



Materiales de la Industria Química

Objetivos:

1. Seleccionar un material en función de sus características y la aplicación a la que se destinará.
2. Especificar el tratamiento de superficie adecuado para proteger y aumentar la vida útil de diferentes materiales.
3. Aplicar criteriosamente las normas y ensayos correspondientes a la selección, diseño y fabricación de envases y embalajes.
4. Utilizar adecuadamente los distintos tipos de adhesivos industriales.



Materiales de la Industria Química

Corrosión: DETERIORO DE LOS MATERIALES DEBIDO A REACCIONES CON EL MEDIO CIRCUNDANTE

La Industria al revés: se lleva aproximadamente 4% PBI de un país. Sólo genera pérdidas. Trabaja 24x7. No hace paro.

Argentina: PBI 2019 = u\$s 307.256 millones → Corrosión = u\$s 12.290 millones

Todos los materiales:

Polímeros : UV, ácidos y álcalis, solventes, efectos mecánicos

Cerámicos: Químicas, efectos mecánicos-ambientales

Metales: Químicas y electroquímicas, efectos mecánicos

**PROCESO
PRODUCTIVO**

Historia:

1822 – botadura primer barco casco de hierro metálico

Los estudios comenzaron en 1835 (Publicación sobre ensayos de corrosión de aleaciones para fabricación de barcos en HCl)

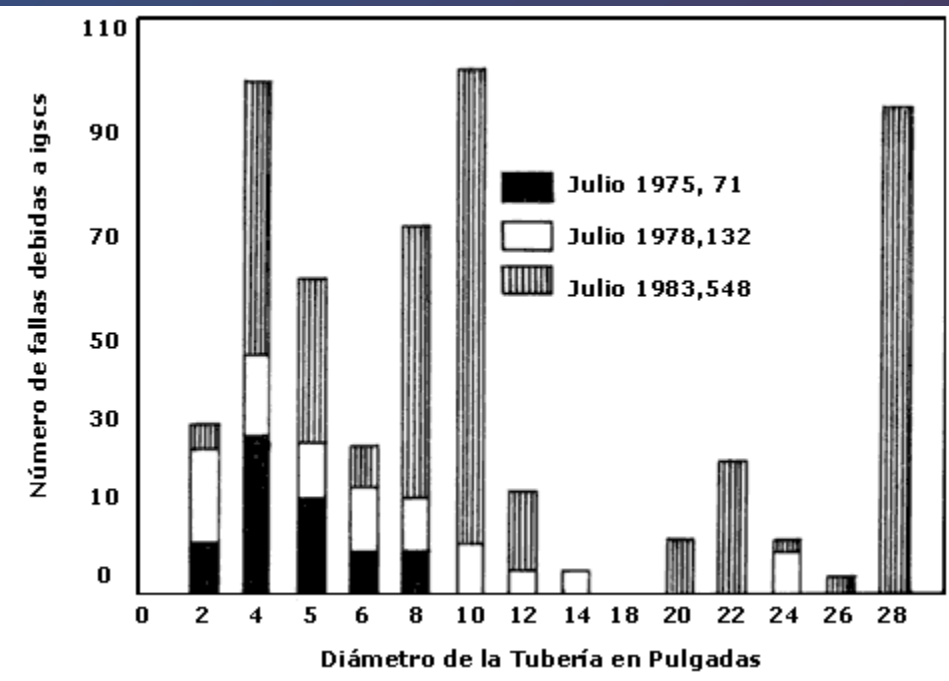
Fuente: Corrosión y Degradación de Materiales (E. Otero Huerta) –Introducción a la Ciencia e Ing. de los Materiales (W. Callister)

Fuente: Introducción a la Ciencia e Ing. de los Materiales (W. Callister) – Ciencia e Ingeniería de los Materiales (Askeland)



Consideraciones generales sobre corrosión/degradación:

- *Mejores técnicas de protección, tendencia a incremento en pérdidas, aumento agresividad ambiental.*
- *Mejores materiales >>> mayor probabilidad de falla por degradación*

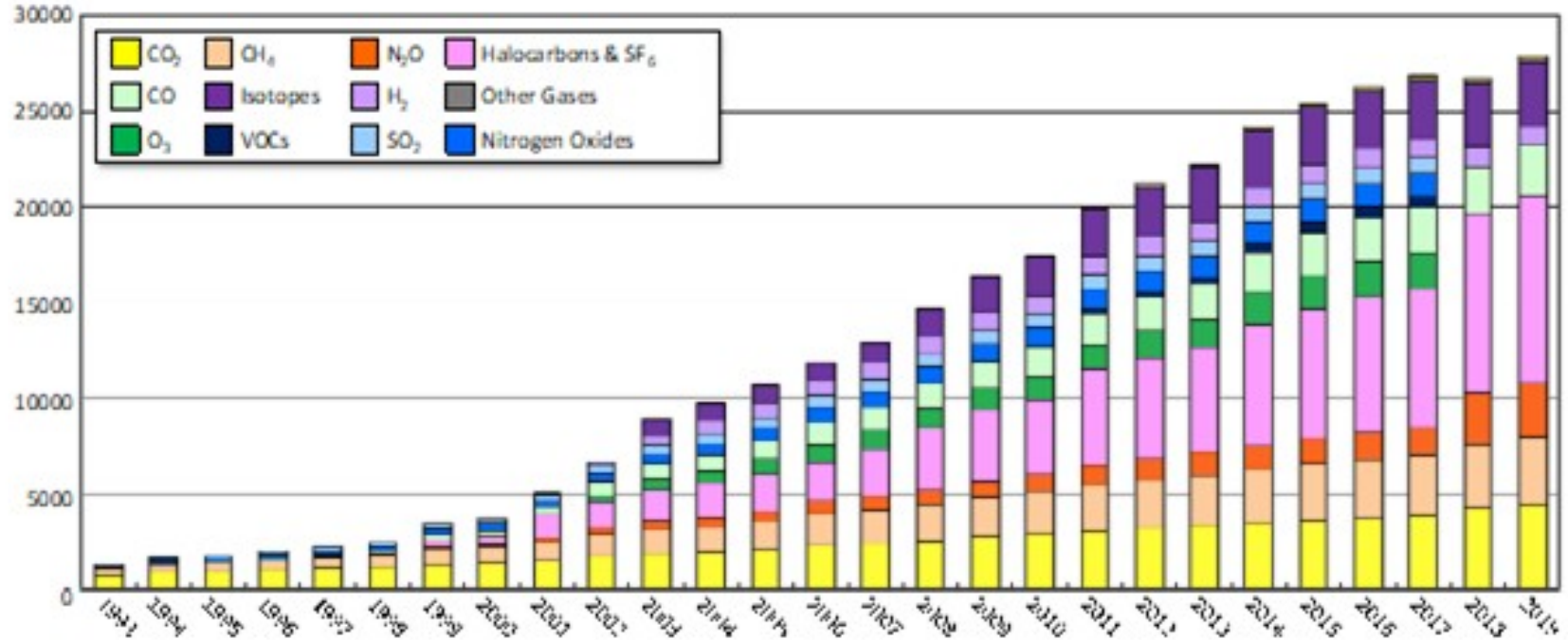


n° de fallas en tuberías de acero debido a grietas



Consideraciones generales sobre corrosión/degradación:

Number of dataset (reported station x gas x year)





Consideraciones generales sobre corrosión/degradación:

- *Pérdidas:*
 - *Interrupciones de proceso*
 - *Pérdidas de producto – fugas – rechazos*
 - *Contaminación de producto – alimento – farmacéutica*
 - *Sobredimensionamiento – márgenes de seguridad*
 - *Rendimiento – calefacción – conducción*
 - *Accidentología*
- *Dependiente de la temperatura, humedad y composición ambiental*
- *Gobernada por aspectos termodinámicos y cinéticos*



CORROSIÓN - OXIDACIÓN

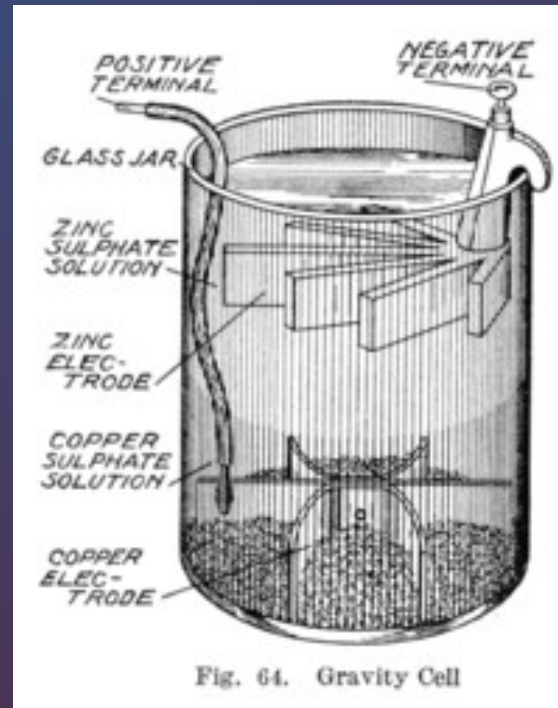
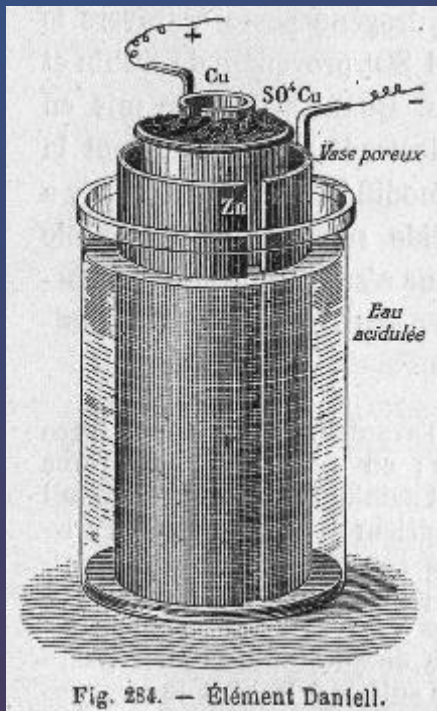




Corrosión

Mecanismo electroquímico

Pila de Daniell



La pila Daniell o celda de Daniell, también llamada celda de gravedad o celda de pata de gallo fue inventada en 1836 por John Frederic Daniell, que era un químico británico y meteorólogo. Esta pila supuso una gran mejora sobre la pila voltaica que fue la primera celda galvánica desarrollada.

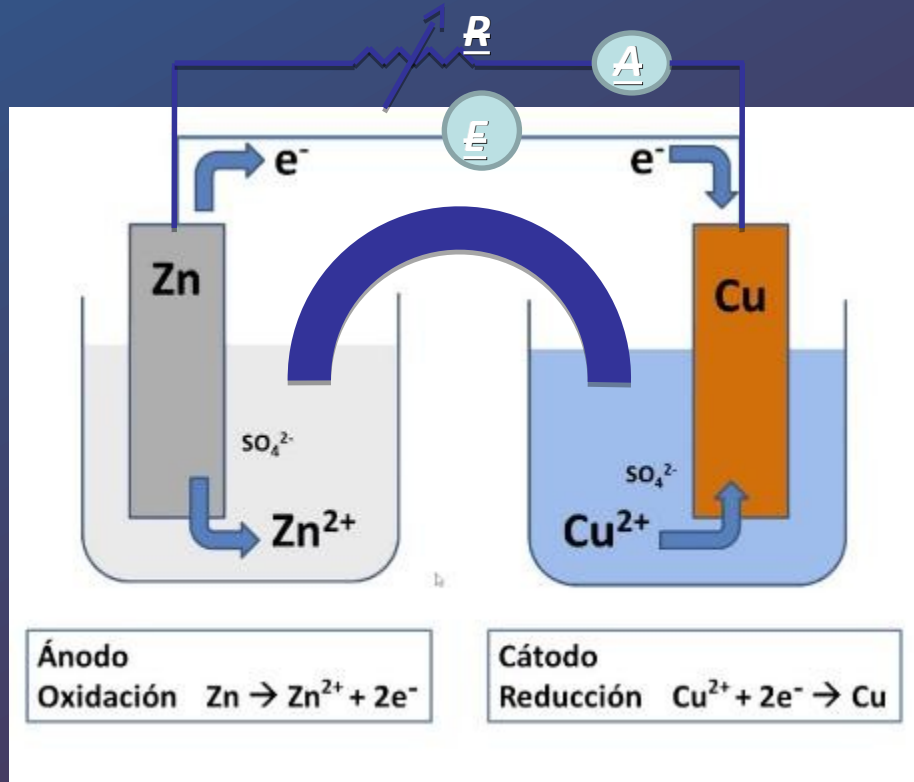
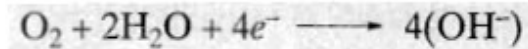
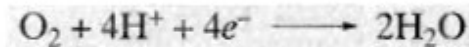
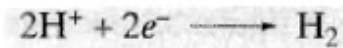
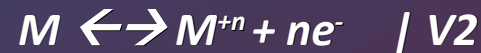


Corrosión

Mecanismo electroquímico

Pila de Daniell Termodinámica

$$\Delta G = -n F E = -n F \Delta V$$



$$\Delta V = (V_2^0 - V_1^0) - \frac{RT}{nF} \ln \frac{[M_1^{n+}]}{[M_2^{n+}]}$$

Potenciales estándar de reducción

V1= potencial catódico

V2= potencial anódico



Corrosión

Conclusión Obvia:

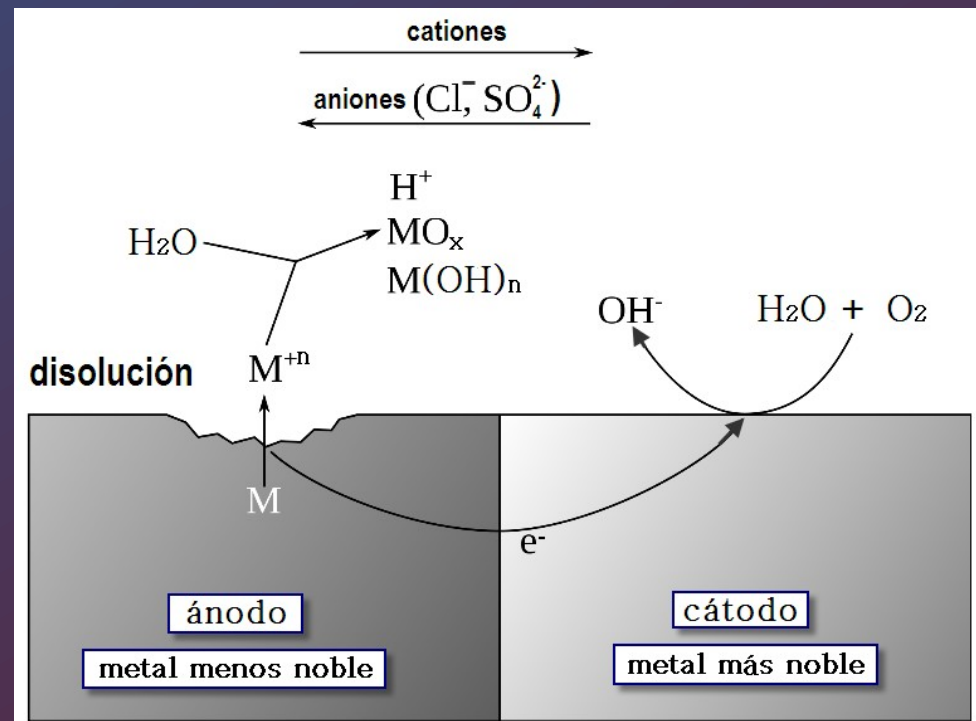
*Pieza: dos metales distintos con distintos potenciales estándar → pila galvánica
Pila galvánica → uno se corroe*

Conclusión NO TAN Obvia:

*Pieza metal único con "un único" potencial estándar → pila galvánica
Pila galvánica → él se corroe*

Micropilas

Macropilas





Serie electroquímica

– Serie galvánica

Tabla 18.1 La serie fem estándar

	Reacciones del electrodo	Potencial de electrodo estándar V° (V)
↑ Inactividad creciente (catódicos)	$\text{Au}^{3+} + 3e^- \longrightarrow \text{Au}$	+1,420
	$\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4e^- \longrightarrow 2\text{H}_2\text{O}$	+1,229
	$\text{Pt}^{2+} + 2e^- \longrightarrow \text{Pt}$	~+1,2
	$\text{Ag}^+ + e^- \longrightarrow \text{Ag}$	+0,800
	$\text{Fe}^{3+} + e^- \longrightarrow \text{Fe}^{2+}$	+0,771
	$\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4e^- \longrightarrow 4(\text{OH}^-)$	+0,401
	$\text{Cu}^{2+} + 2e^- \longrightarrow \text{Cu}$	+0,340
	$2\text{H}^+ + 2e^- \longrightarrow \text{H}_2$	0
	$\text{Pb}^{2+} + 2e^- \longrightarrow \text{Pb}$	-0,126
	$\text{Sn}^{2+} + 2e^- \longrightarrow \text{Sn}$	-0,136
↓ Actividad creciente (anódicos)	$\text{Ni}^{2+} + 2e^- \longrightarrow \text{Ni}$	-0,250
	$\text{Co}^{2+} + 2e^- \longrightarrow \text{Co}$	-0,277
	$\text{Cd}^{2+} + 2e^- \longrightarrow \text{Cd}$	-0,403
	$\text{Fe}^{2+} + 2e^- \longrightarrow \text{Fe}$	-0,440
	$\text{Cr}^{3+} + 3e^- \longrightarrow \text{Cr}$	-0,744
	$\text{Zn}^{2+} + 2e^- \longrightarrow \text{Zn}$	-0,763
	$\text{Al}^{3+} + 3e^- \longrightarrow \text{Al}$	-1,662
	$\text{Mg}^{2+} + 2e^- \longrightarrow \text{Mg}$	-2,363
	$\text{Na}^+ + e^- \longrightarrow \text{Na}$	-2,714
	$\text{K}^+ + e^- \longrightarrow \text{K}$	-2,294

Tabla 18.2 La serie galvánica

↑ Inactividad creciente (catódicos)	Platino
	Oro
	Grafito
	Titanio
	Plata
	Acero inoxidable 316 (pasivo)
	Acero inoxidable 304 (pasivo)
	Inconel (80Ni-13Cr-7Fe) (pasivo)
	Níquel (pasivo)
	Monel (70Ni-30Cu)
↓ Actividad creciente (anódicos)	Aleaciones cobre-níquel
	Bronce (Cu-Sn)
	Cobre
	Latón (Cu-Zn)
	Inconel (activo)
	Níquel (activo)
	Estaño
	Plomo
	Acero inoxidable 316 (activo)
	Acero inoxidable 304 (activo)
Fundición	
Hierro y acero	
Aleaciones de aluminio	
Cadmio	
Aluminio comercialmente puro	
Zinc	
Magnesio y aleaciones de magnesio	

Fuente: M. G. Fontana, *Corrosion Engineering*, 3ª ed. Copyright 1986 por McGraw-Hill Book Company. Reproducida con autorización.



Termodinámicamente

Habrá corrosión si:

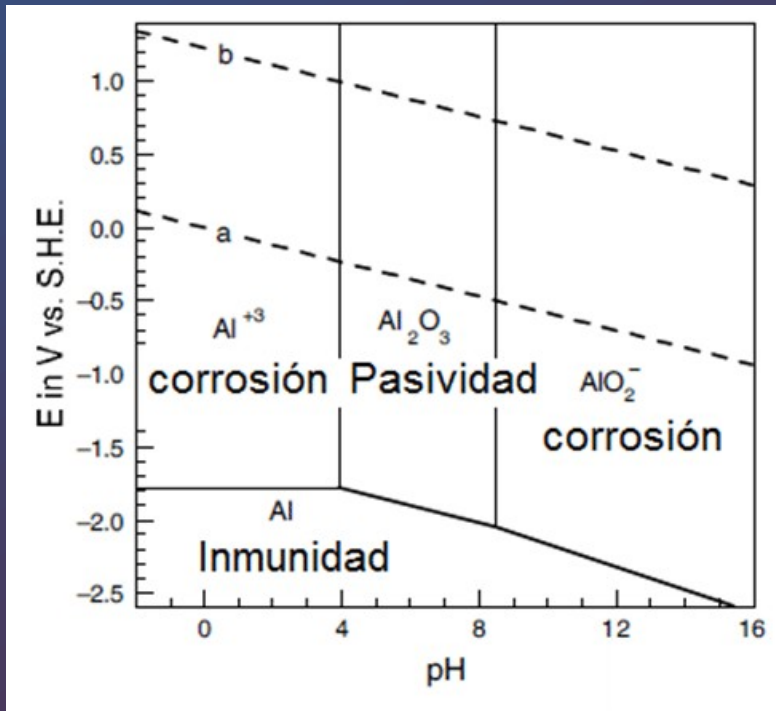
- *Energía libre de Gibbs < 0*
 - *Depende de:*
 - T
- *Depende del E del sistema cátodo-ánodo*
 - *E depende del pH y pO_2*

Velocidad de corrosión???



Diagrama de Pourbaix o E-pH o pe-pH

Relaciona áreas estables e inestables de un sistema electroquímico con coordenadas E y pH



Línea horizontal: no depende del pH

Línea vertical: tránsito entre especies sin cambio de electrones

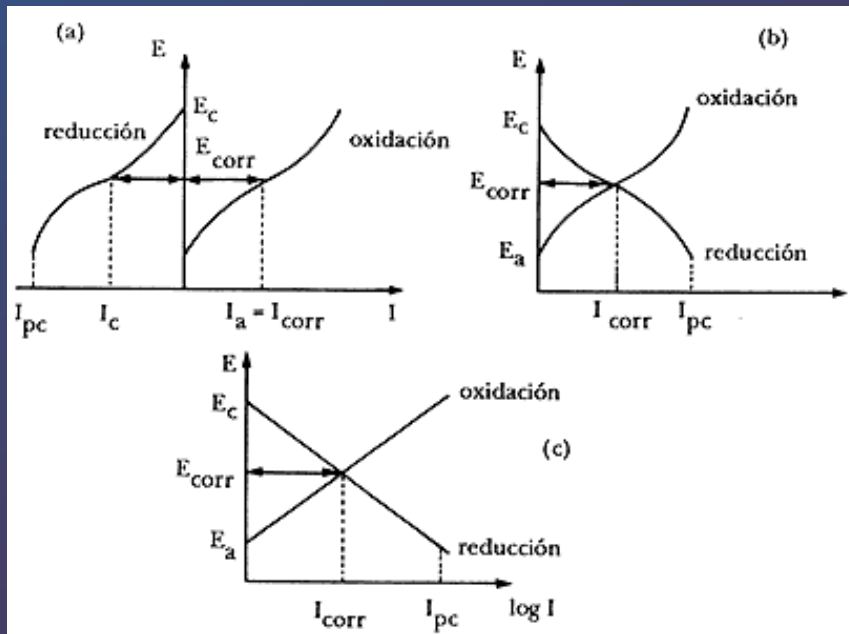
NO incorpora aspectos cinéticos

Polarización



Cinética y polarización – Diagrama de EVANS

Velocidad de corrosión ← Intensidad de corriente



$$R \text{ (mol/s)} = I / nF$$

$$r \text{ (mol /s-cm}^2\text{)} = i / nF$$

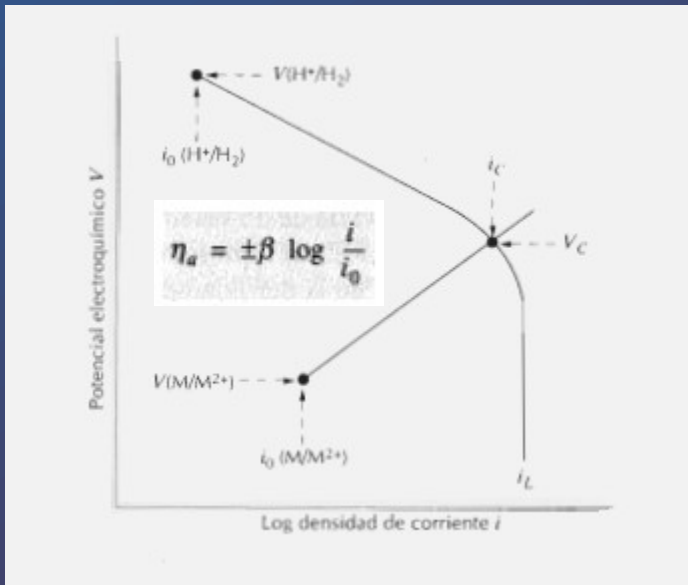
$$I = (E_c - E_a) / R$$

$$R = R_{metal} + R_{iónica} \cong R_{iónica}$$

$R \rightarrow$ Polarización por resistencia



$$r_{\text{red}} = r_{\text{oxid}} = \frac{i_0}{n\mathcal{F}}$$



$$\eta_c = \frac{2,3 RT}{n\beta} \log\left(1 - \frac{i}{i_L}\right)$$

Cinética y polarización – Diagrama de EVANS

No necesarios:

- Linealidad de las curvas
- Igualdad de las pendientes
- Convergencia hacia potencial común de reacción

Polarización por activación:

Potencial eléctrico extra necesario para vencer la barrera de activación de las reacciones electroquímicas involucradas para que la reacción se de a velocidades significativas

Polarización por difusión o concentración:

Debida a concentraciones locales altas o bajas en la vecindad del electrodo

$$E_{\text{corr}} = (RT / nF) \ln (C_{\text{liq}}/C_{\text{vec}})$$

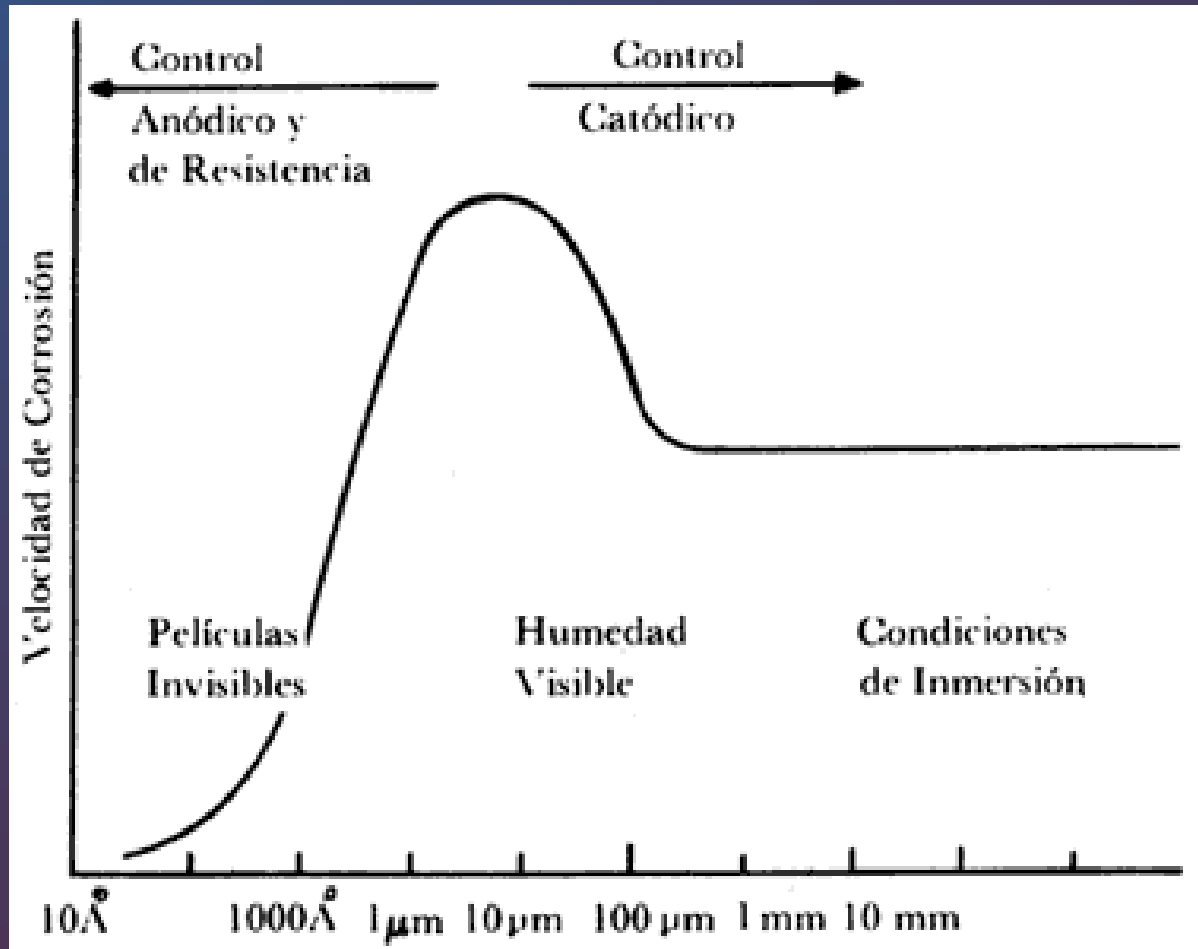
C_{liq} : en el seno del electrolito (promedio – la medible)

C_{vec} : en la película próxima al electrodo

i_0 = densidad de corriente de intercambio

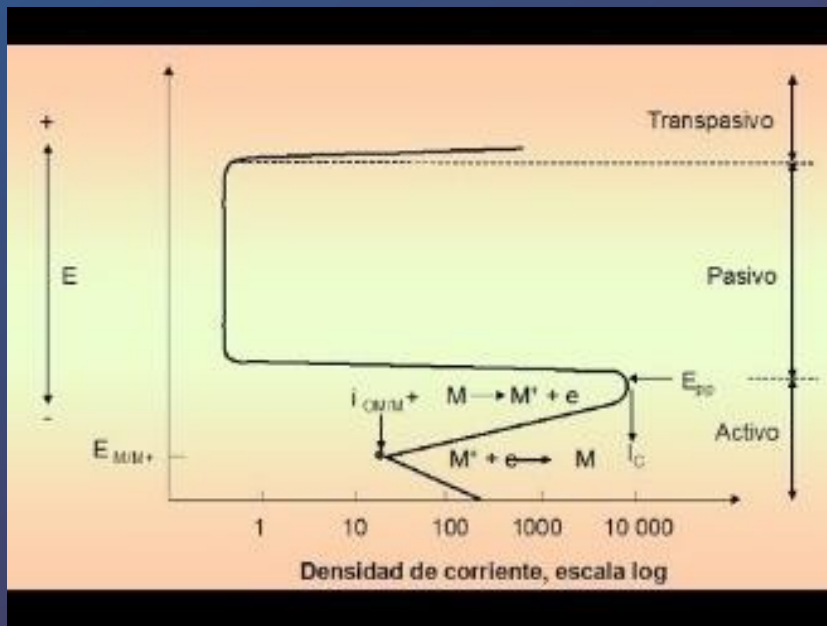


Humedad ambiente y tipo de control de la corrosión atmosférica





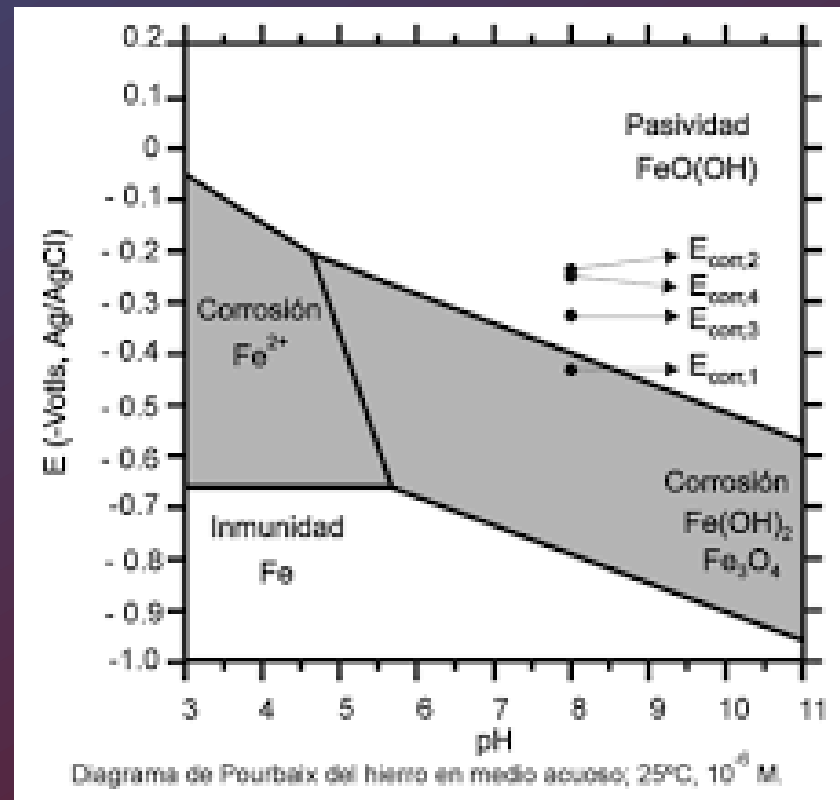
Cinética y polarización – PASIVACIÓN



Propiedad de permanecer inertes aunque termodinámica prediga actividad

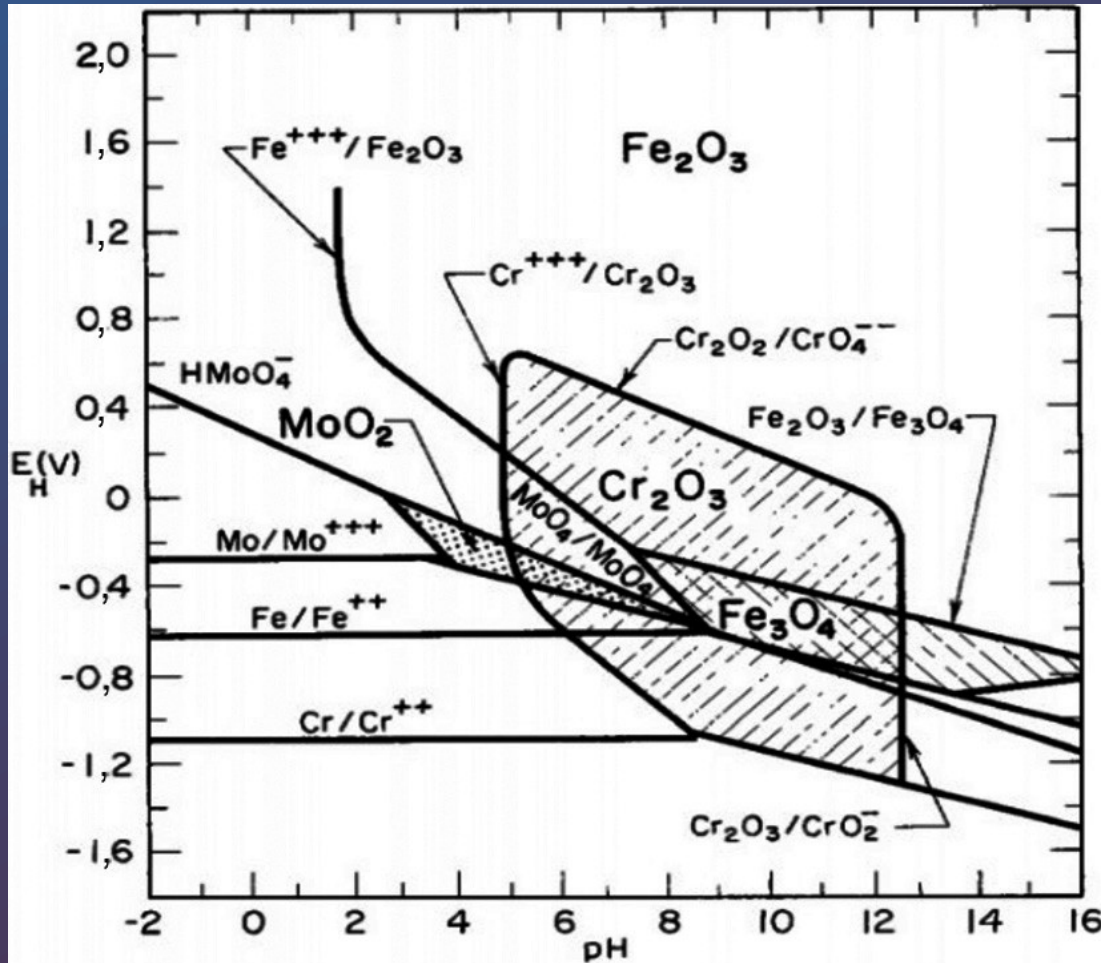
Formación capa de óxido compacta aislante de bajo espesor

No permite intercambio de cargas





Cinética y polarización – PASIVACIÓN



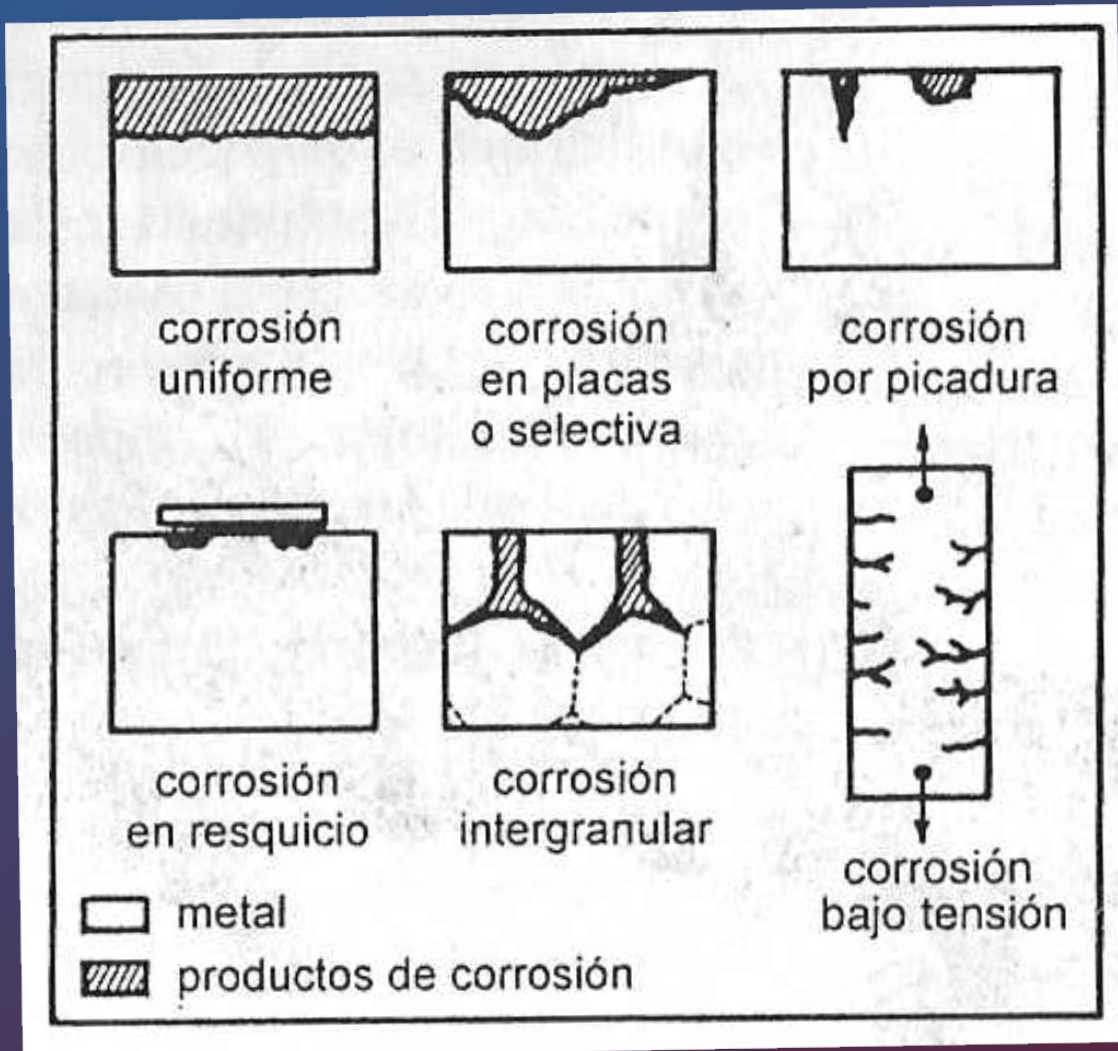
Caso: Cromo >12% aleado con Hierro

Aceros inoxidable



Corrosión

Tipos según morfología





Corrosión uniforme

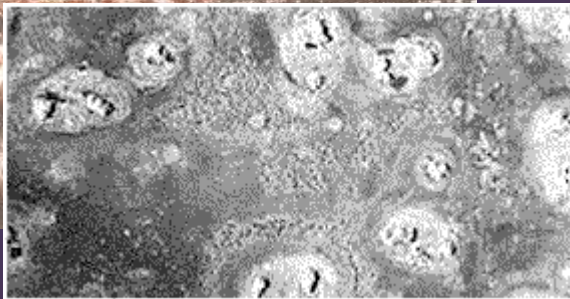
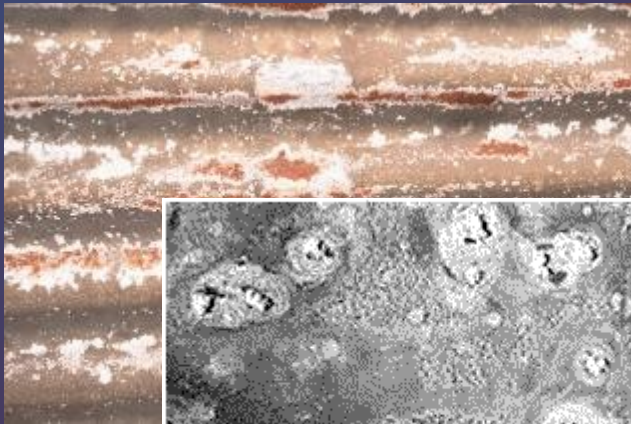
- *Se produce a la misma velocidad en toda la superficie*
- *La superficie es electroquímicamente homogénea*
- *El agente corrosivo tiene acceso a toda la superficie (ambientes marinos, industriales, urbanos, rural)*
- *Adelgazamiento progresivo*
- *Falla previsible*
- *Controlable: pintado, protección catódica, recubrimientos metalúrgicos*





Corrosión en placas o selectiva

- *Se produce a distintas velocidades en zonas de la superficie*
- *Favorecida en materiales multifase donde una de las fases es mas susceptible al agente corrosivo*
- *Intermedio entre uniforme y picadura*
- *Controlable: similar a corr. uniforme*





Corrosión por picaduras

- *Se produce en forma localizada*
- *Difícil de detectar hasta que ocurre la falla*
- *Favorecida por inhomogeneidad superficial y despasivación zonal*
- *Emparentada corr. Resquicio*
- *Alta velocidad favorecida por baja relación superficies anódica a catódica*
- *Alta densidad de corriente localizada en la zona anódica*



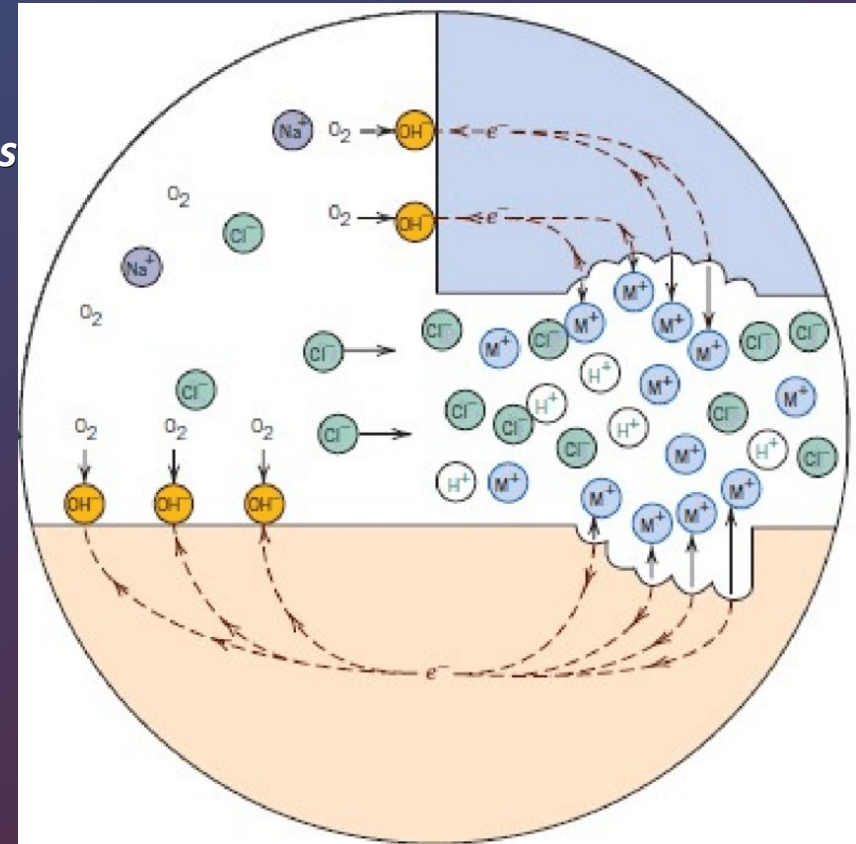
CORROSIÓN POR PICADURA





Corrosión por resquicio

- Por aireación diferencial y otras formas de pilas de concentración
- Acción bacteriana, despasivación
- Acumulación de material \rightarrow deformación plástica zonal, mayor aislación (óxidos)
- Para: $O_2 + 2H_2O + 4e^- \rightarrow 4OH^-$
 $E = 0,439 + 0,015 \text{ Log } PO_2 - 0,06 \text{ pH}$
- ¿Cuál es la zona anódica? ¿Rica o pobre en oxígeno?
- Cañerías y elementos enterrados
- Soluciones: Diseño, secuestrantes de oxígeno, ajuste de pH, control temperatura, usar selladores, protección superficial, prot. catódica.





Corrosión por erosión

- En arreglos con fluidos sometidos a velocidades elevadas o cambios bruscos de velocidad
- Presencia de partículas
- Capa límite, control catódico
- Cavitación

Baja: Latón 4 m/s

Media: Acero al carbono 6 m/s

Alta: Acero inoxidable, Monel, aleaciones a base de Ni, Titanio 10 m/s

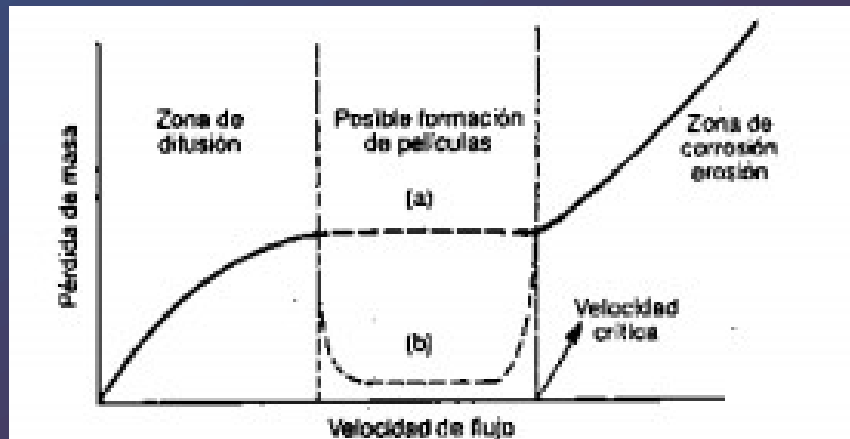
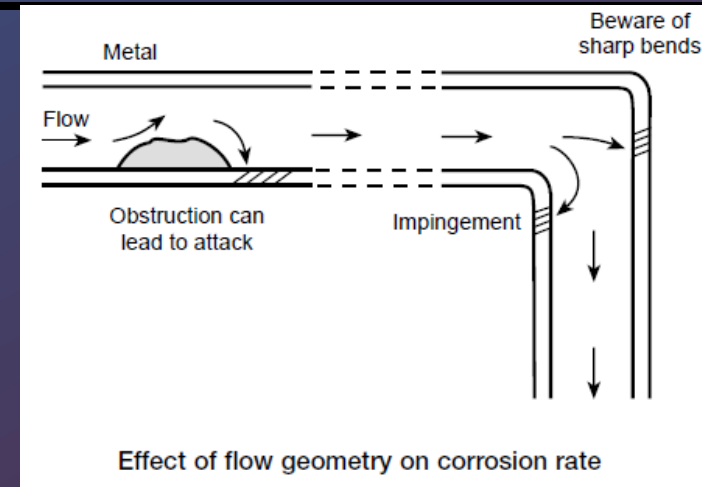


Figura 11.5. Relación entre pérdida de masa y velocidad de flujo cuando el fluido no transporta sólidos en suspensión.

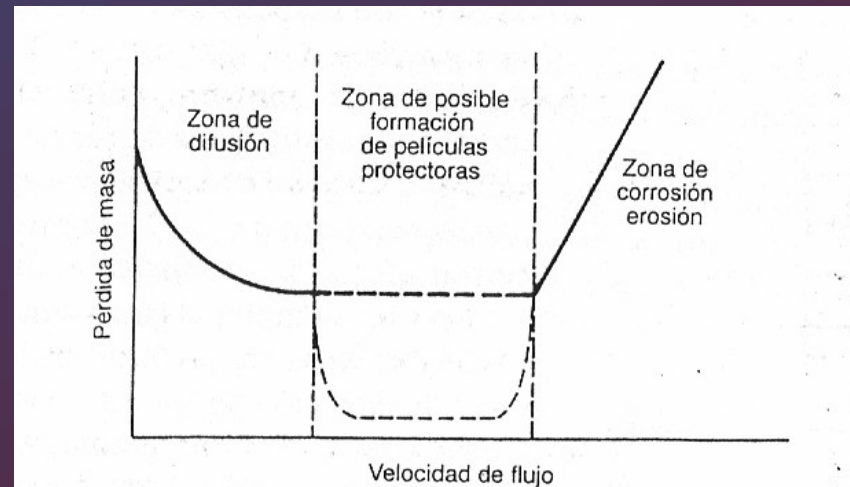


Figura 11.8. Relación entre pérdida de masa y velocidad de flujo cuando el fluido transporta sólidos en suspensión.



Materiales de la Industria Química

Para investigar:

-Corrosión por fricción

-Intergranular

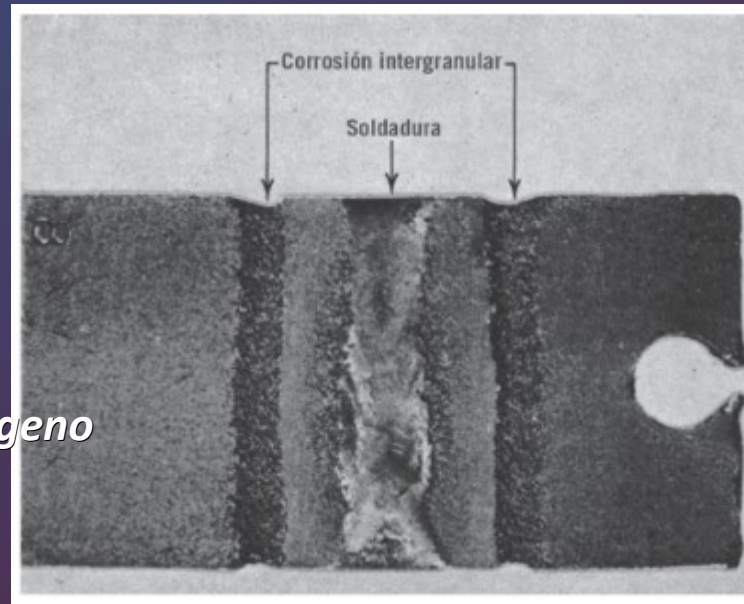
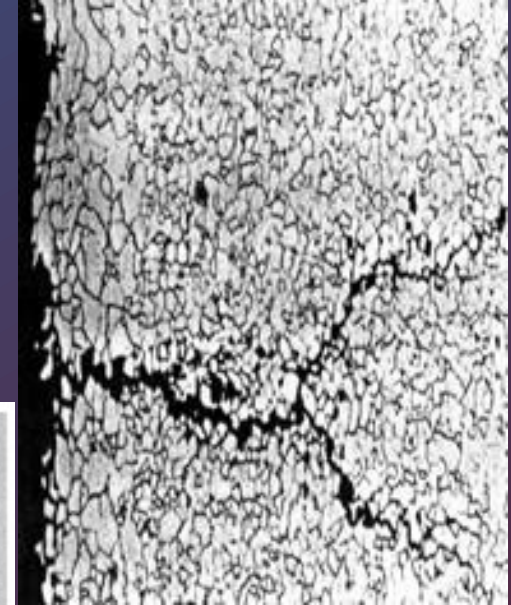
-Filiforme

-Bajo tensión

-Corrosión fatiga

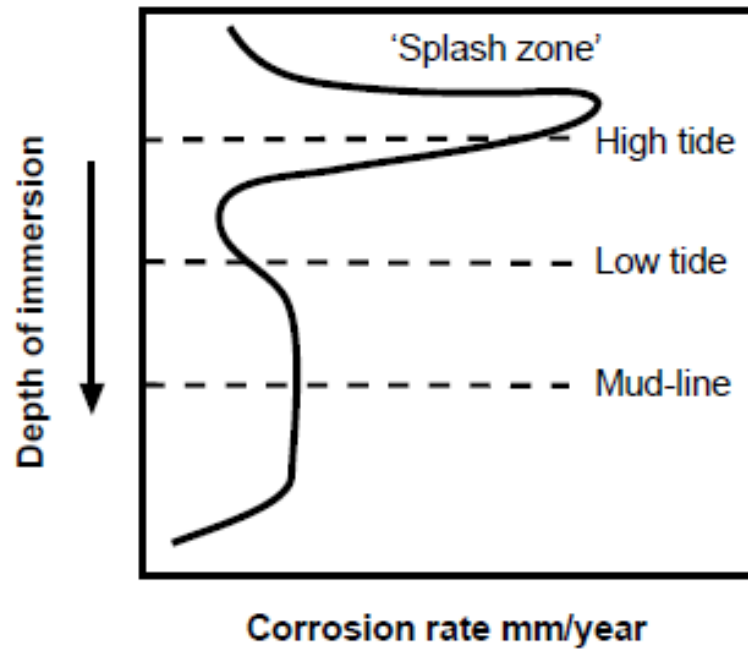
-Eliminación selectiva

-Fragilización por hidrógeno





Materiales de la Industria Química



Corrosion rates at different positions
for steel partly immersed in sea water



Estructuras enterradas

CUADRO 15.3

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

Resistividad	Características corrosivas del suelo
< 900 Ω .cm	Muy corrosivo
900-2.300 Ω .cm	Bastante corrosivo
2.300-5.000 Ω .cm	Moderadamente corrosivo
5.000-10.000 Ω .cm	Ligeramente corrosivo
> 10.000 Ω .cm	Muy ligeramente corrosivo

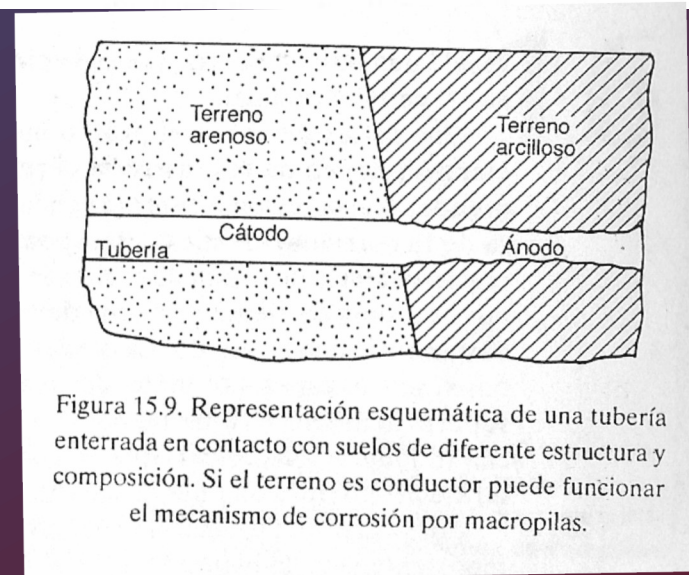
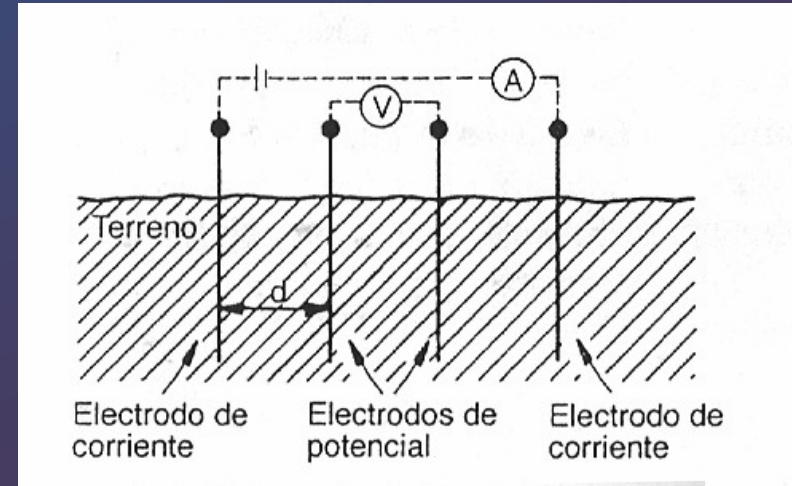


Figura 15.9. Representación esquemática de una tubería enterrada en contacto con suelos de diferente estructura y composición. Si el terreno es conductor puede funcionar el mecanismo de corrosión por macropilas.

$$\delta_{(resistividad)} = \frac{2\pi\Delta E d}{I}$$



Materiales de la Industria Química

$$VPC = \frac{K W}{\rho A t}$$

	K	W	X	A	t
mm/ año	87,6	mg	g/cm ³	cm ²	horas
mpa	534	mg	g/cm ³	pl ²	horas



Corrosión en distintas atmósferas

CUADRO 15.1.

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

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



Materiales de la Industria Química

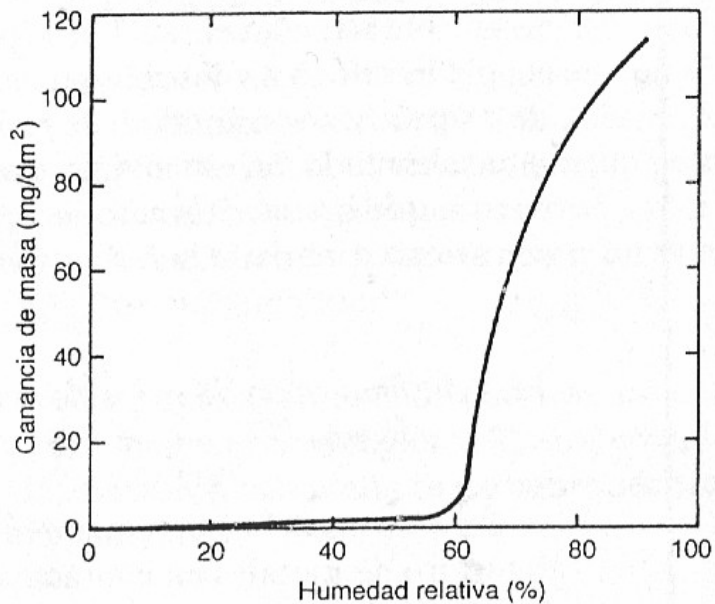


Figura 15.2. Influencia de la humedad relativa de la atmósfera en la velocidad de corrosión del acero en presencia de 0,01% en peso de SO₂ (tomado de Jones, D. A.: *Principles and Prevention of Corrosion*).

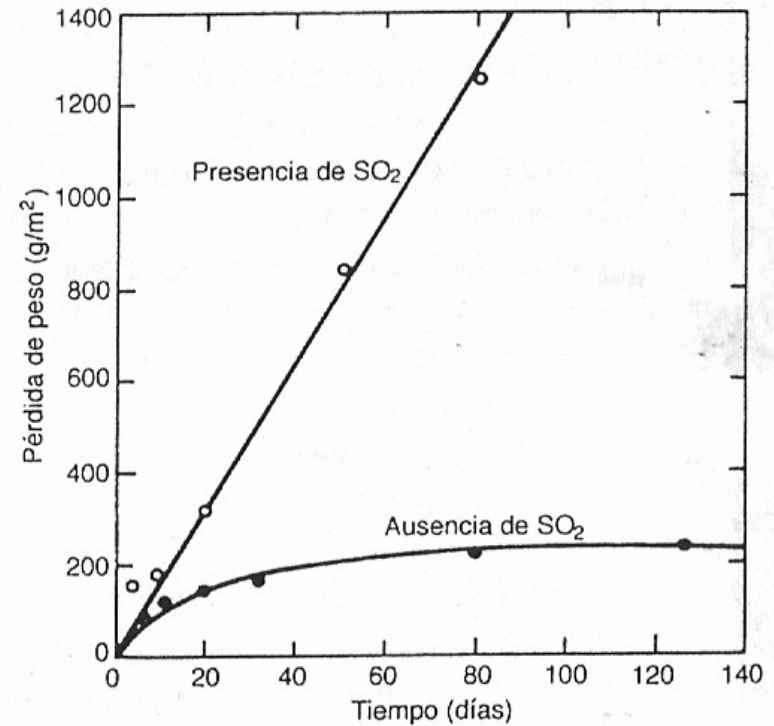
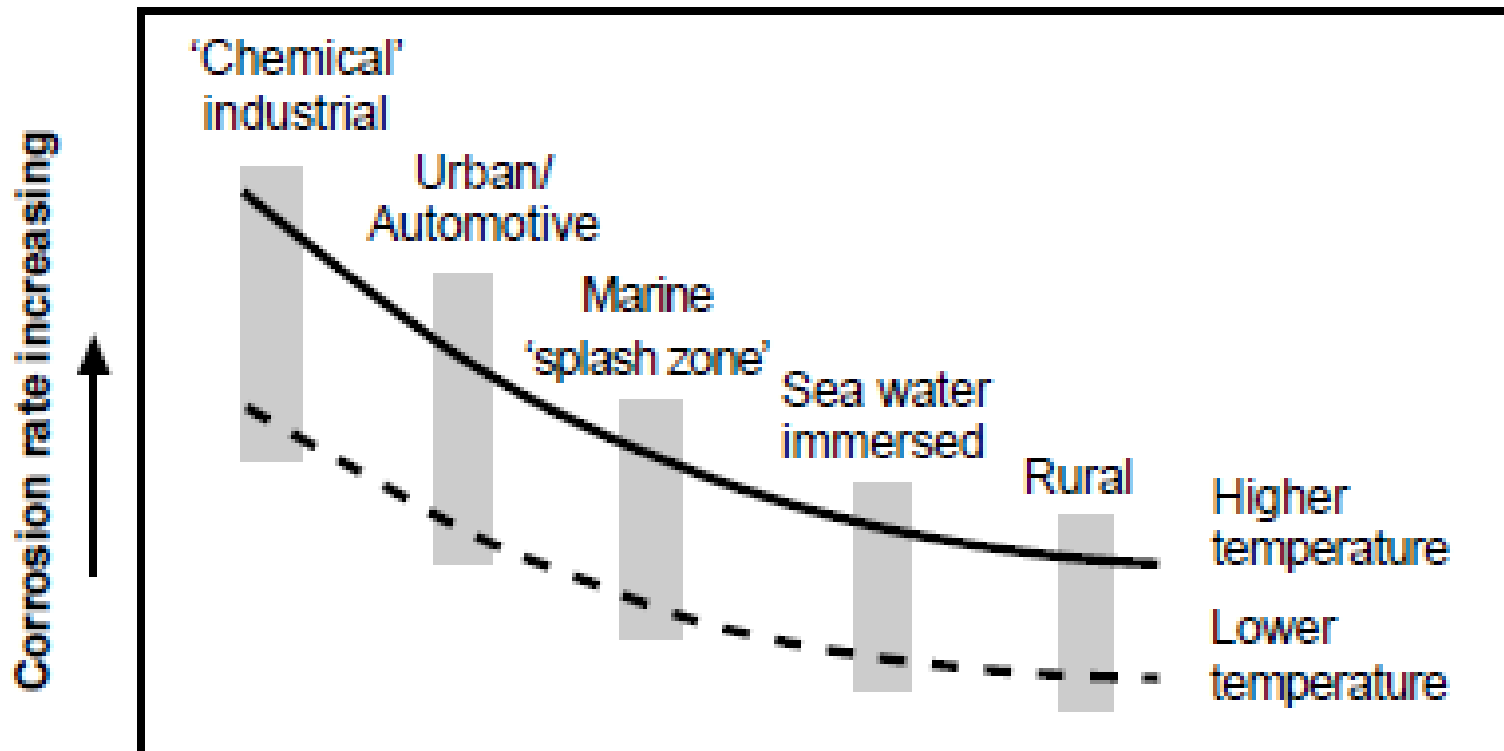


Figura 15.3. Comparación entre las velocidades de corrosión atmosférica en ausencia y en presencia de SO₂ (tomado de Jones, D. A.: *Principles and Prevention of Corrosion*).



Corrosion rates and influence of aggressive environments



Materiales de la Industria Química

Corrosión y Degradación de Materiales (E. Otero Huerta)

HASTA ACÁ:

CAPÍTULOS 1 A 13 INCLUIDOS



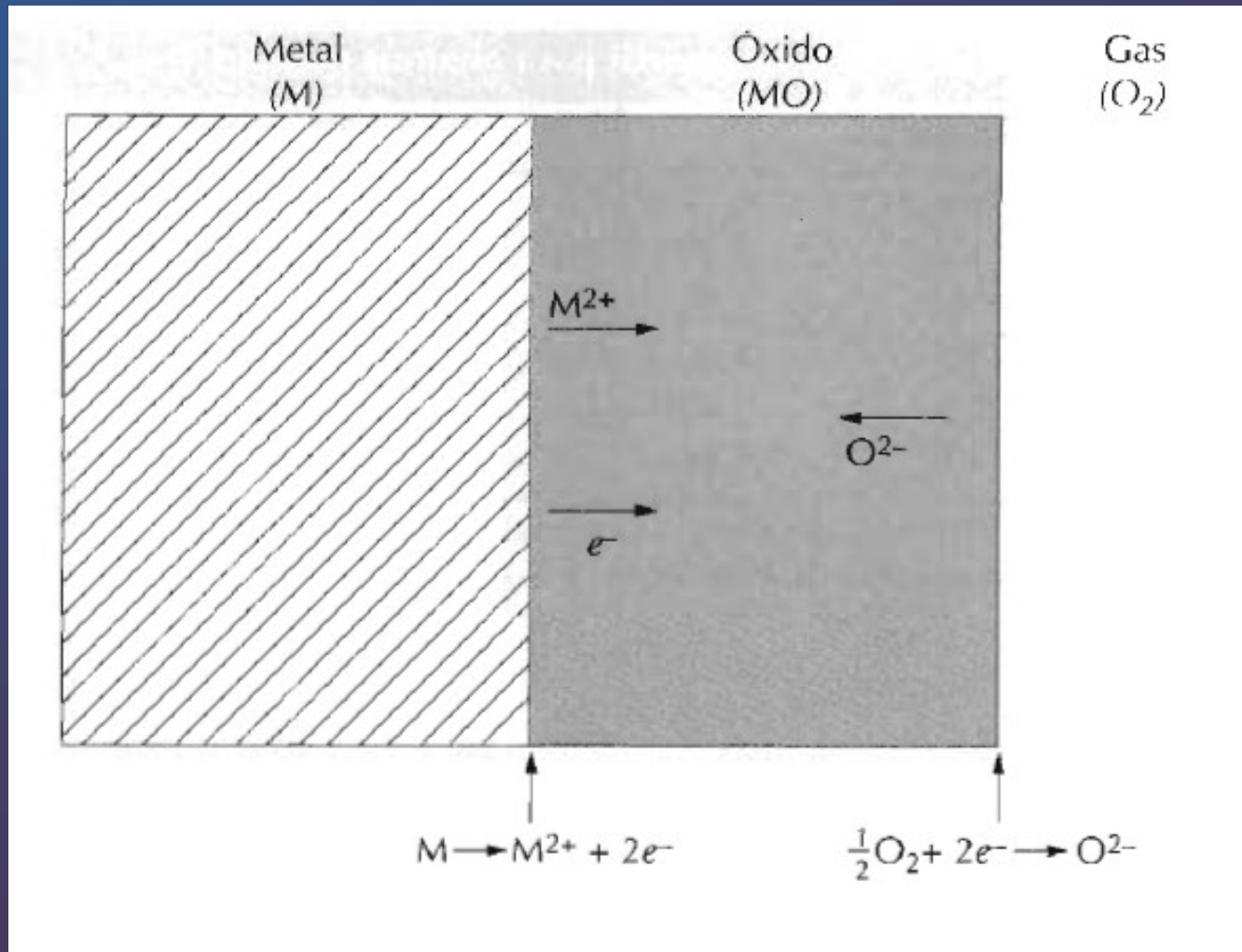
A temperaturas elevadas (>100 – 150°C) OXIDACIÓN

- *No existe electrolito*
- *Interface metal-gas*
- *El metal reacciona con un receptor de electrones para formar un compuesto*
- *Los productos de reacción se producen y depositan sobre el metal directamente*
 - *Sigue habiendo circulación de electrones, iones y especies gaseosas*
- *El mas común de los agentes produce oxidación con formación de óxidos → O₂*
 - *Hay otros agentes comunes como SULFURO, CO₂, CLORURO*
 - *La morfología suele ser Homogénea*





MECANISMO DE OXIDACIÓN



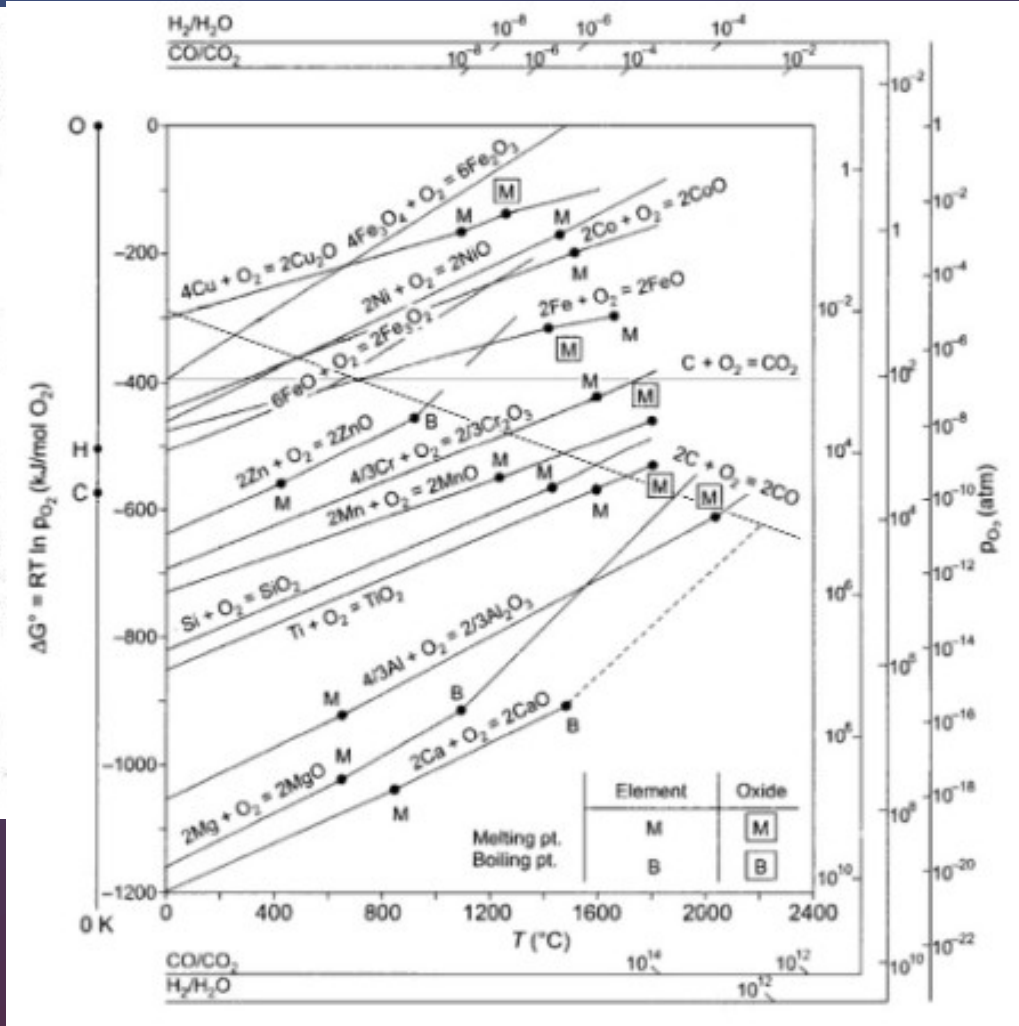
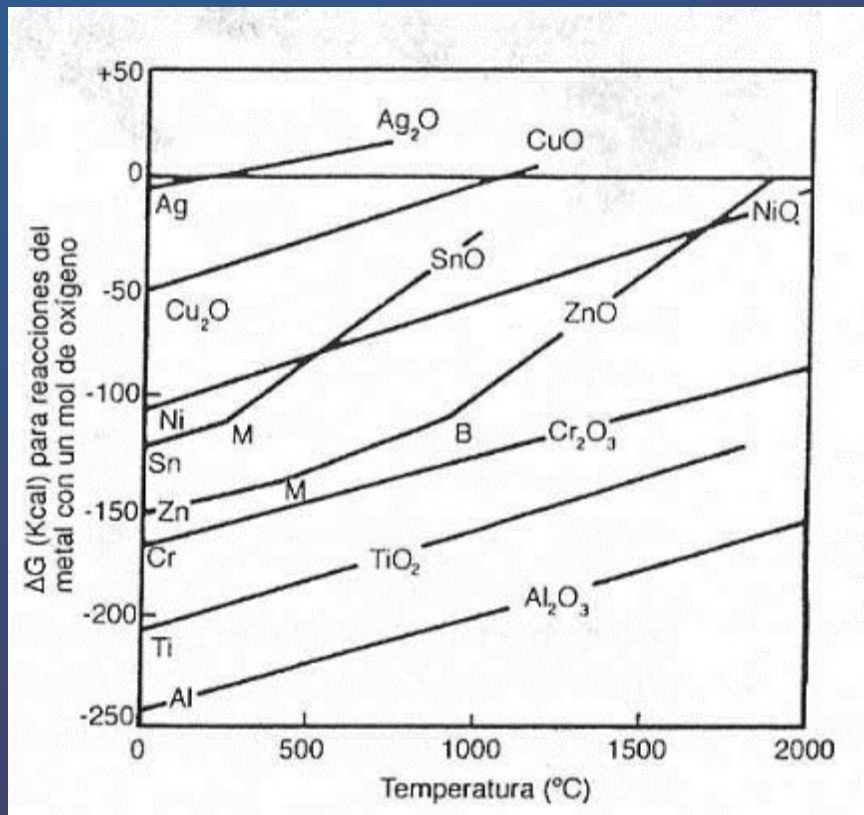
**COMO EN
LACORROSIÓN EXISTEN
CORRIENTES**

*Se establece a través de
la capa de óxido*

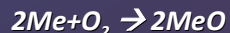
*Control y limitación de
velocidad de
degradación*



Materiales de la Industria Química



TERMODINÁMICAMENTE Diagrama de Ellingham



$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S$$

$$\Delta S = S_{Cu_2O} - [S_{Cu} + 1/2 S_{O_2}]$$

Entropía del gas es mayor que la de cualquier producto sólido

Mezcla de gases: competencia de reacciones según T y Pres parcial especies



CINÉTICAMENTE

$$\delta y / \delta t = k \rightarrow y = k * t$$

$$\delta y / \delta t = -1/2 k * t \rightarrow y^2 = k * t$$

$$\delta y / \delta t = k / t \rightarrow y = K \ln(t)$$

$$\delta y / \delta t = k / (e^{y/k}) \rightarrow y = k (1 - e^{-k})$$

$Y = \text{espesor o masa/área}$

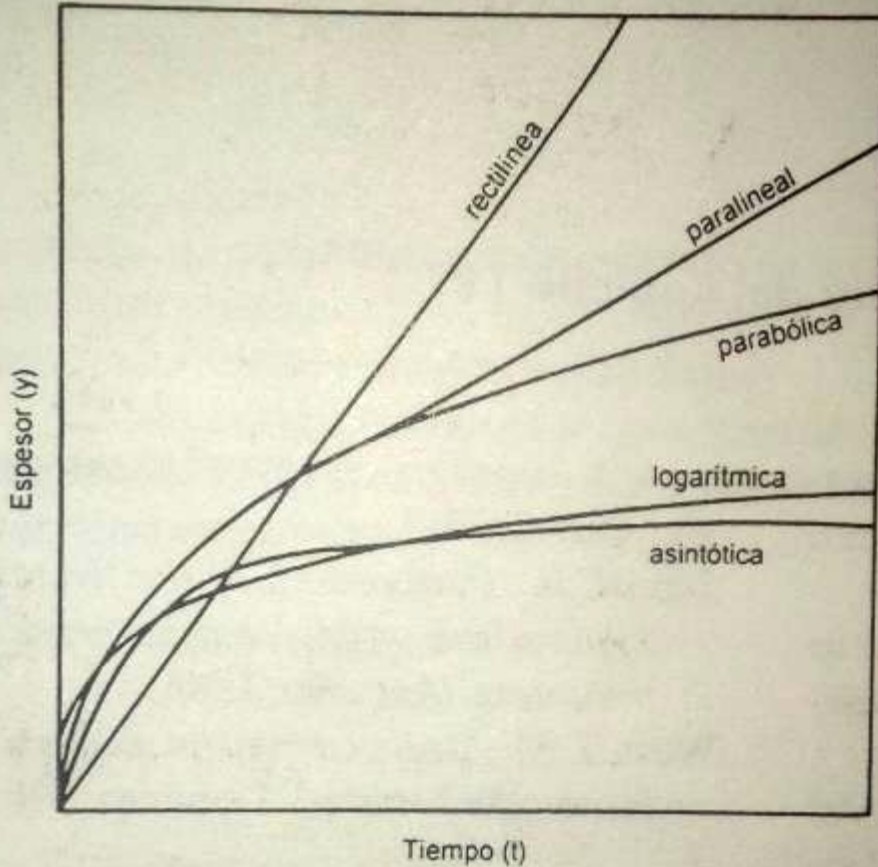


Figura 19.1. Trazado general de las leyes cinéticas más habituales a las que se ajustan los procesos de corrosión a alta temperatura.



CINÉTICAMENTE

Características físico-mecánicas

Características estequiométricas y electrónicas

Temperatura

Presencia de campo eléctrico (dicapa-óxido y óxido-atm)

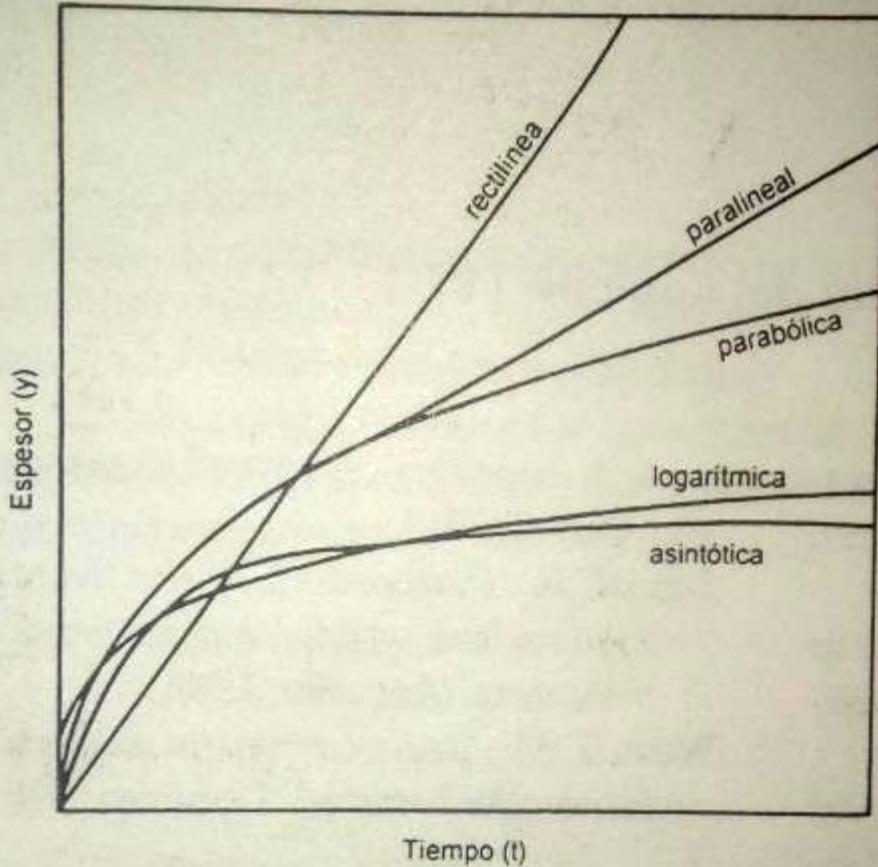


Figura 19.1. Trazado general de las leyes cinéticas más habituales a las que se ajustan los procesos de corrosión a alta temperatura.



Materiales de la Industria Química

Estado físico y estado de agregación de los Óxidos

CUADRO 19.1. .

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

Metal		Óxido		Sulfuro		Cloruro
Al	Al_2O_3	2020	Cu_2S		AlCl_3	s. 178
Cu	Cu_2O	1230	inestable	1130	CuCl_2	620
Fe	FeO	1371	FeS	1190	FeCl_2	670
Cr	Cr_2O_3	2280	Cr_2S_3	1150	CrCl_2	824
Ni	NiO	1960	Ni_2S_3	790	NiCl_2	s. 973
V	V_2O_5	670	V_2S_3	d. 600	VCl_4	d. 149
Mo	MoO_3	795, s. 1155	MoS_2	s. 450	MoCl_5	194
W	WO_2	1270	WS_2	d. 1250	WCl_5	d. 276



Características físico-mecánicas de los Óxidos

- **Conductividad eléctrica Ox**
 - **Porosidad del Ox**
 - **Coef. Dilatación Me-Ox**
- **Resistencia a la tracción Ox**

• **Relación P-B =**
$$\frac{A_O \delta_M}{A_M \delta_O}$$

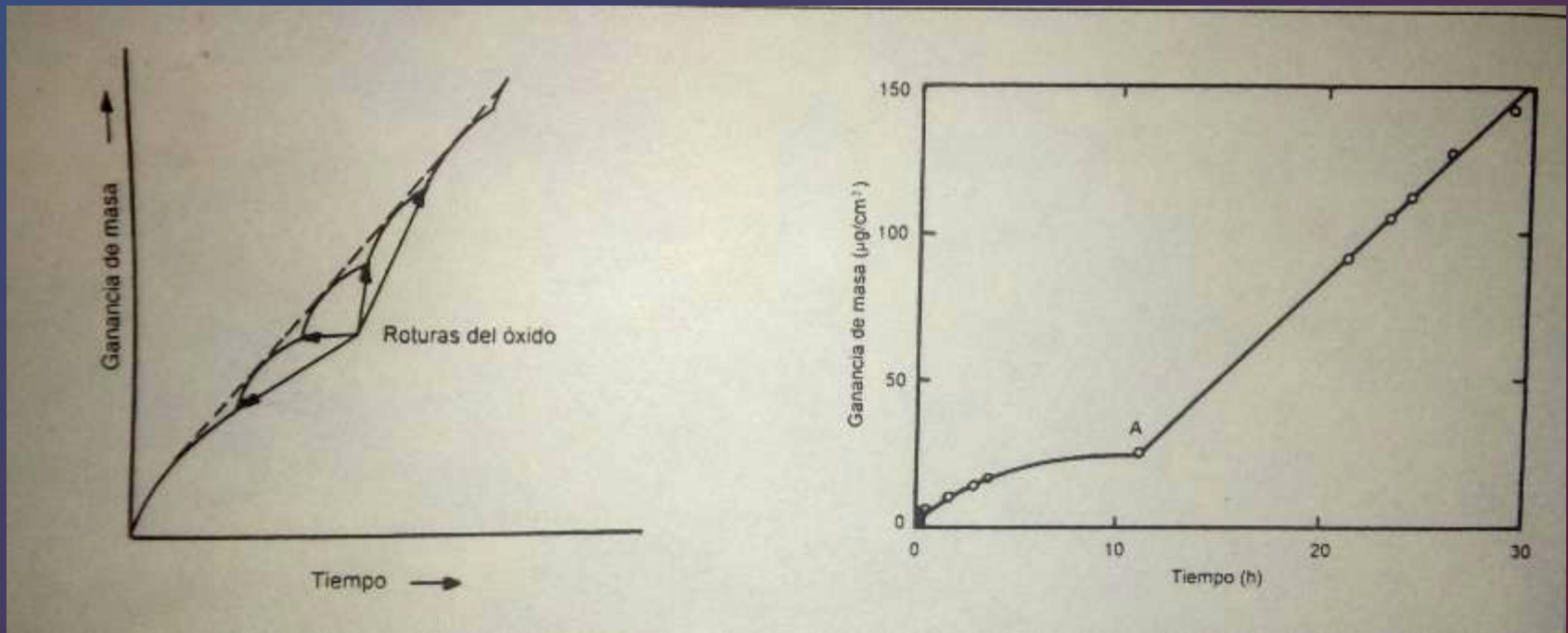
Tabla 18.3 Relación de Pilling-Bedworth para algunos metales

<i>Protectora</i>		<i>No protectora</i>					
Be	1,59	Fe	1,77	Li	0,57	Mo	3,40
Cu	1,68	Co	1,99	Na	0,57	Nb	2,61
Al	1,28	Ni	1,52	K	0,45	Sb	2,35
Si	2,27	Pd	1,60	Ag	1,59	W	3,40
Cr	1,99	Pb	1,40	Cd	1,21	Ta	2,33
Mn	1,79	Ce	1,16	Ti	1,95	U	3,05



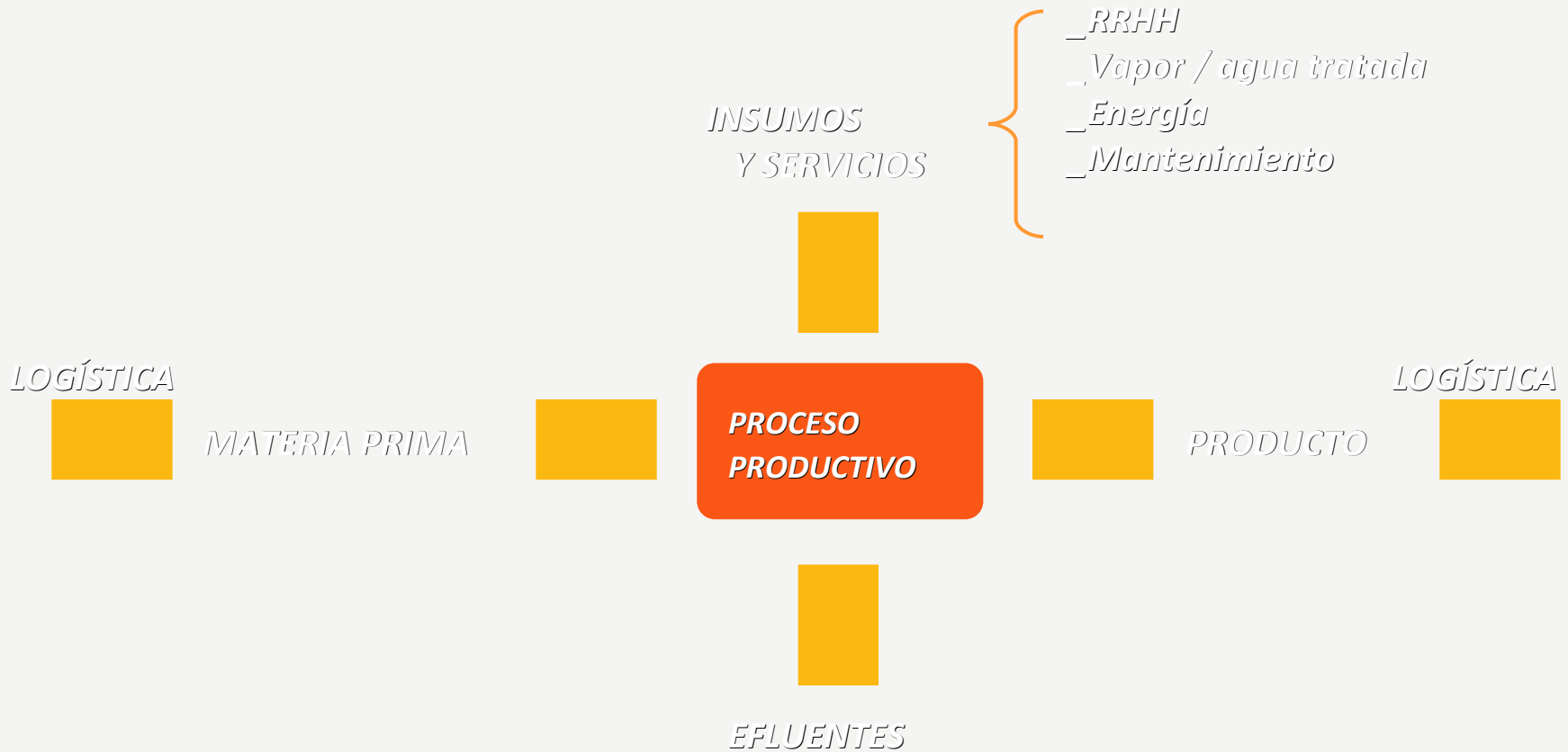
Tensión de compresión depende del espesor

Espesor crítico de desprendimiento





Materiales de la Industria Química





Materiales de la Industria Química

Corrosión y Degradación de Materiales (E. Otero Huerta)

HASTA ACÁ:

CAPÍTULOS 18 Y 19





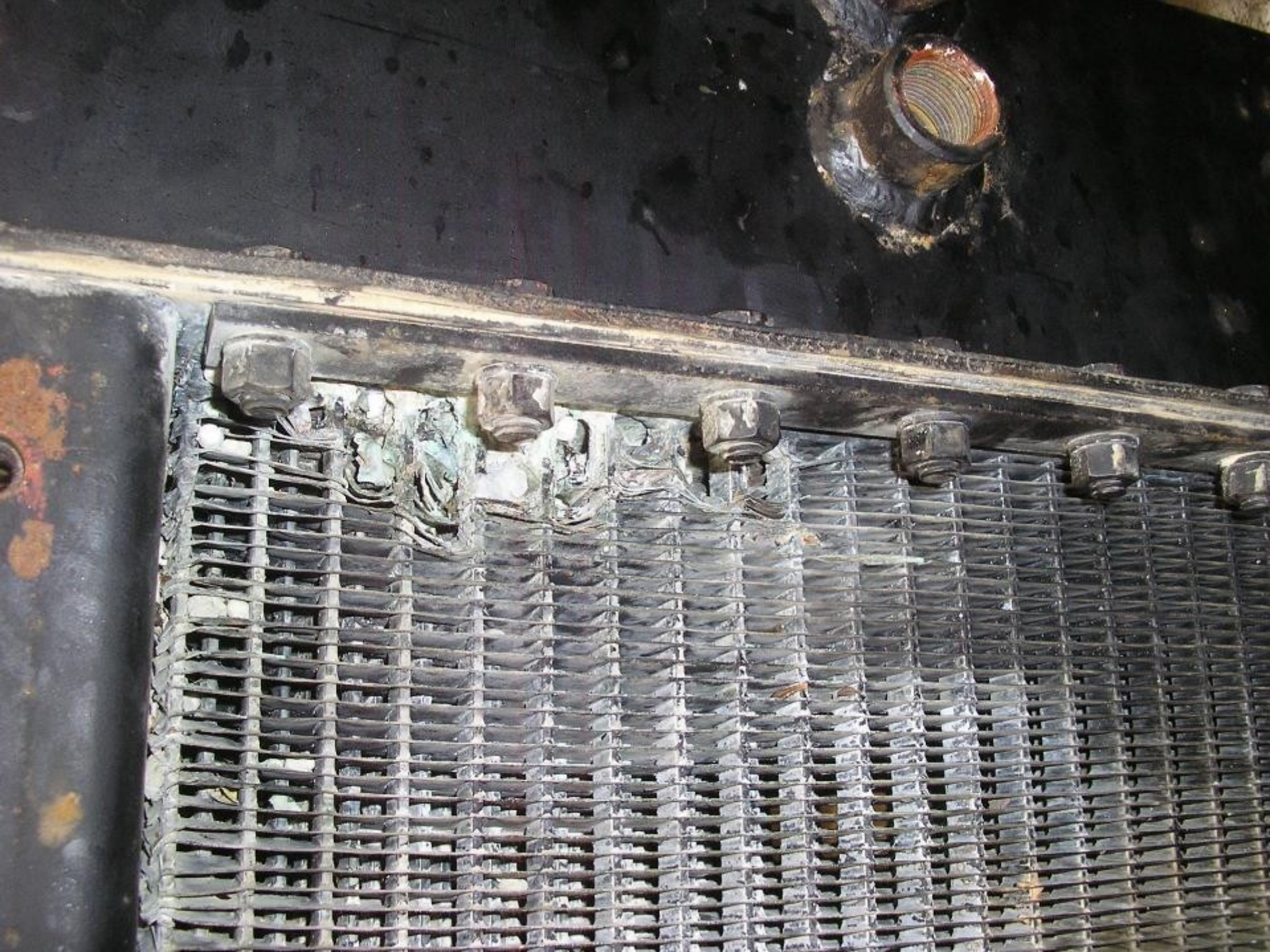
Materiales de la Industria Química



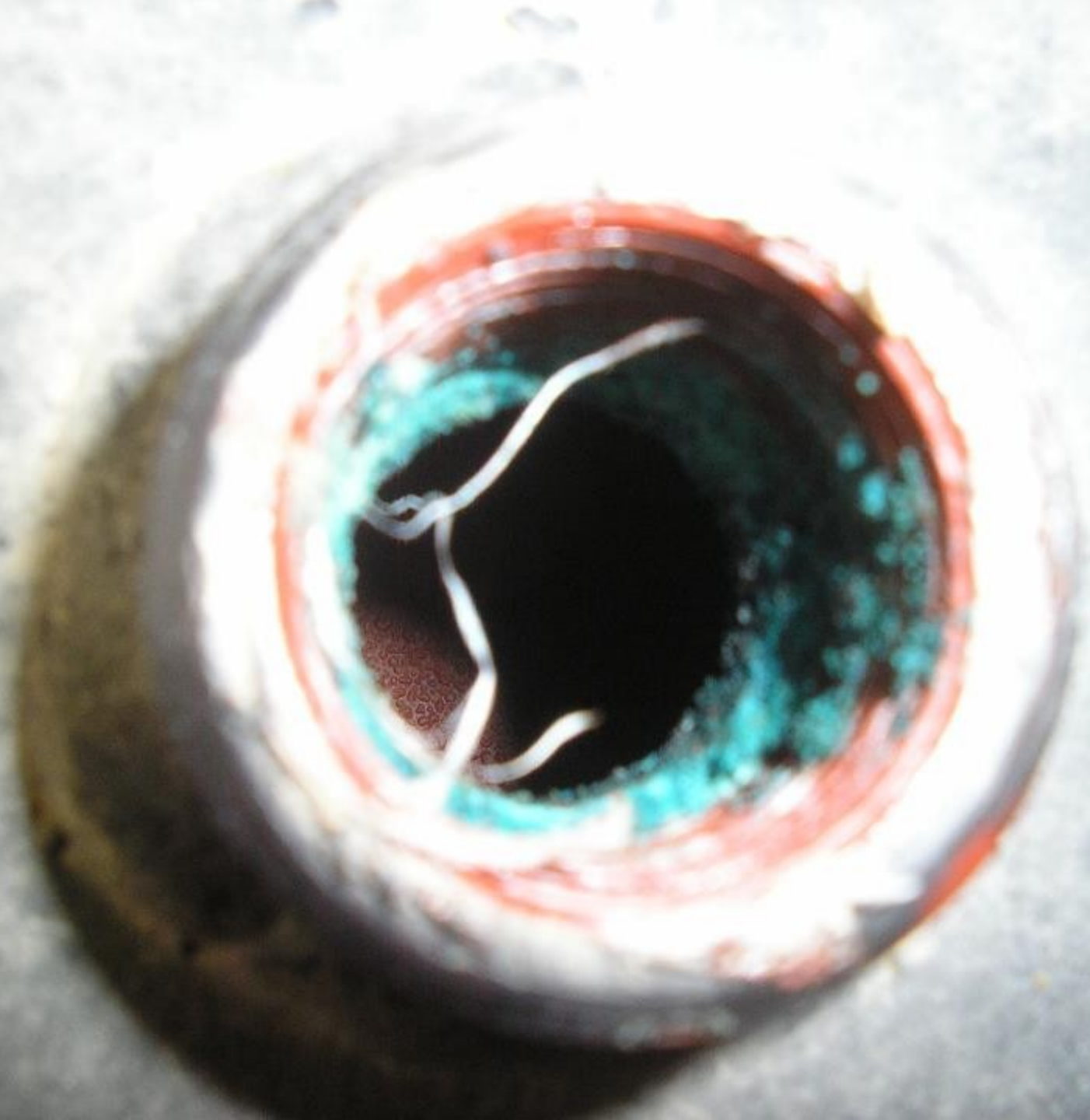
















Materiales de la Industria Química

La vida del ánodo puede calcularse de la siguiente manera:

$$\text{Vida} = \frac{\text{capacidad de corriente (A-año/kg)} \times \text{peso ánodo (kg)} \times \text{rendimiento (\%)} \times \text{factor de utilización}}{\text{intensidad (A)}}$$

Por ejemplo, la vida de un ánodo de Zn de 14 kg de peso, capaz de suministrar una intensidad de corriente de 0.1 A, será:

$$\text{capacidad de corriente (véase cuadro 5): } 820 \frac{\text{A-h}}{\text{kg}}$$

teniendo en cuenta que un año tiene **8 760 horas**

$$0.094 \frac{\text{A-año}}{\text{kg}},$$



Table 3 Properties of sacrificial anodes

Anode material	Density g cm⁻³	Potential volts Cu/CuSO₄	Amp-hrs per kg	Typical anode current density A m⁻²
Zn	7.1	-1.10	780	0.5 – 2
Al	2.7	-1.15	2700	0.6 – 2.5
Mg	1.7	-1.55	1230	1.5 – 5.6



Table 5 Current densities required to protect steel

Environment	Current density A m^{-2}
Acidic solutions	350 – 500
Saline solutions	0.3 – 10
Sea water	0.05 – 0.15
Saline mud	0.025 – 0.05



Table 4 Potential required for cathodic protection

Metal	Potential (Cu/CuSO₄)
Steel	-850 mV
Steel (sulphate reducing bacteria)	-950 mV
Copper alloys	-500 to -650 mV
Lead	-600 mV
Aluminium	-950 to -1200 mV