie interna de las tuberías. De acuerdo a los resultados de las medidas de espectroscopia de impedancia electroquímica, realizadas en ausencia de oxígeno, el acero de las tuberías presenta un buen comportamiento a la corrosión en las aguas examinadas. La velocidad de corrosión fue muy baja (0.0045 mm/y). Estos resultados muestran que un correcto tratamiento con azamina, como secuestrante de oxígeno, sumado a la eliminación de condiciones estancas para el agua son condiciones necesarias para el control del problema de corrosión observado.

Conclusiones Caso 1 - Las bacterias aeróbicas detectadas en los depósitos indican que el oxígeno estuvo presente en el agua de circulación y la participación de estos microorganismos en el proceso de formación de los depósitos. La perforación de la pared de las tuberías en alrededor de 4 años se explica como la consecuencia de la acción de un mecanismo de celda de aireación diferencial, creado por los depósitos, sumado a la acción del sulfuro de hidrógeno biogénico, producido por las BSR.

Recomendaciones - Para resolver el problema de corrosión observado se debe realizar un correcto tratamiento con azamina y la eliminación de condiciones estancas en las tuberías.

Divulgación de los resultados- Cierre del contrato la empresa de distribución de agua y a la empresa de inhibidores con la presentación de un informe y una presentación oral donde el cliente pudo aclarar dudas, presentación a un congreso internacional y a este congreso como ejemplo.

CASO 2

El estudio lo solicitó una industria constructora de maquinaria y consistió en realizar una evaluación de distintos acabados superficiales, de un acero inoxidable, en lo que respecta a la resistencia a la corrosión localizada en el ambiente de trabajo de una máquina de elaboración y llenado de contenedores alimenticios.

Los acabados superficiales fueron propuestos por la empresa constructora para lograr poseer el mismo acabado superficial en las zonas de soldadura que en el cuerpo de la maquinaria.

El problema fue resuelto con tecnólogos de las siguientes disciplinas: química, microbiología, microscopía y electroquímica.

Introducción al problema - Los aceros inoxidables presentan la capacidad de formar, en contacto con el aire, una capa protectora superficial constituida principalmente por óxidos e hidróxidos de cromo e hierro (1-3). La formación de esta capa de óxido es un factor crítico en la resistencia a la corrosión de estos materiales (4). Para aumentar la resistencia de la película pasiva que los aceros forman naturalmente en contacto con el aire (5) se realizan tratamientos químicos y electroquímicos de pasivación.

Condiciones operativas: temperatura 30°C, agua

Materiales – Se utilizó un acero inoxidable EN 1.4301 con cinco acabados superficiales diferentes. Además como referencia se utilizó un acero con acabado industrial 2 bright (2B). La composición química de los materiales usados se muestra en la tabla 1.

Tabla 1 Composición química de los materiales (wt %) examinados

Acabado	Cr	Mo	C	Ni	S	Si	P
2B	17.89	0.160	0.0440	9.08	0.0012	0.370	0.022
2-5	18.40	0.150	0.0415	8.01	0.0055	0.550	0.027

Acabados superficiales utilizados: 2B (2 Bright, decapado-pasivación in HNO₃/HF, 70°C), arenado, erosionado con esferas de vidrio, cerámica y de aleación cromo-níquel. La composición química de los materiales empleados es presentada en la Tabla 2. Los materiales tratados fueron pre-pasivados mediante una solución de ácido nítrico 20%. El tiempo de contacto con la solución fue de 1 minuto.

Tabla 2. Composición química del material utilizado para los tratamientos superficiales.

Muestra N°	Nombre	Composición química	Dimension grano [um]
2	Arena	99.5% SiO ₂ 0.25% Al ₂ O ₃ 0.004% Fe ₂ O ₃	100-400
3	Vidrio	65.0% SiO ₂ 0.5-2% Al ₂ O ₃ 0.15% Fe ₂ O ₃ 2.5% MgO 8% CaO 14% Na ₂ O	100-200
4	Alúmina	99.78% Al ₂ O ₃ 0.04% Fe ₂ O ₃ 0.18% Na ₂ O	106-150
5	Cerámico	60-70% ZrO ₂ 28-33% SiO ₂ <10% Al ₂ O ₃	125-250
6	Acero Inoxidable	18%Cr 8%Ni 2% Si 1% Mn 0.2% C	50-180

Pruebas de laboratorio

Rugosidad – La rugosidad de las superficies examinadas se midió mediante un rugosímetro Hommel-Tester T2000. Los resultados se muestran en la Tabla 3. Los valores significativamente más bajos los presenta el tratamiento industrial 2B. Los acabados 3, 4 e 6 presentan una rugosidad intermedia, en cambio, el acero con acabado 2 e 5 presentan valores notablemente más altos.

Tabla 3 Parámetros de rugosidad superficial del acero inoxidable EN 1.4301 con diversos acabados superficiales.

Acabado superficial	Ra (μm)	Rq (μm)
2	3.42 + 0.43	4.27 + 0.48
3	2.76 + 0.19	3.47 + 0.24
4	2.63 + 0.17	3.32 + 0.21
5	3.58 + 0.39	4.45 + 0.46
6	1.39 + 0.05	1.76 + 0.06
2B	0.060 +	0.915 +

Ra: desplazamiento medio aritmético del perfil.
Rq: desplazamiento cuadrático medio del perfil.

Pruebas de laboratorio

Curvas de Polarización Potenciodinámica– Estas pruebas permiten estudiar el comportamiento a la corrosión por picado de los materiales y establecer un ranking de resistencias. El parámetro medido es el potencial de picado. Las pruebas se realizaron en una solución 0.5 M de NaCl a 23°C (velocidad de barrido del potencial de 1mVs^{-1}). Se utilizó una celda electroquímica con tres electrodos: un contra-electrodo de platino y un electrodo de calomel saturado como referencia (SCE).

La Figura. 6 muestra las curvas de polarización realizadas para el acero EN 1.4301 con diferentes acabados superficiales.

El potencial de picado es el valor de potencial donde se observa un brusco aumento en la densidad de corriente,

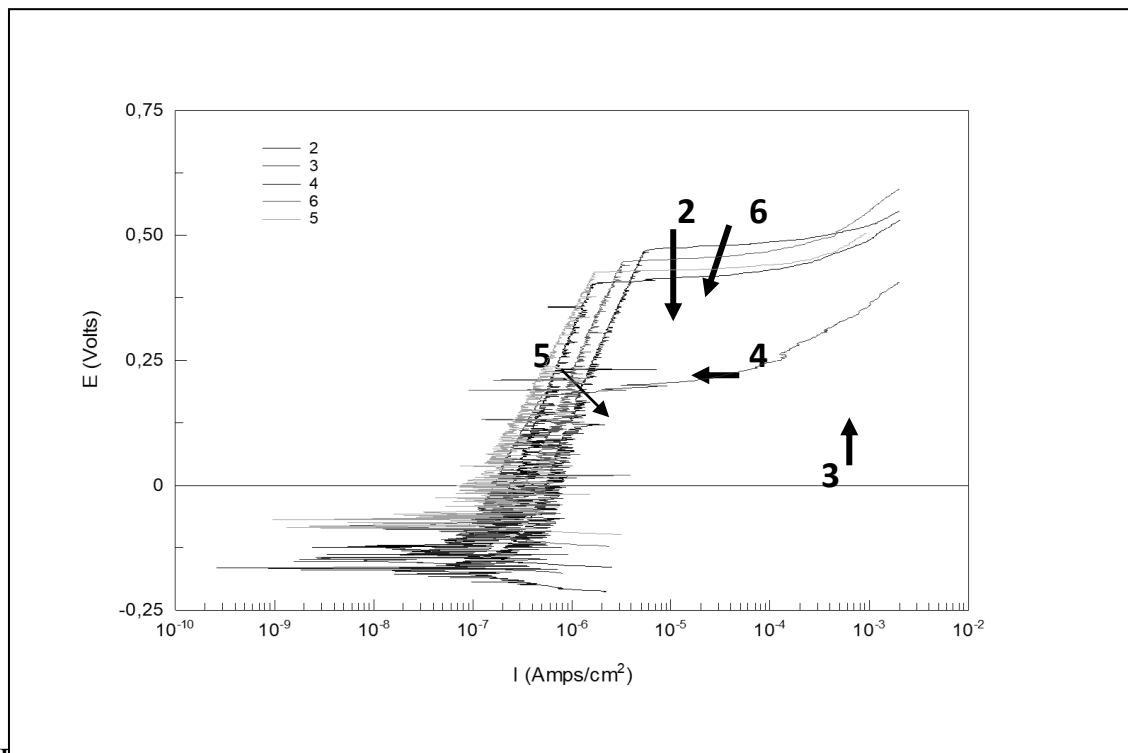


Fig. 6 Curvas de polarización para el acero inoxidable EN 1.4301 con diferentes acabados superficiales en una solución 0.5 M de NaCl a 23°C

La Figura 7 muestra los valores de potencial de picado (E_p) obtenidos para el acero EN 1.4301 con diversos acabados superficiales.

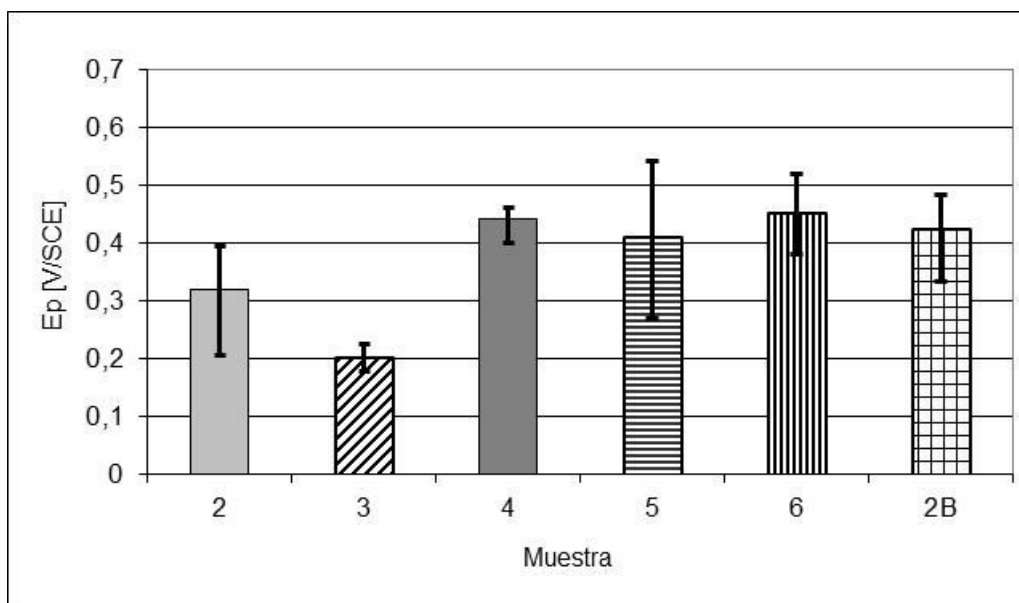


Fig. 7. Valores de potencial de picado (E_p) obtenidos para el acero EN 1.4301 con diferentes acabados superficiales, 23°C; 0.5M NaCl.

Los valores de potencial de picado medios de los aceros 4, 5, 6 y 2B resultaron similares. El material erosionado con esferas de vidrio (muestra 3) ha presentado valores inferiores. El material arenado (muestra 2) ha presentado valores intermedios. Las muestras 5 y 2 presentaron la mayor dispersión.

Análisis superficial- Con el objetivo de estudiar las características de la película pasiva se efectuaron análisis superficiales mediante la técnica “Glow Discharge for Optical Emission Espectroscopía” (GDOES) utilizando un espectrómetro JY 50 S-GDS. El área analizada fue de 12.6 mm²

El análisis superficial efectuado mediante GDOES ha evidenciado que las muestras 4, 5 e 6 poseen una película pasiva de composición química similar. En la Figura 3 se presenta como ejemplo el diagrama GDOES de la muestra 5. El espesor de la película pasiva fue de alrededor de 0.072 μm . La muestra 3 (fig. 4) presenta un espesor menor (0,014 μm). El espesor de la película de la muestra 2 fue de aproximadamente 0.035 μm (fig. 5). Estos resultados explican las diferencias encontradas en los potenciales de picado.

En cuanto a la rugosidad no se encontró una correlación entre ésta y el potencial de picado, en cambio ha influenciado la dispersión. Las muestras 2 y 5 que presentan valores de R_a y R_q mayores han mostrado una alta dispersión.

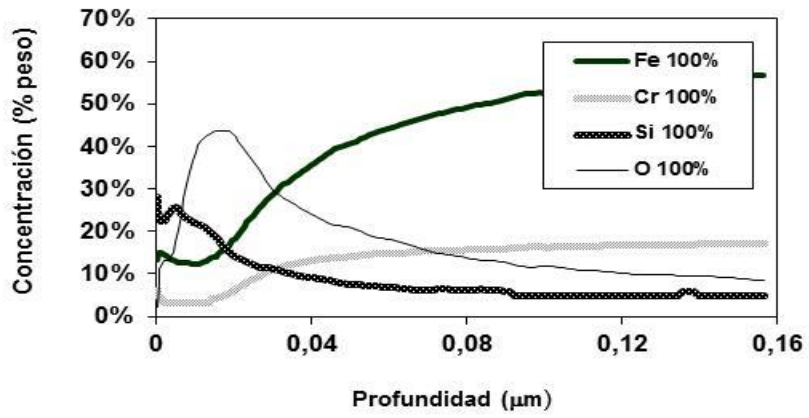


Fig. 8 Perfil GDOES de la muestra 5.

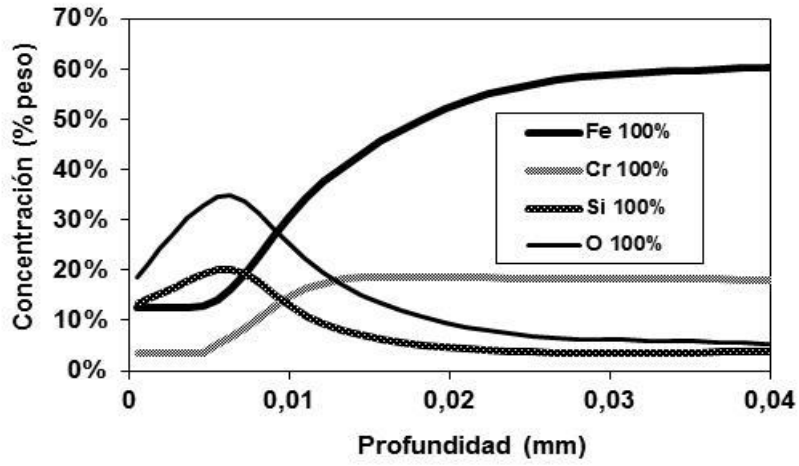


Fig. 9 Perfil GDOES de la muestra 3.

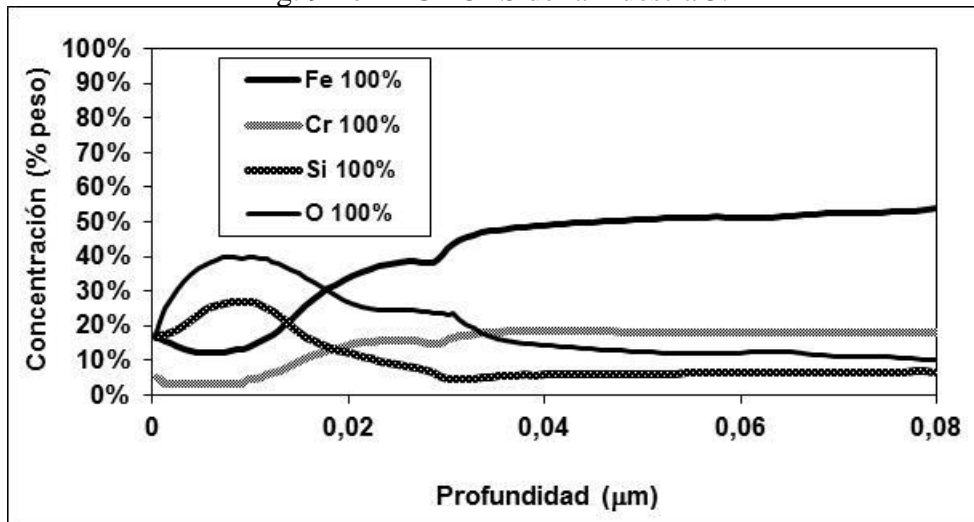


Fig. 10 Perfil GDOES de la muestra 2.

Con el objetivo de mejorar las características pasivas de los aceros las muestras fueron sometidas a un posterior tratamiento, con un gel conteniendo ácido nítrico (30%) a temperatura ambiente.

El tratamiento de pasivación aumenta la resistencia a la corrosión por picado del acero con finitura 2B. El aumento del tiempo de pasivación de 30 minutos a 60 minutos produce un ligero mejoramiento en las características pasivas del material. Un sucesivo aumento a 180 minutos no produjo cambios significativos.

Un comportamiento diferente fue observado para el acero arenado. Las mismas condiciones de pasivación no mejoraron el comportamiento a la corrosión por picado.

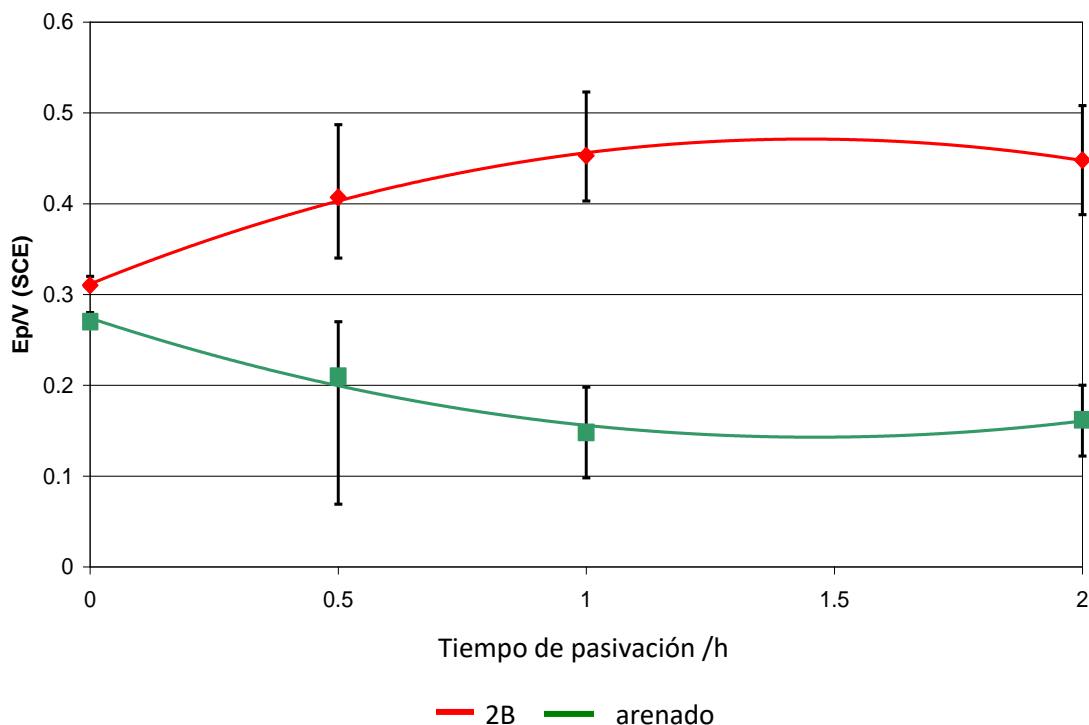


Fig. 11 Valores de potencial de picado (E_p) obtenidos de las curvas de polarización en 0.5M NaCl, 23°C a diferentes tiempos de pasivación.

Un comportamiento similar fue observado para la muestra 5 erosionada con esferas de cerámica pasivado por 15 (E_p : 0.200V), 30 (E_p : 0.2007 V y 45 minutos (E_p : 0.100 V) tratados con el gel pasivante.

La relación cromo/hierro obtenido del análisis superficial efectuado mediante GDOES ha evidenciado un notable empobrecimiento en cromo en la película pasiva después de la exposición en la solución de ácido nítrico (Figura 12). Este empobrecimiento disminuyó la resistencia a la corrosión por picado del acero arenado.

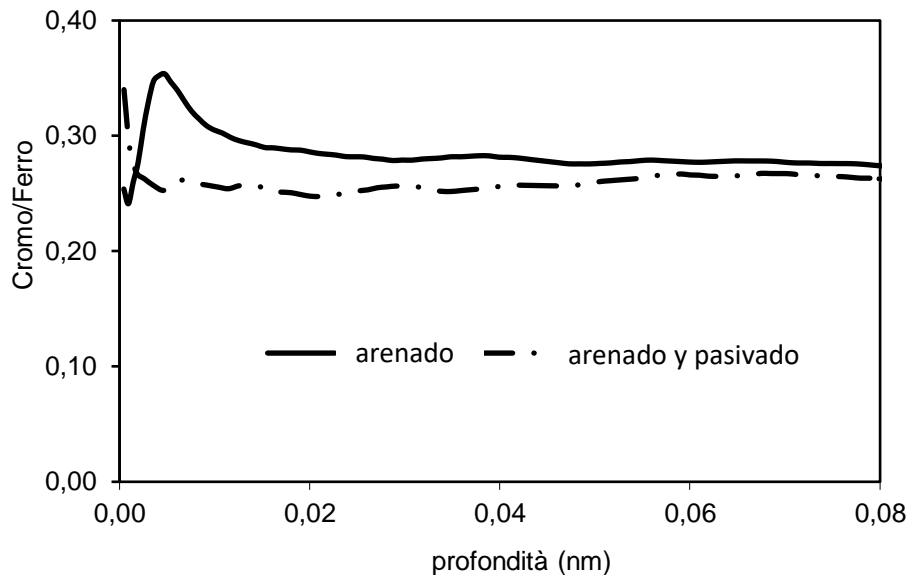


Fig. 12 Relación cromo /hierro obtenido de medidas GDOES, superficie de la muestra 2.

La dificultad encontrada en el proceso de pasivación del acero arenado puede ser atribuida en parte a la mayor rugosidad y a la presencia de restos de arena incrustada en la superficie del material (Fig. 13) que han obstaculizado el proceso de pasivación en ácido nítrico.

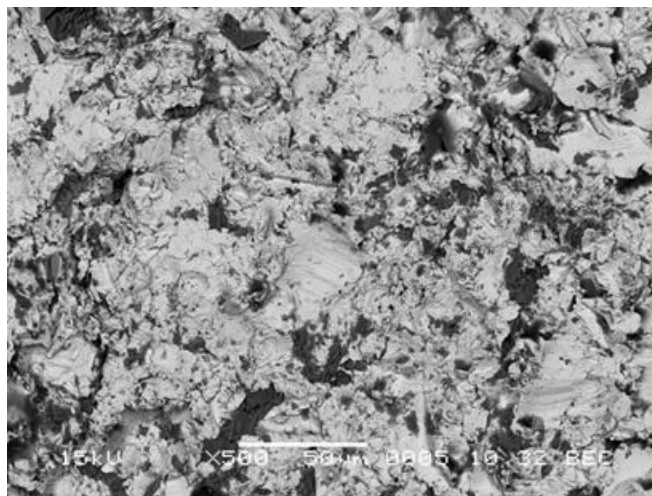


Fig. 13 Aspetto superficiale del campione 2.

La fig. 12 riassume i risultati ottenuti. Nella stesa figura i valori ottenuti per l'acciaio decapato senza passivazione sono anche presentati. 15 minti di decapaggio seguiti da 75 minuti di esposizione all'aria sono stati necessari per migliore in forma significante le prestazioni dell'acciaio sabbato.

CONCLUSIONES

Los resultados evidencian que la resistencia a la corrosión de los acabados superficiales examinados es dependiente de la composición química y del espesor de la película pasiva. No se encontró una correlación entre la rugosidad superficial y los potenciales medios de picado. La rugosidad superficial, en cambio, ha influenciado la dispersión.

BIBLIOGRAFIA

1. N. De Cristofaro Urban Distribution Grids Meeting, Constanta, Rumania (2002).
2. S. Boccolari, N. De Cristofaro, M. Franchi, R. Pileggi Congreso Asociación Italiana de Metalurgia, AIM, Messina (2007).
3. J. Starosvetsky, R. Armon, A. Groysman, D. Starosvetsky, Materials Performance, 1, 55 (1999).