



**UNIVERSIDAD MICHOACANA DE SAN NICOLÁS DE
HIDALGO**

INSTITUTO DE INVESTIGACIONES METALÚGICAS

“ESTUDIO DE CORROSIÓN DE LOS ACEROS DÚPLEX 2205,
AISI 1018 Y LA UNIÓN SOLDADA, EN UN DIGESTOR PARA LA
FABRICACIÓN DE PAPEL”

TESIS

Que para obtener el grado de:

Maestro en Metalurgia y Ciencias de los Materiales

Presenta:

ING. BRENDA ALONDRA VÁZQUEZ NAVARRO

Asesor:

Dr. Rubén Torres Sánchez.

Morelia, Mich., Febrero del 2009.

ÍNDICE

	Página
ÍNDICE	i
ÍNDICE DE FIGURAS	v
ÍNDICE DE TABLAS	vii
RESUMEN	1
INTRODUCCIÓN	3
OBJETIVOS	5
JUSTIFICACIÓN	6

CAPÍTULO I

ANTECEDENTES	8
1.1 GENERALIDADES DE CORROSIÓN	8
1.1.1 Corrosión	8
1.1.2 Los costos de la corrosión	8
1.1.3 Corrosión electroquímica	9
1.1.4 Ecuación de Nernst	10
1.1.5 Reacciones que ocurren durante la corrosión	11
1.1.6 Energía libre	13
1.1.7 Leyes de Faraday	14
1.1.8 Polarización	15
1.1.9 Diagrama de Evans	17
1.1.10 Extrapolación de las pendientes de Tafel	18
1.1.11 Potencial mixto	20
1.1.12 Ruido electroquímico	22
1.1.13 Análisis de ruido electroquímico	23
1.2 TIPOS DE CORROSIÓN.	23
1.2.1 Corrosión uniforme o generalizada	23
1.2.2 Corrosión localizada	24
1.2.2.1 Corrosión por picado	24

1.3 ALEACIONES HIERRO-CARBONO.	28
1.3.1 Ferrita	28
1.3.2 Perlita	29
1.3.3 Austenita	29
1.3.4 Bainita	29
1.4 ACEROS	29
1.4.1 Aceros al carbono	30
1.4.1.1 Acero al carbono AISI 1018	30
1.4.2 Aceros Inoxidables	31
1.4.2.1 Acero inoxidable dúplex 2205	32
1.5 SOLDADURA	33
1.5.1 Proceso de Soldadura MIG	33
1.5.2 Soldadura del acero inoxidable dúplex	36
1.5.3 Soldadura entre un acero inoxidable dúplex y un acero al carbono	38
1.6 PRODUCCIÓN DE PULPA CELULÓSICA.	39
1.6.1 Preparación de la madera	40
1.6.2 Proceso de producción de celulosa Kraft	41
1.6.3 El Digestor y la cocción de la astilla	42
1.6.4 La corrosión en la industria de pulpa y papel	44
CAPÍTULO II	
MATERIALES Y MÉTODOS.	47
2.1 MATERIALES Y EQUIPO	47
2.1.1 Soldadura de las placas de acero.	49
2.2 METALOGRAFÍA DEL METAL BASE Y LA UNIÓN SOLDADA DE LOS ACEROS.	50

2.3 PREPARACIÓN DE LAS MUESTRAS DE ACERO PARA PRUEBAS ELECTROQUÍMICAS.	52
2.4 EXPOSICIÓN DE LAS MUESTRAS EN EL MEDIO CORROSIVO.	54
2.4.1 Preparación de las muestras para observación en el microscopio electrónico de barrido.	55
2.5 DETERMINACIÓN DE LA DENSIDAD, DIÁMETRO Y PROFUNDIDAD DE PICADURA.	56
2.5.1 Determinación de la densidad de picadura.	56
2.5.2 Medición de la profundidad de picadura	56
2.5.3 Medición del diámetro de picadura	57
2.6 PRUEBAS ELECTROQUÍMICAS.	57
2.6.1 Curvas de polarización potenciodinámicas (CP)	57
2.6.2 Ruido electroquímico (RE)	59
2.6.3 Cálculo de la velocidad de corrosión	61
2.7 ENSAYOS DE DUREZA.	63
2.7.1 Pruebas de dureza Vickers	63
CAPÍTULO III	
RESULTADOS Y DISCUSIÓN	65
3.1 ANÁLISIS DE LA METALOGRAFÍA DEL METAL BASE Y LA UNIÓN SOLDADA DE LOS ACEROS.	65
3.2. PRUEBAS ELECTROQUÍMICAS	66
3.2.1 Curvas de polarización potenciodinámicas (CP)	66
3.2.2 Ruido electroquímico (RE)	77

3.3 MEDICIÓN DEL PH	82
3.4 ANÁLISIS DE RAYOS X	83
3.5 OBSERVACIÓN AL MICROSCOPIO ELECTRÓNICO DE BARRIDO	85
3.5.1 Morfología de las picaduras.	85
3.6 OBSERVACIÓN AL MICROSCOPIO ÓPTICO.	88
3.6.1 Densidad, profundidad y diámetro de picadura.	88
3.7. ENSAYOS DE DUREZA	94
3.7.1 Pruebas de dureza Vickers.	94
CAPÍTULO IV	
CONCLUSIONES	97
REFERENCIAS	99

ÍNDICE DE FIGURAS

	Página
Figura 1 Celda de corrosión del hierro en un medio ácido	10
Figura 2. Diagrama de Evans de un sistema en corrosión	18
Figura 3. Sistema bajo control: (a) anódico, (b) catódico	18
Figura 4. Método de extrapolación de Tafel para la determinación de la i_{corr} , donde el proceso anódico y catódico están controlados por activación.	19
Figura 5. Método de Extrapolación de Tafel para la determinación de la i_{corr} , donde el proceso anódico está controlado por activación y el proceso catódico presenta una densidad de corriente límite (i_{lim}).	20
Figura 6. Representación gráfica de las reacciones electroquímicas coexistentes en el sistema de corrosión del zinc en ácido diluido.	21
Figura 7. Influencia del picado sobre la curva de polarización anódica de metales con películas pasivas.	26
Figura 8. Representación del mecanismo de corrosión y crecimiento de una picadura.	28
Figura 9. Detalle de la soldadura MIG.	34
Figura 10. Preparación de la madera, para la producción de pulpa celulósica.	40
Figura 11. Diagrama esquemático del flujo en el proceso Kraft.	42
Figura 12. Esquema del digestor continuo y la cocción de la astilla de madera.	43
Figura 13. Fuente de potencia y electrodo de soldadura	47
Figura 14. Diagrama de la metodología del trabajo experimental	48
Figura 15. Elaboración del bisel en las placas de acero.	49
Figura 16. Ejecución del proceso de soldadura tipo MIG	50
Figura 17. Proceso de pulido y obtención del acabado espejo para las muestras metálicas.	51
Figura 18. Ataque químico y revelado de las fases en las muestras de acero.	52
Figura 19. Placas cortadas a 2mm de espesor y probetas de 1 cm ² .	53
Figura 20. Probetas encapsuladas (electrodos de trabajo) para la elaboración de pruebas electroquímicas.	54

Figura 21. Exposición de las probetas a 10, 20, 30 y 60 días, en el horno a 70°C.	55
Figura 22. Celda electrolítica con sus partes componentes	58
Figura 23. Arreglo experimental de la medición de curvas de polarización potenciodinámica).	59
Figura 24. Arreglo experimental para la medición del ruido electroquímico, usando dos electrodos de trabajo (AISI 1018 y dúplex 2205).	60
Figura 25. Método de extrapolación de Tafel para la determinación de la (i_{corr}).	61
Figura 26. Probeta para la realización de pruebas de dureza Vickers. equipo para realizar las pruebas Vickers.	64
Figura 27. Acero inoxidable dúplex 2205 metal base 200X y acero al carbono AISI 1018 metal base 200X.	65
Figura 28. Unión soldada del acero al carbono 100X y ZAT del acero inoxidable dúplex 100X	66
Figura 29. Curvas de polarización potenciodinámica del metal base del acero al carbono expuesto en licor blanco a 70° C en un periodo de 10 y 60 días.	68
Figura 30. Curvas de polarización potenciodinámica del metal base del acero inoxidable dúplex expuesto en filtrado a 70° C en un periodo de 20 y 60 días.	68
Figura 31. Curvas de polarización potenciodinámica del metal base del acero inoxidable dúplex expuesto en filtrado a 70° C en un periodo de 20 y 60 días.	70
Figura 32. Curvas de polarización potenciodinámica de la ZAT del acero inoxidable dúplex expuesto en licor negro a 70° C en un periodo de 20 y 30 días.	70
Figura 33. Comportamiento del potencial de corrosión, en el metal base y la ZAT del acero al carbono respecto al tiempo.	73
Figura 34. Comportamiento de la velocidad de corrosión, en el metal base y la ZAT del acero al carbono respecto al tiempo.	74
Figura 35. Comportamiento del potencial de corrosión, en el metal base y la ZAT del acero inoxidable respecto al tiempo.	76
Figura 36. Comportamiento de la velocidad de corrosión, en el metal base y la ZAT del acero inoxidable respecto al tiempo.	77
Figura 37. Comportamiento de la velocidad de corrosión del metal base y la ZAT del acero al carbono, respecto al tiempo de exposición.	80
Figura 38. Comportamiento de la velocidad de corrosión del metal base y la ZAT del acero inoxidable, respecto al tiempo de exposición.	81
Figura 39. Comportamiento del pH respecto al tiempo con los medios de prueba, licor blanco, licor negro y filtrado.	82

Figura 40. Difractograma de Rx, para el análisis de precipitados en licor negro	84
Figura 41. Difractograma de Rx, para el análisis de precipitados de licor negro en el acero al carbono	84
Figura 42. Micrografías al microscopio electrónico de barrido (MEB), de las probetas del metal base de acero al carbono, expuestas en licor negro con periodos de 10, 20, 30 y 60 días a 70° C, a 3000X	86
Figura 43. Micrografías al microscopio electrónico de barrido (MEB), de las probetas del metal base de acero al carbono, expuestas en licor blanco, con periodos de 10, 20, 30 y 60 días a 3000X y 1000X.	87
Figura 44. Comportamiento de la densidad de picadura del metal base, la ZAT del acero al carbono y el acero inoxidable.	89
Figura 45. Comportamiento de la profundidad de picadura del metal base, la ZAT del acero al carbono y el acero inoxidable.	91
Figura 46. Comportamiento del diámetro de las picaduras en el metal base y la ZAT del acero inoxidable.	93
Figura 47. Identaciones de las pruebas de dureza Vickers en la unión soldada.	95
Figura 48. Comportamiento de la dureza Vickers, en la unión soldada.	96

ÍNDICE DE TABLAS.

	Página
Tabla 1. Composición química del acero al carbono AISI 1018.	31
Tabla 2. Composición química del acero dúplex 2205	33
Tabla 3. Condiciones del proceso de soldadura.	50
Tabla 4. Potencial y velocidad de corrosión obtenidos de las curvas de polarización del licor negro, licor blanco y filtrado en metal base del acero al carbono.	71
Tabla 5. Potencial y velocidad de corrosión obtenidos de las curvas de polarización del licor negro en la ZAT acero al carbono	72
Tabla 6. Potencial y velocidad de corrosión obtenidos de las curvas de polarización del filtrado en el metal base del acero inoxidable.	74
Tabla 7. Potencial y velocidad de corrosión obtenidos de las curvas de polarización del filtrado y licor negro en la ZAT del acero inoxidable	75
Tabla 8. Valores de la técnica de ruido electroquímico en el metal base de acero al carbono en un medio de filtrado.	79
Tabla 9. Valores de la técnica de ruido electroquímico en el metal base del acero inoxidable en un medio de Filtrado.	79
Tabla 10. Velocidad de corrosión, a diferentes tiempos de exposición del metal base y la ZAT del acero al carbono, en licor blanco, licor negro y filtrado obtenidas por ruido electroquímico.	80

Tabla 11. Velocidad de corrosión, a diferentes tiempos de exposición del metal base y la ZAT del acero inoxidable, licor negro y filtrado obtenidas por ruido electroquímico	81
Tabla 12. Valores del pH respecto al tiempo de exposición de las probetas con licor blanco, licor negro y filtrado a 70° C.	83
Tabla 13. Valores de la densidad de picadura (número de picaduras/cm ²), del metal base y la ZAT en el acero al carbono.	90
Tabla 14. Valores de la densidad de picadura en (número de picaduras/cm ²), del metal base y la ZAT en el acero inoxidable.	90
Tabla 15. Valores de la profundidad de picadura (μm), del metal base y la ZAT del acero al carbono.	92
Tabla 16. Valores de la profundidad de picadura en (μm), del metal base y la ZAT del acero inoxidable.	92
Tabla 17. Valores del diámetro de picadura en (μm), del metal base y la ZAT del acero inoxidable.	94

RESUMEN

El presente trabajo, se realizó en el laboratorio del departamento de corrosión, del Instituto de Investigaciones Metalúrgicas, de la Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo. Se estudió la corrosión en el digestor de cocción continua modificada, que se ubica en la planta de papel de la Corporación Scribe en la Ciudad de Morelia, Michoacán.

El digestor en estudio, está fabricado principalmente de acero al carbono AISI 1018. En la zona media inferior de este equipo, presenta una unión de acero inoxidable dúplex 2205 con acero al carbón AISI 1018, unidas por soldadura. Sin embargo, este equipo, sufre daños a causa de la corrosión.

Para esta investigación, se utilizaron dos secciones de acero inoxidable dúplex 2205, y de acero al carbono AISI 1018. Estos materiales se unieron por medio de soldadura con la técnica MIG y material de aporte ER304L. La unión del acero al carbono y el acero inoxidable se cortó en probetas de 1 cm², abarcando la zona afectada térmicamente (ZAT) y el metal base (MB).

Estas probetas se expusieron en medios de prueba. Los medios empleados fueron: licor blanco (NaOH + Na₂S), licor negro y filtrado por periodos 10, 20, 30 y 60 días, a una temperatura de 70°C.

A la sección soldada se le realizó pruebas de dureza Vickers.

Con los medios empleados por 10, 20, 30 y 60 días, se realizaron pruebas electroquímicas a probetas semejantes a las expuestas en los mismos periodos. Los análisis electroquímicos efectuados fueron: determinación de curvas potenciodinámicas y ruido electroquímico.

De los datos obtenidos se determinaron los potenciales de corrosión de los medios corrosivos mencionados anteriormente, densidad de corriente y velocidades de corrosión.

Algunos de los valores obtenidos son: $E_{\text{corr}} = -0.69262$ Volts (potencial de corrosión) y $V_{\text{corr}} = 22.642$ mpy (velocidad de corrosión), para la ZAT del acero al carbón de 60 días. Mientras que en la ZAT a 60 días del acero inoxidable se obtuvo un valor de $E_{\text{corr}} = -0.34608$ Volts (potencial de corrosión) y una $V_{\text{corr}} = 5.0442$ mpy (velocidad de corrosión).

Los resultados obtenidos de las pruebas de corrosión, indican que todos los datos coinciden en que el tiempo de exposición en el medio corrosivo, influye en el E_{corr} y la V_{corr} en los materiales. De acuerdo con los valores de potencial y velocidad de corrosión obtenidos, se comprobó que en la unión soldada del digestor, el acero al carbono es más susceptible a la corrosión que el acero inoxidable dúplex.

Adicional a las pruebas electroquímicas, y con el propósito de comprender mejor el ataque corrosivo, a las probetas expuestas a los periodos de prueba, se les analizó mediante microscopía electrónica de barrido y por microscopía óptica.

Se realizaron pruebas de dureza Vickers en la unión soldada, obteniendo como resultado una mayor dureza en la zona afectada térmicamente del acero inoxidable dúplex (269.16 Vickers).

INTRODUCCIÓN

Se considera que la fabricación de papel tiene su origen en China hacia el año 100 d.C. se utilizaban textiles, cáñamo, paja y hierba como materias primas y se golpeaban contra morteros de piedra para separar la fibra original ¹. Aunque con el tiempo ganó terreno la mecanización, hasta el siglo XIX siguieron utilizándose los métodos de producción por lotes y las fuentes de fibra agrícolas. Las primeras máquinas continuas de papel se patentaron en los años de cambio del siglo XIX al XX ¹. Entre 1844 y 1884 se desarrollaron los primeros métodos para la obtención de pasta de madera, una fuente de fibra más abundante que los trapos o las hierbas; estos métodos implicaban la abrasión mecánica y la aplicación de procedimientos químicos a base de sosa cáustica, sulfitos y sulfatos (Celulosa al sulfato). Con estos cambios se inició la era moderna de la fabricación de pasta y de papel.

La utilización de equipos modernos elaborados con materiales como el acero al carbono, aceros inoxidable e incluso en algunas ocasiones la utilización de aleaciones de titanio, pone en evidencia la necesidad de crear maquinarias y equipos más resistentes a la corrosión.

El digestor, es uno de los equipos más importantes en la etapa de fabricación de pulpa para papel. Es un recipiente de grandes dimensiones, elaborado de acero inoxidable dúplex y acero al carbono (la composición de los materiales varía de acuerdo al tipo de aplicación), expuesto a condiciones muy exigentes, pues en el digestor, se lleva a cabo la cocción de astilla de la madera. El proceso de cocción, consiste básicamente en suministrar astillas de madera y licor blanco ($\text{NaOH} + \text{Na}_2\text{S}$), por la parte superior del digestor a una temperatura de aproximadamente de 100° C. Posteriormente, la astilla va descendiendo por la zona de cocción, hasta la zona media en donde se lleva a cabo el lavado de la astilla semi cocida. Finalmente se obtiene la cocción completa de la astilla en la parte inferior del digestor. Por lo tanto, el digestor es uno de los equipos que

enfrenta serios problemas de corrosión y por lo anterior, es primordial la fabricación del diseño del digestor y la selección del material.

El uso de acero inoxidable y de acero al carbono, en la fabricación de digestores para la industria del papel, es muy común. Las cantidades de cada uno de estos materiales en un digestor varía dependiendo del modelo y del tipo de cocción que se este utilizando.

OBJETIVOS

- Estudiar la resistencia a la corrosión del acero AISI 1018 y del acero inoxidable dúplex 2205, mismos que conforman las partes del digestor a temperaturas de 70°C, con la adición del licor blanco, filtrado y licor negro.
- Determinar las velocidades de corrosión (V_{corr}) y los potenciales de corrosión (E_{corr}), en el acero al carbono AISI 1018 y en el acero inoxidable dúplex 2205, con las técnicas electroquímicas tales como curvas potenciodinámicas y ruido electroquímico.
- Dimensionar las picaduras de corrosión, de los aceros AISI 1018 y en el acero inoxidable duplex 2205, que fueron sometidos a estudio, así como la densidad y profundidad de picadura, mediante la microscopía óptica (MO).
- Analizar y observar el tipo de corrosión y su morfología, en el acero inoxidable y en el acero al carbono, mediante la microscopía electrónica de barrido (MEB).
- Determinar y analizar las posibles causas, que originan la corrosión en la zona de estudio del digestor.

JUSTIFICACIÓN

Uno de los retos más grandes en la industria, es sin duda, evitar la corrosión de los equipos, debido a las grandes fugas económicas que genera este fenómeno. Actualmente y de manera particular, la industria de pulpa y papel, es uno de los rubros en donde la corrosión se presenta de manera muy frecuente y el monto por daño a causa de la corrosión, va desde 6 billones de dólares anuales aproximadamente². Uno de los factores que provoca la corrosión en los equipos, es indudablemente el manejo de altas temperaturas y las sustancias químicas que se utilizan en el proceso de fabricación del papel, específicamente en la etapa de cocción de la madera, como ya se mencionó con anterioridad.

Inicialmente las industrias papeleras, utilizaban un método de cocción convencional para la astilla de madera, actualmente se utiliza el método de cocción continua modificada, que como su nombre lo indica, se refiere a una gran modificación principalmente en el cambio de concentración del licor blanco ($\text{NaOH} + \text{Na}_2\text{S}$) en el interior del digestor y el cambio de dirección del flujo, que se localiza en la parte media del digestor. Por lo anterior, muchas industrias se han dado a la tarea de buscar materiales que sean resistentes a altas temperaturas y a la concentración del licor blanco.

Inicialmente, el material del cuerpo del digestor de cocción continúa modificada (perteneciente a la Corporación Scribe) estaba constituido únicamente de acero al carbono AISI 1018 y operaba con el método de cocción continua tradicional. Posteriormente se modificó el método de cocción del digestor, y se le denominó cocción continua modificada. Dicha modificación, trajo como consecuencia la presencia de corrosión en la zona media inferior del digestor. Por lo tanto, se seleccionó un material adecuado para resistir la corrosión en esa zona.

El material seleccionado para este caso fue, una placa de acero inoxidable dúplex 2205 que posteriormente sería colocado en esa zona.

Se realizó una soldadura entre de los dos aceros, el acero al carbono (material original del digestor) y el acero inoxidable. Actualmente así, se encuentra configurado el digestor de esta industria papelera.

CAPÍTULO I.

ANTECEDENTES

1.1 GENERALIDADES DE CORROSIÓN

1.1.1 Corrosión

La corrosión se define como la destrucción o deterioro de un material debido a su reacción con el medio ambiente, provocando, la pérdida de materiales en un proceso.

La corrosión es el ataque químico o electroquímico que sufren los materiales metálicos como resultado de la acción de agentes que se encuentran en el medio ambiente que los rodea y que se traduce en la disminución de su uso.

1.1.2 Los costos de la corrosión.

Se ha hecho común evaluar los costos económicos de la corrosión de manera directa (pérdidas directas) y de manera indirecta (pérdidas indirectas).

Las pérdidas directas se reconocen con mayor facilidad ya que se derivan de los tres aspectos siguientes:

- a. Los “costos inherentes” al lograr determinadas características y propiedades deseables en un material.
- b. Los “costos de insumos” adicionales requeridos por las propias características que el medio ambiente de trabajo exige y
- c. Los “costos por compra” de elementos que se tienen que reponer después de fallar.

Las pérdidas indirectas, por su parte no se pueden predecir con facilidad y en ocasiones suelen ser críticas. Observando con detenimiento se puede apreciar que las pérdidas directas son elevadas, sin embargo, en la práctica real, las pérdidas indirectas, en la mayoría de los casos, resultan de mayores consecuencias ya que implican daños a terceros y afectaciones del medio ambiente que en muchas ocasiones ponen en entredicho el futuro de las empresas. Por ejemplo, los gastos derivados de accidentes de aviación, la intoxicación masiva de una comunidad por contaminación de alimentos, la contaminación de ríos y mares por desastres atribuidos a fallas por corrosión, la suspensión de la producción ante el desajuste de dimensiones críticas por adelgazamiento del material, el paro total de la planta ante la falla de elementos metálicos en puntos clave del proceso, etc.

1.1.3 Corrosión electroquímica.

Cuando la corrosión se desarrolla en un medio acuoso, se le considera de naturaleza electroquímica, ya que involucra tanto un cambio de materia como un cambio de carga eléctrica. Como en todo proceso electroquímico, la corrosión requiere de las siguientes condiciones mínimas para que pueda suceder³:

1. Conductor, el cual transporta corriente eléctrica, mediante el movimiento de electrones (conductor metálico).
2. Un electrolito o conductor iónico, el cual transporta corriente eléctrica mediante el movimiento de iones.
3. Una zona anódica, la cual sufre la corrosión y, por consiguiente, produce electrones.
4. Una zona catódica, la cual consume los electrones producidos.
5. Una fuerza impulsora o diferencia de potencial.

La falta de alguno de estos componentes impide que la corrosión se desarrolle. La naturaleza electroquímica de la corrosión puede ser representada por el ataque que sufre el hierro (Fe) inmerso en un medio ácido, ver figura 1.

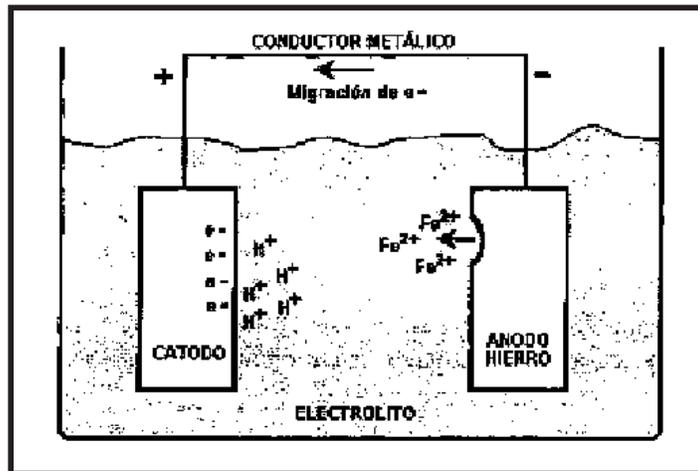


FIGURA 1. Celda de corrosión del hierro en un medio ácido.

Es importante mencionar que los ánodos y cátodos involucrados en un proceso de corrosión, se conocen como electrodos, estos electrodos son conductores eléctricos, usualmente metales. En el electrodo anódico se lleva a cabo la corrosión, mientras que en el electrodo catódico, se lleva a cabo la reducción de las especies iónicas en la solución.

En la figura 1 se bosqueja un electrodo anódico y un electrodo catódico, inmersos en un medio electrolítico (sustancia que puede conducir electricidad debido al movimiento de iones). La diferencia de potencial creada entre los dos electrodos, provoca una migración de electrones desde el ánodo al cátodo. Cuando la corrosión sucede, se presentan dos reacciones electroquímicas (reacción catódica y reacción anódica) al mismo tiempo.

1.1.4 Ecuación de Nernst.

Al variar la concentración de las especies con carga eléctrica en solución (iones), la energía libre del sistema variará, de la misma manera que el

potencial de electrodo. Esta variación del potencial de electrodo puede ser estimada mediante la ecuación de Nernst⁴:

$$E = E^0 + \left(\frac{RT}{nF} \right) \ln \left(\frac{a_{Ox.}}{a_{Red.}} \right) \quad (1)$$

Donde:

E = potencial de media celda. Volts

E⁰ = potencial estándar del electrodo. Volts

R = constante de los gases $\left(1.987 \frac{cal}{gr.equivalente} \right)$

T = temperatura absoluta. En Kelvin

n = número de electrones transferidos en la reacción. Equivalente/mol

a_{Ox} = actividad de especies oxidantes.

a_{Red.} = actividad de especies reductoras.

F = constante de Faraday $\left(9.65 \times 10^4 \frac{Coulombs}{Equivalente} \right)$

Al fluir una corriente a través del electrodo, se producen, una serie de cambios asociados con el flujo de corriente. Entre otros cambios, aparecen gradientes de concentración en las inmediaciones del electrodo, que junto con el campo eléctrico originan la disolución del metal.

1.1.5 Reacciones que ocurren durante la corrosión.

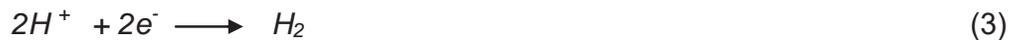
a) Reacción de oxidación o anódica.

Esta reacción libera un número “n” de electrones al oxidarse el metal. Esta reacción es la causante de la destrucción del metal.



b) Reacción de reducción o catódica.

En esta reacción se consumen los electrones producidos en la reacción anódica. La especie iónica se reduce para transformarse en una especie con menor estado de oxidación.



Por lo tanto, la reacción total de la corrosión estará dada por la suma de las reacciones de las ecuaciones 1 y 2.



En el electrolito, la corriente se transporta por portadores positivos y negativos conocidos como iones. La corriente que transporta cada ion depende de su movilidad y de su carga eléctrica. El total de la corriente positiva y negativa en el electrolito de una celda es siempre equivalente al total de la corriente llevada a la unión metálica por los electrones solos y obedece a la ley de Ohm.

La ley de Ohm está dada por la ecuación:

$$I = \frac{V}{R} \quad (5)$$

Donde:

I= Intensidad de corriente (Amperes)

V= Diferencia de potencial (Voltios)

R= Resistencia (Ohmios)

Tipos de interfaces electroquímicas:

- a. Idealmente polarizables: es aquella en la cual bajo ninguna circunstancia existen cargas que atraviesan la interface y, por lo tanto, para cualquier valor de diferencia de potencial no fluye corriente, oponiendo resistencia al cambio de potencial.

- b. Idealmente no polarizables: es aquella en la que el metal en contacto con la solución de sus propios iones alcanza la diferencia de potencial en equilibrio, característica de cada metal. Esta diferencia de potencial se mantiene permitiendo al paso de corriente. Un ejemplo de interface es el electrodo de Calomel.

1.1.6 Energía libre.

La energía libre se define como la energía máxima que puede obtenerse de un sistema para realizar un trabajo. Cuando una reacción química ocurre espontáneamente, libera energía. Este tipo de energía puede ser empleada parcialmente para efectuar algún tipo de trabajo, y es a lo que se denomina energía libre de Gibbs de una reacción y se representa como ΔG . Un valor negativo de la energía libre corresponde a una reacción espontánea. El potencial de la reacción está relacionada con la energía libre como⁵:

$$\Delta G = -nFE \quad \text{reacción anódica} \quad (6)$$

$$\Delta G = nFE \quad \text{reacción catódica} \quad (7)$$

1.1.7 Leyes de Faraday.

Aproximadamente, entre 1800-1830, Michael Faraday físico y químico inglés, realizó estudios referente a la relación entre la cantidad de electricidad que pasa por una solución y, como resultado de sus investigaciones, enunció entre los años 1833-1834, las leyes que llevan su nombre. Las leyes de Faraday, permiten relacionar los fenómenos electroquímicos con la destrucción de una pieza metálica por corrosión. Estas leyes pueden ser enunciadas como⁶:

1. La cantidad de una sustancia disuelta o depositada en una electrólisis es proporcional a la carga eléctrica total transferida.
2. La cantidad de sustancias diferentes disueltas o depositadas por el paso de la misma carga eléctrica es proporcional a su equivalente en peso.
3. La proporcionalidad entre la corriente (I) y la cantidad del metal corroído está relacionada por la ley de Faraday:

$$m = \frac{Mit}{nF} \quad (8)$$

Donde:

m = masa del metal corroído (gr)

t = tiempo (seg)

M = peso molecular del metal (gr/mol)

I = corriente (A)

n = número de electrones intercambiados. Equiv/mol

F = constante de Faraday (96500 C/equiv)= A.seg/equiv

Dividiendo la ecuación 8 entre el tiempo, t y el área superficial, A , se obtiene la velocidad de corrosión (V_{corr}) en $\text{gr}/(\text{cm}^2 \cdot \text{s})$:

$$V_{corr} = \frac{Mi_{corr}}{nF} \quad (9)$$

Finalmente, dividiendo la ecuación 9 entre la densidad (ρ) de un metal o aleación, se tiene la velocidad de corrosión en unidades de penetración por unidad de tiempo, milésimas de pulgadas por año (MPY):

$$V = 0.129 \left[\frac{Mi_{corr}}{np} \right] \quad (10)$$

1.1.8 Polarización

Dado que el proceso de corrosión electroquímica corresponde a los procesos que tienen lugar en los electrodos de una celda galvánica, corresponde conocer los potenciales de los mismos cuando a través de ellos circula corriente, es decir cuando el circuito se ha cerrado (celda cortocircuitada).

La determinación de los potenciales de los electrodos de una pila cuando por ellos circula corriente muestra que dichos potenciales varían apreciablemente. Esta variación en el potencial de los electrodos cuando se hace circular corriente por los mismos, se conoce como *polarización*. Es decir que la polarización es el cambio en el potencial de un electrodo a medida que la corriente fluye de o hacia él. Existen diversas causas de la polarización entre ellas consideraremos:

a) Concentración iónica localizada en las zonas anódicas y catódicas aumentada o disminuida debido a que la difusión de iones en un medio líquido es lenta.

b) Películas de superficie. Las películas de superficie pueden estar presentes desde antes del instante en que el metal y medio se pongan en contacto pero también pueden formarse posteriormente como productos de las reacciones de corrosión.

Las sustancias que las constituyen pueden ser sólidas (por ejemplo: un producto anódico insoluble, digamos, un óxido) o gaseosas (por ejemplo: películas o aún burbujas de gases como oxígeno o hidrógeno). Estas películas disminuyen o impiden la difusión de iones o sustancias sin carga que forman parte de las reacciones de corrosión (por ejemplo: la presencia de gas oxígeno).

Si el electrodo se recubre completamente por una película de este tipo, la corrosión ya no puede proseguir y entonces se dice que el metal está pasivado.

La polarización anódica presenta una fuerza que tiende a la corrosión por la reacción anódica. Cuando el potencial de la superficie medio es más positivo, el poder de oxidación de la solución incrementa debido a que la polarización anódica es mayor.

La magnitud de polarizaciones, se expresa usualmente, en términos de sobrepotencial.

El sobrepotencial (η). Es un parámetro que cuantifica la desviación que sufre una interface metal-electrolito, al ser polarizada desde su E_{corr} , hasta un valor de potencial distinto (E) y se define como:

$$\eta = E - E_{corr} \quad (11)$$

Algunos tipos de polarización son:

1. Polarización por activación (η_{act}). En este tipo de polarización, el paso lento es la transferencia de cargas eléctricas en la interface metal-

electrolito. Un ejemplo es el caso del desprendimiento de hidrógeno en el cátodo.

2. Polarización por Concentración (η_{dif}). Cuando la superficie electroactiva o reactivo catódico es suministrado de forma limitada sobre la superficie del metal que se está corroyendo, el transporte de masa de esta especie electroactiva puede ser el paso más lento del proceso corrosivo.
3. Polarización por resistencia (η_{Res}). Cuando el metal se recubre de capas de productos de corrosión no conductoras o si la resistividad del electrolito es elevada, tiene lugar un desplazamiento del potencial por efecto de la caída óhmica (IR) entre la superficie del metal y el electrodo de referencia.
4. Polarización combinada. Sobre un electrodo, se dan simultáneamente varios tipos de polarización aunque, generalmente, solo una de ellas suele predominar sobre las otras⁷.

1.1.9 Diagrama de Evans

Desde un punto de vista cinético, en un sistema cualquiera en el cual tenga lugar el fenómeno de corrosión, existe un balance perfecto entre las reacciones anódicas y catódicas sobre la superficie del metal. En un diagrama de Evans se ejemplifica lo anterior en la figura 2(a) que representa un diagrama que relaciona la densidad de corriente con el potencial⁸.

Por razones de simplicidad en la construcción gráfica, se acostumbra representar ambos procesos, anódico o de oxidación y catódico o de reducción, en un mismo cuadrante con lo que se obtiene, como se indica en la figura 2(b) el diagrama de Evans, o el de Evans-Tafel si en lugar de utilizar la corriente se emplea el logaritmo de la corriente (Figura 2(c)). Polarizando la superficie del metal que se corroe a un valor igual o inferior a E_a (Figura 2) se anula la reacción anódica en el metal, siendo I_{pc} la corriente catódica que tendrá que ser suministrada por el sistema de protección catódica.

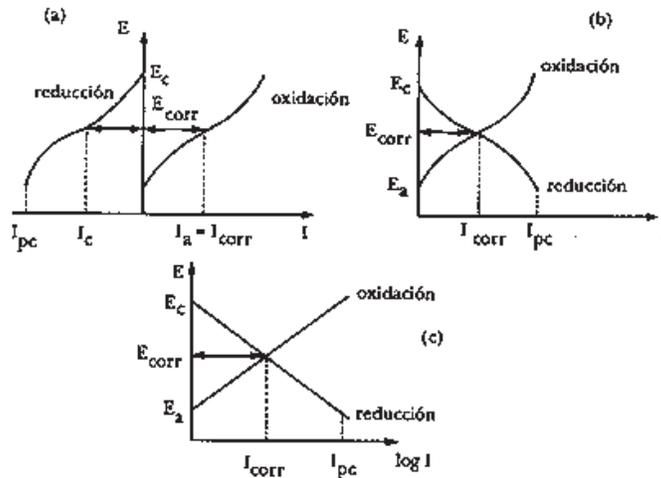


FIGURA 2. Diagrama de Evans de un sistema en corrosión.

Cuando la cinética de los dos procesos, anódico y catódico, es tal que una pequeña variación en la corriente catódica provoca una gran variación en la corriente anódica (o sea en la corriente de corrosión), se dice que el sistema está bajo control catódico. Inversamente, cuando una pequeña variación en la corriente anódica produce un gran desequilibrio en el proceso catódico, o sea, en la intensidad de corrosión, se dice que el sistema está bajo control anódico. En la figura 3 se representan ambos casos.

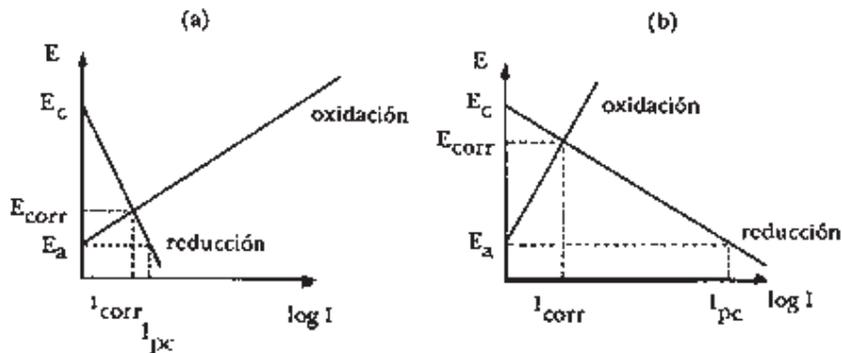


FIGURA 3. Sistema bajo control: (a) anódico, (b) catódico.

1.1.10 Extrapolación de las pendientes de Tafel.

El método de Extrapolación de Tafel se basa en la relación lineal existente sobre el potencial (η) y la densidad de corriente (i), esta relación es determinada por medio de la ecuación de Tafel. Este método se utiliza para determinar velocidades de corrosión mediante curvas de polarización y/o catódica. Wagner y Traed utilizaron este método para verificar la teoría del potencial mixto⁹.

La extrapolación de Tafel es usada para polarizaciones mayores de 0.050V, y al menos, hasta polarizaciones de 0.5V en dirección anódica y catódica. El método no es más que la extrapolación de la región lineal (zona Tafeliana) encontrada en las zonas anódicas y catódicas de una curva de polarización experimental, hasta un valor de sobrepotencial igual a E_{corr} ¹⁰.

Es conveniente que la zona lineal en la cual se vaya a realizar la extrapolación presente como mínimo una década de corriente de linealidad. Posteriormente se realiza la intersección con el eje correspondiente a la densidad de corriente, dándonos en este punto de intersección, la i_{corr} , ver figura 4.

Cuando en un fenómeno corrosivo, el proceso catódico es afectado por la difusión de una especie electroactiva, la densidad de corriente de corrosión es igual a la densidad de corriente límite¹¹. En la figura 5, se puede observar este comportamiento del proceso catódico.

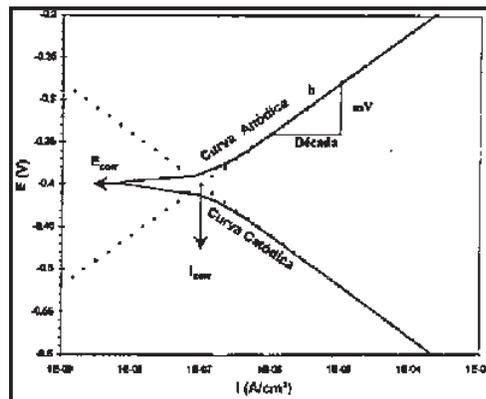


FIGURA 4. Método de Extrapolación de Tafel para la determinación de la i_{corr} , donde el proceso anódico y catódica están controlados por activación, donde b es la pendiente de Tafel (mV/decada)¹².

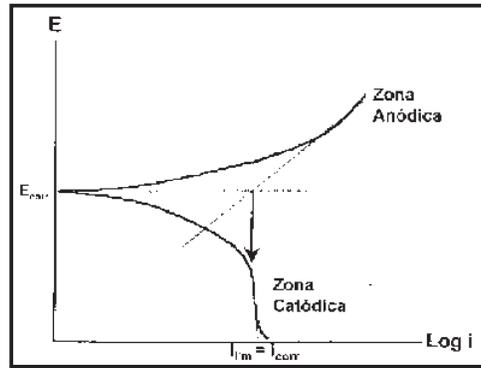


FIGURA 5. Método de Extrapolación de Tafel para la determinación de la i_{corr} , donde el proceso anódico está controlado por activación y el proceso catódico presenta una densidad de corriente límite (i_{lim}).

1.1.11 Potencial mixto.

Para comprender mejor la utilización de la teoría del potencial mixto, primeramente se define el concepto del electrodo mixto.

Un electrodo mixto es un electrodo o una muestra de metal, que se encuentra en contacto con dos o más sistemas de oxidación-reducción.

El proceso de corrosión esquematizado en la figura 6 adquirirá espontáneamente el potencial, denominado “potencial de corrosión” o E_{corr} . En este potencial, la sumatoria de las corrientes de oxidación correspondiente a las reacciones que tienen lugar sobre el electrodo es igual a la sumatoria de las corrientes de reducción.

Este potencial es diferente al potencial de equilibrio descrito por la ecuación de Nernst en la ecuación 1, debido a que cuando se presentan condiciones de no equilibrio, las velocidades de la reacción de oxidación y reducción son distintas. Esta diferencia entre las velocidades de la reacción de oxidación y la reacción de reductivo, que caracteriza los procesos de corrosión, es la razón por la cual al E_{corr} se le considera como “potencial mixto”.

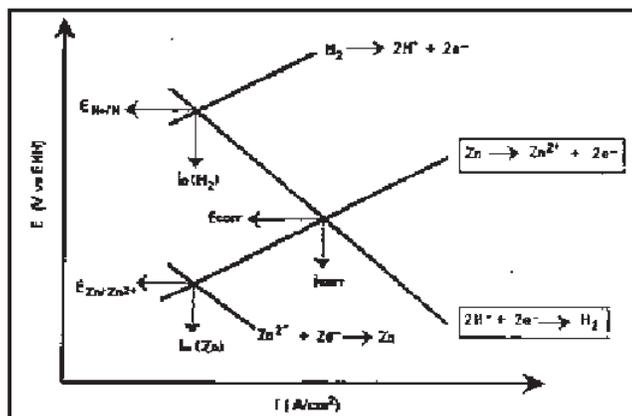
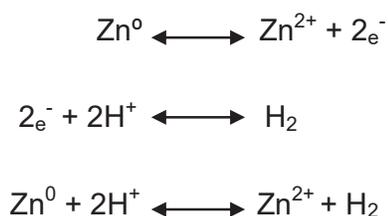


FIGURA 6. Representación gráfica de las reacciones electroquímicas coexistentes en el sistema de corrosión del zinc en ácido diluido. Donde $i_0(H_2)$ o $E_{Zn/Zn^{2+}}$ o $E_{H^+/H}$ son los potenciales del zinc y del hidrógeno en equilibrio con sus iones, E_{corr} es el potencial mixto o de corrosión e i_{corr} es la densidad de corriente de corrosión.

Puede suceder que dos reacciones no sean complementarias, es decir que se trata de procesos diferentes que tienen lugar sobre el mismo metal. Considerando el caso de la disolución del zinc (Zn) en ácido clorhídrico (HCl) diluido¹³. El metal se disuelve espontáneamente, ocurriendo al mismo tiempo las siguientes reacciones:



Donde la reacción de Zn, tendrá asociada una densidad de corriente de oxidación (i_a), mientras que, la reacción de reducción del H_2 tendrá asociada una densidad de corriente de reducción (i_c).

En condiciones espontáneas la corriente total (i_t) del proceso es igual a cero lo cual implica, que para el E_{corr} , la velocidad a la cual sucede la oxidación del Zn y la velocidad a la cual sucede la reducción de H_2 , expresadas como densidades (i_a y i_c respectivamente), son de igual magnitud, o en otras palabras la suma de las corrientes anódicas es igual a la suma de las corrientes catódicas.

1.1.12 Ruido electroquímico.

Desde finales de los sesentas, el uso de pequeñas variaciones de señales electroquímicas para examinar y/o determinar en forma temprana procesos de corrosión, fueron reconocidas. Estos resultados dieron origen a una novedosa técnica electroquímica basada en las mediciones del ruido electroquímico¹⁴.

El RE es actualmente popular, debido a que presenta ventajas sobre otras técnicas electroquímicas, tales como: Bajo costo del equipo (solo se necesita un medidor de resistencia cero y un voltímetro digital de alta impedancia), facilidad en colección y análisis de datos y obtención de resultados experimentales en tiempos cortos y, además no implica perturbación del sistema, debido a que no se aplica voltaje¹⁵.

Turgoose y Cottis¹⁶ en 1999 publicaron el libro “impedancia y ruido electroquímico” (Electrochemical Impedance and Noise), con el cual aportaron información de gran importancia para el análisis del RE, ya que presentan en forma sencilla y comprensible el estudio del ruido electroquímico, tanto en el dominio (serie) del tiempo, como en el dominio de la frecuencia. En el 2001 Cottis publicó las bases de este libro, en la que se refiere a los métodos de análisis de RE.

Sin embargo, Mansfeld y Xiao¹⁷ en 1993 encontraron que las conclusiones de Dawson no eran siempre correctas, ya que los resultados que obtuvieron demostraron que la interpretación del potencial de ruido puede ser engañoso, en el caso donde pequeñas fluctuaciones en el proceso corrosivo controlado por la transferencia de masa, produce grandes cambios en el potencial de corrosión, tal es el caso de metales y/o aleaciones los cuales son inmunes a la

corrosión, por ejemplo el Pt, o bien en sistemas pasivos como el acero inoxidable en un medio corrosivo aireado.

En resumen, se puede decir que, el RE consiste en fluctuaciones espontáneas de corriente y potencial generadas por procesos de corrosión en función del tiempo. Cabe señalar que, a diferencia de las técnicas de extrapolación de Tafel y de resistencia a la polarización lineal; el RE no puede ser utilizado para determinar velocidades de corrosión, ya que solo determina el tipo de corrosión que puede ser uniforme o localizada.

1.1.13 Análisis de ruido electroquímico.

Para analizar el RE es necesario considerar varios dominios (series), entre ellos es posible mencionar¹⁸:

1.- *El dominio o series de tiempo.* Este considera las fluctuaciones instantáneas de corriente o potencial como una función del tiempo.

2.- *El dominio de la frecuencia.* Este dominio examina las señales de RE en función de la frecuencia.

3.- *El dominio de Laplace.* Este dominio puede ser considerado como una extensión del dominio de la frecuencia. Generalmente, este dominio se utiliza mucho en el análisis de circuitos eléctricos.

1.2 TIPOS DE CORROSIÓN

1.2.1 Corrosión Uniforme o generalizada.

La corrosión se presenta en toda la superficie del metal mediante la formación de celdas de electrodos diferenciales que se forman en la superficie de los materiales metálicos. Las celdas se pueden deber a variaciones en la composición química de los materiales o bien a variaciones químicas en el electrolito. La propia estructura cristalina constituye un conjunto de cátodos y ánodos entre las fronteras de grano y los propios granos. Este tipo de corrosión

no es de gran interés desde el punto de vista técnico, por que la vida de un equipo puede ser estimada sobre un simple examen comparativo.

El ataque uniforme se mide en diferentes unidades; en la terminología habitual de Estados Unidos se emplea *pulgadas de penetración por año* (ipy = *inches penetration per year*) y *miligramos por decímetro cuadrado por día* (mdd).

1.2.2 Corrosión localizada.

Se denomina así a la corrosión que se presenta y actúa sobre determinadas áreas de la superficie metálica, puede producir fallos prematuros de una pieza o estructura sin afectar al resto de la superficie.

Este tipo de corrosión tiende a ser más dañino que la corrosión uniforme, tiende a definirse como corrosión selectiva en el ataque del metal, ocupando áreas pequeñas en la zona de la superficie del metal en contacto con el ambiente.

1.2.2.1 Corrosión por picado.

Es una forma de ataque extremadamente localizado que se presenta generalmente, sobre una superficie cubierta por un óxido. La picadura normalmente ocurre como un proceso de disolución local anódica donde la pérdida de metal puede ser agravada por la presencia de un ánodo y un cátodo.

Los productos de corrosión, generalmente, cubren las picaduras, dificultando su detección. Una pequeña picadura, con mínima pérdida de metal, puede llevar a la falla de una pieza. La presentan los metales pasivos tales como los aceros inoxidable, el aluminio, por rompimiento de la película pasiva. Las causas de las fracturas de las películas pueden ser por inclusiones no metálicas, depósitos de productos de corrosión y rompimiento de películas pasivas por iones Cl^- , Br^- , I^- , Fe^{3+} .

Si el área de ataque es relativamente grande y no tan profunda, las picaduras se consideran superficiales. La profundidad de las picaduras se calcula por

medio del factor de picadura. Este factor es la relación de la penetración máxima producida en el metal y la penetración media determinada por la pérdida de peso de la muestra.

Cuando el factor de picadura es la unidad representa un ataque uniforme.

Otro parámetro importante para predecir la resistencia a la picadura de aceros inoxidables austeníticos, es el número equivalente de resistencia a la picadura (PREN); el cual se expresa mediante la siguiente relación¹⁹.

$$PREN = Cr + 3.3 (Mo + 0.5W) + 16Ni \quad (12)$$

Donde:

Cr= % de Cromo en el acero

Mo= % de Molibdeno en el acero.

W= % de otros componentes.

Ni= % de Níquel presente.

Entre mayor sea el PREN, mayor será la resistencia a la picadura.

Los problemas de picado requieren de un gran período de incubación antes de que las primeras picaduras se hagan visibles. Dicho periodo depende de dos factores principales; las características de la aleación metálica y del tipo de solución corrosiva¹¹.

La mayoría de los problemas por picaduras se asocian a iones de haluros, cloruros, bromuros, e hipocloritos. Los mecanismos de ataque por cloruros son controversiales, aunque casi todos coinciden en que la segregación de los iones de cloro, en el interior de la picadura, es la fuerza impulsora del avance de la picadura.

Descripción del mecanismo del picado: Una picadura se inicia por la *adsorción de iones activos*, particularmente iones de cloro, Cl⁻, sobre ciertos sitios

defectuosos en la película de óxido pasivante: los sitios de defecto pueden ser; partículas de escoria, precipitados de fases secundarias, inclusiones no metálicas, heterogeneidades estructurales, heterogeneidades de composición, etc. Cuando se alcanza el potencial de picado⁷, el intenso campo eléctrico sobre las partes más delgadas de la película de óxido será tan alto que los iones de cloro, Cl^- , podrán penetrarla⁸. Los iones que penetran, forman el óxido de cloro y como consecuencia la disolución local de la película de óxido del metal.

Los iones que penetran, forman el óxido de cloro y como consecuencia la disolución local de la película de óxido del metal.

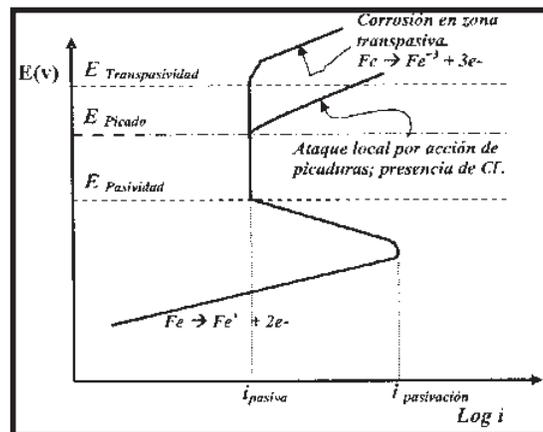


FIGURA. 7. Influencia del picado sobre la curva de polarización anódica de metales con películas pasivas.

Una vez formada la picadura, continúa avanzando de manera autocatalítica, es decir, en un círculo autogenerativo, la misma picadura crea las condiciones que promueven su propio crecimiento. En la figura 8, se ilustra el mecanismo de crecimiento de la picadura. En este caso, el metal, Me , sufre picaduras por la acción aireada de cloruro de sodio.

Ocurre una rápida disolución en el interior de la picadura, mientras que la reducción del oxígeno se efectúa sobre una superficie adyacente.

Este proceso tiene doble efecto, ya que estimula y propaga los efectos de la picadura. La rápida disolución en el interior de la picadura y la escasez de oxígeno libre tienden a producir un exceso de cargas positivas en el área, que ocasiona la migración de los iones de cloro hacia el interior de la misma para mantener la neutralidad eléctrica. Los iones metálicos reaccionan con los iones de cloro y forman los cloruros metálicos, según la reacción:



Las sales metálicas, incluyendo cloruros y sulfatos, se hidrolizan por la acción del agua y forman hidróxido metálico y ácido libre, de acuerdo con la reacción siguiente:



El ácido libre introduce iones hidrógeno <<agentes altamente oxidantes>> por lo cual el proceso se transforma en autocatalítico. Como se sabe, tanto el hidrógeno como los iones de cloro estimulan la disolución de la mayoría de los metales y aleaciones, acelerando con el tiempo, los procesos completos. La reducción del oxígeno no ocurre en el interior de la picadura debido a que, en soluciones concentradas, la solubilidad del oxígeno es virtualmente cero.

En términos generales se puede establecer que la reducción catódica del oxígeno sobre la superficie adyacente a la picadura tiende a suprimir la corrosión; dicho de otra manera la picadura ejerce una especie de protección catódica sobre el resto de la superficie metálica, a costa de su avance ⁴.

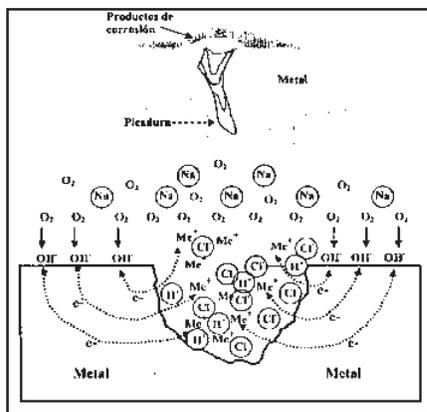


FIGURA 8. Representación del mecanismo de corrosión y crecimiento de una picadura.²⁰

1.3 ALEACIONES HIERRO-CARBONO.

El sistema de aleación binario más importante es el hierro-carbono. Los aceros y fundiciones son aleaciones hierro-carbono. La clasificación de las aleaciones férreas según el contenido en carbono comprende tres grandes grupos: **hierro** cuando contiene menos del 0.008 % en peso de C, **acero** cuando la aleación Fe-C tiene un contenido en C mayor del 0.008 y menor del 2.11 % en peso (aunque generalmente contienen menos del 1 %), y **fundición** cuando la aleación Fe-C tiene un contenido en C superior al 2.1 % (aunque generalmente contienen entre el 3.5 y el 4% de C).

1.3.1 Ferrita.

Esta fase tiene una estructura cristalina BCC (cubica centrada en el cuerpo) y a 0% de carbono corresponde al hierro α . El diagrama de fase indica que el carbono es ligeramente soluble en la ferrita, ya que la máxima solubilidad sólida del carbono en α ferrita es de 0.0218 por ciento a 723° C. La solubilidad del carbono en ferrita α , baja con la disminución de la temperatura, hasta que este presenta 0.008 por ciento a 0° C²¹.

1.3.2 Perlita.

La perlita es un material compuesto de láminas de ferrita y cementita. Las láminas de cementita son obstáculos al movimiento fácil de las dislocaciones por la ferrita. A menor espaciado interlaminar de las placas de cementita en la matriz de ferrita, son mejores las propiedades de tenacidad y resistencia en los aceros perlíticos²².

A medida que la perlita se hace mas fina, aumenta su resistencia y dureza en detrimento de su ductilidad²³.

1.3.3 Austenita.

Es una solución sólida intersticial sobresaturada de carbono en Fe γ . La máxima solubilidad de carbono se observa aproximadamente a 1130 C° y es del 2%C. Por abajo de esa temperatura, al ir contrayéndose la red, los intersticios se hacen más pequeños de forma que admiten menos carbono, el cual se deposita en los octaédricos²³.

1.3.3 Bainita.

Se denomina bainita a la microestructura obtenida por transformación a temperaturas comprendidas entre la de la ferrita proeutectoide y perlita y la de transformación martensítica M_s ²⁴.

La microestructura bainítica se caracteriza por la formación de placas o listones de ferrita supersaturada con carbono: este elemento, dependiendo de la temperatura de transformación, se difunde hacia la austenita residual promoviendo la precipitación de carburos (bainita superior) o precipita como carburos dentro de la placa de ferrita (bainita inferior)^{25, 26, 27}.

1.4 ACEROS

Los aceros son aleaciones de hierro carbono que contienen otros elementos de aleación, que le confieren propiedades mecánicas específicas para su

utilización en la industria metalmecánica. Aunque el carbono es el elemento básico que se añade al hierro, los otros elementos, según su porcentaje, ofrecen características específicas para determinadas aplicaciones como herramientas, cuchillas, soportes etc.

1.4.1 Aceros al carbono

Los aceros al carbono son aleaciones hierro-carbono con un porcentaje en peso de carbono desde un 0.003 a un 1.2 por ciento, e incorporan manganeso (de 0.25 a 1 %). Los aceros al carbono pueden alcanzar resistencias de 690 MPa, pero con una elevada pérdida de ductilidad y tenacidad; además, tienen poca resistencia a la corrosión, a la oxidación y muy poca templabilidad²⁸.

Por otra parte, se llaman aceros aleados, aquellos que además contienen elementos como Ni, Cr, Mo, V, Si, Cu, Al, W, Ti, Co, Zr, Pb, B y otros, añadidos expresamente al acero para mejorar sus propiedades. Si el contenido global en estos elementos es inferior al 5 por ciento en peso, se habla de aceros de baja aleación. La mayoría de las aleaciones férricas son aceros al carbono y aceros de baja aleación, consecuencia de su moderado precio debido a la ausencia de grandes cantidades de elementos aleantes y que poseen además, suficiente ductilidad para ser conformados con facilidad, obteniéndose productos resistentes y duraderos.

1.4.1.1 Acero al carbono AISI 1018.

El acero al carbono AISI 1018 está entre los materiales más comúnmente disponibles en el mundo. Este acero presenta un 0.18% de carbono y a pesar de sus bajas propiedades mecánicas, la aleación es fácilmente conformada, mecanizada, soldada y fabricada. Es comúnmente empleado en ejes, pernos, barras y engranes, además esta aleación puede ser fácilmente llevada a un acabado fino y puede ser mecanizado en todas las condiciones. Una de las ventajas que presenta el acero 1018, es su facilidad para soldarse, con la mayoría de los métodos.

En la tabla No 1 se muestra la composición química del acero AISI 1018:

Tabla 1.- Composición química del acero al carbón AISI 1018 ²⁹.

% c	% Mn	% P	% S
0.18	0.60-1.40	0.035%	0.030

La información acerca de la composición química del acero al carbono AISI 1018, fue proporcionada por la industria papelera (Corporación Scribe), del área de producción y control de la calidad de la pulpa celulósica.

1.4.2 Aceros Inoxidables

Los aceros inoxidables son aleaciones de base de hierro, cromo, carbono, y otros elementos, principalmente, níquel, molibdeno, manganeso, silicio y titanio, entre otros, que les confieren una resistencia particular a algunos tipos de corrosión en determinadas aplicaciones industriales. Naturalmente, la presencia de cada elemento en determinados porcentajes produce variaciones distintas de las características intrínsecas de los diversos tipos. Los aceros inoxidables como aquellas aleaciones férricas que contienen cromo en una proporción mínima del 10.5%.

Los aceros inoxidables exhiben un amplio rango de resistencia a la corrosión debido a la presencia de Cr, Ni, y Mo. Sin embargo, deben toda su resistencia a una microscópica capa superficial de un cerámico quebradizo compuesto de óxido crómico, conocida como película pasiva, la cual se forma en las aleaciones de acero con un mínimo de 12% de cromo³⁰.

Los aceros inoxidables de mejores grados tienen contenidos de cromo que alcanzan hasta arriba del 30%, además de otros elementos aleantes, que ayudan a estabilizar la capa de óxido de Cromo³¹.

La clasificación de los aceros inoxidables es la siguiente:

1. Austeníticos.

Conformados por un cristal de estructura cúbica de caras centradas de nombre austenita, una forma de hierro a altas temperaturas, tienen una gran resistencia a la corrosión por lo que son los más utilizados en procesos de plantas químicas. A esta clasificación pertenecen las series 2XX y las 3XX. Generalmente construidos alrededor del tipo 302 con composiciones entre 17-25%Cr, 8-20%Ni, y alrededor de 2% de manganeso y algunos otros elementos (Se, Mo, y Ti). Estas aleaciones no se pueden endurecer por tratamiento térmico, no son magnéticas y son difícilmente maquinables³².

2. Ferríticos.

Llamados de tal modo por ser formados de ferrita, una forma de hierro estable a bajas temperaturas cuya estructura es cúbica de cuerpo centrado. Este grupo de aleaciones contienen solamente cromo, y son basados en el tipo 430 con una composición de 17% de Cr. Estas aleaciones son menos dúctiles que las aleaciones austeníticas y tampoco pueden ser endurecidas por tratamiento térmico³².

3. Martensíticos.

Los miembros de esta familia de aceros inoxidable pueden ser endurecidos y templados como otras aleaciones de acero. El conjunto básico de construcción de estas aleaciones es el tipo 410, el cual consiste en 12%Cr, 0.12%C y el resto de Fe. Estos aceros son aleaciones que tienen una estructura austenítica a elevadas temperaturas y que puede ser transformada a martensita después de un tratamiento térmico de temple, elevando su dureza y resistencia al desgaste. El contenido de carbono de estas aleaciones varía en un amplio rango (entre 0.15% y 1%C), mientras que el contenido de cromo, Cr, suele oscilar entre el 12% y 18%³².

1.4.2.1 Acero inoxidable dúplex 2205

El acero inoxidable dúplex 2205 es uno de los materiales mas utilizados para la fabricación de digestores en la industria de pulpa y papel, debido a que posee una microestructura de ferrita y austenita en proporciones aproximadamente

iguales. Esta microestructura proporciona a los aceros inoxidables dúplex propiedades mecánicas y de resistencia a la corrosión superior a otro tipo de aceros inoxidables y como consecuencia su frecuente utilización para distintas industrias.

En la tabla No 2 se muestra la composición química del acero inoxidable dúplex 2205:

Tabla No 2.- Composición química del acero inoxidable dúplex 2205

%C	%Mn	%P	%S	%Si	%Cr	%Ni	%Mo	%Cu	%W	%V	%Fe
0.020	1.489	0.015	0.003	0.457	22.543	5.796	3.116	0.202	0.020	0.149	66.05

El análisis de la composición química del acero inoxidable dúplex 2205 se realizó, en el laboratorio METALTEST, INC Kent, Washington.

1.5 SOLDADURA.

La soldadura es un proceso que hace posible la unión de dos o más piezas de metal para hacerlas actuar como una sola. La soldadura se usa ampliamente para fabricar o reparar equipos elaborados de metal.

El proceso de soldadura la acción de unir los materiales que produciendo una coalescencia, calentándolos a temperatura de soldado con o sin la aplicación de presión, con la aplicación de presión sola, y con o sin el uso de material de aporte.

1.5.1 Proceso de soldadura MIG.

El concepto básico de GMAW surgió en la década de 1920, pero apenas en 1948 estuvo disponible comercialmente. La aplicación primaria de este proceso fue en la soldadura de aluminio. Por lo anterior se acuñó el término MIG del inglés (metal inert gas).

El proceso GMAW es un proceso de soldadura por arco entre un electrodo continuo de metal de aporte y el charco de soldadura. Este proceso se realiza bajo un escudo de gas inerte sin aplicación de presión³³.

El proceso GMAW puede operar en modalidades mecanizada semiautomática o automática. Todos los metales de importancia comercial, como el acero al carbono, el acero de baja aleación de alta resistencia mecánica, el acero inoxidable, el aluminio, el cobre, el titanio y las aleaciones de níquel se pueden soldar en cualquier posición con este proceso escogiendo el gas protector, electrodo y variables de soldadura apropiados.

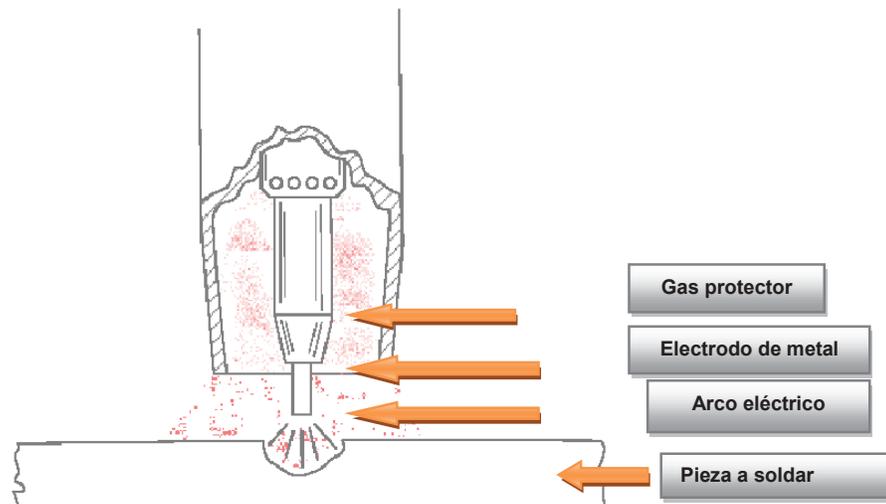


FIGURA 9. Detalle de la soldadura MIG.

A continuación se mencionan las ventajas más importantes del proceso de soldadura GMAW:

- 1) Es el único proceso de electrodo consumible que puede servir para soldar todos los metales y aleaciones comerciales.
- 2) No tiene la restricción de tamaño de electrodo limitado que se presenta con la soldadura por arco de metal protegido.

3) Puede soldarse en todas las posiciones.

4) Se logran tasas de deposición bastante más altas que con la soldadura por arco de metal protegido.

5) Como la alimentación de alambre es continua, es posible depositar soldaduras largas sin parar y volver a comenzar.

6) Casi no se requiere limpieza después de la soldadura por que no se produce mucha escoria.

Las limitaciones de este proceso son las siguientes:

1) El equipo de soldadura es más complejo, más costoso y menos transportable en comparación con otros procesos.

2) Con el proceso GMAW se complica el uso en lugares de difícil acceso porque la pistola de soldadura es más grande que un portaelectrodos de arco de metal protegido, y la pistola debe estar cerca de la unión [entre 10 y 19 mm (3/4 pulg)]³³ para asegurar que el metal de soldadura esté bien protegido.

3) El arco de soldadura debe protegerse contra corrientes de aire que puedan dispersar el gas protector. Esto limita las aplicaciones en exteriores a menos que se coloquen barreras protectoras alrededor del área de soldadura.

4) Los niveles relativamente altos de calor radiado y la intensidad del arco pueden hacer que los operadores se resistan a utilizar el proceso.

La soldadura MIG es inherentemente más productiva que la MMA (Soldadura de arco manual), donde las pérdidas de productividad ocurren cada vez que el soldador se detiene para reemplazar el electrodo consumido. En la soldadura de arco manual también es notable la pérdida cuando el restante del electrodo que es sujetado por el porta electrodo es tirado a la basura, en algunos casos es reciclado. Por cada kilogramo de varilla de electrodo cubierto comprado, solamente al rededor del 65% es aprovechado como parte de la soldadura, el resto es tirado a la basura o solo en algunos casos reciclado. El uso de

alambre sólido y el alambre tubular ha incrementado la eficiencia entre 80-95 % a los procesos de soldadura.

El proceso MIG opera en DC (corriente directa) usualmente con el alambre como electrodo positivo. Esto es conocido como "Polaridad Negativa" (reverse polarity), La "Polaridad Positiva" (straight polarity) es raramente usada por su poca transferencia de metal de aporte desde el alambre hacia la pieza de trabajo.

Continuos desarrollos al proceso de soldadura MIG lo han convertido en un proceso aplicable a todos los metales comercialmente importantes como el acero, aluminio, acero inoxidable, cobre y algunos otros. Materiales por encima de 0.76 mm (.030-in) de espesor pueden ser soldados en cualquier posición, incluyendo "de piso", vertical y sobre cabeza.

Es muy simple elegir el equipo, el alambre o electrodo, el gas de la aplicación y las condiciones óptimas para producir soldaduras de alta calidad a muy bajo costo.

1.5.2 Soldadura del acero inoxidable dúplex.

La soldadura de los aceros inoxidables dúplex esta limitada por un número de diferentes problemas de servicios, incluyendo la reducción de la dureza en la zona afectada térmicamente y la resistencia a la corrosión. Como estos problemas tienen un origen claramente metalúrgico, el modelado del comportamiento de la transformación de la zona afectada térmicamente en dichas soldaduras ha sido el asunto de un número de investigaciones anteriores. El conocimiento acerca de las reacciones que ocurren en la zona afectada térmicamente ha aumentado, a su vez, esto ha hecho posible desarrollar una nueva generación de aceros inoxidables dúplex donde las soldaduras con propiedades aceptables puedan realizarse con métodos convencionales aplicando parámetros de soldadura apropiados³⁴.

Desde un punto de vista de productividad, la aplicación de bajas temperaturas al inicio de los procesos de soldadura tales como la soldadura por haz de

electrones o soldadura por laser ofrecen un incremento de costos adicionales, particularmente en casos donde la penetración profunda en las soldaduras puede producirse en una pasada. De otro modo, la característica de los rangos de enfriamiento rápido asociados con estos métodos de soldadura da lugar a un adverso balance de ferrita y austenita en el material soldado, con una consecuente degradación de propiedades mecánicas y de corrosión.

Normalmente el problema con el bajo contenido de austenita en la zona de fusión puede ser controlado saturando con materiales de aporte, pero esto no influirá en el balance de la zona afectada térmicamente. De ahí, el agotamiento de la austenita dentro de la región de temperatura máxima alcanzada en la zona afectada térmicamente, por lo tanto probablemente durante el proceso de soldadura sería un problema en ambos casos por haz de electrones y por laser en los aceros inoxidable dúplex.

Los aceros inoxidable dúplex presentan altas propiedades al límite elástico y resistencia a la tracción, así como resistencia a la corrosión por picado y una resistencia a la corrosión intergranular más alta que los aceros inoxidable. Debido al alto contenido de cromo en la aleación y bajos contenidos de níquel y también a la presencia de elementos como Mo y Si (estabilizadores de la δ -fase ferrita) y V, C, Cr, Mn y N (estabilizadores de la γ – fase austenita) mostrando como resultado estructuras muy finas δ (cúbica centrada en el cuerpo) y γ (cúbica centrada en las caras) en la estructura de fases, cuyo volumen depende de la composición de la aleación y el tratamiento térmico al cual está sujeto ³⁵.

La soldadura de los aceros inoxidable dúplex es una técnica sumamente desarrollada. Una de la fusión más común en el procedimiento de soldadura es GTAW (Gas Tungsten Arc Welding) con energías de soldadura en el rango de 0.5 kJ mm^{-1} a 2.5 J mm^{-1} . Un factor importante en la soldadura del acero dúplex es la sensibilidad al gradiente de enfriamiento. Las mejores propiedades son alcanzadas con una microestructura conteniendo 50% de γ y 50% de δ y los materiales de aporte deben tener la misma composición del acero a soldar o ser materiales más ricos en Ni (AISI 2209). La formación de la fase austenita es

controlada por la difusión y por lo tanto eso es importante para determinar el grado de enfriamiento entre 400° C y 100° C para una mejor comprensión de los mecanismos de nucleación y de crecimiento de la fase ferrita. Los tratamientos térmicos post-soldadura no mejoran el contenido de austenita en la soldadura. Sin embargo, por el incremento del N₂ en el gas protector la fase δ puede reducirse y la fase γ puede incrementar en la piqueta de soldadura. La adición del N₂ modifica las curvas de transformación de las fases de Fe₂M y M₂₃C₆ por un tratamiento a largos tiempos y estos aumentan la posibilidad de la formación de nitruro de cromo (Cr₂N, CrN).

La microestructura de la piqueta de soldadura es normalmente dendrítica en zonas de enfriamiento rápido o globular en áreas de enfriamiento lento. Esta microestructura es en gran parte denominada como mecanismos de nucleación y crecimiento de las fases de ferrita y austenita en los límites de grano. También la austenita secundaria produce estructuras Widmastätten. El nitrógeno es altamente soluble en la austenita tiende a segregarse y puede reducir la precipitación de nitruros de cromo.

1.5.3 Soldadura entre un acero inoxidable dúplex y un acero al carbono.

Se les denomina “uniones disímiles” a la soldadura entre dos materiales (aceros) con distinta composición química. Es decir la unión entre un acero inoxidable y un acero al carbono de alta, media o baja aleación.

La necesidad de unir aceros disímiles mediante procesos de soldadura por arco eléctrico es una práctica muy poco común, pero que, en algunos casos, se hace necesario por la complejidad de algunos equipos y máquinas (como calderas recuperadoras de calor, turbinas, intercambiadores de calor, etc.) requeridos en la industria³⁶.

Los aceros inoxidables al ser calentados, en un rango de temperaturas, sufren cambios en sus propiedades que pueden conducir a la falla durante el servicio³⁷.

El fenómeno de corrosión intergranular es provocado por la precipitación de carburos de cromo en los límites de grano, por consiguiente, si la precipitación de carburos en los límites de grano, continua, se tendrá una zona descromada en estos límites. Cuando el material en estas condiciones, es puesto en contacto con un medio corrosivo se produce un rápido ataque en los límites de grano. Esta corrosión acelerada del acero, si no es detectada a tiempo, puede conducir a la falla en servicio³⁷.

Comúnmente se cree que la acción galvánica entre dos metales distintos causará que el "menos noble", acero al carbón se deteriore rápidamente y falle. Aunque la acción galvánica sí ocurre inicialmente, el acero al carbón se oxida y polariza rápidamente, inhibiendo eficazmente todo deterioro ulterior. Si el acero inoxidable se suelda directamente al acero al carbón, la sección de acero al carbón debe ser al menos dos veces más gruesa que la de acero inoxidable³⁸.

1.6 PRODUCCIÓN DE PULPA CELULÓSICA.

La pulpa se obtiene por la separación de las fibras de la madera u otros materiales fibrosos; es un producto intermedio en la manufactura del papel y cartón. Cuando la madera es la materia prima inicial, debe reducirse a un tamaño adecuado antes de pasar a la producción de pulpa. Dicho tamaño corresponde al de la madera cernida o las astillas.

La producción de pulpa se logra por medios químicos o mecánicos, o mediante combinaciones de los dos procesos. En la producción mecánica de pulpa los integrantes químicos originales del material fibroso queda inalterado, excepto por la separación de la lignina que une las fibras, y la eliminación de los solubles en agua. La producción química de pulpa tiene como objetivo la eliminación selectiva de la lignina que une las fibras, eliminando con un ataque mínimo a las hemicelulosas y las celulosas a diferentes grados.

Si el papel que va a producirse es blanco, continúa la purificación durante la etapa del blanqueo. Durante dicha etapa puede lograrse una posterior purificación, para la producción de pulpas químicas con alto contenido de alfacelulosa³⁹.

Las propiedades de los productos terminales, papeles y cartones, dependerá de las propiedades de las pulpas utilizadas en su manufactura. Estas varían a su vez con las especies de las fibras de distintas maderas o de plantas no leñosas utilizadas, así como el proceso empleado en la obtención de la pulpa.

1.6.1 Preparación de la madera.

La madera en rollo, las astillas de madera y los desperdicios de aserraderos, normalmente presentan muchos contaminantes o cuerpos extraños (clavos, tierra, corteza de madera etc.) Por lo anterior es importante, iniciar con una preparación previa a la madera, astillas o desperdicios de madera, antes de continuar con el proceso de obtención de pulpa celulósica, debido a que la preparación de la madera, depende un óptimo aprovechamiento respecto a la calidad del producto final.

Para la fabricación de celulosa se utilizan rollos (troncos) de madera, astillas de aserraderos y residuos de las industrias forestales, que de otra forma no se aprovecharían. En la primera fase de la elaboración de la celulosa se descortezan los troncos, para lo que se usan tambores de grandes dimensiones que rotan a una velocidad de 6 a 10 revoluciones por minuto. Después la madera descortezada se trocea (se hacen astillas) y se envía a un patio de almacenamiento de astillas para su homogeneización.

En la figura 10 se muestra, la preparación de la materia prima (astillas de madera), que serán procesadas.

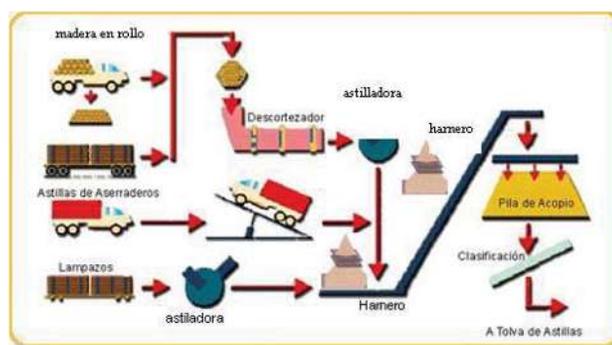


FIGURA 10. . Preparación de la madera, para la producción de pulpa celulósica.

1.6.2 Producción de celulosa Kraft

La celulosa es elaborada mediante el proceso denominado "kraft", a través del cual las astillas de maderas son cocidos en una solución alcalina basada en sulfitos y sosa cáustica para extraerles la lignina; estos componentes químicos son posteriormente recuperados para su uso, en un proceso cíclico cerrado ⁴⁰.

Los rollos de madera son descortezados, astillados y enviados a un patio de almacenamiento de astillas para su homogeneización.

Desde el patio de almacenamiento, las astillas, son extraídas, clasificadas y conducidas al proceso de cocción en el digestor continuo con licor blanco, una solución alcalina de sosa cáustica y sulfito de sodio. Resultante del proceso de cocción es la pasta de celulosa, que se clasifica, se lava y se blanquea. Una vez blanqueada, se procede a su secado y embalado final.

El licor blanco usado en la cocción, junto con la lignina disuelta, se convierte en un licor negro, el cual se concentra para luego ser quemado en calderas recuperadoras. La parte orgánica del licor negro (lignina y otros compuestos de la madera) produce la energía en el proceso de combustión, generando el vapor que se utiliza en la producción de energía eléctrica y, posteriormente, en diferentes procesos dentro de la planta industrial. La parte inorgánica, las sales minerales (cenizas), se recuperan después del proceso de combustión y son usadas en la etapa de caustificación para regenerar el licor blanco usado en cocción.

En la figura 11, se representa un diagrama esquemático de flujo del proceso para la fabricación de celulosa kraft en una fábrica. Se cargan las astillas y el licor de cocción en el digestor bien sea intermitente o continuo. El licor blanco se carga para dar la relación correcta de productos químicos a madera, y, en el caso de los digestores intermitentes, el licor negro recirculado procedente de los lavadores se agrega también para alcanzar la relación deseada licor/madera.

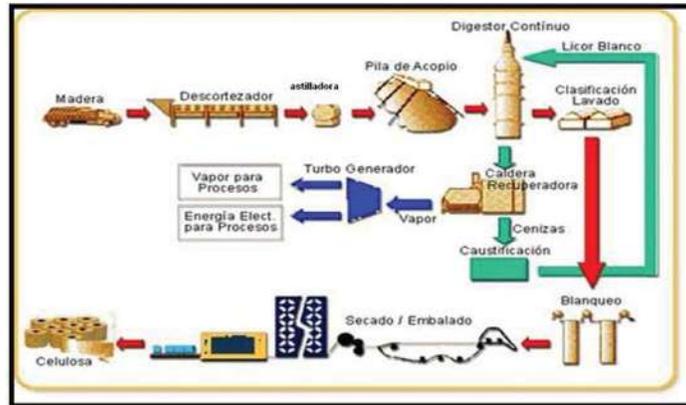


Figura 11. Diagrama esquemático del flujo en el proceso Kraft.

1.6.3 El digestor y la cocción de la astilla

Las astillas procedentes del patio de almacenamiento, son conducidas hacia la tolva de astillas, donde se impregnan con vapor de agua para eliminar su contenido de aire.

Posteriormente entran en un vaso impregnador de alta presión. En esta etapa comienza a agregarse a las astillas licor blanco, cuyos compuestos más importantes son el hidróxido de sodio (sosa cáustica), y el sulfito de sodio. Esta mezcla finalmente entra en el digestor continuo.

El digestor continuo es como una gran olla a presión con forma de cilindro, dentro del cual las astillas son sometidas a cocción con el licor blanco a altas temperaturas y presiones. La función de la cocción consiste en liberar las fibras de celulosa contenidas en las astillas, mediante la disolución de la lignina que mantiene a las fibras unidas. El rango de temperatura de cocción varía entre 130°C y 170° C., siendo más alta en la parte superior del digestor (etapa inicial). Continuamente, a través de las diversas secciones del digestor continuo, se agregan y se retiran líquidos de cocción, y a medida que la mezcla de astillas va descendiendo dentro del cilindro, se transforma lentamente en

una pasta compuesta por fibras de celulosa, lignina y licor de cocción. Una parte importante de la lignina se retira disuelta en los líquidos de cocción, en forma de licor negro (que es la mezcla de licor blanco y lignina disuelta).

En la figura 12 se muestra la fase de cocción en el digestor continuo, comenzando la carga de astillas de madera hasta la obtención del producto final.

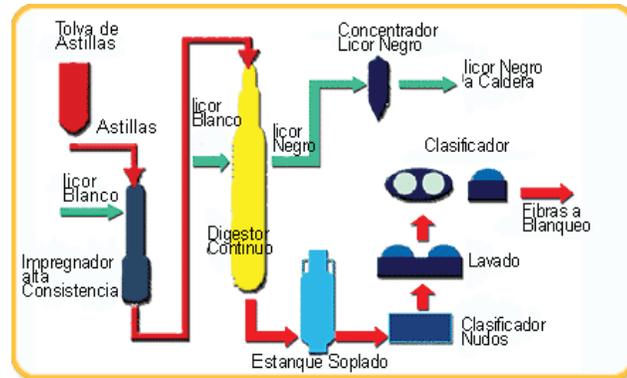


FIGURA 12. Esquema del digestor continuo y la cocción de la astilla de madera.

Durante el proceso de cocción de la astilla de madera, el licor gastado se separa de la pulpa mediante un lavado en contracorriente. A continuación, la pulpa se diluye hasta llegar a una consistencia baja, y se eliminan los contaminantes de pequeño tamaño mediante cribas finas, bien sea del tipo centrífugo o por presión, lo que en algunos casos se prosigue mediante limpiadores centrífugos.

El material ya limpio (la astilla cocida) se separa a continuación y se almacena para subsecuente procesarlo. Las pulpas con margen de rendimiento del 55% al 60%, que con frecuencia se usan para láminas, requieren una refinación suave para separar las fibras; esta refinación se realiza por lo general antes del lavado, a fin de facilitar la eliminación del licor gastado.

Al finalizar el proceso de cocción de la astilla y obteniendo la pulpa celulósica, el producto filtrado procedente de los lavadores de pulpa no blanqueada se evapora, en primer lugar en evaporadores de múltiple efecto, y a continuación,

por lo general, por contacto directo con el gas de salida del horno, a fin de lograr un contenido de sólidos del 60% o más elevado³⁹.

El licor negro se oxida con frecuencia, bien sea en altas o bajas concentraciones. Para producir al mínimo los problemas de olor causados por el sulfuro de hidrógeno que se liberaría, normalmente se agrega sulfato de sodio al licor negro concentrado, el que a continuación se incinera en el horno de recuperación.

Se produce así una ceniza que contiene principalmente carbonato de sodio y sulfuro de sodio, producto fundido que sale del horno. La mayor parte del calor de combustión pasa al horno al gas de escape, el cual recorre en secuencia una sección de caldera para generar vapor, un economizador para calentar el agua de alimentación de la caldera, y por último el evaporador de contacto directo.

Las cenizas fundidas se disuelven, se clarifican y a continuación se caustifican por reacción con cal apagada, después se elimina el carbonato de calcio para regenerar la cal, que vuelve a utilizarse en la caustificación⁴¹.

Aunque es amplia la variedad de materias primas que se convierten en pulpa mediante el proceso al sulfato, y se produce un amplio margen de pulpas con diferentes requerimientos en cuanto a su calidad, el proceso básico descrito se aplica en una medida notablemente uniforme.

Pueden encontrarse muchas variaciones tanto en el equipo como en las condiciones de producción aplicadas, pero a diferencia del proceso, la producción Kraft sigue la misma secuencia general en los pasos aplicados en la mayor parte de sus utilizaciones.

1.6.4 La corrosión en la industria de pulpa y papel.

Las pulpas de celulosa, son demasiado oscuras para emplearlas en la manufactura de papeles blancos de alto grado. El color oscuro se debe fundamentalmente a la lignina presente en la pulpa, la cual es el ingrediente

indeseable de la madera que ocasiona la mayoría de los problemas que surgen durante la producción de pulpa.

Debido a que el objetivo primario en la producción de pulpa consiste en la liberación de las fibras celulósicas, deberá entenderse que la producción de pulpa es el arte consistente en eliminar la lignina de los tejidos de las plantas leñosas. La deslignificación es la meta más importante en la producción de la pulpa celulósica blanqueada.

El proceso del blanqueo de celulosa, involucran el uso de sustancias altamente oxidantes como el cloro, dióxido de cloro, peróxidos, hipocloritos y cloratos. Estas sustancias químicas son bastante agresivas con los aceros inoxidables austeníticos, especialmente cuando se combinan con los cloruros resultantes del proceso. En el proceso de blanqueado, los tipos de ataque más frecuentes observados son el picado y la corrosión por grietas.

En la industria de pulpa y papel los daños más severos se presentan en la planta de blanqueo. Los aceros inoxidables se usan extensivamente, pero son sujetos a ataque localizado principalmente. Algunos de los procesos desarrollados más recientemente como el reciclado de los filtrados obtenidos y en el blanqueado en la fase gas, requieren de materiales más resistentes que los aceros inoxidables.

En algunos casos el uso del titanio ha protegido mejor a ciertos materiales usados en las áreas mencionadas. También se han considerado algunos plásticos de blanqueo a bajas temperaturas⁴².

Investigaciones recientes han demostrado como la corrosión en la etapa del blanqueado de la celulosa puede incrementar con el uso extensivo del agua de filtrado de la planta. Los ataques localizados como el picado y la corrosión por grietas, son bastante frecuentes en los aceros inoxidables de la serie 300, utilizados en la construcción de reactores del blanqueo; esto, como resultado de utilizar elevadas concentraciones de cloro, y altas temperaturas.

Aunque la resistencia a la corrosión localizada en este tipo de acero puede ser mejorada incrementando el contenido de cromo y molibdeno, no se ha podido conseguir que resista la alta oxidación debida al ácido clorhídrico y cloruros principalmente, producidos en la planta de blanqueo, a causa del pH tan ácido en el que se trabaja, ya que cuando los aceros inoxidable están en contacto con soluciones tan oxidantes como las usadas en este proceso, la película pasiva que se forma como protección a los ataques corrosivos es prácticamente eliminada. Otros materiales, como aleaciones base titanio o níquel, se pueden emplear, pero se debe considerar que el costo es mayor.

CAPÍTULO II.

MATERIALES Y METODOS

El acero inoxidable dúplex 2205 y el acero al carbono AISI 1018, al ser expuesto en el licor blanco, licor negro y filtrado (sustancia química utilizada para la cocción de la astilla de la madera), a 70° C se corroe. En el proceso de cocción de astilla para la fabricación del papel, se utilizan temperaturas de 130° C a 170° C. En este caso se utilizó una temperatura a 70° C, debido a que el equipo (termostato) del laboratorio de corrosión, no trabaja con temperaturas superiores a 80° C.

Para estudiar la corrosión de los dos aceros, se realizaron pruebas electroquímicas, considerando que es importante conocer la resistencia del acero expuesto a un medio corrosivo. La metodología del trabajo experimental se puede apreciar en la figura 14.

2.1 MATERIALES Y EQUIPO

El proceso de soldadura se llevó a cabo en el laboratorio de soldadura del Instituto de Investigaciones Metalúrgicas de la UMSNH. Figura 13.



FIGURA 13. (a) Fuente de potencia y (b) electrodo de soldadura.

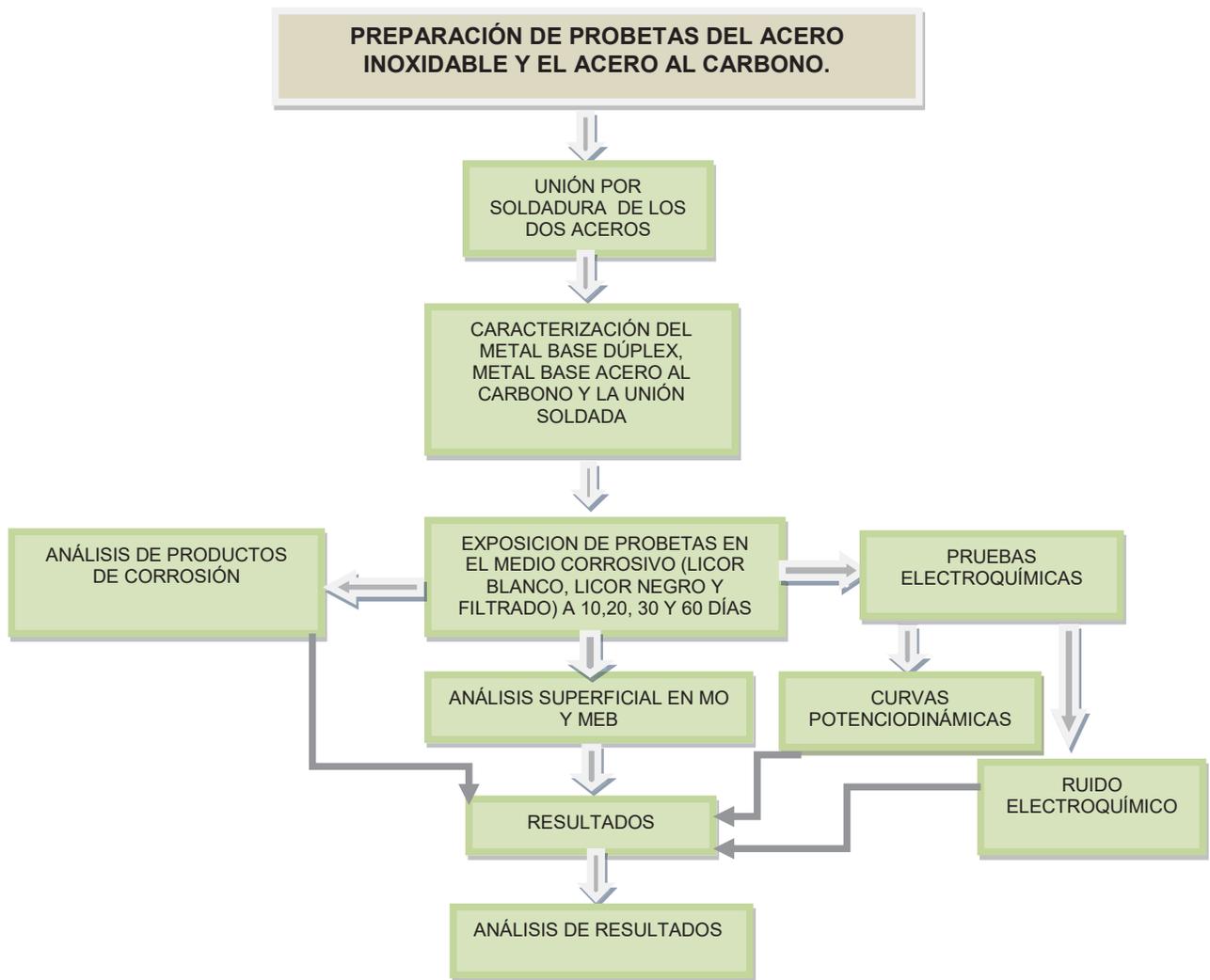


FIGURA 14. Diagrama de la metodología del trabajo experimental.

2.1.1 Soldadura de las placas de acero.

El cuerpo del digestor está elaborado principalmente de acero al carbono AISI 1018. En la zona media inferior, el digestor presenta una unión disímil de acero al carbono y acero inoxidable dúplex unidas entre si, mediante una soldadura. Una vez obtenidas las placas de acero al carbono y acero inoxidable (placas), se prosiguió a realizar la soldadura correspondiente.

Para llevar a cabo la soldadura, se utilizó el proceso tipo MIG de acuerdo a las condiciones reales que se presentan en la planta.

Las placas de acero al carbono y acero inoxidable tienen un espesor de 1/2". Para hacer posible la unión entre estos dos materiales, se realizó un bisel en "X", que se efectuó en el taller de Máquinas y Herramientas del IIM.



FIGURA 15. Elaboración del bisel en las placas de acero

Una vez obtenido el bisel en ambas placas, se procedió a realizar la soldadura en la unión de acuerdo a las condiciones de operación que se presentan a continuación:

TABLA 3. Condiciones del proceso de soldadura.

CONDICIONES DEL PROCESO DE SOLDADURA	
Proceso de soldadura:	MIG
Tipo de proceso:	semiautomático
Distancia de la pieza de trabajo al tubo de contacto:	15 mm
Tipo de gas:	Argón
Tipo de electrodo:	ER-308L
Rango de Voltaje:	28-30 volts
Corriente:	1ra pasada 260 Amps, 2da pasada 274 Amps

En la figura 16 se muestra la elaboración del proceso de soldadura tipo MIG, bajo las condiciones de operación que se muestran en la tabla 3.



FIGURA 16. Ejecución del proceso de soldadura tipo MIG.

2.2 METALOGRAFÍA DEL METAL BASE Y LA UNIÓN SOLDADA DE LOS ACEROS.

Con el propósito de identificar las fases presentes en los materiales utilizados (acero al carbono y acero inoxidable dúplex) se efectuó un estudio de

metalografía. Dicho estudio, se elaboró en el laboratorio de metalografía del IMM-UMSNH.

Las muestras de acero al carbono y acero inoxidable, se prepararon metalográficamente utilizando papel lija del número 200, 500, 800, 1000, 1200 y 1500. Después, se pulieron hasta obtener un acabado espejo en la máquina pulidora marca Buehler modelo Ecomet 3. Para realizar el pulido se utilizó pasta de diamante grado 1 y grado 3.

En la figura 17, se observa el pulido y el secado de la muestra metálica.

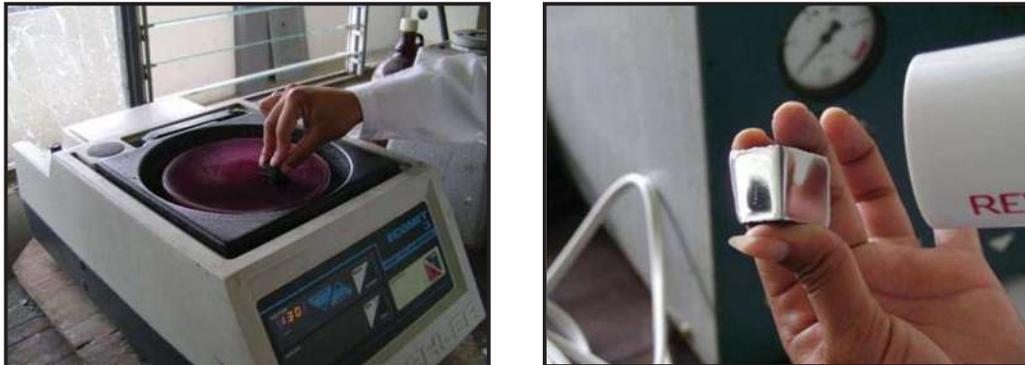


FIGURA 17. Proceso de pulido y obtención del acabado espejo para las muestras metálicas.

Después de pulir las muestras hasta obtener un acabado espejo, se continúa con el ataque químico que tiene como objetivo revelar las fases presentes en ambos materiales. La unión soldada y metal base del acero al carbono se atacaron con nital al 2%, con la siguiente composición química:

2 ml HNO₃

98 ml C_2H_5OH

Unión soldada y el metal base del acero dúplex, se atacó con ácido cúprico, con la siguiente composición química:

3.125 gr $CuCl_2$

12.5 ml C_2H_5OH

7.5 ml HCl

En la figura 18, se observa el vidrio de reloj con nital al 2 %, para realizar el ataque químico de la muestra metálica.



FIGURA 18. Ataque químico y revelado de las fases en las muestras de acero.

2.3 PREPARACIÓN DE LAS MUESTRAS DE ACERO PARA PRUEBAS ELECTROQUÍMICAS.

Una vez obtenida la unión soldada entre ambos aceros, se procedió a cortar transversalmente la placa en secciones de 2mm de espesor. Este proceso se llevó a cabo, en la cortadora marca Titanium del laboratorio metal- mecánica, de la Facultad de Ingeniería Mecánica. Se utilizó un refrigerante para evitar el sobrecalentamiento en el material. Con este procedimiento de corte se obtuvieron aproximadamente 50 muestras de la unión soldada de los dos aceros.

Para hacer posible la realización de las pruebas electroquímicas, se efectuaron cortes en las placas de 2 mm, para obtener probetas con un área 1 cm² aproximadamente. Antes de llevar a cabo los cortes, las placas fueron marcadas para delimitar el área que comprende el metal base y la zona afectada térmicamente de ambos materiales. Una vez que se delimitó el área del metal base y la zona afectada térmicamente, se procedió a realizar los cortes en la guillotina.

Las placas cortadas a 2mm de espesor y las probetas de 1 cm², se observan a continuación en la figura 19.



FIGURA 19. Placas cortadas a 2mm de espesor y probetas de 1 cm².

Se obtuvieron 56 probetas con un área de 1 cm² aproximadamente, y se introdujeron en el medio corrosivo (tubo de ensaye), para las pruebas electroquímicas correspondientes. Las probetas se pulieron con papel lija del número 500, 800, 1000 y 1200, particularmente las probetas que serían observadas en el microscopio electrónico de barrido.

Se obtuvieron 84 probetas o electrodos de trabajo, con un área de 1 cm² y se utilizaron como electrodos para realizar las pruebas electroquímicas. Estas placas se unieron a un alambre de cobre mediante una soldadura de estaño, posteriormente se encapsularon con una resina epóxica, utilizando un

catalizador para obtener una solidificación más rápida y uniforme. Se consideraron tres placas encapsuladas para cada prueba de corrosión. Antes de iniciar las pruebas electroquímicas correspondientes, las probetas encapsuladas se pulieron ligeramente con mallas del número 500.

Las probetas o electrodos de trabajo, fueron preparados de acuerdo con la norma ASTM G- 90⁴³.

Los electrodos de trabajo para llevar a cabo las pruebas electroquímicas, se muestran a continuación en la figura 20.



FIGURA 20. Probetas encapsuladas (electrodos de trabajo) para la elaboración de pruebas electroquímicas.

2.4 EXPOSICIÓN DE LAS MUESTRAS EN EL MEDIO CORROSIVO.

Se utilizaron 2 probetas de 1cm² para depositarlas en tubos de ensaye, con un contenido de sustancias corrosivas tales como el licor blanco, licor negro y filtrado (sustancias químicas utilizadas en el proceso de cocción de la astilla de madera). El tiempo de exposición fue de 10, 20, 30, y 60 días, en un horno (marca FELISA) a 70° C, en el Laboratorio de Corrosión de este Instituto. Una probeta se utilizó para ser observada al microscopio óptico y la otra para

observarse en el microscopio electrónico de barrido, cuyas imágenes se mostrarán más adelante.

En la figura 21 se observa la exposición de las probetas (tubos de ensaye) en el horno, con sus respectivos medios corrosivos (licor negro, licor blanco y filtrado).



FIGURA 21. Exposición de las probetas a 10, 20, 30 y 60 días, en el horno a 70° C.

Al finalizar el periodo de exposición de las muestras, se prosiguió a realizar las pruebas electroquímicas, utilizando el contenido del tubo de ensaye (licor negro, licor blanco y filtrado) como electrolito en las pruebas electroquímicas, cuyo procedimiento y resultados se mostraran en las siguientes páginas.

2.4.1 Preparación de las muestras para observación en el microscopio electrónico de barrido.

Al finalizar el periodo de exposición, se extrajeron de los tubos de ensaye las muestras de acero pulidas, separándolas de las otras muestras que se utilizaron para observarlas en el microscopio óptico, colocándolas en cajas petri con su respectivo nombre. Las probetas que se observaron el microscopio electrónico de barrido, recibieron una preparación previa que consiste en

metalizar la probeta con una capa fina de cobre, con la finalidad de aumentar su conductividad y observar mejor las características de la superficie. Dicho proceso de metalizado se efectuó en el Laboratorio de Microscopia Electrónica de barrido, del IMM.

2.5 DETERMINACIÓN DE LA DENSIDAD, DIÁMETRO Y PROFUNDIDAD DE PICADURA.

Para determinar la densidad, diámetro y profundidad de picadura de las probetas, fue necesario extraerlas del contenido los tubos de ensaye (licor negro, licor blanco y filtrado) después de cumplir con un periodo de exposición. Una vez extraídas las probetas, se limpiaron con agua y jabón común, después se colocaron en cajas petri asignándoles un nombre para su identificación.

2.5.1 Determinación de la densidad de picadura

La densidad de picadura se expresa como el número de picaduras localizadas por unidad de área. Para este caso se utilizó un centímetro cuadrado. El conteo de picaduras se realizó por una inspección visual a través del microscopio óptico NIKON, del laboratorio de microscopia óptica del IMM. Para realizar el conteo de las picaduras, se utilizaron imágenes con aumento de 50X. Posteriormente se registró el número de picaduras sobre el área (1 cm²).

2.5.2 Medición de la profundidad de picadura.

La profundidad de picadura es un parámetro muy importante que se debe considerar en la corrosión de los materiales. Por lo tanto el procedimiento que se siguió para obtener este parámetro fue, medir la profundidad de las picaduras eligiendo las más grandes que se encuentran en un área. La profundidad de las picaduras se calculó primeramente enfocando la superficie no corroída y después el fondo de la picadura, obteniendo una diferencia en la lectura que marca el micrómetro del microscopio. Para ello se utilizaron imágenes de 500X. La profundidad de picadura se mide en micras⁴⁴.

2.5.3 Medición del diámetro de picadura.

Para la determinación del diámetro de picadura, se utilizó una regla graduada en micras marca PYSER S78, la cual fue montada sobre la plantilla del microscopio óptico marca NIKON para obtener una fotografía de la regla a 100X. Después la fotografía de la regla se imprimió. Posteriormente se obtuvieron las imágenes de las muestras a estudiar a 100X y se fotografiaron. Las imágenes fotográficas de las probetas a estudio, se descargaron en una computadora de escritorio. Posteriormente estas imágenes se observaron en el monitor de la computadora, y la hoja impresa con la imagen de la regla se sobrepuso en el monitor de la computadora y así se midió el diámetro de las picaduras en unidades de micras.

2.6 PRUEBAS ELECTROQUÍMICAS.

Para realizar las pruebas electroquímicas en este proyecto de investigación, se requirió el uso de las técnicas electroquímicas por medio de las cuales se introduce una señal eléctrica en el sistema que se estudia y se obtiene información del mismo, analizando la respuesta eléctrica que genera esta señal. Con esto, se pueden realizar diversos estudios del material de interés, por ejemplo: determinación del potencial de corrosión, análisis de Tafel, curvas de polarización, resistencia a la polarización lineal, ruido electroquímico, análisis de corrosión localizada etc. Además determinar parámetros tan importantes como la velocidad de corrosión, potencial de protección, potencial de ruptura, etc; y así, se puede obtener información de que tan resistente es un material de interés tecnológico frente a un determinado medio agresivo.

2.6.1 Curvas de polarización potenciodinámicas (CP)

Para realizar las pruebas de polarización potenciodinámicas (CP) y de resistencia a la polarización lineal (RPL), se utilizó un potencióstato marca Solartron modelo SI 1280B, y para el análisis de los datos obtenidos de las pruebas se utilizó el software: Corrview v.1.5c.

Las mediciones de las pruebas de corrosión se realizaron con una celda electroquímica equipada con tres electrodos: el electrodo de prueba o electrodo de trabajo (acero al carbono y acero inoxidable) con el cual se obtiene una mejor distribución de la corriente, y el electrodo de referencia (electrodo de calomel), el cual es un electrodo no polarizable cuyo potencial permanece constante para cualquier valor de corriente. También se utilizó el capilar de Luggin con el propósito de disminuir la caída óhmica. Este capilar se colocó muy cerca del electrodo de trabajo (1-2 mm aproximadamente).

La solución que se obtuvo de los tubos de ensaye expuestos a un periodo de tiempo, se colocó en la celda para efectuar la prueba electroquímica correspondiente.

En la figura 22 se representa, el arreglo experimental que se utilizó para efectuar las pruebas electroquímicas de CP. La temperatura requerida para este procedimiento, se reguló con un reóstato modelo SLIDAC SE110, este se conecta a la celda electroquímica haciendo variar la resistencia en el circuito eléctrico.

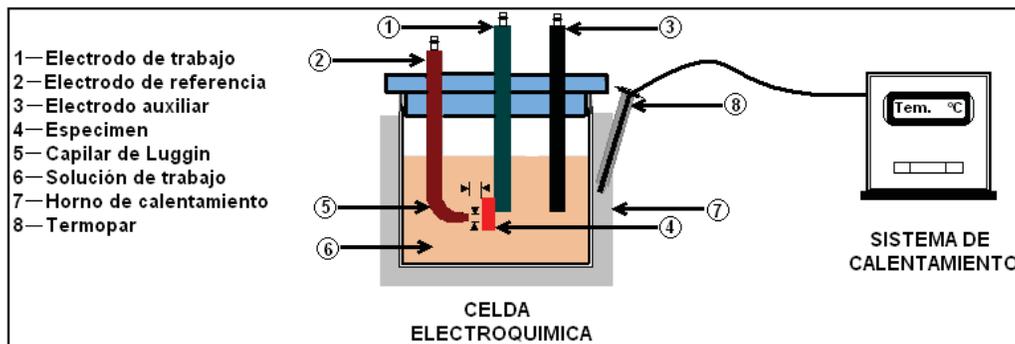


FIGURA 22. Celda electrolítica con sus partes componentes⁴⁵.

Las curvas de polarización potenciodinámicas se realizaron conforme se cumplieron los periodos de 10, 20, 30 y 60 días de exposición en los medios corrosivos (licor blanco, licor negro y filtrado).

Para efectuar las pruebas electroquímicas de polarización (CP), se utilizó una velocidad de barrido de 5 mv/seg, de acuerdo al método estándar para la medición de curvas de polarización potenciodinámicas.

Para realizar las mediciones de curvas de polarización potenciodinámica, se utilizaron muestras del medio corrosivo (licor blanco, licor negro y filtrado). El arreglo experimental se presenta en la figura 23.

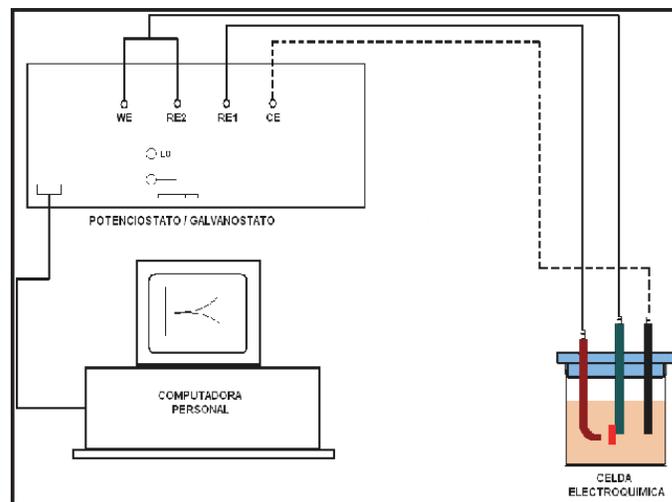


FIGURA 23. Arreglo experimental de la medición de curvas de polarización potenciodinámica. Donde WE= electrodo de trabajo, RE2= electrodo de referencia 2 (cortocircuitado con WE), RE1= electrodo de referencia (calomel), CE= electrodo auxiliar (grafito).

2.6.2 Ruido Electroquímico.

Las pruebas electroquímicas se realizaron utilizando tres electrodos: dos electrodos de trabajo de cada tipo de acero (un par de acero al carbono y un par de acero inoxidable), y el electrodo de referencia (electrodo de calomel).

Para realizar las mediciones de ruido electroquímico, se utilizaron muestras del medio corrosivo (licor blanco, licor negro y filtrado). El arreglo experimental se presenta en la figura 24.

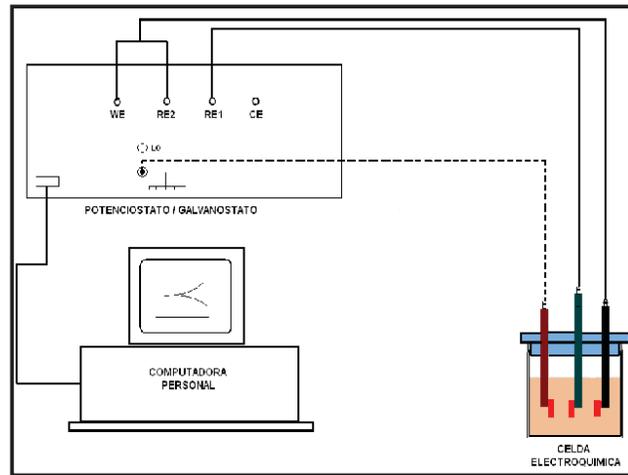


FIGURA 24. Arreglo experimental para la medición del ruido electroquímico, usando dos electrodos de trabajo (AISI 1018 y dúplex 2205), y un electrodo de referencia (calomel). Donde WE = electrodo de trabajo, RE2 = electrodo de referencia 2 (cortocircuitado con WE). RE1 = electrodo de referencia (calomel). El tercer electrodo de trabajo se conectó a la tierra del equipo.

Con la técnica de ruido electroquímico, se obtuvo el índice de localización (IL), el cual es un parámetro definido como la relación de la desviación estándar de la corriente medida (σ_i), entre la raíz cuadrada media (RMS, por sus siglas en inglés) de la corriente media (I_{RMS}).

En términos generales se puede decir que es una medición de la señal, incluyendo el efecto de la corriente directa o la medida de la corriente. El valor de la I_{RMS} fue obtenido por el medio del software Corrview v. 1.5c. Por lo tanto IL es:

$$IL = \frac{\sigma_i}{I_{RMS}} \quad (13)$$

El IL es una medida de distribución de los datos alrededor de los valores de I_{RMS} . Este tiene valores que oscilan entre 0 y 1 ($0 \leq IL \leq 1$). Así, valores de IL cercanos a 1, indica que el proceso está siendo dominado por corrosión

localizada. Mientras que valores cercanos a 0, indica que el proceso está siendo dominado por corrosión uniforme⁴⁶.

2.6.3 Cálculo de la velocidad de corrosión.

La velocidad de corrosión (V_{corr}) para las pruebas electroquímicas de curvas de polarización potenciodinámicas se determinó por el medio del uso del software Corriew v. 1.5c., el cual utiliza el método de Extrapolación de Tafel, que consiste en la extrapolación de la región lineal (zona Tafeliana) encontrada en las zonas anódicas y catódicas de una curva de polarización de una polarización experimental, hasta un valor de sobrepotencial igual a E_{corr} .

Se realiza la intersección con el eje correspondiente a la densidad de corriente, dándonos en este punto de intersección, la densidad de corriente de corrosión (i_{corr}), como se muestra en la figura 25.

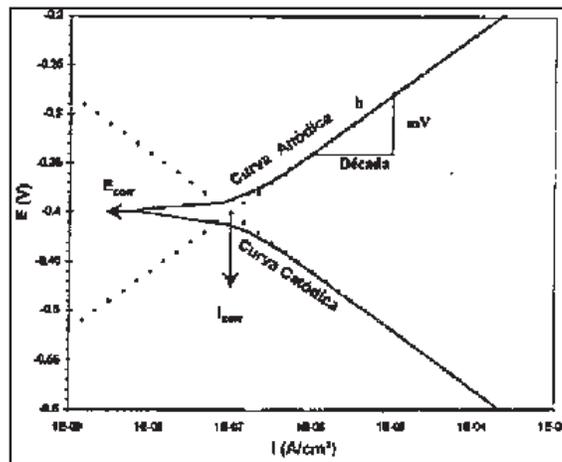


FIGURA 25. Método de Extrapolación de Tafel para la determinación de la (i_{corr}), donde b es la pendiente de Tafel.

Al obtener la densidad de corriente de corrosión (i_{corr}), el software requiere de la ecuación 14, para determinar la velocidad de corrosión en milésimas de pulgada por año (MPY):

$$V(\text{corr})_{\text{MPY}} = \frac{i_{\text{corr}}(\text{A} / \text{cm}^2) * \text{Peso equivalente}(\text{g} / \text{equivalente}) * 393.7(\text{mls} / \text{cm})}{\text{Densidad}(\text{g} / \text{cm}^3) * 96500(\text{coulomb} / \text{equivalente})} \quad (14)$$

Donde:

V_{corr} = velocidad de corrosión en milésimas de pulgada por año (MPY).

i_{corr} = densidad de corriente de corrosión (A/cm^2).

Densidad del acero Dúplex 2205 = ($7.8 \text{ g}/\text{cm}^3$)

Densidad del acero al carbono AISI 1018= ($7.87 \text{ g}/\text{cm}^3$)

Peso equivalente del acero Dúplex 2205= $64.10 \text{ gr}/\text{eq}$

Peso equivalente del acero al carbono AISI 1018 = $28.161 \text{ gr}/\text{eq}$.

El peso equivalente de ambos aceros se obtuvo mediante la siguiente ecuación:

$$EW = N_{\text{eq}}^{-1} \quad (15)$$

Donde:

E= equivalente.

W= peso

N_{eq}^{-1} = el recíproco del número equivalente.

Por lo tanto las unidades del peso equivalente, se determinaron bajo el siguiente criterio:

$$N_{\text{eq}} = \sum \frac{\% n_i}{PM_i} \quad (16)$$

Donde:

%= porcentaje del número de elementos.

n_i = número de oxidación de cada elemento (eq/mol)

PM= peso molecular (gr/mol).

Aplicando el recíproco finalmente, nos quedan las unidades en **gr/eq**.

2.7 ENSAYOS DE DUREZA.

Las pruebas de dureza Vickers, se efectuaron en el durómetro que se localiza en el Laboratorio de Pruebas Físicas y Ensayos Mecánicos que se ubica en el Instituto Tecnológico de Morelia.

Se realizaron las pruebas de dureza con la finalidad, de diferenciar la zona afectada térmicamente y el metal base en las probetas, a partir de los cambios del valor de la dureza (incremento o disminución de la dureza). A partir de los valores obtenidos, se determinó el límite entre la zona afectada térmicamente (acero al carbono y acero inoxidable) y el metal base (acero al carbono y el acero inoxidable) en las probetas utilizadas para estas pruebas.

2.7.1 Pruebas de dureza Vickers.

Para hacer posible estas pruebas se utilizaron dos probetas de acero al carbono y de acero inoxidable. Las probetas contienen, el cordón de soldadura, la unión del acero al carbono y el metal base de ambos aceros.

Se utilizó el durómetro marca CV 700, que se encuentra en el laboratorio de pruebas físicas y ensayos mecánicos, que se localiza en el instituto tecnológico de Morelia.

Se realizaron varias indentaciones a lo largo de la probeta a una distancia de 3 mm entre ellas, como se observa en la figura 26(a). Las pruebas se realizaron con un penetrador de diamante, aplicando una carga de 980 N. El tiempo de aplicación de la carga fue de 15 segundos aproximadamente.

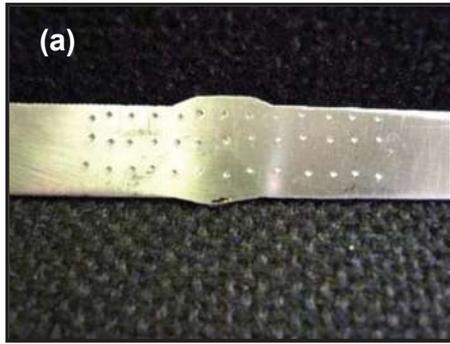


FIGURA 26. 26(a) Probeta para la realización de pruebas de dureza Vickers y 26(b) Equipo para realizar las pruebas Vickers.

CAPITULO III.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

3.1 ANÁLISIS DE LA METALOGRAFÍA DEL METAL BASE Y LA UNIÓN SOLDADA DE LOS ACEROS.

Después de realizar el ataque químico, las fases presentes en la microestructura de ambos aceros, se observaron en el microscopio óptico metalográfico marca Nikon modelo Epiphot 300. Se utilizaron aumentos de 50X, 100X, 200X, 500X y 1000X.

En la figura 27 (a) se puede observar una estructura de ferrita y austenita, microestructura característica del acero inoxidable dúplex 2205. En la figura 27 (b) se puede observar una estructura de ferrita y perlita.

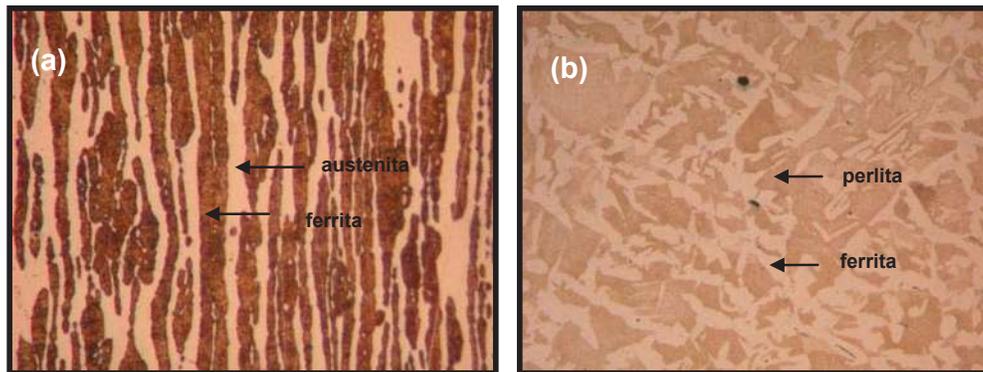


FIGURA 27. (a) acero inoxidable dúplex 2205 metal base 200X. (b) acero al carbono AISI 1018 metal base 200X.

En la figura 28 (a) representa la unión soldada del acero al carbono, en la cual se puede observar una estructura de bainita. En la figura 28 (b) se observa la

unión soldada del acero inoxidable, en la cual se puede observar el cordón de soldadura y las fases de ferrita y austenita.

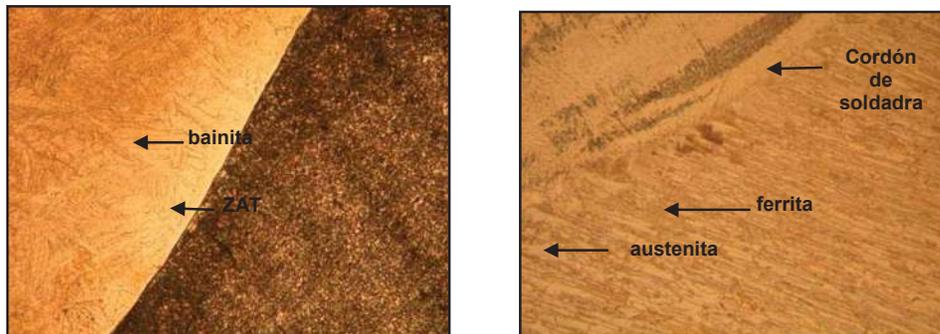


FIGURA 28. (a) Unión soldada del acero al carbono 100X. (b) ZAT del acero inoxidable dúplex 100X.

3.2 PRUEBAS ELECTROQUÍMICAS.

3.2.1 Curvas de polarización potenciodinámica (CP).

En todas las pruebas electroquímicas que se realizaron, se utilizó un Potenciostato marca Solartron Modelo1280B, en una celda de tres electrodos, el electrodo de referencia fue de calomelanos saturado. Con este equipo se obtuvieron los resultados de las curvas de polarización potenciodinámicas (CP), ruido electroquímico (RE), y los potenciales de electrodo abierto.

Las curvas de polarización potenciodinámica se analizaron con el programa CorrWare versión 2.90 con una velocidad de barrido de 5 mv/seg. Para realizar estas pruebas se utilizó licor blanco, licor negro y filtrado como medios corrosivos, por periodos de 10, 20, 30 y 60 días de exposición de acero al carbono (AISI 1018) y acero inoxidable (dúplex 2205) en cada uno de los medios corrosivos.

Las figuras 29, 30, 31 y 32 representan las curvas de polarización seleccionadas para 10, 20, 30 y 60 días, obtenidas para el acero al carbono y el acero inoxidable, en los medios corrosivos.

La figura 29 se observa el comportamiento de las curvas de polarización potenciodinámica de las muestras del metal base de acero al carbono comparando el comportamiento de una curva respecto a la otra. Las muestras estuvieron expuestas en la solución de licor blanco a 70° C, pero a diferentes periodos de exposición, una a 10 días y la otra a 60 días. Considerando que a menor potencial de corrosión, y a mayor densidad de corriente se obtiene una velocidad de corrosión mayor. Por lo tanto se observa en las curvas de polarización potenciodinámica de la figura 29, que conforme aumenta el tiempo de exposición, los potenciales de corrosión se desplazan hacia los valores más negativos y las densidades de corriente hacia los valores más altos. En este caso a 10 días se presenta un valor de $E_{corr} = -0.78081$ volts y se obtuvo un valor de $V_{corr} = 2.9963$ mpy. A 60 días de exposición se obtiene un valor de $E_{corr} = -1.0737$ volts y un valor de $V_{corr} = 17.706$ mpy.

A 60 días de exposición se obtuvo un valor de V_{corr} mayor que el de 20 días, esto se debe a la pérdida de la propiedad de pasivación del metal, y de acuerdo a la composición química del acero al carbono AISI 1018, se comprueba que este material cuenta con una resistencia a la corrosión muy baja.

La figura 30 representa la comparación del comportamiento de las curvas de polarización potenciodinámica, entre dos muestras de ZAT de acero al carbono, inmersas en licor negro a 70° C, a diferentes periodos de exposición (10 y 30 días). Se puede observar que conforme aumenta el tiempo de exposición, los potenciales de corrosión se desplazan hacia los valores más negativos, por ejemplo en la probeta expuesta a 30 días presenta un valor de $E_{corr} = -0.92496$ volts por lo tanto se obtuvo una $V_{corr} = 17.25$ mpy. La probeta que estuvo expuesta a 10 días, presenta un valor de $E_{corr} = -0.79938$ volts, por lo tanto se obtuvo un valor de $V_{corr} = 11.441$ mpy.

En la probeta que estuvo expuesta a 30 días, ocurrió el mismo fenómeno de la pérdida de la propiedad de pasivación del metal y siendo aun más susceptible a la corrosión en la ZAT, debido a la acumulación de esfuerzos residuales.

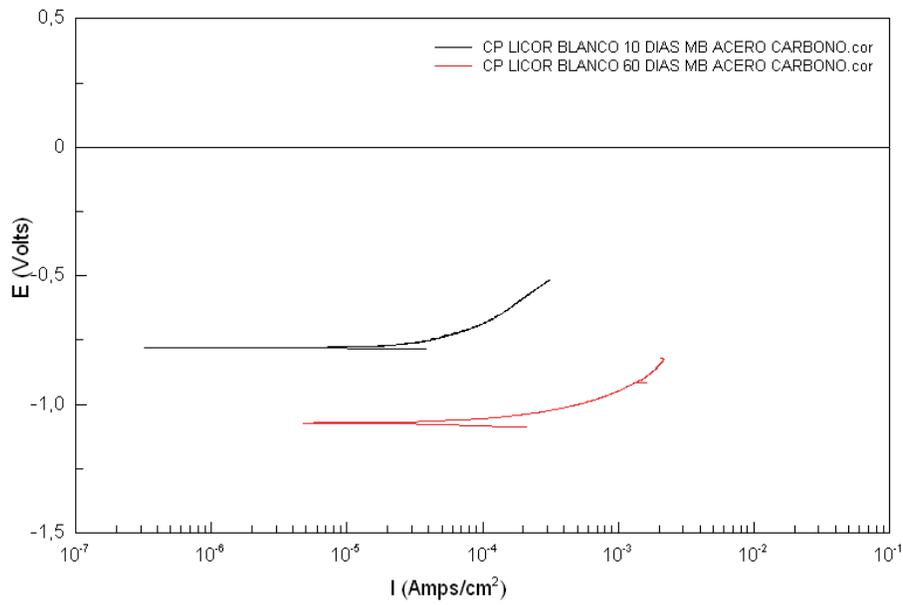


FIGURA 29. Curvas de polarización potenciodinámica del metal base del acero al carbono expuesto en licor blanco a 70° C en un periodo de 10 y 60 días.

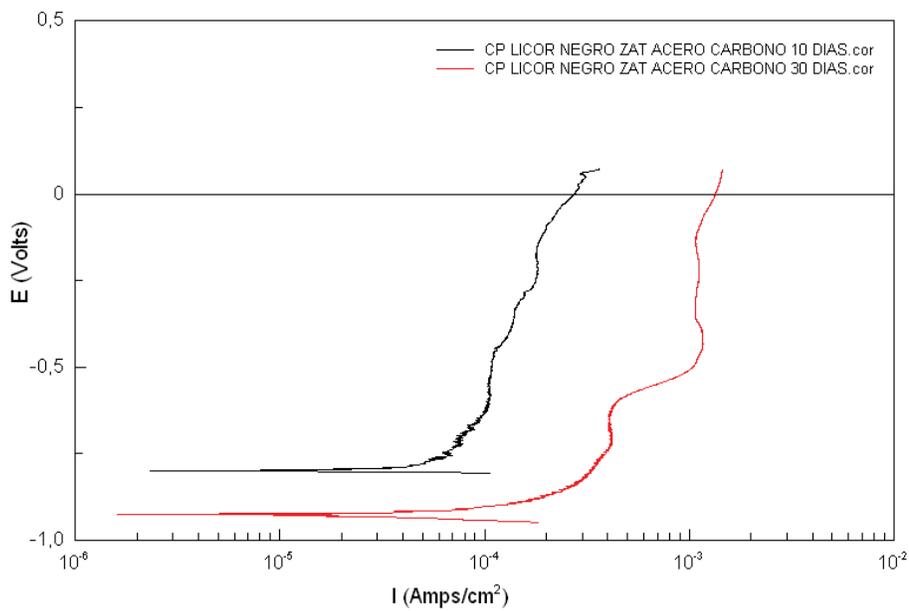


FIGURA 30. Curvas de polarización potenciodinámica de la ZAT del acero al carbono expuesto en licor negro a 70° C en un periodo de 10 y 30 días.

Se sabe, que el acero inoxidable, en general, presenta una mayor resistencia a la corrosión, que los aceros al carbono. Los aceros inoxidables presentan una mayor resistencia a la corrosión, debido a la presencia de Cr, Ni y Mo principalmente. El acero inoxidable dúplex presenta una resistencia a la corrosión, incluso mayor que la de un acero inoxidable austenítico, sin embargo, las figuras 31 y 32 demuestran la presencia del fenómeno de corrosión en el acero inoxidable dúplex.

Se realizaron las pruebas electroquímicas correspondientes, en el acero inoxidable dúplex utilizado en el digestor, cuyos resultados son los siguientes:

En la figura 31 se representa la comparación del comportamiento de las curvas potenciodinámica entre dos probetas de metal base de acero inoxidable, expuestas en filtrado a 70° C, a diferentes periodos de exposición 20 y 60 días. Se observa que con el incremento del tiempo de exposición los potenciales de corrosión se desplazan hacia los valores más negativos, obteniendo un valor de velocidad de corrosión mayor. Por ejemplo para la probeta de 60 días de

exposición se obtuvo un valor de $E_{corr} = -0.41074$ volts y un valor de $V_{corr} = 4.6273$ mpy. Para la probeta de 20 días de exposición se obtuvo un valor de $E_{corr} = -0.33623$ Volts y valor de $V_{corr} = 1.5301$ mpy..

En la figura 32 se representa la comparación del comportamiento de las curvas potenciodinámica entre dos probetas de la ZAT de acero inoxidable, inmersas en licor negro a 70° C, a distintos tiempos de exposición (20 y 30 días). Se observa en la curva de la muestra expuesta a 30 días, que el potencial de corrosión se desplaza hacia los valores mas negativos obteniendo un valor de $E_{corr} = -0.85793$ volts y una $V_{corr} = 1.1515$ mpy. La probeta que estuvo expuesta a 20 días presentó una $E_{corr} = -0.52856$ volts y una $V_{corr} = 1.0167$ mpy.

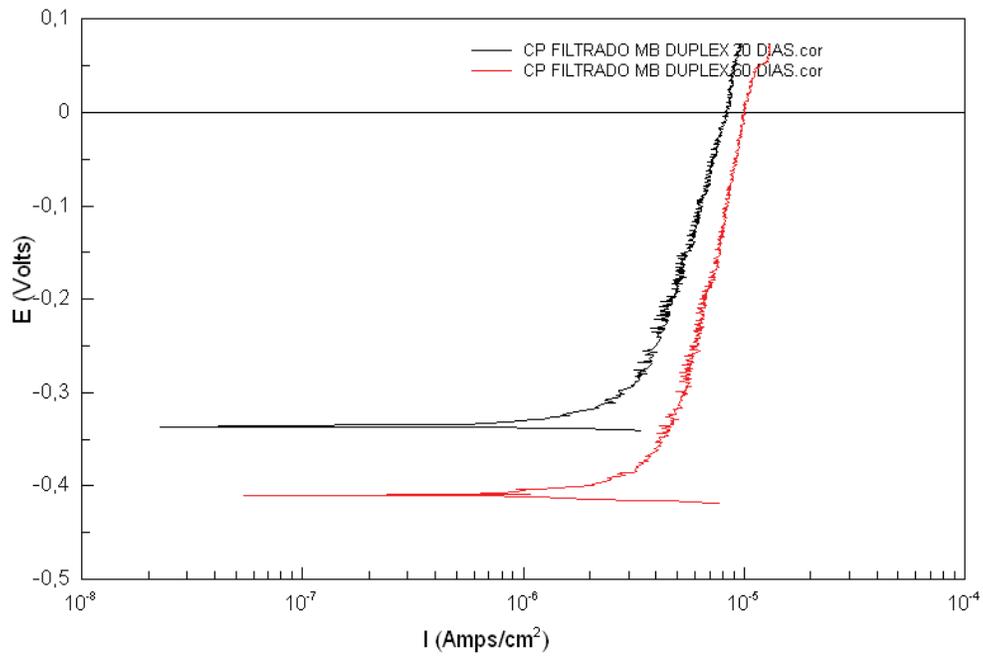


FIGURA 31. Curvas de polarización potenciodinámica del metal base del acero inoxidable dúplex expuesto en filtrado a 70° C en un periodo de 20 y 60 días.

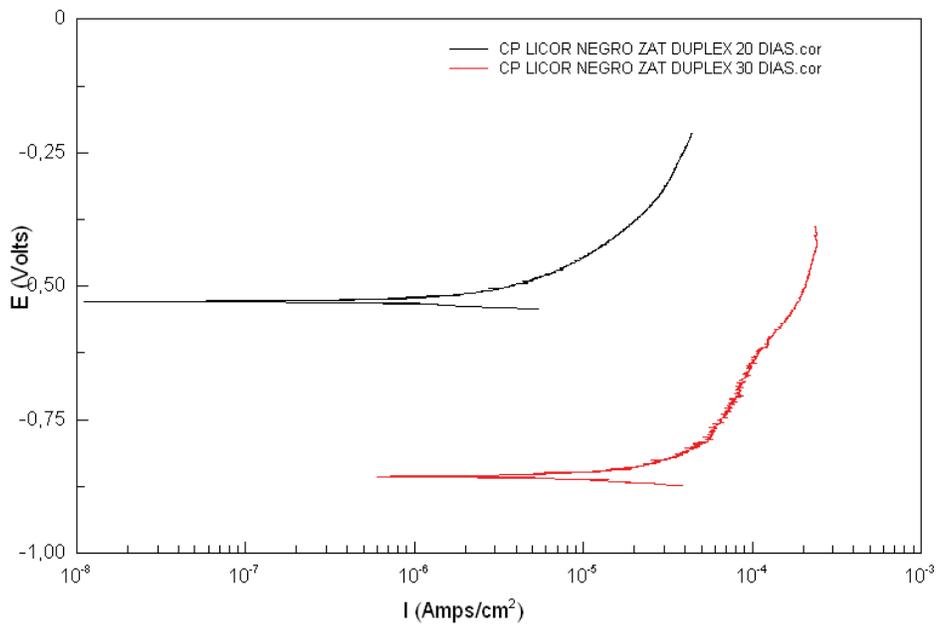


FIGURA 32. Curvas de polarización potenciodinámica de la ZAT del acero inoxidable dúplex expuesto en licor negro a 70° C en un periodo de 20 y 30 días.

Con los resultados anteriores se demuestra que la tendencia del incremento del potencial a valores más negativos conforme aumenta el tiempo de exposición del acero en el medio corrosivo, así como la densidad de corriente a valores más positivos y, como consecuencia, las velocidades de corrosión (ver la tabla No 4), aumentan considerablemente, obteniendo una mayor velocidad de corrosión en el metal base del acero al carbono expuesta a 60 días, seguido por la ZAT del acero al carbono expuesta a 30 días.

Comparando los valores obtenidos de las pruebas de curvas de polarización potenciodinámica en el acero al carbono y el acero inoxidable, se deduce que los valores de V_{corr} son menores en el acero inoxidable debido a que presenta una propiedad de pasivación mayor que el acero al carbono.

TABLA No 4. Potencial y velocidad de corrosión obtenidos de las curvas de polarización del licor negro, licor blanco y filtrado en metal base del acero al carbono.

PARAMETROS	LICOR BLANCO	LICOR NEGRO	FILTRADO	TIEMPO (DÍAS)
E_{corr} (v)	-0.78081	1.8388	-0.79711	10
V_{corr} (mpy)	2.9963	0.98906	1.4965	
E_{corr} (v)	-0.48791	-0.62956	-0.073357	20
V_{corr} (mpy)	3.8439	0.00018757	0.13552	
E_{corr} (v)	-0.42148	-0.47199	-0.51946	30
V_{corr} (mpy)	10.821	0.0015146	1.0446	
E_{corr} (v)	-1.0737	-0.51111	-0.60165	60
V_{corr} (mpy)	17.706	1.744	2.6543	

De acuerdo con las condiciones reales de la planta papelera, cabe aclarar, que la cocción de la astilla, inicia con la utilización de licor blanco en la zona superior del digestor. El licor blanco desciende al mismo tiempo, con la astilla convirtiéndose el licor blanco en licor negro. Por lo tanto el licor negro, se

localiza en la zona media inferior del digestor, afectando principalmente la unión soldada (metal base y la zona afectada térmicamente) de ambos aceros.

Esta información fue adquirida, de manera verbal en por el encargado del área de cocción de la astilla de madera, de la planta papelera.

TABLA No 5. Potencial y velocidad de corrosión obtenidos de las curvas de polarización del licor negro en la ZAT acero al carbono.

PARAMETROS	LICOR NEGRO	TIEMPO (DÍAS)
E_{corr} (v)	-0.79938	10
V_{corr} (mpy)	11.441	
E_{corr} (v)	-0.56913	20
V_{corr} (mpy)	15.373	
E_{corr} (v)	-0.92496	30
V_{corr} (mpy)	17.25	
E_{corr} (v)	-0.69262	60
V_{corr} (mpy)	22.642	

En la figura 33 y 34 se observa el comportamiento del potencial de corrosión, del metal base y la ZAT del acero al carbono, cuyos valores se muestran en las tablas No 4 y 5.

En la figura No 33, se observa que los valores más negativos del potencial de corrosión, los presenta el metal base del acero al carbono, con un valor de E_{corr} de -1.0737 volts, cuya probeta, estuvo inmersa en licor blanco con un lapso de tiempo de 60 días, a 70° C. En seguida, la ZAT del acero presenta un valor de E_{corr} de -0.92496 a 30 días. Los valores de E_{corr} los presenta la probeta de metal base de acero al carbono inmersa en licor negro.

También se puede observar en todas las muestras, que el valor de E_{corr} tiende hacia los valores más negativos conforme aumenta el tiempo de exposición de las probetas.

En la siguiente figura No 34, muestra los valores de la velocidad de corrosión del metal base y la ZAT del acero al carbono. Cuyos valores se muestran en las tablas No 4 y 5.

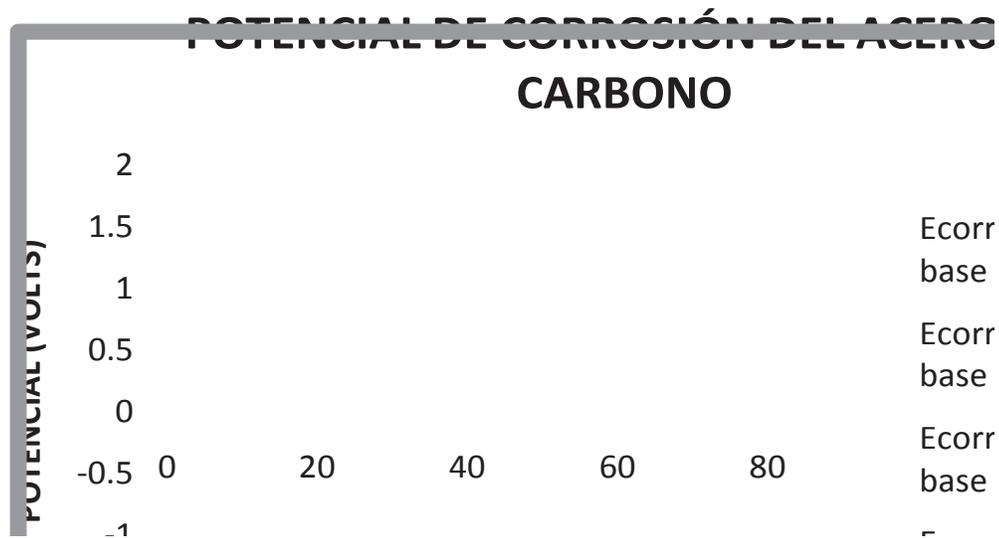


FIGURA 33. Comportamiento del potencial de corrosión, en el metal base y la ZAT del acero al carbono respecto al tiempo.

En la figura No 34, se observa el comportamiento de la velocidad de corrosión respecto al tiempo de exposición. De acuerdo con los resultados anteriores se observa que la ZAT del acero al carbono presenta una V_{corr} de 22.642 MPY, a 60 días de exposición, cuyo valor de velocidad de corrosión es el máximo, del resto de las probetas. El metal base del acero al carbono, también presenta una V_{corr} elevada, especialmente a los 60 días de exposición ($V_{corr}=17.706$ y $E_{corr} = -1.0737$). Los valores mínimos, los presenta la probeta de metal base de acero al carbono, expuesta en licor negro a 60 días ($E_{corr}= -0.51111$ y $V_{corr} 1.744$).

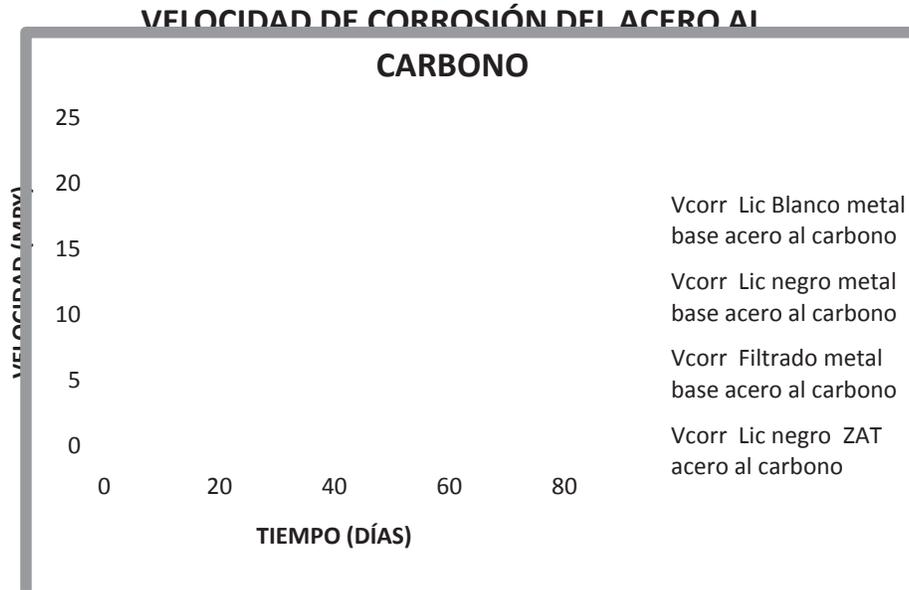


FIGURA 34. Comportamiento de la velocidad de corrosión, en el metal base y la ZAT del acero al carbono respecto al tiempo.

TABLA No 6. Potencial y velocidad de corrosión obtenidos de las curvas de polarización del filtrado en el metal base del acero inoxidable.

PARAMETROS	FILTRADO	TIEMPO (DÍAS)
E_{corr} (v)	-0.22637	10
V_{corr} (mpy)	1.2346	
E_{corr} (v)	-0.33623	20
V_{corr} (mpy)	1.5301	
E_{corr} (v)	-0.23003	30
V_{corr} (mpy)	2.9849	
E_{corr} (v)	-0.41074	60
V_{corr} (mpy)	4.6273	

En este caso, para el procedimiento experimental, se utilizó únicamente el filtrado, debido a las condiciones reales de la industria, puesto que esta sustancia afecta la zona del metal base del acero inoxidable.

TABLA 7. Potencial y velocidad de corrosión obtenidos de las curvas de polarización del filtrado y licor negro en la ZAT del acero inoxidable.

PARAMETROS	FILTRADO	LICOR NEGRO	TIEMPO (DÍAS)
E_{corr} (v)	-0.51405	-0.29345	10
V_{corr} (mpy)	1.2444	1.0002	
E_{corr} (v)	-0.33541	-0.52856	20
V_{corr} (mpy)	4.0267	1.0167	
E_{corr} (v)	-0.57672	-0.85793	30
V_{corr} (mpy)	4.3704	1.1515	
E_{corr} (v)	-0.34608	-0.44074	60
V_{corr} (mpy)	5.0442	2.3891	

Para realizar las pruebas de corrosión, se utilizó únicamente filtrado y licor negro, puesto que conforme a las condiciones reales de la industria, la ZAT del acero inoxidable se encuentra en contacto únicamente con el filtrado y licor negro.

Los resultados de las tablas anteriores, se grafican y se presentan en las figuras 35 y 36, en las cuales se puede observar el comportamiento respecto al tiempo del potencial y velocidad de corrosión, sobre el metal base y la ZAT de ambos aceros.

En la figura No 35, donde se presentan las gráficas de los valores de potencial de corrosión, del metal base y la ZAT del acero al carbono, cuyos valores se observan en las tablas No 6 y 7.

Observando el comportamiento del E_{corr} , en el acero inoxidable, en la figura No 35, se demuestra que la ZAT del acero inoxidable expuesta en licor negro a 30 días, presenta un E_{corr} de -0.85793 volts, cuyo valor es el mas negativo, que el resto de las probetas. Los valores mas positivos de E_{corr} los presenta la probeta del metal base del acero inoxidable, expuesta en filtrado.

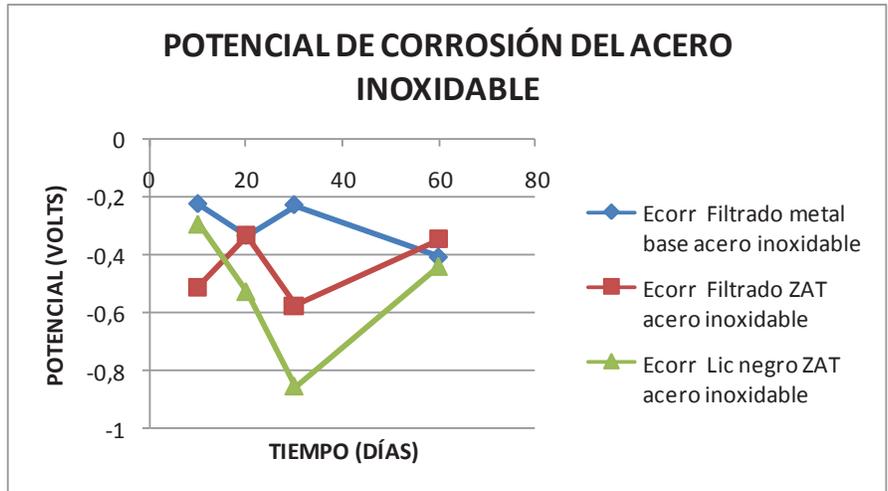


Figura 35. Comportamiento del potencial de corrosión, en el metal base y la ZAT del acero inoxidable respecto al tiempo.

La Figura No 36, muestra los valores de la velocidad de corrosión del metal base y la ZAT del acero inoxidable, cuyos valores se observan en las tablas No 6 y 7.

Conforme a los valores de la V_{corr} , de acuerdo con la gráfica No 36, se observa que la probeta de la ZAT del acero inoxidable expuesta en Filtrado A 60 días, presenta el máximo valor velocidad de corrosión respecto de las otras probetas, cuyo valor de V_{corr} es de 5.0442 MPY. El mínimo valor de velocidad de corrosión lo presenta la probeta de la ZAT expuesta en licor negro.

En esta gráfica se puede observar el incremento de la velocidad de corrosión, conforme aumenta el tiempo de exposición en todas las probetas. Es decir, los valores máximos se presentan a 60 días de exposición.

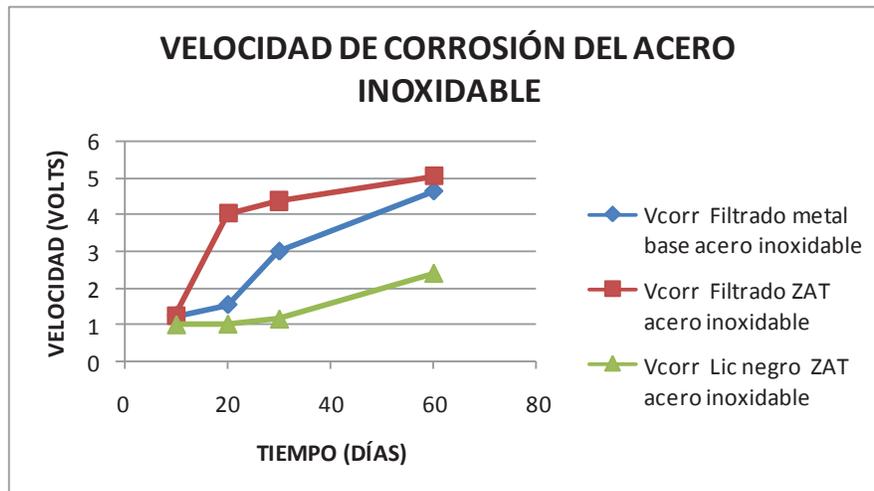


FIGURA 36. Comportamiento de la velocidad de corrosión, en el metal base y la ZAT del acero inoxidable respecto al tiempo.

3.2.2 Ruido electroquímico.

Ruido es un término común que significa un sonido no deseado, en términos científicos, es aquello que no puede ser explicado con relación a la variabilidad de las mediciones obtenidas en un experimento. Sin embargo, esto no quiere decir que no contenga información.

En el estudio de ruido electroquímico no se trata con señales audibles, sino con oscilaciones en el potencial y corriente electroquímicas.

El ruido electroquímico en potencial se define como las oscilaciones estocásticas del potencial electroquímico de un electrodo de referencia, mientras que el ruido electroquímico en corriente, es la oscilación estocástica de una corriente electroquímica. La medición de ruido electroquímico es relativamente simple, aunque lo importante es la obtención de la información relevante que puede ser en muchos casos más problemática⁴⁷.

En efecto, los ruidos son acompañados por pequeñas fluctuaciones en el potencial causados por los fenómenos de pasivación y repasivación, en el cual existió un cambio rápido en la susceptibilidad del acero al ataque por picadura.

El estudio de ruido electroquímico se realizó por medio del programa CorrWare versión 2.90 considerando 1800 puntos por corrida y una velocidad de 1 punto/seg. Se utilizaron dos probetas encapsuladas (electrodos de trabajo) y un electrodo de calomel, a una distancia menor de 1 cm.

Esta técnica se realizó para las diferentes soluciones de licor blanco, licor negro y filtrado, después de haber transcurrido un periodo de 10, 20, 30 y 60 días de exposición del acero, con el fin de determinar la velocidad de corrosión en MPY en ambos aceros.

Para determinar la velocidad de corrosión en ambos aceros y a los diferentes tiempos de exposición, se obtuvieron 1800 valores de la corriente y el potencial generados por el ruido electroquímico, para su análisis, se determinan la desviación estándar de la densidad de corriente medida (σ_i), que es la raíz cuadrada de la varianza y representa el ancho de trazo de la señal de los datos de ruido. Después se obtiene el valor de la raíz cuadrada media de la densidad de corriente medida (I_{RMS}) que es la raíz cuadrada del valor promedio del cuadrado de la corriente. Posteriormente se obtuvo el valor de Resistencia al Ruido (R_n) con la relación de la desviación estándar del potencial y la desviación estándar de la corriente. Con la relación entre (σ_i) y la I_{RMS} , se determinó como resultado el índice de localización (IL), el cual es un parámetro que indica, que tan factible es tener la presencia de corrosión localizada si el valor es cercano a la unidad. Finalmente se obtuvo el valor de la velocidad de corrosión (V_{corr}), con el valor de los parámetros obtenidos.

En la tabla No 8 y 9 se muestran algunos valores de I_{RMS} , R_n , IL y I_{corr} , obtenidos con la técnica de ruido electroquímico, utilizando diferentes medios corrosivos a diferentes tiempos de exposición.

TABLA 8. Valores de la técnica de ruido electroquímico en el metal base de acero al carbono en un medio de filtrado.

FILTRADO ACERO AL CARBONO				
DÍAS	I _{RMS}	Rn	IL	I _{corr}
	Metal base	Metal base	Metal base	Metal base
10	2.70X10 ⁻⁸	76130,1458	9.95X10 ⁻¹	3.4152X10 ⁻⁷
20	2.13X10 ⁻⁷	68032,6439	9.75X10 ⁻¹	3.82169X10 ⁻⁷
30	3.40X10 ⁻⁷	122359.844	9.99X10 ⁻¹	2.12488X10 ⁻⁷
60	2.22X10 ⁻⁸	66379.7257	9.37X10 ⁻¹	3.91686X10 ⁻⁷

TABLA 9. Valores de la técnica de ruido electroquímico en el metal base del acero inoxidable en un medio de Filtrado.

FILTRADO ACERO INOXIDABLE				
DÍAS	I _{RMS}	Rn	IL	I _{corr}
	Metal base	Metal base	Metal base	Metal base
10	3.53389X10 ⁻⁶	5082.67642	0.99975649	5.11542X10 ⁻⁶
20	3.09X10 ⁻⁸	308382.899	9.14X10 ⁻¹	8.4311X10 ⁻⁸
30	1.39X10 ⁻⁷	151000,498	1	1.7218X ⁻⁷
60	3.89X10 ⁻⁷	20797.0423	1	1.2502X10 ⁻⁶

En la tabla No 8 y 9 se observa que los valores de IL (índice de localización) se aproximan a la unidad. Esto significa que el IL (índice de localización) se acerca a la unidad existe corrosión por picado, entre más pequeño sea este valor, la corrosión es uniforme.

En la tabla 10 se muestran los resultados de la velocidad de corrosión de ruido electroquímico, en el metal base y la ZAT del acero al carbono.

TABLA 10. Velocidad de corrosión, a diferentes tiempos de exposición del metal base y la ZAT del acero al carbono, en licor blanco, licor negro y filtrado obtenidas por ruido electroquímico.

VELOCIDAD DE CORROSIÓN EN MPY				
TIEMPO días	FILTRADO	LIC. NEGRO	LIC. BLANCO	FILTRADO
	Metal Base	Metal Base	Metal Base	ZAT
10	0.1559	0.2688	4.911	0.12059
20	0.1745	0.1042	0.0086	0.0902
30	0.0969	0.0266	0.0049	0.0924
60	0.1788	0.0403	0.0038	0.0742

En la figura No 37, se observa el comportamiento de la velocidad de corrosión, respecto al tiempo, del metal base y la ZAT del acero al carbono, expuesta en licor negro.

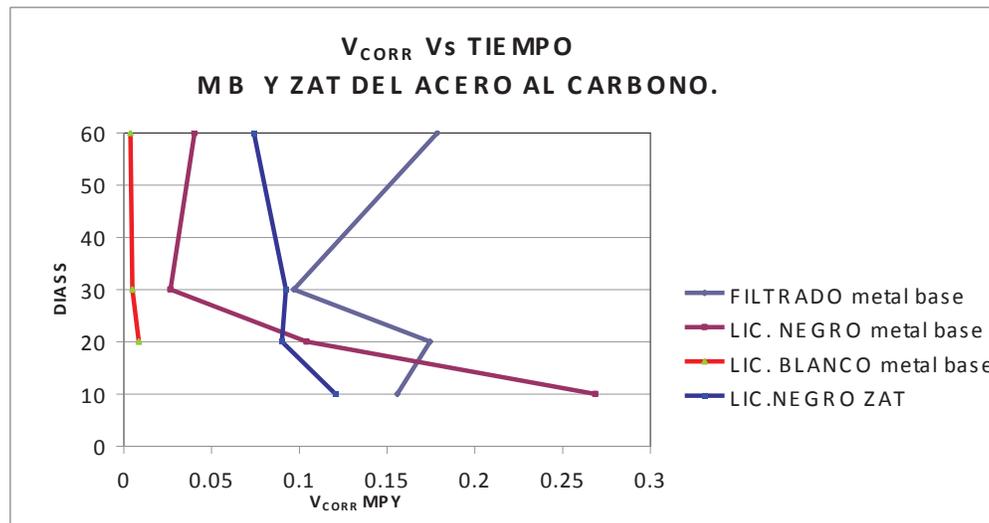


FIGURA 37. Comportamiento de la velocidad de corrosión del metal base y la ZAT del acero al carbono, respecto al tiempo de exposición.

En la gráfica No 37, y de acuerdo con los valores que presenta la tabla No 8, se observa que la probeta de metal base de acero al carbono, expuesta en licor blanco con un tiempo de exposición a 10 días, presenta un valor máximo de V_{corr} de 4.911 MPY. Con el propósito de comparar el comportamiento de las

velocidades de corrosión en los diferentes medios, este valor no fue graficado por ser muy elevado respecto a los otros valores.

En la siguiente tabla se muestran los valores de la velocidad de corrosión de ruido electroquímico, en el metal base y la ZAT del acero inoxidable.

TABLA 11. Velocidad de corrosión, a diferentes tiempos de exposición del metal base y la ZAT del acero inoxidable, licor negro y filtrado obtenidas por Ruido Electroquímico.

VELOCIDAD DE CORROSIÓN (MPY)			
TIEMPO	FILTRADO		LIC. NEGRO
	Metal Base	ZAT	ZAT
10	2.335	0.0141	
20	0.0384	0.0524	0.1389
30	0.0785	0.0114	0.849
60	0.576	0.0395	0.0725

En la figura No 38 y de acuerdo con los valores que se muestran en la tabla No 9, se observa que el máximo valor de velocidad de corrosión, lo presenta la probeta del metal base del acero inoxidable expuesta en filtrado a 10 días, con una V_{corr} de 2.335 mpy.

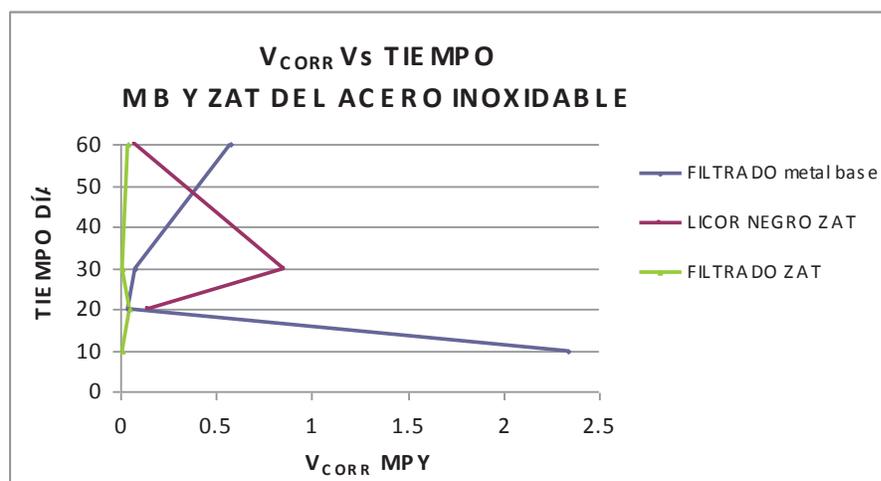


FIGURA 38. Comportamiento de la velocidad de corrosión del metal base y la ZAT del acero inoxidable, respecto al tiempo de exposición.

3.3 MEDICION DEL pH.

A continuación se muestran en la figura 39 y en la tabla en 10, los resultados de las mediciones del pH, a 10, 20, 30 y 60 días los diferentes medios corrosivos (licor blanco, licor negro y filtrado) con probetas de acero al carbono y acero inoxidable.

En la figura 39 se observa que el licor blanco presenta valores de pH mayores a 13, esto significa que el licor blanco es más alcalino en comparación con el filtrado y el licor negro. Se observa, que el Filtrado presenta valores del pH menores a 10, esto significa que el filtrado es el medio más ácido en comparación al licor negro y licor blanco. El filtrado presenta un valor de pH de 10 con un tiempo de exposición de 10 días, y a 20 días se presenta una disminución del pH de 9. A partir de 30 días de exposición el pH se mantiene estable hasta los 60 días de exposición. El licor negro, presenta un valor del pH de 13.61 a 10 días, 12.17 a 20 días y 11.36 a 30 días. El pH presenta una estabilidad a partir de los 60 días de exposición. En el licor blanco a comparación de los otros dos medios corrosivos, presenta una menor variabilidad en los valores del pH, manteniéndose estable a partir de los 30 días de exposición.



FIGURA 39. Comportamiento del pH respecto al tiempo con los medios de prueba, licor blanco, licor negro y filtrado.

TABLA 12. Valores del pH respecto al tiempo de exposición de las probetas con licor blanco, licor negro y filtrado a 70° C.

TIEMPO DÍAS	pH LICOR BLANCO	pH LICOR NEGRO	pH FILTRADO
10	13.61	12.91	10.16
20	13.70	12.17	9.12
30	13.46	11.36	9.31
60	13.75	11.40	9.40

3.4 ANÁLISIS DE RAYOS X.

El estudio de Rx, se realizó con la finalidad de identificar el grupo de elementos presentes que se encuentran en los precipitados que se obtuvieron, en los tubos de ensaye después de terminar con el periodo de exposición. Para este estudio es importante saber cual es el grupo de elementos que conforman los precipitados obtenidos, debido a que estos precipitados se adhieren a la superficie metálica como se observa en las imágenes de SEM.

En la figura 40 se muestran, los resultados obtenidos del análisis de precipitados que se encontraron en el licor negro, después de culminar el tiempo de exposición a 30 días. Los productos de corrosión que se encontraron en los polvos fueron Na_2S_4 (sulfuro de sodio), $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ (sulfito de sodio) y $\text{Na}_2\text{S}_6\text{O}_{19}$ (sulfato de sodio).

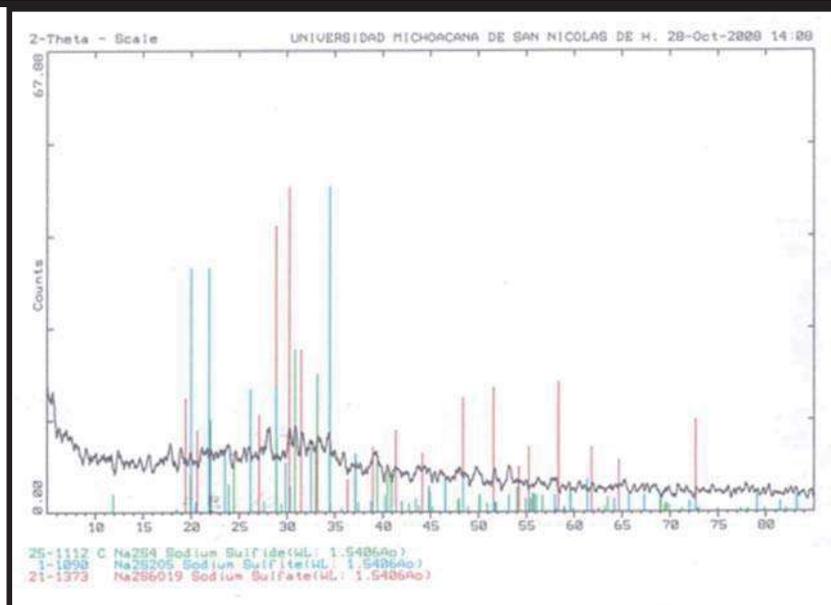


FIGURA 40. Difractograma de Rx, para el análisis de precipitados en licor negro.

En la figura 41, se muestran los resultados del análisis de Rx, en las muestras de acero al carbono, muestran la presencia de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ (sulfato de sodio), y NaFeS_2 (sulfuro de sodio ferroso).

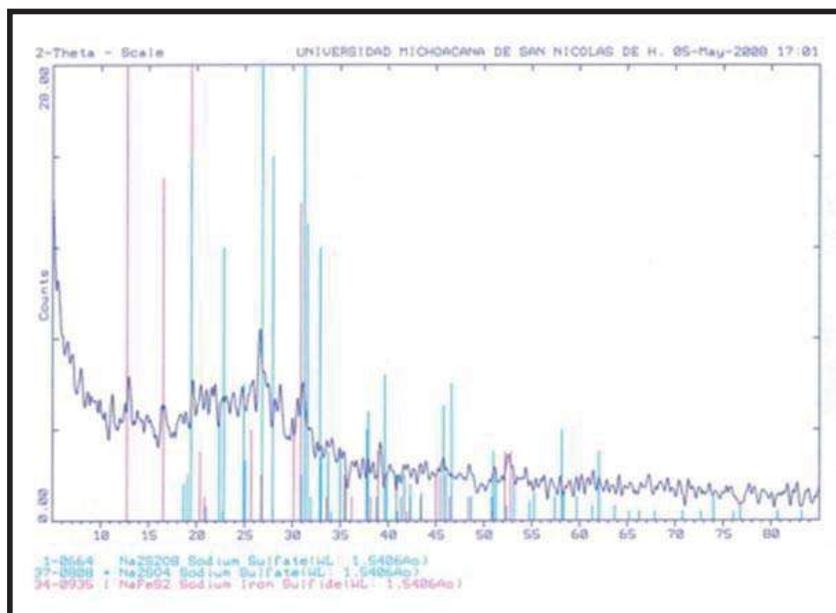


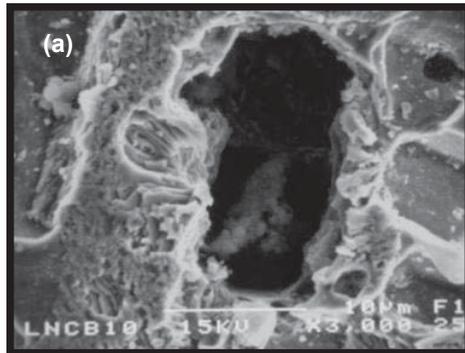
FIGURA 41. Difractograma de Rx, para el análisis de precipitados de licor negro en el acero al carbono.

3.5 OBSERVACIÓN AL MICROSCOPIO ELECTRONICO DE BARRIDO.

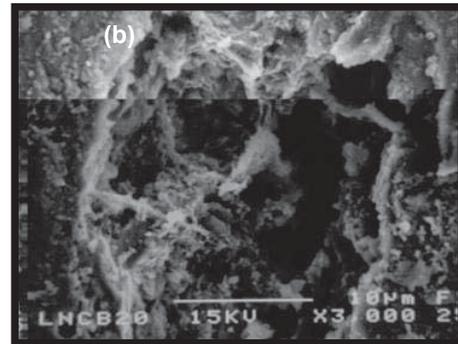
Para observar el efecto por la actividad que causaron los medios de prueba sobre las superficies del metal (acero al carbono y acero inoxidable), se observó en el microscopio electrónico marca JEOL 6400 del IMM, las micrografías de las muestras metálicas que estuvieron expuestas en las condiciones que ya se han mencionado anteriormente. La observación superficial de las probetas en el microscopio electrónico de barrido, tiene como objetivo identificar la presencia de picaduras así como su morfología.

3.5.1 Morfología de las picaduras.

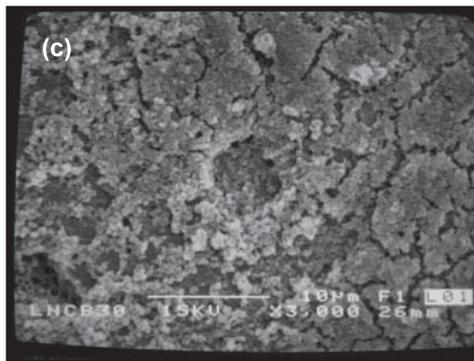
De acuerdo con los resultados de las micrografías a 3000X, en la figura 42 (a) se observa una la formación de una picadura en el metal base de acero al carbón a 10 días de exposición en el licor negro. A 20 días de exposición se observa otra picadura como se puede observar en la figura 42 (b). En la figura 42 (c), se puede observar la formación de una capa de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ (Sulfato de sodio), Na_2SO_4 (sulfato de sodio) y NaFeS_2 (Sulfuro de sodio ferroso), sobre la superficie del metal la cual, se puede considerar, que obstruye la visualización de las picaduras. A 60 días de exposición, en la figura 42 (d) se observa nuevamente la capa superficial sobre el metal, incluso se observa la capa aún mas grande que la figura de 30 días de exposición.



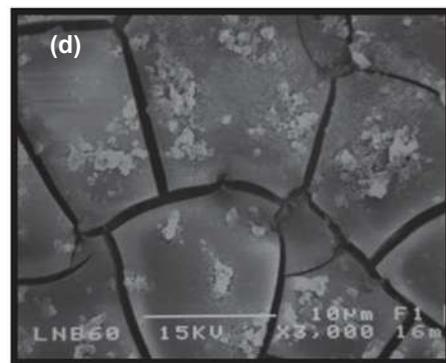
10 días



20 días



30 días

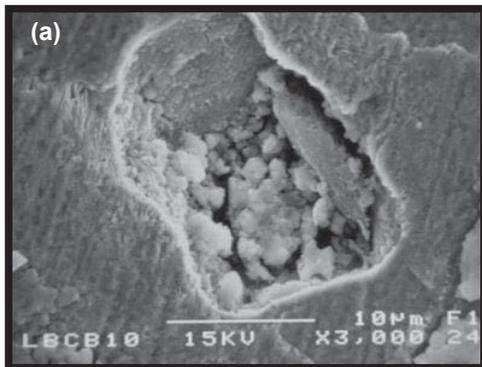


60 días

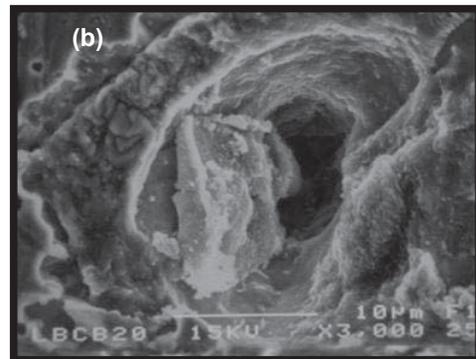
FIGURA 42. Micrografías al microscopio electrónico de barrido (MEB), de las probetas del metal base de acero al carbono, expuestas en licor negro con periodos de 10, 20, 30 y 60 días a 70° C, a 3000X.

En las micrografías de la figura 43, se puede observar a 10 días de exposición la formación de una picadura en la figura 43 (b). A 20 días de exposición se observa la formación de otra picadura en el metal base del acero al carbono en licor blanco. A partir de 30 días de exposición como se observa en la figura 43 (c) se observa la formación de la capa en toda la superficie del metal. En esta micrografía se utilizó 1000X, para demostrar que la formación de la capa superficial compuesta por $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ (Sulfato de sodio), Na_2SO_4 (sulfato de sodio) y NaFeS_2 (Sulfuro de sodio ferroso). A 60 días de exposición como se

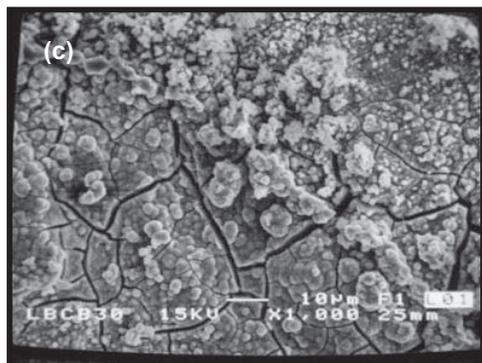
muestra en la figura 43 (d) se observan unos cristales debido a la formación de la capa superficial compuesta por $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ (Sulfato de sodio), Na_2SO_4 (sulfato de sodio) y NaFeS_2 (Sulfuro de sodio ferroso) incluso se observan los cristales mejor que en la figura 43 (d).



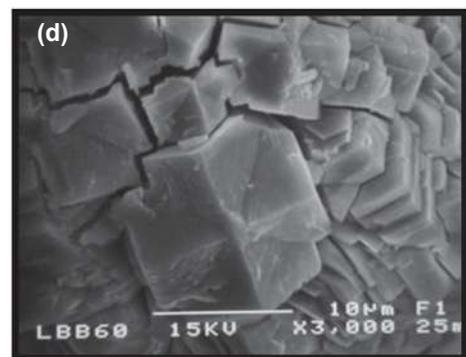
10 días



20 días



30 días



60 días

FIGURA 43. Micrografías al microscopio electrónico de barrido (MEB), de las probetas del metal base de acero al carbono, expuestas en licor blanco, con periodos de 10, 20, 30 y 60 días a 3000X y 1000X.

3.6. OBSERVACIÓN AL MICROSCOPIO ÓPTICO.

3.6.1 Densidad, profundidad y diámetro de picadura.

Las probetas expuestas durante 10, 20, 30 y 60 días, se observaron en el microscopio óptico para determinar el número de picaduras por centímetro cuadrado, la profundidad de picadura en μ y el diámetro de picadura en μ , utilizando objetivo para 100X. Se contaron las picaduras y se midieron las picaduras en cada probeta y se calculó obteniendo un promedio.

Cabe aclarar, que en las probetas de acero al carbono, no se obtuvieron valores del diámetro de picadura, debido a que las probetas presentan picaduras muy unidas entre sí, por lo tanto, es difícil distinguir una picadura de la otra.

En la figura 44, se muestra el comportamiento de la densidad de picadura en el metal base y la ZAT del acero al carbono y el acero inoxidable, según el medio y el tiempo al cual fueron expuestas las probetas.

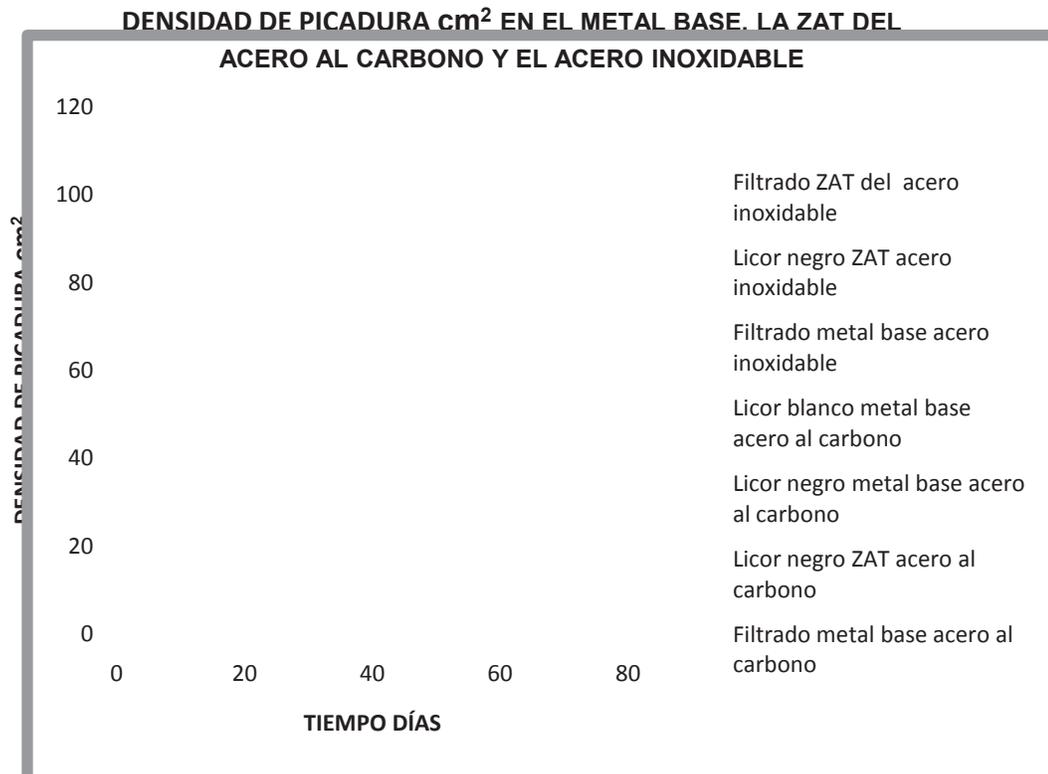


FIGURA 44. Comportamiento de la densidad de picadura del metal base, la ZAT del acero al carbono y el acero inoxidable.

De acuerdo con la gráfica 44, cabe aclarar que el licor negro, afecta la zona media inferior del digestor, por esta razón se consideró la ZAT del acero inoxidable que afecta principalmente la unión soldada (metal base y la zona afectada térmicamente) de ambos aceros, y que se concluye en la gráfica anterior. El metal base del acero al carbono expuesto en filtrado, es la probeta que presenta una densidad de picadura mayor, obteniendo 106 picaduras por cm². La probeta de la ZAT expuesta en licor negro, presentó una menor densidad de picaduras.

En la siguiente tabla se observan los valores correspondientes a la densidad de picaduras en μ , del metal base, la ZAT del acero al carbono y el acero inoxidable

TABLA 13. Valores de la densidad de picadura (número de picaduras/cm²), del metal base y la ZAT en el acero al carbono.

DENSIDAD DE PICADURA (número de picaduras/ cm²) DEL ACERO AL CARBONO				
FILTRADO	LICOR NEGRO		LICOR BLANCO	TIEMPO
Metal base	Metal base	ZAT	Metal base	
61	33	50	45	10
64.74	47.9	53.7	82	20
77.2	76.12	55	61	30
106	77.3	58.6	63	60

TABLA 14. Valores de la densidad de picadura (número de picaduras/cm²), del metal base y la ZAT en el acero inoxidable.

DENSIDAD DE PICADURA (número de picaduras/cm²) DEL ACERO INOXIDABLE			
FILTRADO		LICOR NEGRO	TIEMPO
Metal base	ZAT	ZAT	
41	52	25	10
57.8	66	33	20
55	64.1	44	30
60.1	65	65.5	60

En la figura No 45, se observa el comportamiento de la profundidad de picadura de las probetas de metal base, la ZAT del acero al carbono y el acero inoxidable, que estuvieron expuestas en filtrado, licor negro y licor blanco, a diferentes tiempos de exposición.

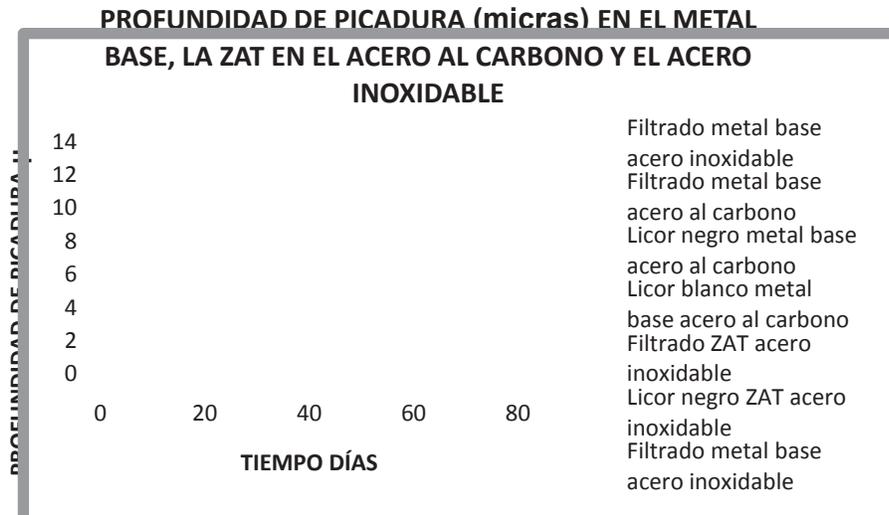


FIGURA 45. Comportamiento de la profundidad de picadura del metal base, la ZAT del acero al carbono y el acero inoxidable.

Cabe mencionar que no se obtuvieron los datos suficientes en las probetas de la ZAT del acero al carbono, debido a que la superficie metálica presentó una capa superficial (ver la figura 42 y 43) el cual, impidió una buena observación en las picaduras y por lo tanto fue muy difícil la medición de este parámetro.

Sin embargo, en esta gráfica se observa que la probeta de licor blanco expuesta en licor blanco presenta una profundidad de picadura mayor, en comparación con las otras probetas. La probeta del metal base de acero inoxidable expuesta en filtrado, obtuvo un menor diámetro de picaduras.

En la tabla 15, se observan los valores correspondientes a la profundidad de picadura, del metal base, la ZAT del acero al carbono.

TABLA 15. Valores de la profundidad de picadura (micras), del metal base y la ZAT del acero al carbono.

PROFUNDIDAD DE PICADURA (micras) DEL ACERO AL CARBONO			
FILTRADO	LICOR NEGRO	LICOR BLANCO	TIEMPO
Metal base	Metal base	Metal base	
4.2	4.2	4.2	10
5.8	7.6	11.8	20
5.4	11.4	6.5	30
4.5	5.2	7.5	60

El metal base del acero inoxidable, se expuso únicamente en el filtrado, debido a las condiciones reales de la industria, puesto que esta sustancia afecta la zona del metal base del acero inoxidable en el digestor.

En el caso de las probetas de la ZAT del acero inoxidable, se utilizó únicamente filtrado y licor negro en la experimentación, debido al sistema de operación real del digestor que opera en la industria.

TABLA 16. Valores de la profundidad de picadura en μ , del metal base y la ZAT del acero inoxidable.

PROFUNDIDAD DE PICADURA (micras) DEL ACERO INOXIDABLE			
FILTRADO		LICOR NEGRO	TIEMPO
Metal base	ZAT	ZAT	
3	5.2	4.4	10
3.5	6.2	4.8	20
3.6	4.2	5	30
4	4.2	4.3	60

En la gráfica 46, se observa el comportamiento del diámetro de picaduras de de acuerdo al tiempo de exposición de las probetas de metal base y la ZAT del acero inoxidable que estuvieron expuestas en los diferentes medios corrosivos.

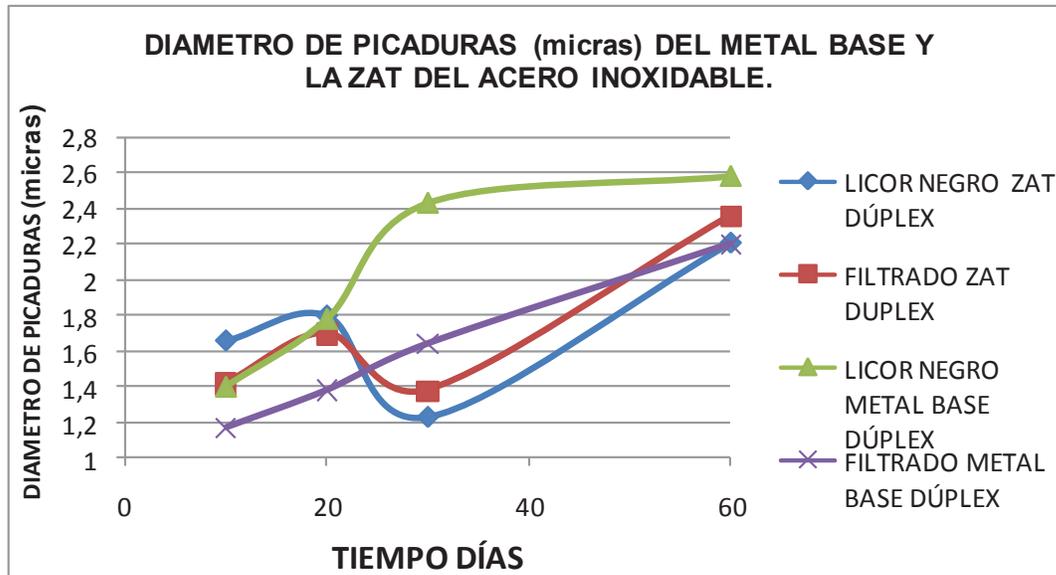


FIGURA 46. Comportamiento del diámetro de las picaduras en el metal base y la ZAT del acero inoxidable.

Cabe aclarar, que no se obtuvieron valores de profundidad de picadura del acero al carbono, debido a la anomalía de la superficie metálica que no permitió una buena observación de las picaduras, después de cumplir con el tiempo de exposición.

De acuerdo a los resultados obtenidos, se observa que en metal base del acero inoxidable se obtienen los mayores diámetros de picaduras. Se puede notar en la gráfica anterior, que el diámetro de picadura aumenta conforme aumenta el tiempo de exposición de las probetas en los medios corrosivos.

Los valores de diámetro de picadura μ , obtenidos en la experimentación, se observan en la tabla 17.

TABLA 17. Valores del diámetro de picadura (micras), del metal base y la ZAT del acero inoxidable.

DIAMETRO DE PICADURA (micras) DEL ACERO INOXIDABLE				
FILTRADO		LICOR NEGRO		TIEMPO
Metal base	ZAT	Metal base	ZAT	
1.17	1.66	1.4	1.66	10
1.38	1.8	1.78	1.8	20
1.64	1.23	2.43	1.23	30
2.2	2.21	2.58	2.21	60

3.7. ENSAYOS DE DUREZA.

3.7.1 Pruebas de dureza Vickers.

Las pruebas de dureza Vickers, se realizaron con el objetivo de diferenciar la ZAT y el metal base en ambos aceros. Se realizaron indentaciones a 3 mm de distancia, a lo largo de la probeta comenzando desde el cordón de soldadura hasta el metal base, aplicando una carga de 980 N, como se observa en la figura 47. Los resultados de estas pruebas se observan en la figura 48.

La figura 47 representa las indentaciones, que se realizaron a 3 mm de distancia entre cada una de ellas, a lo largo de la unión soldada. Cabe señalar que la zona afectada térmicamente (ZAT) abarca una distancia que comprende desde el cordón de soldadura hacia una zona del metal base. En este caso, para ambos aceros se considera el área metal base y la zona afectada térmicamente de la siguiente manera:

A partir de 0 mm de distancia, se representa la zona del cordón de soldadura en la probeta. A 3 y 6 mm de distancia, representa la zona de fusión (material de aporte y el metal). Por consiguiente a partir de 3 a 9 mm de distancia del cordón de soldadura hacia los lados, nos indica una localización (porción aproximada) de la ZAT en ambos aceros. A partir de 12 mm de distancia en adelante, se considera la localización del metal base de ambos aceros.

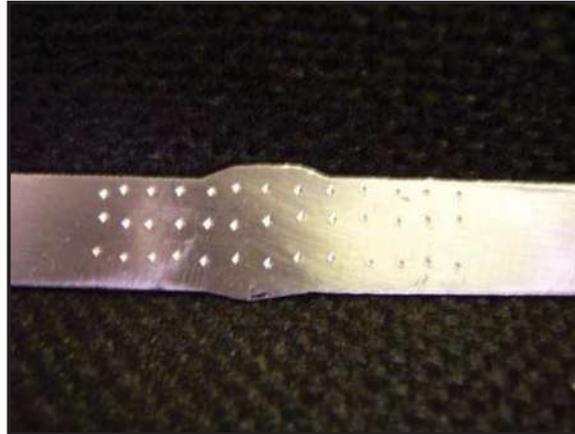


FIGURA 47. Identaciones de las pruebas de dureza Vickers en la unión soldada.

En la figura 48 de acuerdo al comportamiento de la gráfica, se puede observar una mayor dureza en el acero inoxidable dúplex respecto al acero al carbono. Presentando un valor máximo en el acero inoxidable de 269 Vickers a 9 mm de distancia del cordón de soldadura hacia el metal base de la probeta de la unión soldada. El valor mínimo de estas pruebas fue de 185 Vickers que representa el cordón de soldadura (material de aporte). Por lo tanto, como ya se mencionó anteriormente, la distancia de 9 mm del cordón de soldadura hacia el metal base de la probeta de la unión soldada, nos indica la localización de una porción aproximada de la ZAT. Los valores de 265, 260, 253 Vickers, representan el metal base del acero inoxidable dúplex.

En el acero al carbono, se presenta un valor máximo de 185 Vickers, que se localiza a 0 mm de distancia, que representa la zona del cordón de soldadura,

seguido del valor de 183 Vickers a 3mm de distancia, lo cual este representa la ZAT y la zona de fusión en la probeta. Los valores de 177 Vickers a 6 mm y 148 Vickers a 9mm a representa la ZAT del acero al carbono y los valores de 140,141, y 140 Vickers, representan el metal base del acero al carbono.

Por lo tanto, de acuerdo con los valores de dureza Vickers, obtenidos en la gráfica 48, el acero inoxidable dúplex es más duro que el acero al carbono.

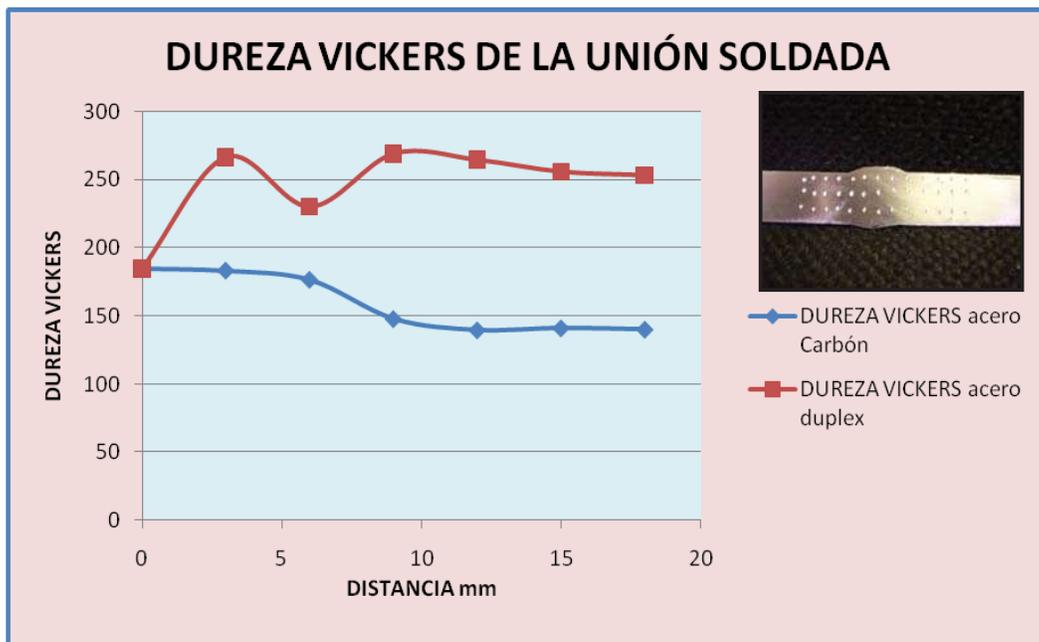


FIGURA 48. Comportamiento de la dureza Vickers, en la unión soldada.

CAPITULO IV

CONCLUSIONES

1.- El medio de trabajo extremadamente alcalino fue, el licor blanco con un valor que supera un $\text{pH}=13$. El medio corrosivo menos alcalino fue, el filtrado con $\text{pH}= 9$. Los valores de los pH , en los tres medios, variaron con el tiempo de exposición por lo menos en una unidad, como se muestra en la tabla 12.

2.- Los valores de los potenciales y velocidades de corrosión, determinados por medio de las curvas de polarización potenciodinámica, demostraron que la ZAT del acero al carbono, expuesto en licor negro por 60 días presentó una V_{corr} mayor (22.642 mpy) y un $E_{\text{corr}} = -0.69262$ volts, mientras que la ZAT del acero inoxidable presenta valores de $V_{\text{corr}}= 2.3891$ mpy y $E_{\text{corr}} = -0.44074$ Volts expuesta a las mismas condiciones.

3.- Con el empleo de la técnica de ruido electroquímico, se demuestra que los valores de IL (índice de localización) en el acero inoxidable y en el acero al carbono, se aproximan a la unidad, lo que significa que existe una corrosión por picado en el material.

4.- De acuerdo con los resultados de rayos X que se realizaron en los polvos obtenidos al finalizar el periodo de exposición, se concluye que la formación de precipitados que se adhiere a la superficie del metal esta compuesta principalmente por Na_2S_4 (sulfuro de sodio), $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ (sulfito de sodio), $\text{Na}_2\text{S}_6\text{O}_{19}$ (sulfato de Sodio), $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ (sulfato de sodio), Na_2SO_4 (sulfato de sodio) y NaFeS_2 (sulfuro de sodio ferroso).

La presencia de esta capa superficial se le atribuye a la formación de precipitados que se van segregando en la superficie metálica a partir de 30 días de exposición. Estos precipitados que se adhieren en la superficie metálica, tienen la capacidad de pasivar el metal, debido a que esta capa, impide la interacción de electrones entre el metal y el medio corrosivo.

5.- Los análisis, con microscopía electrónica de barrido, de las muestras expuestas a los medios de estudio, se concluye que en el metal base, y a 60 días de exposición, en licor negro y en licor blanco se forman picaduras

Los análisis, con microscopía óptica, de las muestras expuestas a los medios de estudio, se concluye que en el metal base del acero al carbono, y a 60 días de exposición, las profundidades de picadura fueron: en el filtrado 4.5 μ , en el licor negro 5.2, y en licor blanco 7.5 μ

6.- Con base a los resultados obtenidos en las pruebas de dureza Vickers, se demuestra que la ZAT del acero inoxidable dúplex ostenta una mayor dureza, seguida del metal base de este mismo acero, como lo muestra la gráfica de la figura 46.

REFERENCIAS

- ¹ del Río J.C. "Valorización de productos agroforestales para la fabricación de pasta de papel: Caracterización química y modificación estructural de sus constituyentes en los procesos de cocción y blanqueo". (2005), Sevilla.
- ² S. John, "Supplements to Materials Performance" ,2, (2002): pg. 7.
- ³ Fontana, M.G., Corrosión Engineering Editorial McGraw-Hill, Singapore, 1987,p. 282,445-473,502-503.
- ⁴ D.A. Jones, Principles and Prevention of Corrosion Engineering, second edition, Prentice-Hall, Printed in the United States of America, 1996,p.1-108, 146-150, 368-370.
- ⁵ G.S. Upadaya, Problems in metallurgical Thermodynamic and Kinetics, Firts Edition , Ed. Pergamon Press Ltd.,Great Britain, 1977, p 90-113.
- ⁶ H.A Videla, R.C. Salvarezza, "Introducción a la Corrosión Microbiológica", Biblioteca Mosaico, Librería Agropecuaria S.A., Primera Edición, Argentina, 1984. p. 33-43, 81- 105.
- ⁷ Corrosión Source, "Corrosión Kinetics, Introduction to Corrosión of Stainless Alloy Proc. 11th Irt. Corrosión Cong, 1990, p. 443.
- ⁸ Genesca Joan/Avila M. Javier, MÁS ALLÁ DEL HERRUMBE. Primera edición, Fondo de cultura económica. S.A de C.V. México D.F. 1986. P.12, 29, 55-66.
- ⁹ J. Genesca-Llongueras (editor) "Técnicas Electroquímicas para el Control y Estudio de la corrosión", Primera edición, ISBN: UNAM 970-32-0540-2, UNAM, México D.F., 2002, p. 47-51.
- ¹⁰ Wranglen, An introduction to Corrosion and Protection of Metals, Ed. Chapman and Hall Ltd., Printed in Great Britain, 1985,p. 52-56,174-182,247-249.
- ¹¹ J. Mendoza-Flores, Kinetic Studies of CO" Corrosión Processes Ander Turbulent Flow, Ph. D. Thesis, UMIST, Corrosión and Protección Centre Manchester, 1997.
- ¹² J.A. González Fernández, Control de la corrosión, estudio y medida por técnicas electroquímicas, Centro Nacional de Investigaciones Metalúrgicas-Consejo Superior de Investigaciones Científicas, Madrid, 1989,p.200.
- ¹³ P.R. Roberge, Handbook of corrosion Engineering, Ed. McGraw-Hill, Printed in U. S.A., 2000, p. 13-16,923-927.
- ¹⁴ J. Goellner, A. Burkert, A. Heyn, J. Hickling, H. U. Vogler, "Using Electrochemical Noise to obtain more information from Conventional Corrosion Test Methods" Corrosion/2000, Paper No 00430 (Houston, Tx: NACE, 2000).
- ¹⁵ F. Mansfeld. C. C. Lee, "Comparision of Electrochemical Noise and Impedance Data for Passive Systems" Corrosion /1999, Paper No. 195 (Houston. TX: NACE, 1999).
- ¹⁶ R. Cottis, S. Turgoose, "Electrochemical Impedance and Noise (Corrosion Testing)", Barry C. Syrett (Series Editor), Houston. TX: NACE, 1999).
- ¹⁷ Motard, R. L., Joseph, B., Dai, X. D., "Interpretation of Electrochemical Voltage Noise in Corrosion of Mild and Stainless Steel", Washington University, St Louis Missouri, 2000, (10). 45-48.
- ¹⁸ J.L Luo, L. J. Quiao, Corrosion 55, 9 (1999), p. 870.

-
-
- ¹⁹ Turgose, S. Sidney, Electrochemical Process. MacGraw-Hill 2a edition, 1992, p 147
- ²⁰ U. R. Evans, Corrosion, Vol. 7, p 238 (1951).
- ²¹ Smith, F, 1993, Structure and Properties of Engineering Alloys, MC Graw Hill.
- ²² Hernan Mesa Granjales y Zapata Meneses Alberto. Consideraciones Tecnologicas de Transformaciones de Fase en aceros.
- ²³ García Castallon R. Apuntes de Ciencia y Tecnología de los materiales. Tema 08. Aceros: Diagramas Hierro-Carbono, TTT y CCT.
- ²⁴ H. K. D. H. BHADSHIA, Bainite in steels, 2nd ed. Institute of Materials, London, 2001
- ²⁵ Manabu Takahaski. Recent progress: Kinetics of the bainite transformation in steels. Current Opinion in solid state and Materials Science 8 (2004) 213-217.
- ²⁶ Valencia, Tecnologia del tratamiento térmico de los metales, 2nd ed., Editorial Universidad de Antioquia 1992, p. 62 y 123.
- ²⁷ Valencia, Transformaciones de fase en metalurgia, 2 ed., Editorial Universidad de Antioquia, 1998, p. 69 y 136.
- ²⁸ James F. Shackelford. Introducción a la ciencia de materiales para ingenieros. 6^a edición, Pearson- Prentice Hall. Madrid 2005.
- ²⁹ Información proporcionada por el jefe del departamento del área de cocción de la madera, perteneciente a la CORPORACIÓN SCRIBE.
- ³⁰ Martín Rodriguez Hernandez, Estudio de la formación de la formación del FeSX producto de la corrosión, inducida por bacterias sulfato reductoras termófilas-anaerobias, en los aceros AISI 304 Y 316, Tesis de maestría. Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo, 2002, p. 41-45.
- ³¹ Effects of alloy composition and Microestructure on the passivity of Stainless Steels". Vol.42 No.7.
- ³² Donald R. Askeland, Ciencia e Ingeniería de los materiales, Thompson, 2004, p. 571-575, 945, 954-964, 966.
- ³³ American Welding Society, Manual de soldadura.Octava edición. Tomo I. Prentice-Hall Hispanoamericana.
- ³⁴ H. HEMMER. S. KLOKKEHAUG and GRONG. Institute of Energy Technology, N-2027 Kjeller, Norway. Department of Materials Technology and Electrochemistry, Norwegian University of Science and Technology, N7491Trondheim, Norway. Manuscript submitted August 12, 1999.
- ³⁵ J. M. Gómez de Salazar A. Soria M. I. Barrera. Departamento de Ciencia de los Materiales e Ingeniería Metalúrgica, Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Complutense de Madrid, 28040 Madrid, España.
- ³⁶ Ricaurte Ospina Lopez, Hector Aguirre Corrales y Hernando Parra L. Soldabilidad en aceros inoxidables y aceros disimiles. Scientia et Technica Año XIII, No 34, Mayo de 2007. Universidad Tecnologica de Pereira.

-
-
- ³⁷ Yohanka Venancio y Victor M. Oria. Caracterización de uniones soldadas de aceros disimiles mediante replicas metalográficas. Centro de investigaciones de soldadura. Facultad de ingeniería mecánica. Universidad Central de las Villas.
- ³⁸ Raúl Campillo Urbano. Unión de aceros de distinta composición.2004.
- ³⁹ James P. Casey, Pulpa y Papel, Vol.1 Editorial Limusa, 1990,p. 771,785,821-827
- ⁴⁰ Caponetto R., Marisa;Cuervo, Maria; Manzanares, Marcela; Mosquera, Jimena; Villanueva, Mauricio; Williams, Melisa. Universidad Nacional de Cuyo.Facultad de Ingeniería Industrias y servicios. Año 2006.
- ⁴¹ C. Mills, and L. Beath, Pulp and Paper Mag, Ed. Rio 2a Ed., cant, T-343, 1997, p.76-79
- ⁴² L.H. Laliberte and A. Garner, "Corrosion Protección Bleach Plant Washers by Electrochemical Potential Control", Pulp and Paper Industry Corrosion Problems, Vol.2, National Association of Corrosion, 1977, p. 1,6, 17, 23.
- ⁴³ Preparing, Clearing and Evaluating Corrosion Test Specimens, G-90 Annual Book of ASTM Standar, vol. 3,02, p. 15-22.
- ⁴⁴ Pitts Standars Method, G 1-18 Annual Book of ASTM Standars, Vol. 3,02 ASTM Philadelphia, 1988, p. 25-29.
- ⁴⁵ Bockris J. O. M., N. Bonciocat y F. Gutmann, AN INTRODUCTION TO ELECTROCHEMICAL SCIENCE, Wykeham Pub., Londres, 1974, p.150.
- ⁴⁶ F. Mansfeld, Z. Sun, Corrosion 55, 10(1999) 915.
- ⁴⁷ N. Acuña, Artículo de Ruido Electroquímico, Curvas de Corrosión II, Maestría en Metalurgia, Facultad de Química, UNAM. 2003.