

Corrosión en aceros inoxidables

Introducción

La corrosión puede ser definida como el deterioro de un material por reacción con su ambiente. No es un fenómeno exclusivo de los metales sino también de plásticos, fibra de vidrio, concreto etc.

En el caso de los aceros inoxidables, también existe corrosión.

El carácter de inoxidable de estos aceros se debe a la habilidad del cromo y otros elementos de aleación, de formar una capa de óxido protectora, en forma instantánea, en una atmósfera oxidante como: aire, agua y otros fluidos que contienen oxígeno. Esta capa torna "pasivo" al acero evitando su corrosión posterior. Estrictamente, la velocidad de corrosión del acero pasivado baja a menos de 0.05 mm/año, pero no desaparece.

La resistencia a la corrosión en diversos ambientes agresivos, dependerá de la resistencia de la capa de óxido pasiva, en ese ambiente particular.

Las sales de halógenos (fluoruros, cloruros, bromuros, yoduros) son particularmente agresivas por tener la facultad de penetrar y romper la capa de óxido pasiva, dejando el material base expuesto a la corrosión. También se puede romper la capa pasiva por impacto de partículas contra la superficie (erosión) o por tensión mecánica, lo que conduce a corrosión.

Hay diversas formas en que se puede presentar el fenómeno de corrosión por lo que conviene ordenarlas y clasificarlas para su estudio en:

- * Corrosión Uniforme
- * Corrosión localizada
 - Picadura (pitting)
 - Intergranular
 - Bajo tensión (cracking, SCC)
 - En grietas (crevice)

- Galvánica
- Por erosión
- Microbiana

La corrosión uniforme, es la más benigna porque se puede determinar experimentalmente su velocidad y permite hacer predicciones sobre la vida útil de una instalación. Usualmente la velocidad de corrosión uniforme se duplica cada 10°C de aumento en la temperatura.

La corrosión localizada en cambio, no permite hacer predicciones, su velocidad es impredecible y mucho mayor a la corrosión uniforme y es la más dañina.

En la práctica, los distintos tipos de corrosión se dan juntos y se pueden presentar en sus diversas formas, en partes diferentes de una instalación.



ACEROS INOXIDABLES - ACEROS AL CARBONO - VÁLVULAS

Santa Isabel 850, Parque Industrial Valle Grande, Lampa, Santiago
Fono: +56 2 499 4000 / Fax: +56 2 499 4040

ventas@fastpack.cl www.fastpack.cl proyectos@fastpack.cl

Corresponde a un ataque parejo en toda la superficie, que produce una pérdida gradual y uniforme de metal a una velocidad medible y constante.

Se presenta en diversos casos tales como:

Corrosión atmosférica

Por reacción del metal expuesto al aire y sus contaminantes

Corrosión a alta temperatura

Por reacción con oxígeno, atmósferas azufradas, hidrocarbonadas y otras atmósferas con gases corrosivos a altas temperaturas.

Corrosión en sales fundidas

Las sales al estado fundido son más agresivas que en disolución.

Corrosión por corrientes parásitas

Producida cuando la pieza metálica está en el camino de una corriente eléctrica (piezas metálicas bajo tierra).

Corrosión galvánica

Se observa cuando la pieza metálica está eléctricamente unida a otro metal diferente y más noble, sumergidos en el mismo electrólito.

Corrosión por metales líquidos

Se observa entre el metal líquido y el recipiente por reacción con alguno de los componentes de la aleación.

Curvas de isocorrosión

La corrosión uniforme tiene una velocidad perfectamente reproducible, bajo condiciones de medio y temperaturas dadas y produce un adelgazamiento uniforme de la pieza metálica, que se traduce en una pérdida de peso medible.

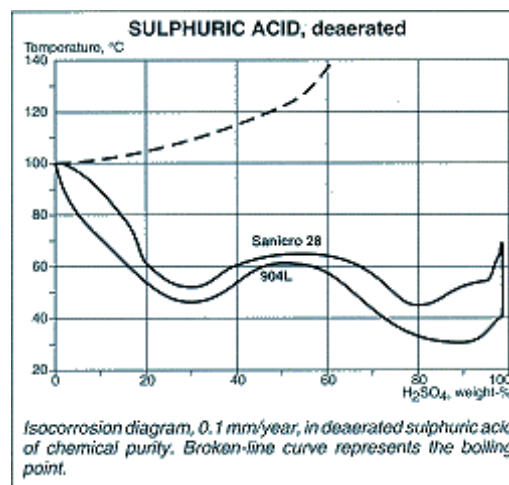
Una velocidad de corrosión, expresada como un adelgazamiento de la pieza, de 0.1 mm/año es considerada aceptable. Como esta velocidad depende tanto de la concentración del agente agresivo en disolución como de la temperatura del medio, se recurre a las curvas de iso-corrosión para describirla.

La curva de isocorrosión representa en el **eje X** la concentración del agente corrosivo y en el **eje Y** la temperatura del medio. Los puntos de la curva corresponden a aquellas combinaciones de temperatura y concentración que producen una velocidad de corrosión uniforme de 0.1 mm/año.

Un acero o aleación tiene una curva de isocorrosión diferente para cada disolución.

Los valores representados son el resultado de numerosas mediciones experimentales realizadas, usualmente, con probetas o cupones de corrosión, mediante la técnica de medición de la pérdida de peso vs tiempo de exposición.

Estas curvas deben usarse como guía solamente considerando que son obtenidas bajo condiciones ideales no idénticas a las de operación.



La corrosión por picadura (pitting) es una corrosión localizada, similar a una carie dental, que se produce en una superficie puntual tomando la forma desde una pequeña depresión hasta profundas cavidades, que en un caso extremo puede llegar a perforar el material.

El causante es normalmente el ión cloruro, presente en muchas aguas naturales y fluidos industriales.

El fenómeno de pitting se inicia por una destrucción localizada de la capa de óxido (de cromo o de molibdeno) que pasiva al acero, por parte del ión cloruro. El metal así expuesto se corroe. Además, entre el metal expuesto y el metal pasivado se genera una "pila galvánica" que contribuye a acelerar la corrosión del metal expuesto. Como consecuencia de esta corrosión, se produce una concentración local, dentro de la picadura que se está formando, de cloruro y ácido, impidiendo el acceso del oxígeno al interior del poro, lo que contribuye a acelerar más la velocidad de corrosión dentro del poro.

Una picadura, una vez iniciada, se propaga con mucha rapidez pudiendo perforar una pared de acero inoxidable, en corto tiempo.

Concentración límite

Para que se produzca la ruptura de la capa pasiva de óxido de cromo en un acero inoxidable, se necesita una concentración de cloruro límite mínima, sobre la cual se observará corrosión por picadura. La capa de óxido de molibdeno es más resistente que la de óxido de cromo. Por esta razón los límites prácticos de concentración de cloruro en agua, para los aceros inoxidables más corrientes son:

304 (0% Mo) 100 ppm de cloruro

316 (2.5% Mo) 2000 ppm de cloruro

317 (3.5% Mo) 5000 ppm de cloruro

PREN

Sigla del inglés (Pitting Resistance Equivalent Number) indica un número que permite ordenar los aceros inoxidables de acuerdo a su resistencia a la corrosión por picadura o pitting, causada por cloruros.

La resistencia al pitting de un acero inoxidable está determinada por su contenido de cromo, molibdeno y nitrógeno. Se ha encontrado que el efecto no es parero sino que el molibdeno (Mo) es 3.3 veces más efectivo y el nitrógeno (N) es 30 veces más efectivo que el cromo (Cr).

Por esta razón el número PREN se calcula por la fórmula:

$$\text{PREN} = \text{Cr}\% + 3.3\text{Mo}\% + 30\text{N}\%$$

CPT

Sigla del inglés (Critical Pitting Temperature) indica un número que se utiliza para comparar diversos aceros en cuanto a su resistencia al pitting. A diferencia del número PREN, la CPT es el resultado de una medición experimental.

Para el ensayo se utiliza como disolución de prueba (según norma ASTM G-48A), una disolución 6% de FeCl_3 durante 72 hrs. El ensayo se hace a distintas temperaturas y se anota aquella temperatura (CPT) a la cual y sobre la cual se observan picaduras al cabo de 72 hrs.

Predicciones

Ni el número PREN ni la CPT permiten hacer predicciones sobre la velocidad de corrosión por picadura de un acero inoxidable. Son útiles sólo para comparar materiales.

CORROSION GALVANICA



No todos los materiales metálicos tienen la misma tendencia a corroerse. Esta diferencia se manifiesta entre dos materiales distintos, cuando se los coloca dentro de un electrólito común. Entre ellos se observa una diferencia de potencial eléctrico o voltaje.

Ordenando los materiales según esta tendencia, se origina una "serie galvánica", en un medio dado, quedando en un extremo los menos nobles y en el otro los más nobles (más resistentes a la corrosión).

Cuando dos materiales metálicos de diferente "potencial" en esta serie galvánica, quedan unidos eléctricamente entre sí y están sumergidos en un electrólito común, aquel menos noble se corroe rápidamente, mientras que el más noble queda protegido de la corrosión.

La figura muestra un perno de acero inoxidable 316 que ha causado una corrosión galvánica de una plancha de aluminio después de 6 meses de exposición a la atmósfera.

Serie galvánica en agua de mar

más noble (cátodo)	Platino
	Oro
	Grafito
	316 pasivado
	304 pasivado
	titanio
	410 pasivado
	Níquel pasivado
	Cobre
	Bronce almirantazgo
	Níquel activo
	Estaño
	Plomo
	316 activo
	304 activo
	410 activo
	Hierro fundido
	Hierro dulce
	Aluminio
	Hierro galvanizado
Cinc	
Aleaciones de magnesio	
menos noble (ánodo)	Magnesio

Mientras más separados estén dos metales en la serie galvánica mayor será la corrosión que experimente el menos noble de ellos al ponerse en contacto eléctrico, dentro de una misma disolución. También influyen temperatura y área (a mayor temperatura y menor área mayor velocidad de corrosión).

Al inspeccionar la serie galvánica, se entiende el por qué de la corrosión de la plancha de aluminio unida por un perno de acero inoxidable 316.

También se explica que debido a la diferencia de posición en la serie galvánica entre un acero 316 pasivado y un 316 activo, se origina una corrosión galvánica que corroe a aquel que está activo.

El pitting es el resultado de una corrosión galvánica localizada dentro de la picadura.

La corrosión de un eje de acero inoxidable bajo un o-ring, es el resultado de la pérdida de la pasivación del acero por fricción con el o-ring, que origina una diferencia de potencial respecto al resto del eje que permanece pasivado, originando así una corrosión galvánica del eje bajo el o-ring.

La corrosión galvánica puede ser evitada, aislando eléctricamente las partes metálicas de materiales diferentes.



CORROSION EN GRIETAS

Entendemos por grietas a aquellos espacios confinados como los existentes entre dos piezas metálicas en contacto, entre una pieza metálica y su empaquetadura, entre el hilo de un perno y su tuerca, bajo una golilla, bajo un depósito de un sólido(sedimento), etc.

La grieta, cuando está sumergida en una disolución, contiene una porción de esta disolución atrapada, que permanece bastante aparte del resto. Esta aislación origina una diferencia de 'aireación' que se traduce en una diferencia de concentración de oxígeno entre ambas porciones de disolución. De esta forma se origina una "pila de concentración", que produce una corrosión galvánica. La corrosión se produce dentro de la grieta, donde está la disolución atrapada, pobre en oxígeno.

La presencia de cloruro contribuye a la corrosión en grieta.

CCCT

Sigla del inglés (Critical Crevice Corrosion Temperature) indica un número que se utiliza para comparar diversos aceros en cuanto a su resistencia a la corrosión en grietas. A diferencia del número PREN, la CCCT es el resultado de una medición experimental.

Para el ensayo se utiliza como disolución de prueba (según norma ASTM G-48A), una disolución 6% de FeCl_3 durante 72 hrs. El ensayo se hace a distintas temperaturas y se anota aquella temperatura(CCCT) a la cual y sobre la cual se observa corrosión en las grietas al cabo de 72 hrs.

La película pasiva de óxido de molibdeno es más resistente a este tipo de corrosión que la película pasiva de óxido de cromo, razón por la cual los aceros más resistentes al pitting también son más resistentes a la corrosión en grietas.

Mecanismo

El mecanismo consiste de cuatro etapas:

- (1) La disolución atrapada en la grieta se empobrece en oxígeno por corrosión inicial y no es repuesta con igual velocidad.
- (2) se establece una pila de concentración entre en interior y exterior de la grieta, se concentra el cloruro y aumenta la acidez dentro de la grieta.
- (3) La concentración de cloruro y ácido dentro de la grieta, destruye la capa pasiva de óxido.
- (4) Con la capa de óxido pasiva destruida se propaga la corrosión al metal base.



Predicciones

La CCCT no permite hacer predicciones sobre la velocidad de corrosión en grietas de un acero inoxidable. Es útil sólo para comparar materiales.

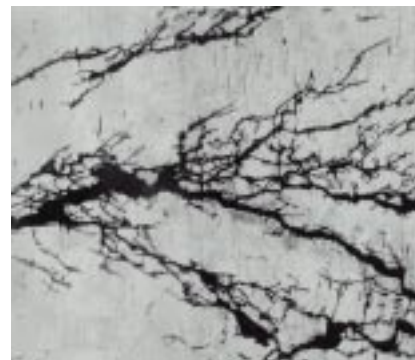
La corrosión bajo tensión a veces llamada "cracking" o designada por la sigla SCC(stress corrosion cracking), es un tipo de corrosión localizada que experimentan algunos aceros inoxidables(muy propia de la serie 300) cuando están sometidos a tensión.

El cracking consiste en la aparición de múltiples fisuras microscópicas profundas, que debilitan la pieza, conduciendo a una ruptura del material a una tensión muy por debajo de la "tensión de ruptura" propia del acero.

Para que se produzca este tipo de corrosión se requiere el concurso de varios factores:

- * Un acero susceptible a este tipo de corrosión(Ej. serie 300)
- * La presencia de tensión(aplicada o residual) en la pieza de acero inoxidable.
- * Altas temperaturas
- * Un agente agresivo como cloruro, sulfuro etc.

Se cree que la tensión asistida por la presencia de agentes agresivos como cloruro, produce fracturas de la capa pasiva de óxido de cromo, iniciándose así una corrosión localizada, que penetra en el material, en múltiples puntos, debilitándolo.



Ensayo de SSC

Una forma de comparar diversos materiales frente a la corrosión SCC, es mediante un ensayo de goteo y evaporación.

Este consiste en mantener una pieza del metal a 100°C, al tiempo que se la somete a una tensión conocida. Se hace gotear lentamente una disolución de cloruro de sodio sobre la superficie caliente, donde se evapora, durante 500 hrs. Se observa la aparición de fisuras y SCC al microscopio. Se repite el ensayo a varias tensiones aplicadas y se registra aquél valor de tensión que produce SCC. El resultado se expresa como un porcentaje de la tensión de ruptura propia del material a 200°C.

Predicciones

No es posible hacer predicciones respecto a qué valor de concentración de cloruro, temperatura o tensión aplicada producirá cracking en una instalación determinada.

Las cifras mencionadas arriba sólo sirven para comparar materiales.

SCC por cloruros

El ión cloruro es el principal problema para los aceros inoxidables de la serie 300. Esta especie se encuentra presente en forma corriente en las aguas naturales. También se produce en los procesos de cloración de aguas para su potabilización y es un contaminante frecuente en una serie de productos, pinturas, solventes, materiales aislantes etc.

El fenómeno de cracking es frecuentemente pasado por alto por los usuarios de aceros inoxidables.

Se debe tener cuidado al momento de pintar o aislar cañerías de acero inoxidable: las cañerías frecuentemente están tensionadas en una instalación(cañerías colgantes, cañerías a alta presión), la mayoría de los materiales aislantes y pinturas contienen cloruros y muchas cañerías conducen fluidos a alta temperatura(Ej vapor).

También se recomienda precaución al usar pernos de acero inoxidable en ambientes que contienen cloruro. El perno y su tuerca, están sometidos permanentemente a grandes tensiones.



CORROSION INTERGRANULAR

Cuando un acero inoxidable es calentado a alta temperatura y luego dejado enfriar en forma no controlada (lo que ocurre durante una soldadura), es posible que precipiten compuestos como carburos de cromo (combinación entre carbono y cromo). Esto se ve al microscopio como "granos" incrustados en la masa del acero. La zona "intergranular" es una zona pobre en cromo en donde la capa protectora de óxido de cromo, responsable de la propiedad "inoxidable", es muy débil o no existe. Esta zona "entre granos" es débil y muy susceptible a la corrosión por agentes químicos.

Como la corrosión penetra "entre los granos", el material se debilita o se fatiga, disminuyendo su resistencia mecánica. Las "zonas afectadas por la temperatura" son especialmente sensibles a la corrosión intergranular.

Los aceros inoxidables corrientes (304, 316), están expuestos a este tipo de corrosión si

durante la manufactura de partes y piezas, se utiliza soldadura para unir las partes. La zona afectada por el calor, queda sensibilizada y debe estrictamente ser sometida a un tratamiento térmico adecuado (recocido a disolución) para restituir su resistencia a la corrosión.

Esto no siempre es posible, por lo cual se han desarrollado aceros especiales para ser usados "tal cual" después de soldados. Estos son los aceros inoxidables de bajo carbono (304L, 316L, etc.) distinguidos por la letra L y los aceros estabilizados (por adición de Ti, Cb, etc.) tales como 316Ti, 310Cb, 321, 347 en que el elemento estabilizante tiene más afinidad por el carbono que el cromo, evitando la precipitación de carburo de cromo a alta temperatura.

CORROSION POR EROSIÓN

Aquellas superficies de acero inoxidable que están en contacto con algún fluido corrosivo en movimiento (cuerpo de una bomba, propulsor de una bomba, asiento de una válvula, boquillas, etc.) sufren un tipo especial de corrosión.

El fluido puede producir un desgaste o "erosión" de la capa pasiva de óxido de cromo en el acero inoxidable en algún punto, exponiendo el metal base a la acción del agente corrosivo.

También se produce erosión cuando un fluido transporta partículas de sólido que chocan a gran velocidad contra la superficie de acero, rompiendo la capa pasiva de óxido.

Un caso especial de erosión es producido por burbujas de vapor del mismo líquido que se generan en las zonas de mayor velocidad del fluido (por una menor presión en ese punto). Estas burbujas "colapsan" al chocar contra la superficie del acero, produciendo un verdadero impacto que rompe la capa pasiva de óxido. Este fenómeno se llama "cavitación" y se observa muy a menudo en los propulsores de bombas, aspas de propulsores de embarcaciones etc.

A mayor velocidad del fluido, mayor la velocidad de corrosión por erosión. La cavitación se da en fluidos turbulentos. La cavitación también se da en superficies donde ocurre la ebullición de un líquido.

CU: UNIFORME; CP: PITTING; CGA: GALVANICA; CGR: EN GRIETAS
SCC: CRACKING; CI: INTERGRANULAR; CE: POR EROSIÓN

RECOMENDACIONES POR TIPO PARA COMBATIR LA CORROSION	CU	CP	CGA	CGR	SCC	CI	CE
Elegir un material resistente al agente corrosivo	X	X			X		
Eliminar el agente corrosivo o usar inhibidor	X	X	X	X	X		X
Usar "protección catódica"	X	X			X		X
Seleccionar metales iguales o de similar tendencia a la oxidación			X				
Aislar un metal del otro			X				
Seleccionar una gran razón de áreas (la del menos noble debe ser mayor)			X				
Alejar metales disímiles en un mismo medio conductor			X				
Evitar uniones con hilo en metales disímiles, usar soldadura			X				
Aplicar recubrimientos (pinturas no porosas)	X	X	X				X
Evitar acceso de agua y/o aire a la unión de dos metales disímiles			X				
Mantener los niveles de cloruro, bajos y evitar ambientes oxidantes		X					
Evitar diseño que deje fluido estancado o ciclos alternados de "mojado" "secado".		X					
Aumentar velocidad de fluidos		X					
Evitar diseños con grietas				X			
Diseñar equipos para drenaje total, evitando fluidos estancados				X			
Remover depósitos regularmente				X			
Sellar grietas existentes				X			
Usar uniones soldadas en vez de uniones atornilladas, apernadas o remachadas				X			
Evitar empaquetaduras porosas				X			
Remover empaquetaduras porosas durante detención por servicio				X			
Usar aceros y alloys de bajo carbono						X	
Usar soldaduras de acero y/o alloy de bajo carbono						X	
Usar aceros estabilizados con titanio o niobio (columbio)						X	
Recocer después de soldar						X	
Usar aceros recocidos al estado de "solución" en que el carbono está disuelto.						X	
Minimizar las tensiones					X		
Evitar aún trazas de elementos inductores de SCC					X		
Evitar diseños que permiten fluidos estancados y depósitos					X		
Minimizar la temperatura de operación					X		
Usar materiales más duros							X
Modificar diseño (geometría) para evitar turbulencias y formación de burbujas							X
Disminuir velocidad de fluidos							X
Filtrar partículas							X