

E.T.S. de Ingeniería Industrial
Informática y de Telecomunicación

Estudio del comportamiento de materiales metálicos para dispositivos termoeléctricos en ambientes volcánicos



Grado en Ingeniería
en Tecnologías Industriales

Trabajo Fin de Grado

Autor: Fermín Vaquero García

Director: Gurutze Pérez Artieda

Codirector: Carlos Berlanga Labari

Agradecimientos

Quisiera dedicar este trabajo de fin de grado a mi familia, ya que, sin su apoyo no hubiese sido posible. En especial el apoyo de mis padres y mi hermano, que han estado a mi lado durante todo el grado en ingeniería en tecnologías industriales, dándome los ánimos necesarios, para conseguir la motivación de seguir adelante en los momentos complicados.

También dar las gracias a mis amigos y a mi pareja que me han apoyado completamente en la realización de este trabajo de fin de grado, a pesar de que ha supuesto que, en ocasiones no he podido estar todo el tiempo que me gustaría con ellos durante estos meses.

Otras de las personas sin las que este trabajo de fin de grado no hubiese sido posible son Gurutze Perez y Carlos Berlanga. A pesar de las dificultades que han surgido durante estos meses debido al Covid-19. Durante todo el trabajo me han estado guiando y enseñando todo lo necesario para poder realizar este trabajo de fin de grado.

Por último, agradecer a mis compañeros de grado en ingeniería en tecnologías industriales y compañeros del laboratorio por su ayuda a lo largo de este tiempo.

Resumen

En la actualidad, se debe realizar una monitorización de las anomalías que se producen en el volcán del Teide, para poder anticiparse a posibles erupciones y otro tipo de actividad volcánica. Para ello se deben colocar diferentes equipos eléctricos que deben ser abastecidos eléctricamente. Estos equipos van a estar situados en la estación de monitorización volcánica del Mirador de la fortaleza del Teide.

Actualmente una instalación fotovoltaica abastece a los equipos de la estación. Esta instalación presenta diversos inconvenientes como son su intermitencia en la generación eléctrica y el mantenimiento necesario para que funcione correctamente. Por todo ello en el proyecto electrovolcán se ha estudiado la viabilidad de un sistema de generación termoeléctrica que sea capaz de abastecer a la estación.

Dentro de este proyecto se encuentra la problemática de seleccionar los materiales adecuados para los generadores termoeléctricos, ya que estos se van a encontrar en ambientes ácidos y agresivos, por lo que surge este trabajo de fin de grado.

En este trabajo de fin de grado se analizarán distintos materiales que han sido anclados en el suelo del Teide y han sido expuestos allí durante un año. Tras los resultados obtenidos se estudiará la viabilidad de estos materiales para emplearlos en los generadores termoeléctricos.

Palabras clave

Energía geotérmica: Energía renovable que se encuentra en el interior de la Tierra. Esta energía se transmite en forma de calor a través de las rocas y gases, produciéndose un proceso de conducción y convección.

Generador termoeléctrico: Dispositivo que es capaz de transformar la energía térmica en energía eléctrica.

Modulo termoeléctrico: Componente electrónico del generador termoeléctrico formado por semiconductores, basado en el efecto Seebeck, efecto Peltier y el efecto Thomson.

Corrosión: Deterioro que se produce en un material al reaccionar con el entorno. La corrosión en ambientes volcánicos es muy superior a la producida en otro tipo de ambientes.

Azufre: Elemento químico (S) abundante en zonas volcánicas. Es el responsable de que el ataque de la corrosión sea tan agresivo en esos ambientes. Se presenta en forma de H₂S y de SO₂.

Productos de corrosión: Nuevos compuestos que se forman debido a la interacción entre el ambiente y el material. Estos compuestos presentan propiedades diferentes, generalmente peores, que el material inicial.

Tierras adheridas: Compuestos que se encuentran en el suelo y se han adherido al material. Estos compuestos no han interactuado con el material formando nuevos productos.

Índice

1. Antecedentes y objetivos	1
2. Introducción	3
2.1 Problemas generación eléctrica en islas y dependencia de los combustibles fósiles	3
2.2 Problemas en la transmisión de datos de las estaciones de vigilancia volcánica.	4
2.3 Datos de las temperaturas y evolución en función de su profundidad	6
2.4 Materiales empleados en prototipos de generación termoeléctrica	6
3. Estado del arte de los estudios de corrosión en ambientes volcánicos	11
3.1 La corrosión y las formas en las que se presenta	11
3.2 Contenido en azufre	11
3.3 Datos de la composición química del suelo y su influencia en la corrosión	12
3.4 Corrosión en materiales metálicos	12
4. Análisis previos y procedimientos empleados	18
4.1 Análisis previos	18
4.2 Procedimientos empleados.....	23
5. Análisis de materiales	38
5.1 Análisis visual.....	38
5.2 Análisis gravimétrico	45
Análisis inicial.....	45
Análisis pérdida de peso debido a productos de corrosión	48
5.3 Análisis metalográfico	58
Microscopio óptico	59
Análisis de microdurezas.....	66
Microscopio electrónico de barrido	68
6. Conclusiones.....	105
7. Líneas futuras	107
8. Bibliografía.....	108

1. Antecedentes y objetivos

El presente trabajo de fin de grado forma parte del proyecto electrovolcán. El proyecto electrovolcán tiene como objetivo el diseño y desarrollo experimental de prototipos para la generación de electricidad mediante efecto termoeléctrico en anomalías geotérmicas superficiales de origen volcánico. Dicho proyecto tiene su aplicación en el Parque Nacional de Timanfaya en Lanzarote y en el edificio Teide en Tenerife. El proyecto electrovolcán ha sido realizado por el instituto tecnológico y de energías renovables S.A (ITER), siendo los agentes de I+D del proyecto: la agencia insular de energía de Tenerife(AIET), la universidad pública de Navarra (UPNA) y el instituto geológico y minero de España (IGME). Este trabajo de fin de grado, realizado en la universidad pública de Navarra, tratara estudiar la viabilidad de 6 muestras de distintos materiales metálicos que han permanecido enterrados en el suelo del volcán del Teide durante un año.

Antecedentes

Tras haberse seleccionado, en el proyecto electrovolcán, los materiales que se van a emplear para el generador termoeléctrico, se realizó un estudio en el laboratorio en el que se simularon las condiciones extremas a las que van a ser sometidos estos materiales en el Teide. Paralelamente a este estudio en laboratorio, se colocaron muestras de acero galvanizado, aluminio anodizado, acero inoxidable 316L, acero inoxidable 304, cobre, latón, plata y titanio en el Teide. Como los materiales empleados en el generador termoeléctrico van a estar expuestos tanto a la atmosfera del Teide, como al suelo, se colocaron muestras en piquetas sometidos a la atmosfera del Teide y otras muestras se enterraron en el suelo del Teide.

Tras un año en las condiciones extremas que se presentan en el Teide, las muestras han sido recogidas y enviadas a la universidad pública de Navarra para ser analizadas.

Objetivos

El objetivo de este proyecto es encontrar los materiales adecuados para que puedan aguantar la corrosión extrema que se produce en el volcán del Teide y además puedan ser empleados en distintos prototipos de generación termoeléctrica. Como los materiales han estado únicamente un año en esas condiciones extremas, es necesario realizar una revisión bibliográfica de artículos en los que este tipo de materiales hayan sido sometidos a condiciones extremas similares a las que van a estar sometidos. Para cumplir el objetivo principal del proyecto se han propuesto diferentes objetivos particulares para este trabajo de fin de grado.

Los objetivos propuestos para el trabajo de fin de grado son:

- Estudio del estado del arte en comportamiento de materiales metálicos en suelos volcánicos.

- Estudio experimental de probetas metálicas después de 1 año enterradas en el suelo del Teide.
- Análisis de resultados y clasificación de materiales según su comportamiento.
- Propuesta de utilización para piezas del generador termoeléctrico.
- Análisis de etapas futuras.

2. Introducción

2.1 Problemas generación eléctrica en islas y dependencia de los combustibles fósiles

La situación actual debido a la generación de energía eléctrica mediante el empleo de combustibles fósiles ha originado diferentes problemas medioambientales. Como indica la Agencia Europea del Medio Ambiente (AEMA) en su resumen ejecutivo de 2020, existen grandes lagunas entre el estado del medio ambiente y las actuales políticas de la UE. En los últimos 18 meses diferentes grupos y plataformas como IPCC, IPBES e IRP han publicado diferentes informes en los que todos coinciden en que las trayectorias actuales son insostenibles, dichas trayectorias están vinculadas a nuestros sistemas de producción y consumo. Además, recalcan que se está agotando el tiempo para dar respuestas que sean capaces de invertir estas tendencias, por lo que se deben buscar nuevas formas de producir energías limpias y sostenibles con el medio ambiente. En este aspecto la UE ha realizado diferentes iniciativas políticas como son los paquetes sobre economía circular y bioeconomía.

Se prevé que la población mundial crezca hasta alcanzar los 10.000 millones de habitantes en 2050. También se estima que la demanda de energía del año 2040 sea un 30% mayor que la demanda actual. A nivel mundial, el 75 % del medio ambiente terrestre y el 40% del medio ambiente marino se encuentran gravemente alterados. El estudio realizado por la AEMA refleja que las muertes prematuras relacionadas con la contaminación ambiental son tres veces mayores a las causadas por el Sida, la malaria y la tuberculosis juntos. Además, se podrían originar consecuencias fatales si colapsan ecosistema como el Amazonas o el Ártico, dos de los ecosistemas que sustentan la humanidad. En concreto, la contaminación es la responsable de 400.000 muertes en Europa cada año. Para evitar esto, se ha marcado un objetivo de 2020 por el plan de fomento de las energías renovables es que el consumo de energías renovables en España suponga el 20%. En la consecución de este objetivo las diferentes comunidades autónomas han llevado caminos muy diferenciados quedando Canarias entre las comunidades más dependientes de los combustibles fósiles. La implantación de las energías renovables que existe en las Islas Canarias se sitúa en el 9%, mientras que el resto de la península se encuentra con unos niveles de implantación del 17%.

En la siguiente imagen proporcionada por la REE (Red Eléctrica Española) se observa la poca generación de energías renovables de las islas canarias en comparación a otras comunidades como Castilla León o Andalucía. Siendo la 5ª comunidad autónoma que menos aporta a la generación de energía renovable de España.

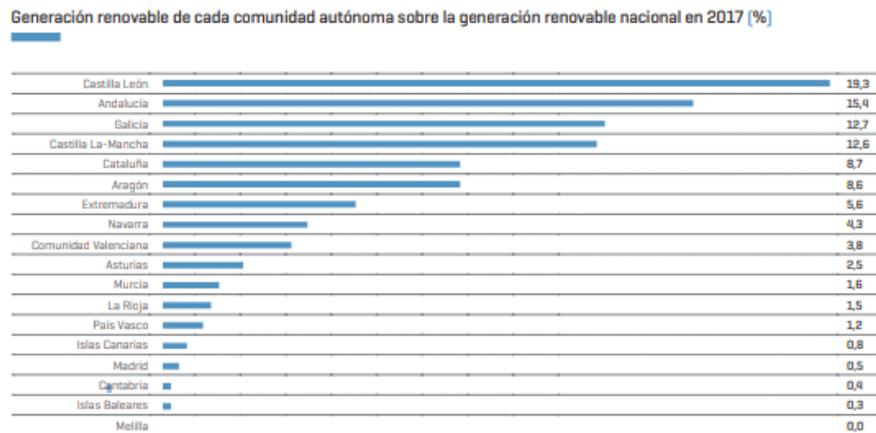


Figura 2.1 Generación de energía renovable 2017 Fuente: Red eléctrica española

Otra muestra de este contexto energético, es que en Canarias únicamente el 10% de la producción de energía eléctrica procede de energías renovables, mientras que en el resto de España esta cifra ronda el 40%. Este dato contrasta con su potencial energético, el aprovechamiento de este potencial energético mediante dispositivos termoeléctricos como los desarrollados en el proyecto electrovolcán situaría a Canarias entre las comunidades punteras en la implantación de energía renovable en España. Tras realizar varias evaluaciones del potencial energético de la zona volcánica se ha obtenido que tras aplicar un rendimiento unitario de los dispositivos termoeléctricos y multiplicarlo por la extensión de la superficie, se obtenga un potencial energético mayor a 150MWe, mientras que la máxima potencia que se demanda en la isla es de 230MWe. Este potencial energético, unido a que la geotermia, a diferencia de la energía solar fotovoltaica y de la energía eólica, es capaz de generar energía durante todo el día y todos los del año, por lo que sería capaz de aportar una generación anual de energía eléctrica de 1300 GWh. Esto es algo más del 14% de la energía que se consumió en la Comunidad Canaria en el año 2016.

La viabilidad de este proyecto se ve reflejada en el coste de obtención de la energía. Mientras que los ciclos Rankine orgánicos presentan costes de alrededor de 5€/W, con el coste del dispositivo empleado en el proyecto electrovolcán se prevé que se obtengan un coste de 5€/W, precio que se puede llegar a reducir si se aumenta la potencia instalada.

2.2 Problemas en la transmisión de datos de las estaciones de vigilancia volcánica.

La monitorización volcánica es necesaria, ya que es la única manera de poder anticiparse a una posible erupción volcánica. Para realizar esta monitorización volcánica se emplean

diferentes equipos diseñados para captar las diferentes señales que emite el volcán. El problema de estos equipos, es la dificultad de alimentarlos eléctricamente debido a que están situados en zonas por donde no discurre la red eléctrica. A pesar de que el consumo energético de este tipo de estaciones de vigilancia es bajo (1-5 Wh/día) tienen el inconveniente de que se encuentran en zonas de difícil acceso lo que dificulta la realización de labores de mantenimiento. Actualmente la electrificación de este tipo de instalaciones, en zonas remotas, se realiza mediante energía solar fotovoltaica o energía eólica. El problema de este tipo de energías es que tienen una gran dependencia de las condiciones climáticas. Esto se ve agravado en el caso de la energía solar fotovoltaica, ya que si se producen nevadas las placas fotovoltaicas se cubren de nieve dejando de producir energía, por lo que sin un equipo de personas que vaya a retirar esa capa de nieve, la batería sufrirá descargas profundas, pudiendo llegar a quedarse sin energía y que los equipos dejen de transmitir las señales que captan. Viendo los problemas de generación irregular de energía que se producen en estas formas de generar energía y tratándose de una zona volcánica, se propone como fuente de energía la geotermia. Para alimentar estos sistemas se empleará la generación termoeléctrica. Este tipo de generación funciona colocando un módulo termoeléctrico entre un foco caliente y un foco frío. El mayor defecto de la generación termoeléctrica es su baja eficiencia (2%-5%) aunque es una energía en desarrollo por lo que esta eficiencia, tiene un gran potencial de mejora empleando nuevos materiales.

Tiene tres grandes ventajas la generación termoeléctrica:

- Fácil escalamiento: Se pueden realizar generadores termoeléctricos de mayor tamaño o un mayor número de generadores para satisfacer las necesidades energéticas.
- Generación regular: Lo cual permite reducir el tamaño y coste de otros equipos como las baterías o los convertidores.
- Alta robustez: No tiene elementos móviles lo cual hace que su mantenimiento sea mínimo.

Otro de los problemas que se producen es que depende del sistema de comunicaciones GSM lo cual implica que no siempre exista cobertura. Este problema también se trata en el proyecto electrovolcán, aunque escapa de la materia de este Trabajo de fin de grado y únicamente se realizara un estudio de materiales que pueden ser incluidos en los equipos de comunicaciones.

El gran problema que existe actualmente es que los generadores termoeléctricos principalmente y el resto de equipos se encuentran en ambientes ácidos que producen corrosión en los materiales.

2.3 Datos de las temperaturas y evolución en función de su profundidad

En [1] se estudió la composición de los gases, esta composición indica que los gases provienen de un depósito geotérmico, en el cual la temperatura se encuentra entre 250-300°C. Con excepción de las fumarolas del Teide, no hay ninguna evidencia de descarga de fluidos hidrotermales en las Islas Canarias.

En la actualidad para generar energía geotérmica se deben perforar sondeos de entre 1500 y 2500m de profundidad para aprovechar la energía de la tierra y obtener vapor a temperaturas de entre 100 y 300°C. En sistemas volcánicos, estas temperaturas se encuentran a nivel superficial. En el caso de la zona del Timanfaya se producen anomalías geotérmicas que han llegado a registrar valores de 200°C en la superficie y de 600°C a 10 m de profundidad.

2.4 Materiales empleados en prototipos de generación termoeléctrica

El generador termoeléctrico es un dispositivo capaz de transformar la energía térmica que se encuentra en el interior de la tierra, en energía eléctrica.

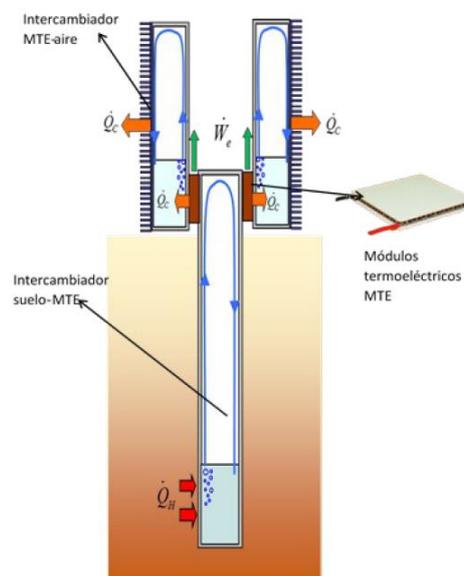


Figura 2.2 Esquema de un generador termoeléctrico aplicado en geotermia [2]

El dispositivo que se va a emplear, está formado por dos intercambiadores de calor de tipo termosifón con cambio de fase. Uno de los intercambiadores se encontrará enterrado en el suelo, para absorber el calor que hay en el suelo. Este intercambiador a partir de ahora será denominado como intercambiador del lado caliente. El otro intercambiador se encuentra en la superficie y será el encargado de evacuar el calor a la atmósfera. Entre los dos intercambiadores se situará el módulo termoeléctrico.

El módulo termoeléctrico es un dispositivo que puede transformar la energía calorífica en energía eléctrica. Están basados en el efecto Seebeck, este efecto hace que cuando se produce una diferencia de temperaturas entre un foco caliente y un foco frío se genera una tensión. En el módulo termoeléctrico se conectan varios pares termoeléctricos. Estos pares van conectados en serie eléctricamente y en paralelo térmicamente. Cada par se compone de un semiconductor tipo n y otro tipo p que se conectan mediante uniones metálicas. También está compuesto por dos substratos de material cerámico que proporcionan firmeza mecánica y aíslan eléctricamente el circuito interior.

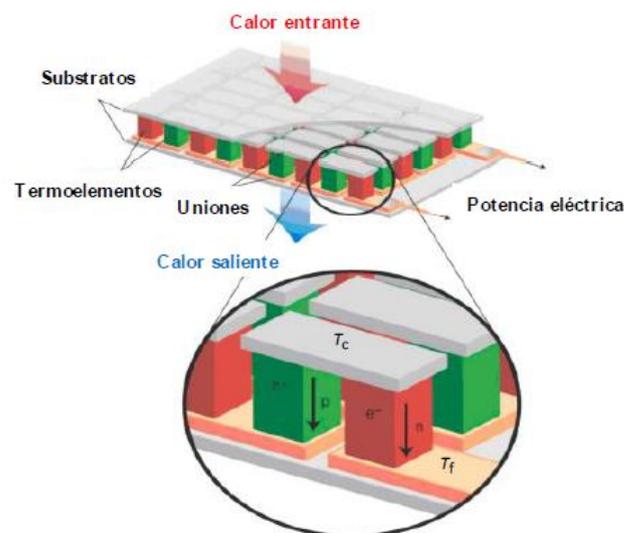


Figura 2.3 Ejemplo módulo Peltier. Fuente: Proyecto electrovolcán

El rendimiento de estos módulos termoeléctricos viene dado en gran parte de las temperaturas que existen en la cara caliente y la cara fría. Para mejorar el rendimiento de estos se debe mejorar las resistencias térmicas entre la cara del módulo termoeléctrico y el foco térmico. Esto se conseguirá con una correcta selección de los materiales y un diseño adecuado del dispositivo.

Actualmente, en la mayoría de módulos termoeléctricos se emplea la alúmina como material para el substrato del módulo. Este es un material con buen aislamiento eléctrico y buena resistencia a la corrosión. Dentro del proyecto electrovolcán se ha estudiado la posibilidad de sustituir este material ya que supone una alta resistencia térmica que disminuye el rendimiento del dispositivo. Otro inconveniente es que se trata de un material frágil que impide un apriete adecuado entre los elementos del dispositivo originando un aumento de la resistencia térmica.

Los materiales termoeléctricos son materiales en los que se genera una diferencia de tensión cuando un extremo de un material se encuentra a mayor temperatura que el otro extremo.

El rendimiento de un par termoeléctrico viene dado por la siguiente expresión

$$\eta = \frac{T_H - T_C}{T_H} \frac{\sqrt{1 + ZT} - 1}{\sqrt{1 + ZT} + \frac{T_C}{T_H}}$$

TH: Temperatura de la unión del semiconductor en el lado caliente

TC: temperatura de la unión del semiconductor en el lado frío.

T: Temperatura de trabajo. $\frac{T_H + T_C}{2}$

ZT: Figura de mérito. El rendimiento del par termoeléctrico es proporcional a este parámetro adimensional.

El valor del parámetro Z viene determinado en la siguiente expresión

$$Z = \frac{S^2}{\rho\lambda}$$

S = Coeficiente Seebeck, relaciona la caída de tensión en función de la diferencia de temperatura. $\Delta V = S\Delta T$

λ = Conductividad térmica

ρ = Resistividad eléctrica

De las siguientes expresiones se deduce que aumentar el parámetro ZT es fundamental para mejorar el rendimiento del módulo termoeléctrico. Si se consiguiese un $ZT = \infty$ el rendimiento sería similar al del ciclo de Carnot, teóricamente se podría llegar a este rendimiento aunque esto dista mucho de la realidad. El parámetro ZT viene determinado por el material y la temperatura.

El rendimiento del módulo termoeléctrico depende de la temperatura y de la figura de mérito, cuanto mayor sea la figura de mérito y el gradiente de temperatura, mayor será el rendimiento. En [3] se observa que los rendimientos mayores se obtienen para valores de Z altos y diferencia de temperaturas altas. En el gráfico también se aprecia como conforme la figura del mérito es mayor el rendimiento se aproxima al rendimiento del ciclo de Carnot.

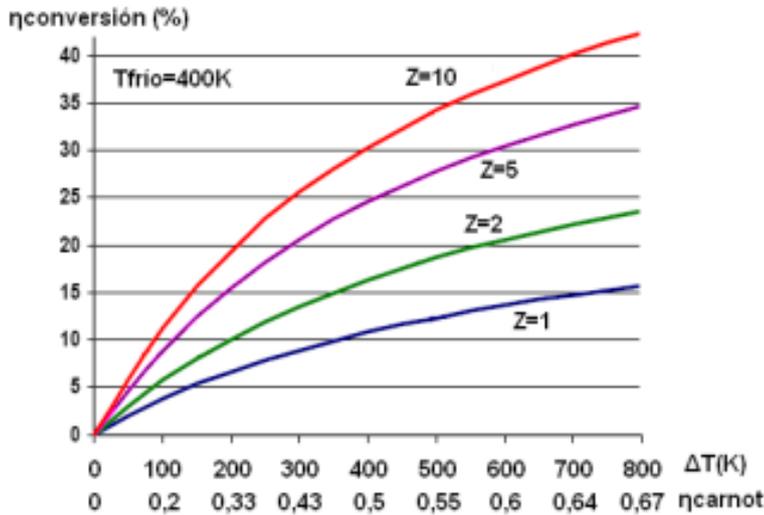


Figura 2.4 relación entre el rendimiento de conversión y el rendimiento del ciclo de Carnot[3]

Se observa como para diferencias de temperaturas de 200 C el rendimiento cuando Z=5 es el doble respecto a Z=1, lo que muestra la importancia de la figura del mérito en el rendimiento del módulo termoelectrico.

El parámetro ZT depende de las características de los materiales empleados y de la temperatura de trabajo. A continuación, se muestra un gráfico[4] en el que se ve la influencia de la temperatura en el parámetro ZT para diferentes aleaciones empleadas en la termoelectricidad.

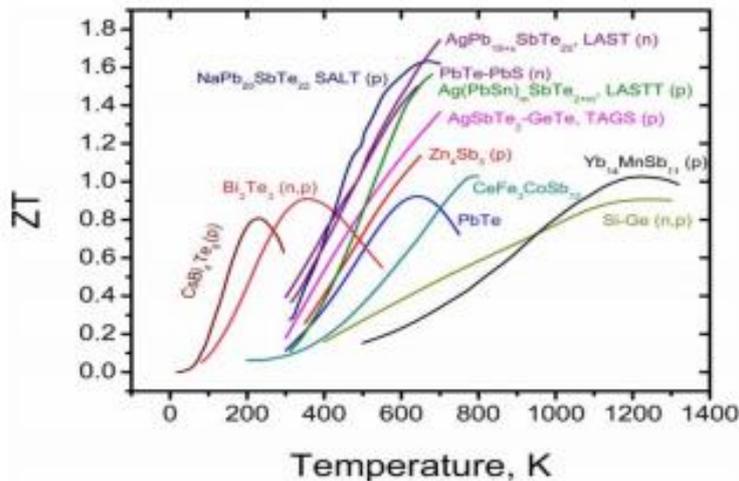


Figura 2.5 Evolución de la figura del mérito con la temperatura en distintos materiales [4]

Como se observa en el gráfico, con los materiales actuales, no se alcanzan ZT de 2 lo que implica que el rendimiento de los módulos termoelectricos sea tan bajo. También se

puede ver como material escogido dependerá de la temperatura a la que vaya a trabajar la aplicación.

- En aplicaciones menores de 200 °C emplean aleaciones de bismuto-teluro. Estos alcanzan valores de ZT cercanos a la unidad. Un ejemplo del uso de este tipo de aleaciones es en los dispositivos de refrigeración.
- En aplicaciones entre 200 y 600 °C las más comunes son las aleaciones de plomo-teluro los cuales alcanzan valores de ZT cercanos a la unidad. En estas aleaciones se consigue elevar el factor ZT hasta 1,7 introduciendo materiales como Plata o antimonio. Es una línea de investigación para mejorar el rendimiento, aunque al introducir materiales más caros hay que estudiar su viabilidad.
- En aplicaciones de más de 600 °C emplearan aleaciones de silicio-germanio los cuales pueden llegar a valores de ZT cercanos a la unidad. Este tipo de aleaciones se reservan para la industria aeroespacial.

Además de tratar de optimizar el material empleado en función de la temperatura a la que va a trabajar, se deben tener en cuenta otros valores (coste, rigidez, resistencia a la corrosión...) ya que valorar únicamente su eficiencia puede conducir a módulos muy eficientes pero que únicamente puedan ser empleados en campos muy específicos. El enfoque de este trabajo de fin de grado es buscar un equilibrio entre coste, eficiencia y resistencia a la corrosión. Por lo que los materiales a valorar son.

- Calcogenuros: En este grupo se recogen los sulfuros, los seleniuros y los telurios. Para aplicaciones termoeléctricas de bajas temperaturas los más empleados han sido los calcogenuros de Bismuto (Bi_2Te_3 y Bi_2Se_3) mientras que cuando la aplicación opera en temperaturas medias se emplea el telurio de plomo (PbTe). Este tipo de materiales tiene la ventaja de que han sido muy estudiados, por contrapartida el telurio es un material raro, el cual se prevé su agotamiento en los próximos años [3] , por lo que los módulos de este tipo deben ser descartados o buscar una alternativa para el futuro.
- Óxidos termoeléctricos: En este grupo se encuentran óxidos como el Na_xCoO_2 . Este tipo de materiales ha obtenido valores de ZT mayores a la unidad. Algunas de las ventajas de este tipo de materiales es la resistencia a la corrosión, una baja conductividad térmica y el hecho de que no sean tóxicos (debido a que la estación Mirador de Fortaleza se encuentra en una zona protegida). Los inconvenientes de este tipo de materiales es su alta resistividad eléctrica y su escasa resistencia mecánica. Se están realizando [5] mejoras enfocadas a la búsqueda de nuevos materiales sustituyendo el Cobalto por hierro para mejorar su coste y trabajar en el diseño para conseguir uniones con menor resistencia eléctrica.

3. Estado del arte de los estudios de corrosión en ambientes volcánicos

3.1 La corrosión y las formas en las que se presenta

La corrosión es un proceso en el que un material se deteriora debido a una interacción en forma de ataque electroquímico con el ambiente que lo rodea. Esta se produce debido a la necesidad que tienen los materiales de buscar un estado de menor energía interna.

La corrosión se puede presentar de distintas formas: Corrosión uniforme, corrosión por picaduras, corrosión galvánica, corrosión microbiológica, corrosión por aireación diferencial, corrosión selectiva

- Corrosión uniforme: Este tipo de corrosión es la que se produce por un ataque homogéneo por toda la superficie.
- Corrosión por picaduras: Se produce localizada en puntos del material. Se suele producir por el estancamiento de cloruros en diferentes puntos del material.
- Corrosión galvánica: Esta se origina cuando hay dos metales cuando dos metales entran en contacto eléctrico por medio de un electrolito.
- Corrosión microbiológica: Se produce en medios ácidos o neutros, las bacterias interaccionan con el medio, tornándolo mucho más agresivo, las bacterias que lo originan son bacterias aeróbicas, anaeróbicas y sulfato-reductoras, estas últimas actúan sobre él los sulfatos convirtiéndolos en ácido sulfuroso. Además, pueden tapar la superficie provocando que se produzca corrosión por aireación diferencial.
- Corrosión por aireación diferencial: Se produce cuando un material está sometido a diferentes presiones parciales de oxígeno en su superficie. La zona donde la presión parcial es menor actúa como ánodo y la zona donde la presión parcial es mayor actúa como cátodo.
- Corrosión selectiva: Este tipo de corrosión se produce sobre aleaciones, la corrosión se produce sobre uno de los componentes de la aleación. Un ejemplo de este tipo de corrosión es la que se produce en el latón al ser introducidas en agua marina se produce la disolución del zinc dejando el cobre en la aleación perdiendo su consistencia.

3.2 Contenido en azufre

Los compuestos de azufre y las sales de iones cloruro son los agentes corrosivos más abundantes en las atmósferas costeras. Por lo que se espera que se observe corrosión en los materiales debido a ambos componentes. En un estudio [6] se indica que la presencia de compuestos azufrados representa un incremento en la velocidad de

corrosión por lo que el efecto de estos es mayor que el de los iones de cloruro, aunque ambos contaminantes favorecen la velocidad de corrosión del metal.

3.3 Datos de la composición química del suelo y su influencia en la corrosión

En [1] se indica que en las Islas canarias se presenta un magmatismo alcalino de sodio. También hay una presencia de rocas como traquitas, fonolitas y piroclastos que debido al ambiente ácido se han degradado a arcillas de tipo esmectitas, illitas y cloritas. En menor medida también se encuentran depósitos de azufre y de sulfatos como alunita (sulfato aluminico potásico) y thenardita (sulfato sódico) alrededor de las fumarolas. Estudios de desgasificación de H₂ y de He han indicado la presencia de superficies volcánicas y la descarga de fluidos hidrotermales desde un depósito geotérmico.

Otro proyecto [7] ha determinado, tras analizar 173 puntos del parque nacional del Teide, que el PH del suelo es ácido. Los niveles de los nutrientes C y N son muy bajos. Los niveles de P, Ca, Mg y K asimilables son muy bajos. En líneas generales los suelos tienen una baja capacidad para retener agua. Este es un aspecto a tener en cuenta para poder determinar las bacterias que se encuentran en este tipo de suelos ya que estas pueden producir corrosión microbológica haciendo que la corrosión sea mayor a la esperada.

Se ha observado [8] que, en los suelos que se encuentran a altas temperaturas cercanos al volcán, la concentración de H₂S, SO₂, NO₂ y HCl es alta, mientras que en otros suelos algo más alejados y de menor temperatura esta concentración es mucho más baja. Por lo que, si no se consigue un generador termoeléctrico con suficiente resistencia a la corrosión, se puede instalar el generador en suelos más lejanos al volcán a pesar de que el gradiente de temperatura sería menor y el rendimiento más bajo. Esto implica buscar un equilibrio entre el rendimiento de los generadores termoeléctricos y el coste de los materiales para fabricarlo pudiendo optar por materiales más baratos.

La corrosividad de los suelos viene determinada por la temperatura, la acidez total, la concentración de sales solubles y la capacidad de drenaje que tengan. Los suelos más corrosivos son aquellos con alta conductividad, alta temperatura, alta acidez alta y gran capacidad de drenaje.

La tasa de corrosión del acero al carbono en suelos volcánicos es similar a la que se produce en otro tipo de suelos de alta conductividad, bien aireados y gran capacidad de drenaje. Los suelos volcánicos por sus propiedades son clasificados como suelos muy corrosivos.

3.4 Corrosión en materiales metálicos

Como se ha indicado anteriormente la corrosión es el deterioro de un material debido a un ataque electroquímico del entorno en el que se encuentra. Este deterioro se va produciendo desde la superficie hacia el interior del material, aunque existe corrosión en materiales no metálicos, esta se ve acentuada en los materiales metálicos. Un material que ha sufrido corrosión tiene propiedades diferentes al material original. Un

ejemplo de esto es la alúmina. La alúmina (Al_2O_3) tiene una temperatura de fusión de $2050^{\circ}C$, mientras que el aluminio tiene una temperatura de fusión de $660^{\circ}C$

La corrosión se manifiesta de forma diferente en diferentes materiales: En el hierro se puede observar la herrumbre (una capa rojiza en la superficie del material), en elementos como el cobre se visualiza la patina (capa de las sales de cobre de color verdoso), mientras que en el aluminio se puede ver la alúmina (capa de óxido de aluminio del mismo color que el aluminio), la cual protege de la corrosión con el medio ambiente.

También se ha determinado [6] que en ambientes donde conviven iones cloruro y compuestos azufrados se incrementa la velocidad de corrosión, el efecto que de los compuestos azufrados, es mayor que el de los iones cloruro. Cuando ambos elementos actúan en conjunto se eleva la velocidad de corrosión del metal. En el acero aparecen los compuestos de lepidocrocita, goethita y magnetita. La lepidocrocita aparece en mayor concentración a menores tiempos de exposición, posteriormente esta decrece y se produce un aumento de la goethita. Además, se determina en ambientes donde predominan los iones de cloruro, la velocidad de corrosión y la agresividad corrosiva es mayor que en la que se encuentran los compuestos azufrados.

A pesar de que los aceros austeníticos tienen una gran resistencia a la corrosión, se recomienda [9] emplear aceros de Cromo-Molibdeno en lugar de aceros inoxidables austeníticos para temperaturas inferiores a $600^{\circ}C$, ya que este último es más caro, tiene una conductividad térmica más baja y presenta una capa más alta de corrosión.

Otra posibilidad en este tipo de ambientes es emplear aceros a los que se ha añadido una mayor cantidad de silicio. Un estudio, [10] demostró que añadiendo hasta un 4% de silicio en aceros inoxidables, se obtenía una mayor resistencia a la corrosión. Los resultados se muestran en la siguiente imagen.

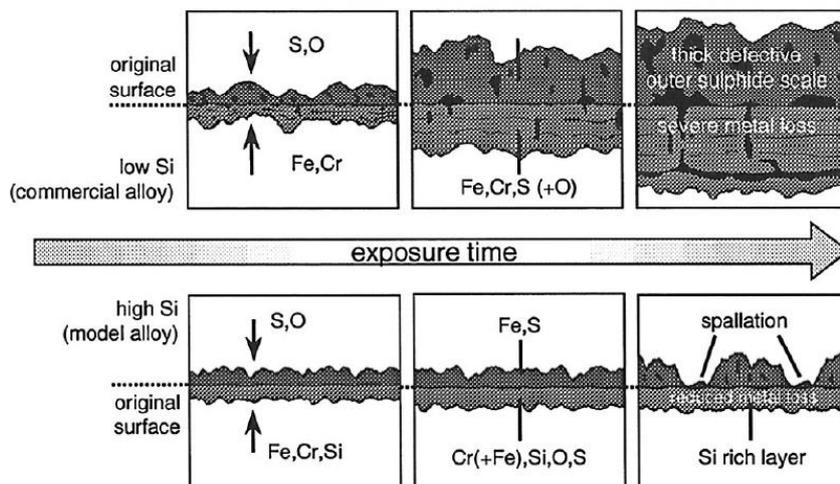


Figura 3.1 Comparación entre aceros inoxidables comerciales y con alto contenido en silicio [10]

Para analizar la corrosión de un ambiente hay que tener en cuenta múltiples factores, en [11] se indica que, tanto la concentración de gases volcánicos como SO_2 y H_2S , la temperatura y la humedad relativa influyen en la velocidad de corrosión de los metales. En líneas generales a mayor temperatura, humedad y concentración de gases volcánicos, la corrosión es mayor. Aunque en materiales como el cobre, se producen ciertas condiciones en las que la velocidad de corrosión disminuye debido a que los productos de corrosión generan una capa protectora de óxido que provoca una mejora en la velocidad de corrosión.

Otro estudio, [12] analiza el comportamiento de diferentes aleaciones expuestas a ambientes de reducción y sulfuración a temperaturas de $600\text{ }^\circ\text{C}$. En concreto se ha comparado el comportamiento de 4 aleaciones (HR 3C, HR 160, Cronifer 45TM y MA956). Tras analizar los resultados se observa que la aleación HR160 es la que más resistente a la corrosión. A pesar de que en esta aleación se ha formado en el exterior una capa externa de sulfuro con níquel, el ataque interno se ve reducido por la formación de una capa de SiO_2 y un sulfuro con restos de Cr, este hecho contrasta con el comportamiento de la aleación Cronifer 45TM en la cual se ha formado una capa de óxido de Cr y Si la cual confiere una protección insuficiente contra la sulfuración interna la cual se ha traducido en una mayor pérdida de material. Dicho estudio concluye que la velocidad de corrosión sufre una etapa inicial en el cual la corrosión es mucho mayor. Posteriormente la degradación disminuye, viniendo determinada por el ataque interno debido a la oxidación y la sulfuración. En aleaciones como el HR 160, se forma una capa interna de óxido de azufre, que limita el ataque por sulfuración haciéndolo más resistente a la corrosión que el resto de aleaciones.

En la tabla extraída de dicho estudio se ve la pérdida de metal de las aleaciones durante 2000 horas de exposición. Como se observa en dicha tabla, la pérdida de material producida durante las 500 primeras horas es prácticamente similar a la pérdida de material durante las 1500 horas siguientes. En el estudio se observa que los más resistentes a la corrosión han sido la aleación HR 160 y la MA 956, ambas aleaciones presentan externamente escamas de sulfuros con una estructura más cristalina que las otras dos aleaciones presentan estructuras más irregulares. Analizando los resultados de la tabla comparando la aleación HR160 y MA 956 se ve que en las primeras 500 horas la pérdida de material máxima es similar, pero tras 2000 horas la pérdida de metal en la aleación MA 956 es mucho mayor. Esto se debe a que como se indica anteriormente en la aleación HR 160 se ha creado un óxido interno rico en Si que ha reducido el ataque por sulfuración.

Table 3. Metal-losses after 100–2000 h exposure in the equilibrated gas mixture
Tabelle 3. Materialabtrag nach 100–2000 h Versuchsdauer in der Versuchsatmosphäre

Material	Mean Metal Loss (µm)				Max. Metal Loss (µm)			
	100 h	500 h	1000 h	2000 h	100 h	500 h	1000 h	2000 h
HR 3C	7	8	10	15	17	15	15	30
HR 160	–	1	4	4	–	4	6	13
Cronifer45TM	17	18	39	24	35	33	85	55
MA 956	4	5	7	9	4	5	18	20

Tabla 3.1 Pérdida de peso en distintas aleaciones [12]

Un tipo de aleaciones a valorar son las aleaciones de FeAl ya que se trata de aleaciones ampliamente empleadas en industria de automoción, petroquímica y aeroespacial debido a su buen comportamiento a temperaturas altas. Este tipo de aleaciones es empleado debido a la resistencia que tiene a atmosferas oxidantes de hasta 1100 °C y que tienen contenido en azufre y cloro. Otra de las ventajas de este tipo de aleaciones es su bajo coste en comparación a aceros inoxidable ya que estos contienen elementos más caros como cromo o molibdeno.

Se puede estudiar el uso de una matriz intermetálica ya que en [13] se ha comparado una matriz intermetálica de Fe40Al15CrTiB y una aleación de X12CrCoNi2120 en ambientes de altas temperaturas con contenido en oxígeno, azufre y cloro. La matriz intermetálica de Fe40Al15CrTiB ha demostrado una mayor resistencia a la corrosión que el X12CrCoNi2120. En dicho estudio se estudia la evolución del comportamiento de la matriz Fe40Al15CrTiB hasta temperaturas de 1100 °C. A partir de 700 °C se observa como empeora su resistencia a la corrosión ya que comienza a cristalizar. Cuando se produce la cristalización el comportamiento es peor a cuando la formación es plástica ya que esta última elimina la contracción y los espacios en la matriz intermetálica y reduce los defectos de fundición por lo que se obtiene una mayor resistencia a la corrosión.

También ha sido demostrado [14] que en presencia de HCl, se produce agrietamiento y espalación en las aleaciones de aceros austeníticos y aleaciones de la serie 8000. Mientras que aleaciones con alto contenido en Níquel se comportan bien en ambientes con contenido de Cl debido a que forman productos de corrosión del tipo NiCl₂, este alto contenido en Níquel es perjudicial en ambientes en los que no exista Cl₂ o HCl ya que se producen pérdidas por espalación y erosión en el material. Las aleaciones del tipo 347 y 800 tienen grandes pérdidas de peso cuando el HCl y el SO₂ están presentes de forma equitativa. Aleaciones 625x y 214 también tienen perdidas. Aleaciones en alto contenido de Fe tienen mayor pérdida de peso para ambientes en los que existe HCl. Por el contrario, las aleaciones ricas en Ni tienen una baja tasa de corrosión cuando se someten a ambientes con HCl. Las aleaciones más bajas en contenido en cromo presentan peores resultados, con excepción de la aleación 214 la cual, a pesar de tener menos cromo posee un 4,5 % contenido en Al. La pérdida de peso no es un dato determinante ya que por un lado se encuentra la formación de óxido y por el otro la pérdida de los cloruros

volátiles. Por lo que hay que medir el grado de penetración de la corrosión para determinar su rendimiento. La penetración ha seguido los resultados esperados en el peso salvo para el acero inoxidable 347 (para la cual fue menor) y el Hastelloy X (la cual fue mayor). La preoxidación supone una mejora en todas las aleaciones, aunque estas mejoras son mayores en las que tienen una peor resistencia a la corrosión. La preoxidación crea una barrera para el Cl y el S. La preoxidación pierde su eficacia en ambientes en los que se encuentra H_2S , ya que el óxido de hierro es inestable para ambientes de bajas pO_2 , por lo que se produce la sulfuración de la aleación.

También se ha observado que la presencia de Cl_2 y HCl origina la formación de cloruros metálicos, lo cual genera una pérdida de metal debido a la alta presión de vapor de estos cloruros a altas temperaturas. La reacción de Fe, Cr y Al con Cl_2 y HCl origina cloruros volátiles, lo cual puede llegar a ser catastrófico, mientras que la reacción de óxidos de Fe y Al conduce a cloruros con bajas presiones parciales. La formación de cromia protege frente a ambientes que existe HCl, pero es ineficaz para el Cl_2 . EL Ni y NiO reacciona con el Cl_2 y el HCl convirtiéndose en $NiCl_2$ lo cual hace que las aleaciones con mayor contenido en Níquel tengan una tasa de corrosión más baja. Por lo general las aleaciones con bajo contenido en Níquel se comportan mejor en ambientes que exista O_2 y SO_2 y no contengan Cl. Por otro lado, en ambientes donde haya contaminante de Cl, se deberá optar por aleaciones con un alto contenido en Níquel. La preoxidación estabiliza los niveles de cromia, óxido de hierro y escamas de alúmina lo que proporciona buena resistencia a la corrosión en entornos donde hay Cl. Por otra parte, en ambientes que exista H_2S el óxido de hierro es inestable y tiende a formar FeS, en este tipo de ambientes la cromia y la alúmina pueden ofrecer una buena protección contra la corrosión.

La corrosión en el cobre se produce por la sulfuración por el azufre y la cloración debida al cloro. Se ha demostrado que el cobre expuesto a ambientes con HCl presenta una velocidad de corrosión mayor que cuando no existen estos compuestos en el ambiente. También se sabe que la presencia de Cl en el ambiente, puede originar corrosión por picaduras en el cobre además de reaccionar con este formando CuCl y $CuCl_2$. Además [15] se observa que la presencia de cloro favorece la sulfuración debido a que el cloro favorece la difusión del metal. Cuando el cobre reacciona con el H_2S forma la calcocita (Cu_2S) la morfología depende del tiempo de exposición y la concentración de H_2S , con tiempos de exposición cortos y concentraciones bajas, la capa es uniforme y de grano pequeño, mientras que con tiempos de exposición largos y concentraciones altas, los granos son más grandes dejando espacio para que penetre el gas corrosivo.

Otro estudio realizado por Watanabe [16] demuestra que los productos de corrosión formados en el cobre dependen del tiempo de exposición. Tras comparar dos placas de cobre, expuestas 22 y 212 días respectivamente, se observa que los productos de corrosión que aparece son distintos.

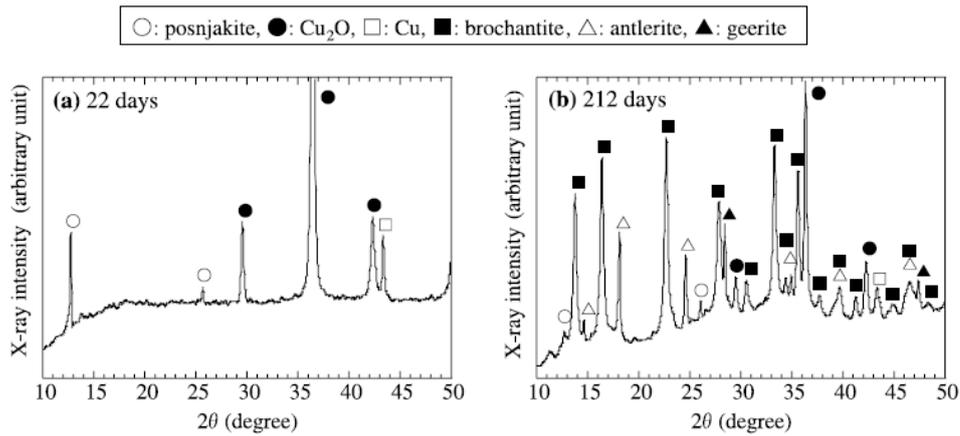


Figura 3.2 Análisis DRX de placas de cobre expuestas a la corrosión A) 22 días B) 212 [16]

Mientras que en la placa con 22 días de exposición a la corrosión aparece cuprita y posnjakita. Tras 212 días de exposición se han formado brochantita, antlerita y geerita. Para la formación de estos productos es necesario periodos de más de un mes en ambientes húmedos y de baja acidez.

4. Análisis previos y procedimientos empleados

4.1 Análisis previos

Como se ha indicado anteriormente este trabajo de fin de grado continua el trabajo realizado en el proyecto electrovolcán. En concreto se centra en la selección de los materiales y el estudio experimental de los materiales en campo. Se han seleccionado los siguientes materiales:

- Acero galvanizado.
- Aluminio anodizado
- Acero inoxidable 316L
- Acero inoxidable 304
- Cobre
- Latón
- Plata
- Titanio

Estos materiales han sido seleccionados debido a su buena resistencia teórica a la corrosión. En el caso del cobre, se incluye en el estudio debido a que será necesario para realizar las conexiones eléctricas. El latón, también debe ser estudiado, ya que la válvula de llenado del generador termoeléctrico es de este material.

El estudio de los materiales es fundamental ya que un deterioro en las propiedades de estos puede causar un menor rendimiento del generador termoeléctrico o causar una rotura en el material.

Para estudiar el comportamiento de estos materiales, en un estudio previo [17] se ha realizado un ensayo de Kesternich en laboratorio y han sido expuestas las probetas durante un año a la atmosfera (junto a la fumarola) y enterradas en el suelo en el Mirador de Fortaleza.

Ensayo de laboratorio.

Para realizar el ensayo se realizan probetas de geometría cilíndrica. Las dimensiones de las probetas son las siguientes.

- 10 cm de longitud
- 12 cm de diámetro exterior (Excepto el latón que tenía un diámetro exterior de 6cm)
- Entre 0,5mm y 3mm de espesor.

Las probetas son limpiadas mediante un baño de ultrasonidos en acetona. Tras el baño y ver que la superficie de las probetas no presenta defectos como rayas, picaduras... Se etiquetan para poder diferenciar las probetas. Se muestra en la imagen como están etiquetadas.

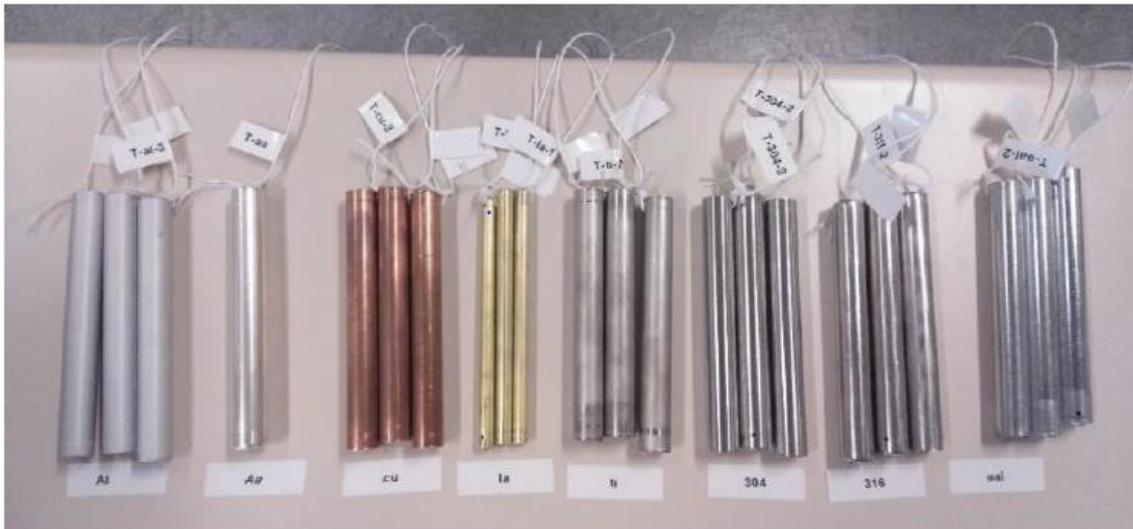


Figura 4.1 Muestras etiquetadas introducidas en cámara Kesternich [17]

Como se ve de todos los tubos, hay 3 muestras, salvo de la plata, que hay una muestra debido a que esta únicamente va a ser empleada como testigo del ensayo.

Para realizar el ensayo Kesternich se han seguido las indicaciones que marca la norma UNE-EN ISO 6988 “Ensayo al dióxido de azufre con condensación de la humedad” Las muestras se introducen en la cámara siguiendo la norma UNE85 la cual dictamina la distancia a la que se deben colocar.

- 20mm entre las muestras
- 100mm entre las muestras y las paredes o el techo.
- 200mm entre los bordes inferiores de las muestras y la superficie del agua.

Además, se colocan con 15º de inclinación para que las condensaciones que se produzcan sobre la superficie de las probetas pueda deslizar.



Figura 4.2 Muestras colocadas en el interior de la cámara Kesternich [17]

Además para asegurar que la posición de las muestras en la cámara no influya en los resultados se colocan las diferentes muestras de cada material en distintos puntos de la cámara.



Figura 4.3 Disposición de las muestras en la cámara Kesternich [17]

Con esta disposición la distancia mínima a paredes y techo es de 130mm y la distancia a la superficie del agua es de 500mm.

El ensayo se realiza de la siguiente manera:

- Se introducen 2 litros de agua destilada en el fondo de la cámara. Esta agua debe tener una conductividad menor a 500 $\mu\text{S}/\text{m}$
- Se colocan las muestras y se cierra herméticamente la puerta.
- Se inyectan 0,2 dm^3 de SO_2 a través de la tubería de alimentación.
- Una vez inyectado el SO_2 se conecta la calefacción para alcanzar unos 40 $^\circ\text{C}$ en hora y media.

Los ciclos del ensayo duran 24 horas y después de cada ciclo se debe cambiar el agua destilada por otra nueva. El ensayo de Kesternich se puede realizar con dos variantes:

- Exposición continua: Las muestras permanecen las 24 horas en la atmósfera simulada.
- Exposición interrumpida: Las muestras permanecen 8 horas en la atmósfera simulada y tras esto permanecen 16 horas con la puerta de la cámara abierta a la atmósfera ambiente.

En el ensayo se ha escogido la exposición interrumpida ya que es más parecido al tipo de ambiente que va a existir en las fumarolas. Durante la exposición a la atmósfera se garantiza una temperatura de entre 20 $^\circ\text{C}$ y 28 $^\circ\text{C}$ y una humedad relativa menor al 75%. En el ensayo se realizaron 10 ciclos completos dejando entre los 5 primeros y los 5 últimos, 48 horas a atmósfera ambiente. El ensayo fue realizado entre el 13 de mayo de 2019 y el 24 de mayo de 2019.

Resultados del ensayo de laboratorio.

En el ensayo se tomaron las dimensiones, pesos de las probetas y fotografías de las probetas antes y después del ensayo. Las probetas que fueron introducidas en la cámara se le realizó una eliminación de los productos de corrosión como lo indica la norma UNE-EN ISO 8407 “Eliminación de los productos de corrosión sobre las probetas de ensayo de corrosión”.

La siguiente tabla muestra las disoluciones que se han empleado en la limpieza química.

Material	Productos químicos	Tiempo total	Temperatura
Aluminio anodizado	Ácido nítrico (65%)	1 min	20°C-25°C
Cobre	200 ml de ácido clorhídrico ($\rho=1,19\text{g/ml}$) 400 ml agua destilada	5 min	20°C-25°C
Latón	200 ml de ácido clorhídrico ($\rho=1,19\text{g/ml}$) 400 ml agua destilada	5 min	20°C-25°C
Titanio	*	*	*
Acero A304	100 ml ácido nítrico ($\rho=1,42\text{g/ml}$) 500 ml agua destilada	60 min	20°C-25°C
Acero A316L	100 ml ácido nítrico ($\rho=1,42\text{g/ml}$) 500 ml agua destilada	60 min	20°C-25°C
Acero galvanizado	50 g cloruro de amonio 500 ml agua destilada	2 min	70°C

Tabla 4.1 Productos químicos empleados para eliminar los productos de corrosión [17]

Tras realizar la limpieza química se ha observado que todas las muestras han tenido una pérdida de material tras el proceso de limpieza. Algunas muestras tenían un peso mayor a la inicial debido a la formación de productos de corrosión. A continuación, se muestra una tabla donde se reflejan los resultados.

Material	Inicialmente		Tras el ensayo		Tras la limpieza química	
	Peso (g)	Espesor (mm) / Espesor recubrimiento (μm)	Peso (g)	Espesor (mm) / Espesor recubrimiento (μm)	Peso (g) Tras eliminar los productos de corrosión	Productos corrosivos ($\mu\text{g/cm}^2$) *
Aluminio anodizado	8,6558	1,61 / 195,58	8,6582	1,55 / 169,33	8,6537	92,84
Cobre	30,6716	1,42	30,6866	1,82	30,5526	3408,57
Latón	7,5393	0,86	7,5321	1,85	7,5031	981,46
Titanio *	21,988	2,35	21,9889	2,21	-	23,87
Acero A304	24,9246	1,28	24,9247	1,22	24,9224	61,01
Acero A316L	27,8504	2,41	27,8515	2,39	27,8503	3,18
Acero galvanizado	39,0376	2,51 / 68,00	39,0014	2,62 / 53,33	38,9437	1302,42
Plata	16,234	0,42	16,2338	0,41	-	-

Tabla 4.2 Pérdida de peso de los materiales en atmosfera simulada [17]

Tras analizar los resultados se ve que el acero inoxidable 316L es el que menor cantidad de productos corrosivos, por lo que se puede deducir que es el más resistente a la corrosión, siendo el cobre el que peor resistencia a la corrosión ha obtenido.

Mayor resistencia	Acero A316L
↓	Titanio
	Acero A304
	Aluminio anodizado
	Acero galvanizado
	Menor resistencia

Tabla 4.3 Clasificación de los metales en función de su resistencia a la corrosión en atmósfera simulada [17]

Ensayo en campo.

En diciembre de 2018 muestras como las analizadas en el ensayo Kesternich fueron llevadas al Teide para analizar el comportamiento real frente a la corrosión en ambientes volcánicos. Para ello se colocaron muestras expuestas a la atmósfera volcánica, como se muestra en la imagen y muestras enterradas en el suelo.



Figura 4.4 Colocación de las muestras en el Teide [17]

A las muestras que se encontraban expuestas a la atmósfera volcánica se les realizó mensualmente una inspección visual para observar su evolución.

Material	20/12/2018	21/12/2018	04/01/2019	23/01/2019	04/02/2019	15/03/2019	11/04/2019
Aluminio anodizado							
Cobre	Pérdida de color	Continúa la degradación	Continúa la degradación	Sin cambios	Continúa la degradación	Sin cambios	Sin cambios
Latón	-	-	-	-	-		Importante degradación
Titanio	-	-	-				
Acero A304		Primera línea de óxido	Sin cambios	Sin cambios	Sin cambios	Sin cambios	Sin cambios
Acero A316L							
Acero galvanizado			Fina película blanquecina	Sin cambios	Manchas blancas	Sin cambios	Sin cambios
Plata	Cambio de color	Sin cambios	Sin cambios	Sin cambios	Pequeños bultos	Sin cambios	Sin cambios

Tabla 4.4 Evolución de los materiales colocados en el Teide [17]

A las muestras enterradas en el suelo, no se les pudo realizar esta inspección visual, por lo que hasta que no han sido desenterradas no se ha podido observar su evolución. Tras 3 meses de ensayo de campo se deduce que los materiales que mejor comportamiento han obtenido frente a la corrosión atmosférica han sido el aluminio anodizado, el titanio y el acero inoxidable 316L. En estos tres materiales no se han presentado cambios producidos debido a la corrosión.

4.2 Procedimientos empleados

Tras los análisis previos realizados se han recogido las probetas enterradas en el suelo y han sido clasificadas y enviadas en bolsas selladas al departamento de ingeniería de la Upna. Una vez se han encontrado las probetas en la Upna se ha procedido a realizar los siguientes análisis.

Análisis visual

En primer lugar, se realiza una inspección visual de las probetas. Para ello se extraen las probetas de las bolsas selladas y se realiza la inspección visual. Toda esta operación se realiza sobre un papel blanco de tamaño A3 para poder recoger todas las tierras desprendidas de las probetas al manipularlas para realizar la inspección visual. En esta primera inspección visual no se eliminan los restos de tierras adheridos a las probetas.

Análisis gravimétrico

Tras el análisis visual, se realiza un pesaje de las probetas con todas las tierras que tenían adheridas. Además de las tierras que se encuentran adheridas se realiza un pesaje de las tierras que hay en la bolsa hermética ya que se da por supuesto que son tierras que estaban adheridas al material en el momento de su recogida y que se han desprendido del material una vez estaba en el interior de la bolsa. Una vez realizado el pesaje se han eliminado las tierras de las probetas. Debido a la dificultad para distinguir visualmente las tierras de los productos de corrosión, únicamente se han retirado las tierras empleando las manos, cubiertas por unos guantes de nitrilo.

Tras este proceso se pesa de nuevo la probeta de cada material. Tras conocer el peso con las tierras y sin las tierras podemos conocer la cantidad de tierras que hay en cada probeta. Como las dimensiones de las probetas no son iguales se expresa la cantidad de tierra adherida en porcentaje para obtener un valor relativo a cada probeta. La forma de realizar el pesaje se muestra a continuación.



Figura 4.5 Determinación del peso de la probeta a) Sin tierras b) con tierras

Análisis metalográfico

Corte

Tras la inspección visual y pesaje de las muestras, se realizan cortes para poder analizar las muestras. En cada probeta se han hecho tres cortes con la cortadora metalográfica de baja velocidad de la marca Isomet.

Los cortes se han realizado con un disco de diamante, a baja velocidad y sin emplear ningún fluido de refrigeración para tratar de conservar lo mejor posible los productos de corrosión que se encuentran en las probetas. Se realizan tres cortes en cada una de las probetas para poder realizar los posteriores análisis que van a ser llevados en el laboratorio de la Upna. La parte restante de la probeta se ha enviado al AIN para realizarle un análisis SEM y XRD ya que en la Upna no se dispone de los equipos necesarios para llevar a cabo esos análisis. En la imagen se observa la cortadora metalográfica empleada en los cortes de las probetas.



Figura 4.6 Cortadora metalográfica Isomet de baja velocidad

Encapsulado

Tras los cortes se realiza un encapsulado para poder posteriormente realizar un análisis con el microscopio óptico y un análisis de micro durezas.

La operación de encapsulado se puede realizar en caliente o en frío. A pesar de que con el encapsulado en caliente se obtienen pastillas de mejor calidad, se opta por el encapsulado en frío debido a que se desconocen los productos de corrosión que hay en las probetas y encapsulando en frío se elimina las transformaciones que estos puedan sufrir debido a las altas temperaturas que se producen en el encapsulado en caliente. En el encapsulado en frío se emplean dos componentes que, tras juntarse, reaccionan endureciéndose en torno a la muestra. Tras pasar el tiempo de curado se desmolda la pastilla.

Pulido

Una vez se ha realizado el encapsulado se procede al desbaste, lijado y pulido de la muestra para dejar la superficie lisa y poder realizarle un análisis en el microscopio óptico y de micro durezas. Para producir el desbaste, lijado y pulido de la muestra se debe ir haciendo pasar las muestras por discos y abrasivos con una granulometría más fina hasta reducir la rugosidad. Para ello se emplea una pulidora metalográfica.



A)



B)

Figura 4.7 Equipos empleados en el análisis metalográfico A) Pulidora metalográfica . B) Microscopio óptico

Para pulir la muestra, se emplean diferentes discos y abrasivos en función del material. En un inicio se siguió los pasos recomendados por el fabricante, pero al encontrarse en las probetas productos de corrosión y tierras adheridas, entre los que se encuentran productos de mayor dureza que el material base, estas se desprendían durante el pulido, produciendo rayas en las muestras que dificultan su posterior análisis. Para evitar esto siguiendo recomendaciones de otros estudios [18] se ha optado por realizar más etapas y analizar la muestra en el microscopio óptico después de cada etapa, para garantizar el proceso de pulido. Como hay materiales cuyo comportamiento se espera que sea similar se emplean las mismas etapas.

A continuación, se muestran las etapas en cada material. Además, luego se muestra en imágenes el aspecto después de cada etapa.

Acero 316L y acero 304

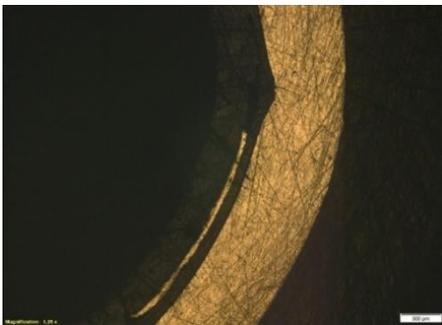
Acero 316L y acero 304				
Etapa	Disco	Fuerza	Abrasivo	Rpm
1	Aka piatto 120	35N	Agua	300
2	Aka Rhaco	35N	Agua	300
3	Aka Allegran 3	25N	Diamaxx Poly 6um	150
4	Mag Napal	25N	Diamaxx Doublo 1um	150
5	Mag Chemal	25N	Fumed Silica 0,2um	150

Etapa 1



Figura 4.8 Acero 316 L tras la etapa 1 de pulido

Etapa 2



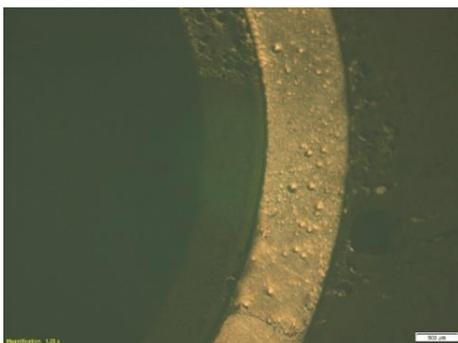
A)



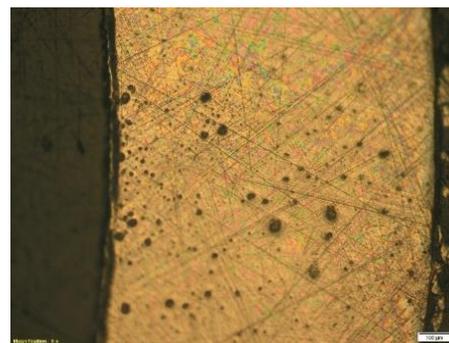
B)

Figura 4.9 Acero 316L tras la etapa 2 de pulido. A) x25. B) x100

Etapa 3



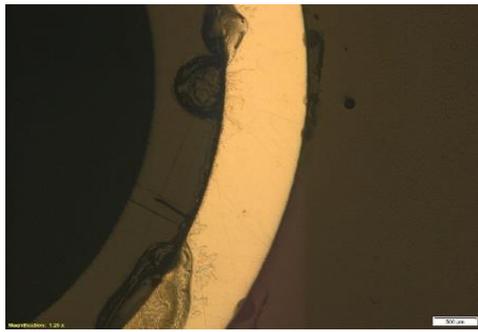
A)



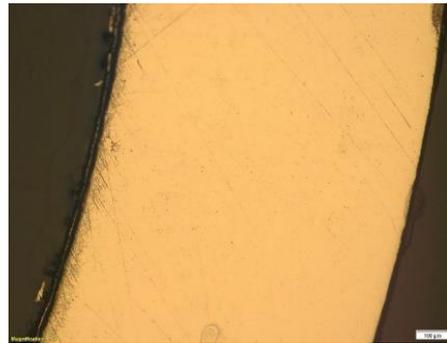
B)

Figura 4.10 Acero 316L tras la etapa 3 de pulido. A) x25. B) x100

Etapa 4



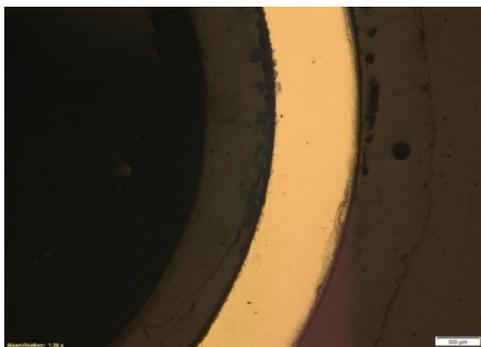
A)



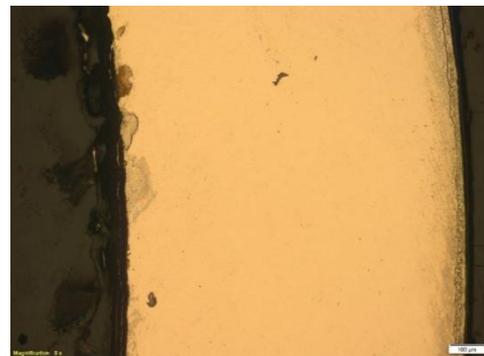
B)

Figura 4.11 Acero 316L tras la etapa 4 de pulido. A) x25. B) x100

Etapa 5



A)



B)

Figura 4.12 Acero 316L tras la etapa 5 de pulido. A) x25. B) x100

Cobre y latón

Cobre y Latón				
Etapa	Disco	Fuerza	Abrasivo	Rpm
1	Aka piatto 120	35N	Agua	300
2	Aka Rhaco	30N	Agua	300
3	Aka Largan	30N	Diamaxx Poly 9um	150
4	Mag Daran	25N	Diamaxx Doublo 3um	150
5	Mag Napal	20N	Diamaxx Doublo 1um	150
6	Mag Chemal	20N	Fumed Silica 0,2um	150

Etapa 0

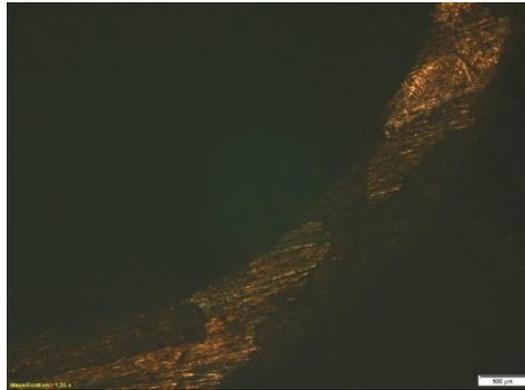
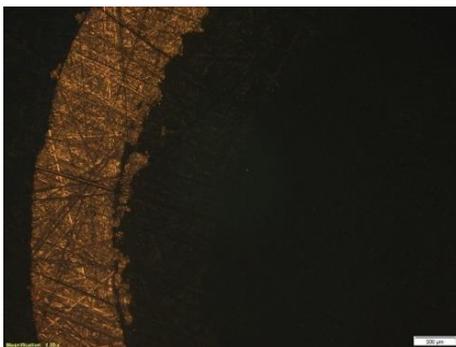


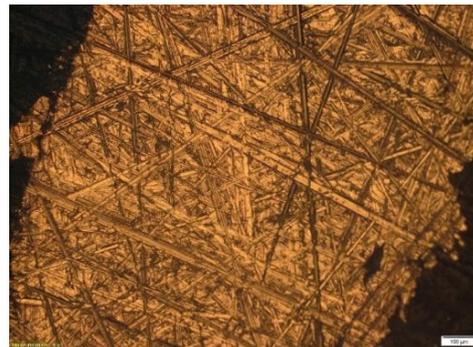
Figura 4.13 Cobre sin desbastar. A) x25. B) x100

En la imagen se ve una muestra sin realizar el desbaste suficiente, se ve como no se puede diferenciar nada de la muestra y que no tiene la superficie uniforme

Etapa 1



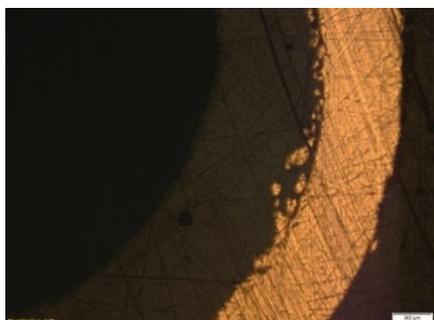
A)



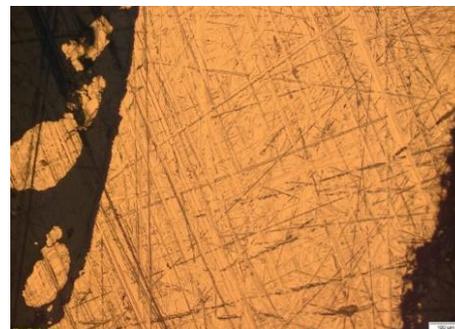
B)

Figura 4.14 Cobre tras la etapa 1 de pulido. A) x25. B) x100

Etapa 2



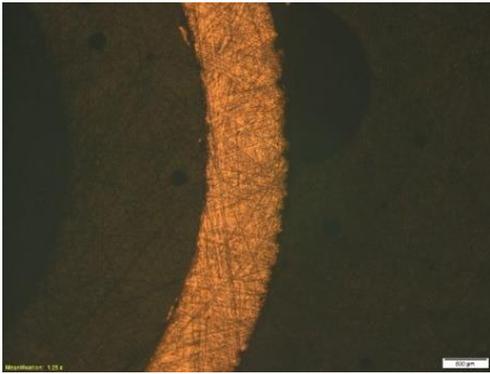
A)



B)

Figura 4.15 Cobre tras la etapa 2 de pulido. A) x25. B) x100

Etapa 3



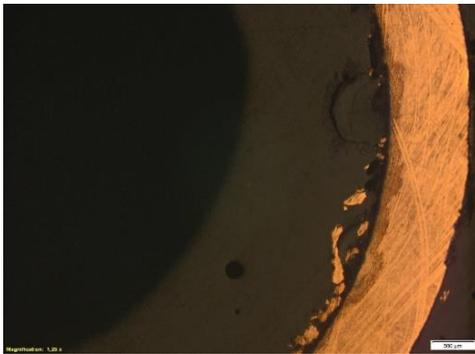
A)



B)

Figura 4.16 Cobre tras etapa 3 de pulido. A) x25. B) x100

Etapa 4



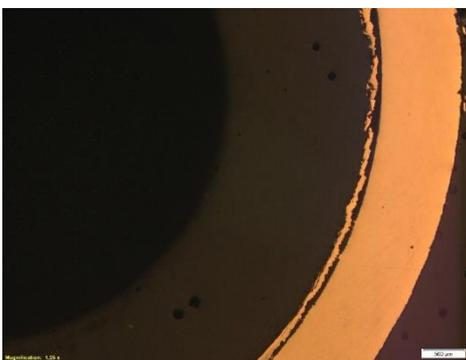
A)



B)

Figura 4.17 Cobre tras etapa 4 de pulido. A) x25. B) x100

Etapa 5



A)



B)

Figura 4.18 Cobre tras etapa 5 de pulido. A) x25. B) x100

Etapa 6

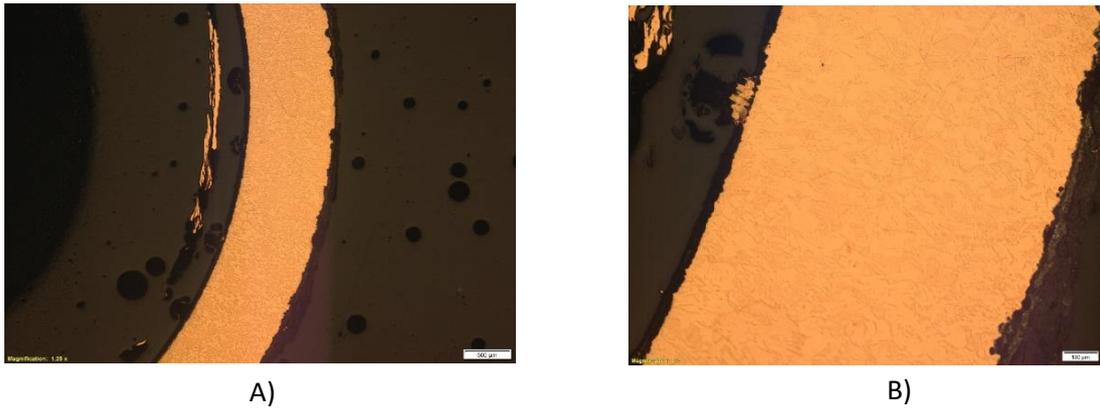


Figura 4.19 Cobre tras etapa 6 de pulido. A) x25. B) x100

Acero galvanizado y Aluminio anodizado.

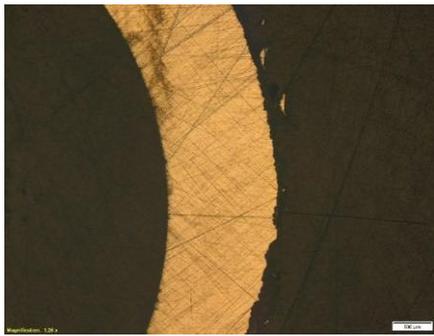
Acero galvanizado y aluminio anodizado.				
Etapa	Disco	Fuerza	Abrasivo	Rpm
1	Aka piatto 220	35N	Agua	300
2	Aka Rhaco	35N	Diamaxx Poly 6um	300
3	Aka Allegran 3	35N	Diamaxx Poly 6um	150
4	Mag Napal	30N	Diamaxx Poly 1um	150
5	Mag Chemal	30N	Fumed Silica 0,2um	150

Etapa 1

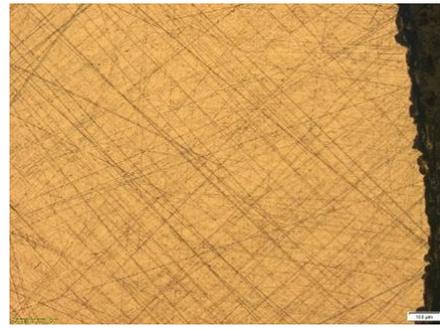


Figura 4.20 Acero galvanizado tras etapa 1 de pulido. A) x25. B) x100

Etapa 2



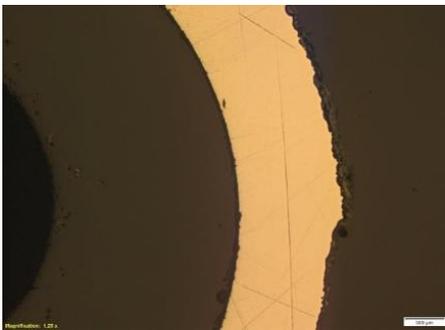
A)



B)

Figura 4.21 Acero galvanizado tras etapa 2 de pulido. A) x25. B) x100

Etapa 3



A)



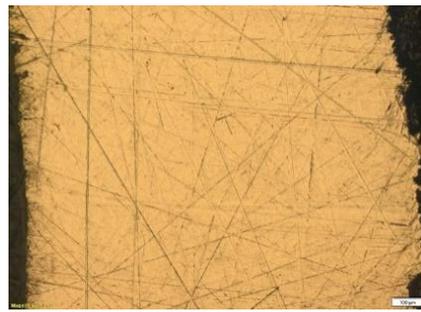
B)

Figura 4.22 Acero galvanizado tras etapa 3 de pulido. A) x25. B) x100

Etapa 4



A)



B)

Figura 4.23 Acero galvanizado tras etapa 4 de pulido. A) x25. B) x100

Etapa 5

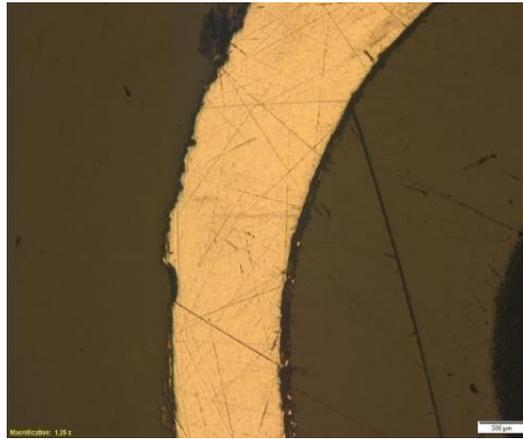


Figura 4.24 Acero galvanizado tras etapa 5 de pulido x25

Etapa 6

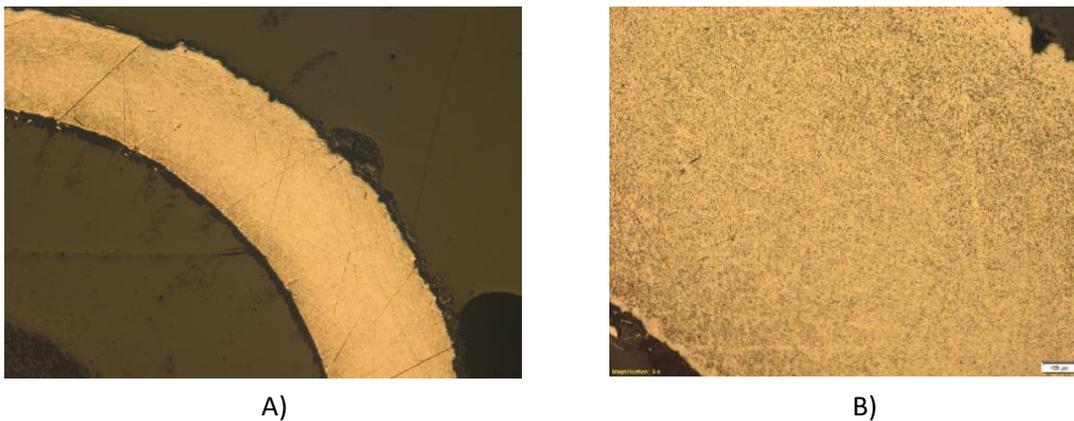


Figura 4.25 Acero galvanizado tras etapa 6 de pulido. A) x25. B) x100

Ataque químico

Una vez se alcanza el pulido necesario, la muestra alcanza la llamada “forma de espejo”. La superficie de la muestra refleja demasiada luz por lo que no se puede ver la microestructura de la muestra. Para poder analizar esta muestra en el microscopio la muestra debe ser sometida a un ataque químico. Este ataque químico consiste en sumergir la muestra en un producto (generalmente un ácido) o frotar el producto sobre la superficie de la muestra durante un tiempo determinado. El producto escogido para realizar el ataque dependerá del metal que se va a atacar y el tipo de ataque que se quiere hacer. Para realizar el ataque se escogieron los productos siguiendo las recomendaciones del proveedor de los reactivos (Neurtek).

Material	Productos empleados en ataques	Producto seleccionado para el ataque
Acero galvanizado	Nital, Prical	Nital
Aluminio anodizado	Barker, kroll, HS7,5%, HS15%	HS 7,5%, HS15% (Si el ataque con HS7,5% es insuficiente)
Acero inoxidable 316L	V2A, Kalling2, Murakami, Beraha 3	V2A
Acero inoxidable 304	V2A, Kalling 2, Murakami, Beraha 3	V2A
Cobre	Cooper A, N10%	N10%
Latón	Klemm, N10%	N10%

Tabla 4.5 Productos recomendados para realizar el ataque químico

Nital: Producto que sirve para oscurecer la perlita y poder ver los bordes de grano. El tiempo de ataque empleado debe ser entre 3 y 60 segundos.

HS7,5%(Hidróxido Sódico): Recomendado para aleaciones de Aluminio. Se emplea por inmersión durante 30 segundos a temperatura ambiente.

V2A: Recomendado para aceros austeníticos. Se emplea durante 30 segundos a 60º.

N10%(Nitrato férrico): Recomendado para el cobre y sus aleaciones.

Análisis de microdurezas

También se ha realizado un análisis de las microdurezas para ver los cambios producidos en la dureza de la probeta a lo largo de la sección. Esto se ha realizado debido a que el ataque de la corrosión ha podido cambiar las propiedades de los materiales formando nuevos productos de corrosión.

Para realizar el ensayo se ha empleado un microdurómetro Vickers como el mostrado en la imagen y se ha seleccionado una carga de 100 gramos. El durómetro utilizado calcula los valores de dureza del material una vez se proporcionan las medidas de las diagonales de la huella que ha dejado marcada el indentador en la superficie del material.



Figura 4.26 Microdurómetro Vickers empleado en el análisis de microdurezas

Se han medido 5 mediciones de microdurezas en el material. El espesor del tubo de aluminio y el de latón eran menores, por lo que, en el aluminio únicamente se han tomado 4 medidas y en el latón 3. También se han realizado medidas en zonas adyacentes al tubo para tratar de analizar los productos de corrosión y las tierras. El pequeño tamaño de las tierras y productos de corrosión unidos a que se encuentran defectos superficiales en ellos, imposibilita el obtener resultados fiables ya que se producen grandes diferencias entre las diagonales de la huella que deja el durómetro.

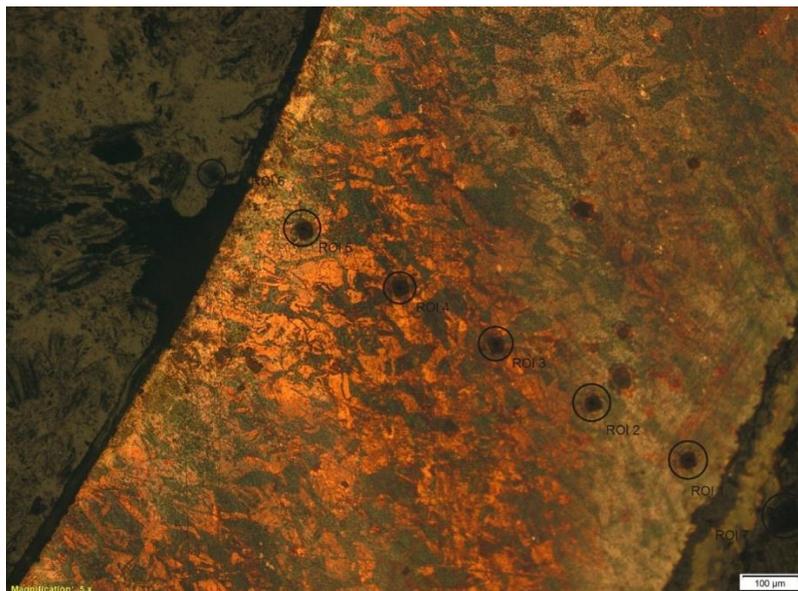


Figura 4.27 Huellas realizadas por el durómetro

La distancia entre cada medida de dureza es de 0,2 mm para poder tomar una cantidad significativa de medidas y mantener una distancia suficiente para que la huella de una medida no influya en la siguiente medida tomada.



Figura 4.28 Distancia entre huellas realizadas por el durómetro

Una vez la punta del durómetro ha realizado la huella se miden las diagonales y en función de la medida de las diagonales y la carga aplicada se obtiene la dureza del material.



Figura 4.29 Medición de diagonales de la huella realizada por el durómetro

Microscopio electrónico de barrido.

El microscopio electrónico de barrido es un tipo de microscopio capaz de proporcionar imágenes de alta resolución gracias a la interacción que se produce entre los electrones

y la materia. Este microscopio emplea un haz de electrones en lugar de un haz de luz para obtener la imagen de la materia. En el microscopio electrónico se aceleran los electrones a través de un campo eléctrico, mediante una diferencia de potencial. Cuando el haz de electrones incide sobre la muestra estos interactúan de distintas formas siendo luego captados por el microscopio.

- Electrones secundarios: Son electrones que pasan cerca del núcleo atómico. Estos son los responsables de crear la imagen tridimensional de la muestra con mayor resolución.
- Electrones retro dispersados. Son los electrones que chocan contra el núcleo atómico. Estos electrones son los responsables de crear imágenes en las que se revela la composición del material debido a la diferencia de contraste que hay en la imagen.

Al tratarse de un instrumento de medición caro y complejo de utilizar del que no se dispone en el laboratorio de la Upna. Se envían las muestras a la Asociación de la Industria Navarra (AIN) para que realice el análisis de las muestras.

5. Análisis de materiales

A las muestras que fueron enterradas en el suelo del Teide durante un año se le han realizado los siguientes análisis:

- Análisis visual.
- Análisis gravimétrico
- Análisis metalográfico

Los resultados obtenidos en estos análisis se muestran a continuación.

5.1 Análisis visual

En el análisis visual realizado a la probeta se muestra la probeta en el recipiente hermético en el que se encontraba la muestra en la Upna. Tras esto se muestra el estado de las probetas tras haber estado enterradas en el Teide.

Acero galvanizado



Figura 5.1 Acero galvanizado en el envase donde fue recogido



Figura 5.2 Aspecto del tubo de acero galvanizado enterrado en el suelo

En la probeta de acero galvanizado se aprecia bastante corrosión en el material unida a una gran cantidad de tierras que se han adherido a la probeta. Estas tierras tienen también productos de corrosión que hacen que no se puedan separar fácilmente del material. Además, se han formado productos de corrosión alrededor de la cinta aislante que se encontraba en la probeta lo que imposibilita el retirarla sin dañar la probeta o los productos de corrosión. Otro aspecto que se puede analizar es que la adhesión de las tierras y de los productos de corrosión no se ha producido de manera uniforme en el material encontrándose zonas donde la formación de productos de corrosión es mayor que en otras. Cuando se analicen los productos posteriormente se analizará si es debido a tierras que se han adherido o productos de corrosión.

Aluminio anodizado



Figura 5.3 Aluminio anodizado en el envase donde fue recogido



Figura 5.4 Aspecto del tubo de aluminio anodizado enterrado en el suelo

En el aluminio anodizado se observa que la corrosión no ha sido uniforme. En un extremo se puede apreciar claramente productos de corrosión, mientras que en el otro extremo se han adherido una mayor cantidad de tierras impidiendo que se formen productos de corrosión. Tras analizar los productos de corrosión se observará si se ha producido corrosión en el material o únicamente en las tierras.

Acero inoxidable 316L



Figura 5.5 Acero inoxidable 316L en el envase donde fue recogido



Figura 5.6 Aspecto del tubo de acero inoxidable 316L enterrado en el suelo

En el acero inoxidable 316L la resistencia a la corrosión es buena, No se observan productos de corrosión que hayan dañado significativamente el material. Se ve que hay una cantidad importante de tierra adherida en la parte central de la probeta y unas ligeras estrías de oxidación en el extremo de la probeta.

Acero inoxidable 304



Figura 5.7 Acero inoxidable 304 en el envase donde fue recogido



Figura 5.8 Aspecto del tubo de acero inoxidable 304 enterrado en el suelo

El comportamiento del Acero inoxidable 304 es similar al del 316L con una acumulación de tierras adheridas en el centro de la probeta y restos de corrosión en uno de los extremos de la probeta. Los productos de corrosión en el extremo del material parecen ser debido a tierras adheridas, aunque posteriormente se confirmara cuando se eliminen mediante la limpieza química.

Cobre



Figura 5.9 Cobre en el envase donde fue recogido



Figura 5.10 Aspecto del tubo de cobre enterrado en el suelo

En el caso del cobre el comportamiento tras el análisis visual parece haber sido malo. Se observa que toda la probeta se ha ennegrecido debido a una capa de óxido de cobre, que se ha formado alrededor de la superficie. Además, en uno de los extremos de la probeta se ha formado un producto de corrosión. Según el tiempo de exposición y lo observado en otros estudios [16], podría ser brocancita o antlerita, pero hace falta determinarlo con el análisis DRX.

Latón



Figura 5.11 Latón en el envase donde fue recogido

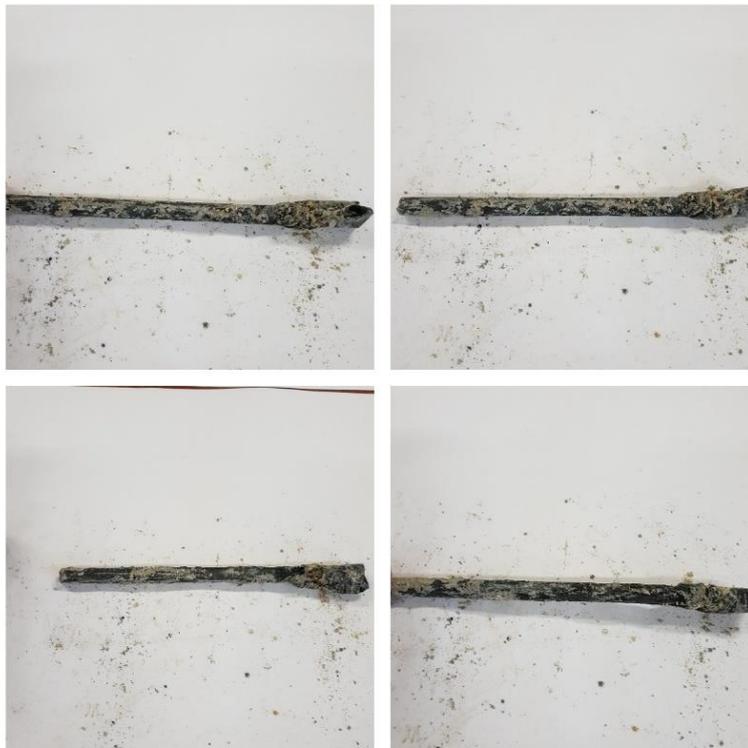


Figura 5.12 Aspecto del tubo de latón enterrado en el suelo

En el caso del latón se observa que al igual que el cobre se ha ennegrecido formándose cuprita en la superficie de la probeta. Otra posibilidad es que esa capa negra sea debido a que, el cobre que hay en el latón, ha reaccionado con el azufre formando calcocita. Al igual que en el cobre deberá ser confirmado con el DRX. En el caso del latón tiene poca tierra adherida en la parte exterior, aunque el interior de la probeta está lleno de tierra.

5.2 Análisis gravimétrico

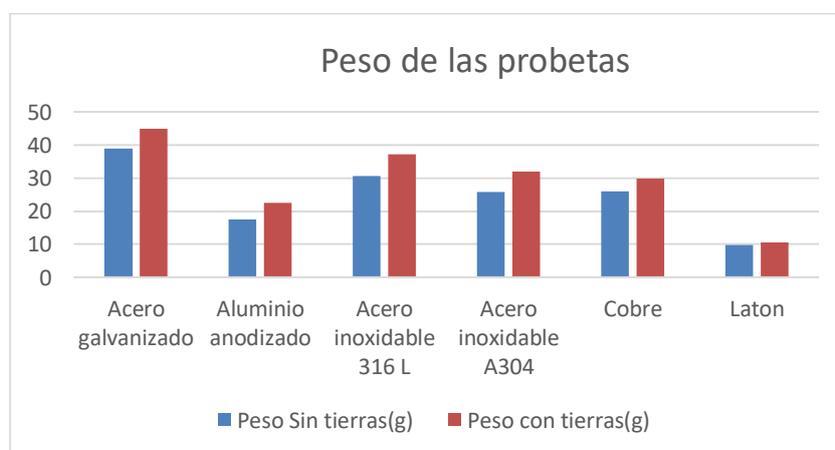
Análisis inicial

Los resultados al determinar el peso de las probetas de los materiales ha sido el siguiente:

Peso de las probetas			
Material	Peso Sin tierras(g)	Peso con tierras(g)	% Tierras adheridas
Acero galvanizado	38,947	44,902	13%
Aluminio anodizado	17,471	22,546	23%
Acero inoxidable 316 L	30,643	37,140	17%
Acero inoxidable A304	25,735	32,049	20%
Cobre	26,109	29,852	13%
Latón	9,718	10,618	8%

Tabla 5.1 Determinación de peso de las probetas

Los resultados indican que, en los materiales teóricamente más resistentes a la corrosión en este tipo de ambientes, la cantidad de tierras adherida ha sido mayor. También se observa que las tierras adheridas a los materiales tienen diferentes grados de humedad, esta diferencia sea hace especialmente visible en los aceros inoxidables en los cuales las tierras presentan el mayor grado de humedad que en el resto de materiales. Además, se observa que el grado de humedad de las tierras adheridas no es uniforme alrededor de todo el material.



Grafica 5.1 Comparación entre el peso de la probeta sin tierras y con tierras adheridas

Después de esto se obtienen las dimensiones de las probetas. Como las probetas presentan una superficie irregular, debido a la corrosión y que se han adherido tierras, se realizan las siguientes mediciones.

Diámetro interior

Para las medidas del diámetro interior se han tomado ambos extremos de las probetas y se han medido los diámetros interiores. El valor inferior corresponde a la medida del extremo en el que las medidas han sido más bajas. El valor superior corresponde a la medida del extremo en el que las medidas han sido más altas. El % variación indica la diferencia porcentual entre el valor inferior y el valor superior. Este dato es relevante ya que grandes diferencias entre el valor inferior y el superior indicarían una corrosión más irregular. Tratándose de probetas ancladas en el terreno esta variación de diámetro puede haberse producido por una corrosión por aireación diferencial.

Diámetro exterior

Para las medidas del diámetro exterior se ha seguido el mismo procedimiento que para el diámetro interior, pero en este caso las medidas tomadas corresponden al diámetro exterior. Se observa que la variación entre el extremo inferior y el exterior en el caso del diámetro exterior es menor. El único que refleja una variación importante es el cobre. Esto es debido a que en el cobre el extremo superior está recubierto por un óxido de cobre verde que incrementa el valor del diámetro superior.

Longitud

Para las medidas de la longitud se ha medido la longitud de la probeta a lo largo de diferentes puntos del perímetro de su circunferencia. A continuación, se ha tomado el valor más bajo (mínima) y el más alto (máxima). Una vez obtenido estos valores se ha calculado la variación porcentual entre ambos. Se observa que en las probetas esta variación es mínima con excepción de la probeta de cobre. En el caso de la probeta de cobre la longitud máxima se ha visto aumentada debido al óxido verde que tiene adherido..

Las dimensiones obtenidas se muestran en la siguiente tabla.

Dimensiones de las probetas										
Material	Diámetro interior(mm)			Diámetro exterior (mm)			Longitud (mm)			Diámetro + restos (mm)
	Inferior	Superior	% Variación	Inferior	Superior	%Variación	Mínima	Máxima	%Variación	
Acero galvanizado	6,73	8,3	18,92%	12	12,05	0,41%	100,56	100,64	0,08%	16,05
Aluminio anodizado	7,48	8,82	15,19%	11,92	12,02	0,83%	100,7	101,28	0,57%	13,09
Acero inoxidable 316L	7,82	9,08	13,88%	11,76	12,05	2,41%	100,72	100,76	0,04%	14,31
Acero inoxidable A304	8,56	9,11	6,04%	12,02	12,06	0,33%	100,38	100,44	0,06%	12,22
Cobre	7,71	8,79	12,29%	12,27	16,87	27,27%	84,06	95,44	11,92%	16,87
Latón	4,79	4,83	0,83%	6,12	6,15	0,49%	121,9	122,1	0,16%	6,44

Tabla 5.2 Dimensiones de las probetas enterradas en el suelo del Teide

Análisis pérdida de peso debido a productos de corrosión

En las siguientes imágenes, se muestran los distintos tubos antes y después de la limpieza química realizada para eliminar los productos de corrosión.

Acero galvanizado



Figura 5.13 Superficie externa del acero galvanizado, antes (Izquierda) y después (derecha) de la limpieza química

En el acero galvanizado se ve que la formación de productos de corrosión ha sido alta, generando protuberancias importantes en la parte exterior del material. Tras realizar la limpieza como indica la norma UNE- EN ISO 8407 “Eliminación de los productos de corrosión sobre las probetas de ensayo de corrosión”, se observa que todavía existen productos de corrosión por lo que se volvió a realizar una inmersión de 1 minuto para que se tratar de eliminar las protuberancias que aun aparecían. Para asegurar que no se produjese una pérdida del metal base, debido a que iba a estar más tiempo del que indica la norma, se introdujo una probeta de acero galvanizado sin productos de corrosión garantizando que no se producía pérdida del material. Aun después de estar un minuto más del indicado se observa que aún hay restos de corrosión. Esto se debe a que, al encontrarse enterrado, se han adherido productos de corrosión formados en las tierras de alrededor que no son eliminados mediante el ataque indicado en la norma.

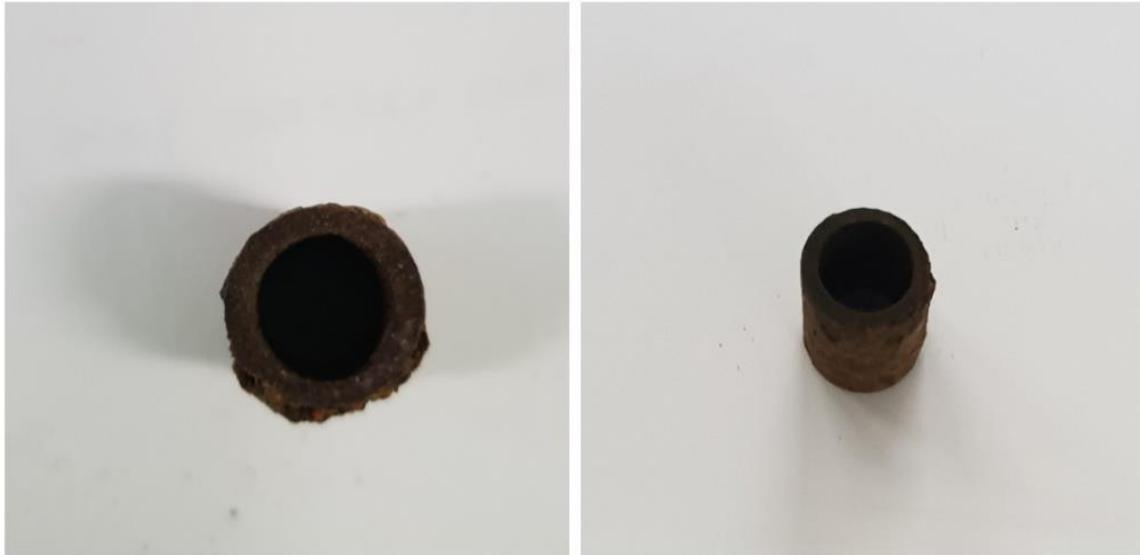


Figura 5.14 Sección del acero galvanizado, antes (Izquierda) y después (Derecha) de la limpieza química

En el interior se observa que la formación de productos de corrosión ha sido muy inferior. Se observa que el ataque sufrido debido a la corrosión se ha producido mayoritariamente en la parte exterior.



Figura 5.15 Superficie interna del acero galvanizado tras la limpieza química.

Se ve que tras la limpieza se han conseguido eliminar la mayoría de productos de corrosión que había en el interior del tubo.

Aluminio anodizado.

El aluminio anodizado ha sido el material que peor resultados ha obtenido. El ataque que ha sufrido debido a la corrosión ha hecho que el material llegue a fracturarse.



Figura 5.16 Superficie externa del aluminio anodizado, antes (izquierda) y después (derecha) de la limpieza química

Se ve como se han adherido productos de corrosión tanto en el exterior como en el interior. La corrosión se ha producido de manera irregular, siendo el ataque en una parte del tubo mucho mayor que en la otra, reduciendo el espesor del tubo y haciendo que se fracture. Además, la formación de productos de corrosión en el interior ha sido muy grande, produciéndose un ataque mayor en la cara interna del material.



Figura 5.17 Sección del aluminio anodizado, antes (izquierda) y después (derecha) de la limpieza química

También se observa que se ha producido corrosión por picaduras. Este tipo de corrosión, junto a la corrosión intergranular, es uno de los mayores problemas que presenta el aluminio

Acero inoxidable 316L

Figura 5.18 Superficie externa del acero 316L, antes (izquierda) y después (derecha) de la limpieza química

El comportamiento del acero inoxidable ha sido muy bueno no presentándose desperfectos en la superficie de este. Tras la limpieza química se ve que se eliminan los pocos productos de corrosión que había, quedando únicamente algo de tierra adherida en una pequeña parte de la superficie exterior.



Figura 5.19 Sección y superficie interna del acero 316L, antes (izquierda) y después (derecha) de la limpieza química

En la parte interior se aprecia que se ha formado una pequeña capa uniforme de productos de corrosión, pero tras realizarle la limpieza química desaparece y se ve que no ha sufrido daños el tubo en la parte del interior.

Acero inoxidable 304

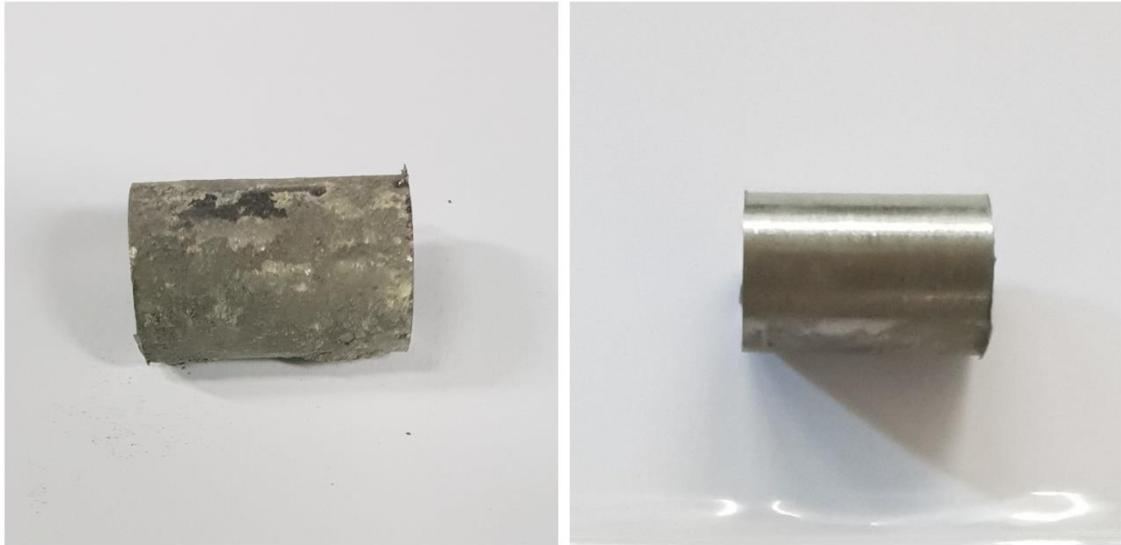


Figura 5.20 Superficie externa del acero 304, antes (Izquierda) y después (derecha) de la limpieza química

El acero inoxidable 304 presenta resultados similares al 316L. Antes de la limpieza se aprecia en el exterior una pequeña capa de productos de corrosión y tierras adheridas, pero desaparecen después. La superficie exterior no presenta daños.



Figura 5.21 Sección y superficie interna del acero 304, antes (izquierda) y después (derecha) de la limpieza química

La superficie interior del tubo no presenta daños. Se ven restos de productos de corrosión y tierras en las estrías que hay en el tubo debido al proceso de fabricación del tubo, pero no se aprecia un daño debido a la corrosión.

Cobre



Figura 5.22 Superficie externa del cobre, antes (izquierda) y después (derecha) de la limpieza química

En el exterior del tubo se ve que superficialmente se ha formado una capa uniforme de óxido cúprico. Además, se aprecian productos de corrosión de color verdoso que se han distribuido de forma irregular a lo largo de la probeta. Estos productos pueden ser brocancita o antlerita. También se ven protuberancias debido a tierras que se han adherido a la probeta. Tras la limpieza química, se han conseguido eliminar estos productos de corrosión, recuperando los tonos marrones y rojos del cobre. Se observan diferentes tonos lo que puede indicar que haya cuprita, ya que esta se forma habitualmente antes de convertirse en óxido cúprico.



Figura 5.23 Sección del cobre, antes (izquierda) y después (derecha) de la limpieza química

En el cobre se ve como el espesor del tubo se ha reducido considerablemente. Antes de realizar la limpieza química se observa que la formación de óxidos y productos de corrosión se han ido adhiriendo de manera uniforme, pero tras realizarle la limpieza

química se observa que hay en zonas donde el ataque sufrido por la corrosión ha sido mayor creando diferencias de espesor en el tubo.

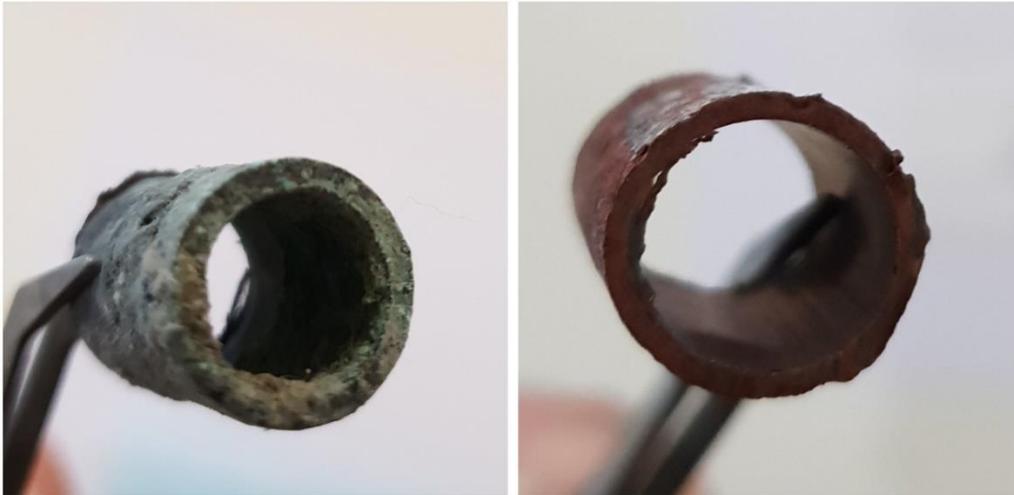


Figura 5.24 Superficie interna del cobre, antes (izquierda) y después (derecha) de la limpieza química

Observando el interior del tubo se ve que los daños sufridos han sido menores que en el exterior esto, unido a los restos verdosos de tierras que se observan en el interior del cobre, indica la posibilidad de que la superficie interna del tubo haya reaccionado con la tierra formando una pátina protectora que le ha protegido del ataque de la corrosión.

Latón



Figura 5.25 Superficie externa del latón, antes (izquierda) y después (derecha) de la limpieza química.

En el latón se observa que se ha formado una capa de óxido negro y protuberancias debidas a tierras adheridas y otros productos de corrosión. Tras realizarle la limpieza química se consiguen eliminar estos productos de corrosión llegando a observar en algunos puntos ese tono dorado característico del latón.

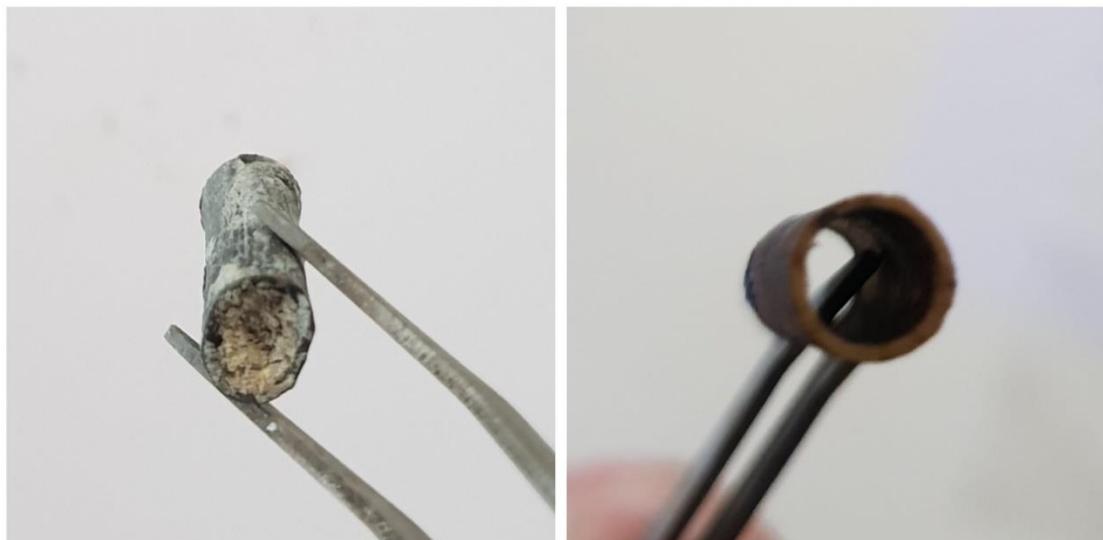


Figura 5.26 Sección y superficie interna del latón, antes (izquierda) y después (derecha) de la limpieza química

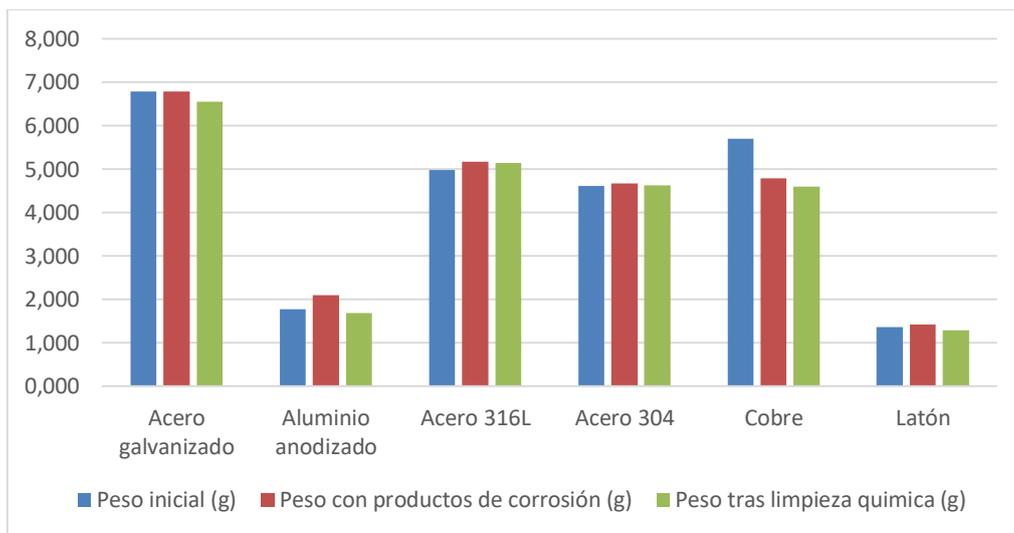
El latón, al igual que el aluminio, ha atrapado en su interior gran cantidad de tierras y productos de corrosión. Al realizar la limpieza se observa que la corrosión ha sido uniforme al igual que en el cobre. Viendo la cantidad de productos de corrosión y tierras que se encuentran en el interior de la probeta, cabe la posibilidad que si el latón hubiese permanecido más tiempo enterrado se hubiesen empezado a observar una corrosión más irregular y por picaduras al igual que en el aluminio.

Se han comparado los pesos de las secciones de los tubos para ver la cantidad de material que se ha perdido debido al ataque de la corrosión. Hay que tener en cuenta que la limpieza química está pensada para eliminar únicamente los productos de corrosión que se forman en el material, por lo que hay tierras adheridas al material, que no han conseguido ser eliminadas, dando un peso algo mayor del que se obtendría si no estuviesen. Esta es la razón por la que los aceros inoxidable, que poseen una gran resistencia a la corrosión, han ganado peso a pesar de eliminar los productos de corrosión. Los resultados obtenidos han sido los siguientes:

Limpieza química de los productos de corrosión de los tubos enterrados.						
Material	Peso inicial (g)	Peso con productos de corrosión (g)	Peso tras limpieza química (g)	% peso con productos de corrosión	% peso tras limpieza química.	Peso productos de corrosión. (g)
Acero galvanizado	6,789	6,783	6,549	-0,09%	-3,54%	0,234
Aluminio anodizado	1,781	2,102	1,685	18,02%	-5,39%	0,417
Acero 316L	4,986	5,169	5,145	3,67%	3,19%	0,024
Acero 304	4,616	4,671	4,631	1,19%	0,32%	0,040
Cobre	5,694	4,792	4,598	-15,84%	-19,25%	0,194
Latón	1,370	1,418	1,288	3,50%	-5,99%	0,130

Tabla 5.3 Peso de los tubos enterrados y los productos de corrosión

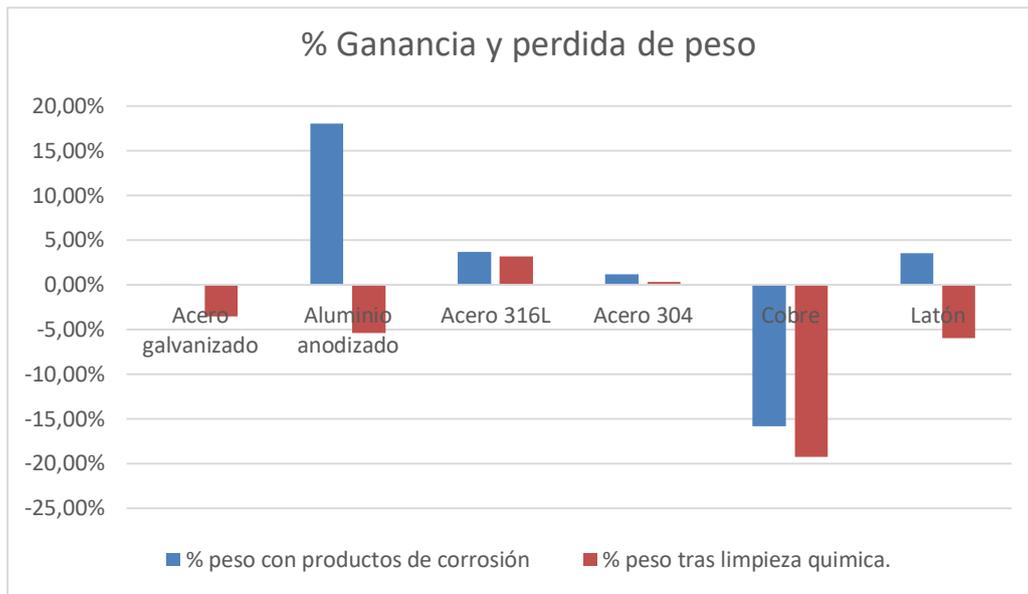
Tras analizar los resultados se puede observar como la mayoría de materiales han aumentado su peso, ya que el peso del material perdido debido a la corrosión ha sido menor que el peso de los productos de corrosión y de las tierras adheridas. Los únicos materiales que han perdido peso ha sido el acero galvanizado y el cobre. La ganancia de peso del latón viene producida debido a la geometría del tubo ya que al tener un diámetro pequeño se quedan tierras y productos de corrosión atrapados en el interior del tubo. Tras la limpieza química todos los materiales, salvo los aceros inoxidable han sufrido una pérdida de peso debido a la corrosión. En la siguiente grafica se muestra la variación de peso sufrida por cada material en cada parte del proceso.



Grafica 5.2 Peso de las secciones de tubo sometidas a la limpieza química

Como se puede ver el material que mayor pérdida ha sufrido ha sido el cobre, seguido del latón. Estos resultados confirman lo analizado en los ensayos previos de Kesternich siendo el cobre el que peor comportamiento tiene, aunque los resultados obtenidos han sido peor de lo esperados ya que la pérdida de material ha sido de casi el 20%. Como parte positiva, la pérdida de material ha sido uniforme sin presentar corrosión por picaduras en el material. El aluminio anodizado ha sufrido mayor pérdida de material del esperado llegando a ser casi similar la pérdida a la del latón. Los resultados obtenidos en el acero galvanizado han sido mejores de lo que se esperaba tras los análisis previos, aunque la pérdida de material en el acero galvanizado podría acentuarse una vez se haya destruido la capa protectora de zinc. Los materiales que mejor comportamiento han tenido han sido los aceros inoxidable, no habiendo producido una pérdida de peso en ninguno de los dos aceros inoxidable.

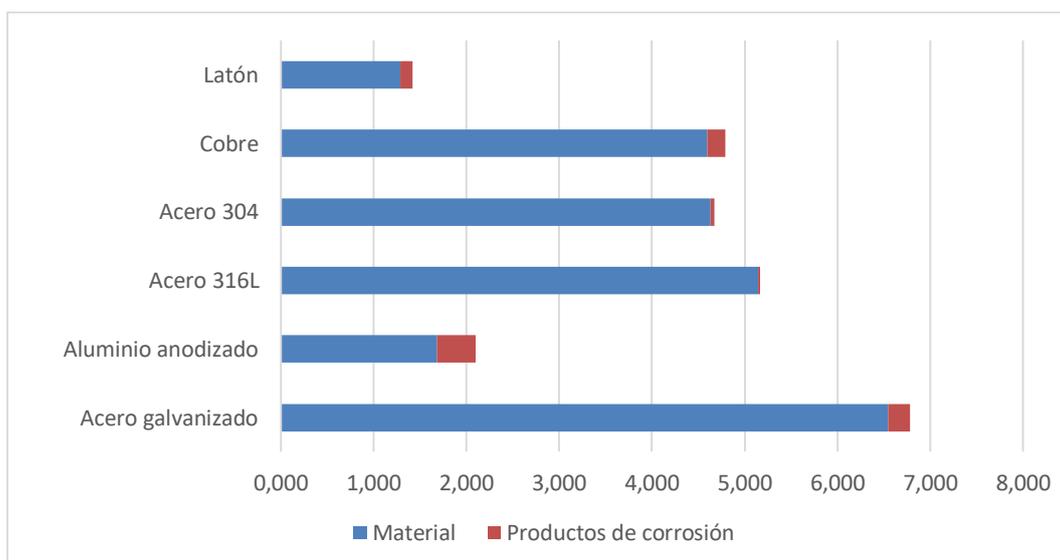
Como los resultados obtenidos en la gráfica tienen en cuenta la pérdida de peso en valores absolutos, se muestra la siguiente grafica en la que se observa la variación respecto al peso inicial.



Grafica 5.3 Ganancia y pérdida de peso de las muestras

En esta grafica se ve como el aluminio y el latón tienen una ganancia de peso antes de eliminar los productos de corrosión, pero tras eliminar los productos de corrosión han sufrido una pérdida importante de material.

También se observa que a pesar de ser el cobre el que mayor pérdida de material ha sufrido, los productos de corrosión que se han formado no han permanecido en la probeta, sino que se han desprendido de esta, o se han desplazado a otra parte de la probeta. A continuación, se muestra una gráfica en la que se analiza que parte de peso corresponde a material y cual a productos de corrosión.



Grafica 5.4 masa correspondiente al material y a los productos de corrosión

Se puede observar que el aluminio y el acero galvanizado son los materiales en los que más productos de corrosión se han formado. En el cobre también hay una importante

cantidad de productos de corrosión, la formación de estos productos, ha sido irregular a lo largo del tubo encontrando zonas en las que la formación de productos ha sido superior al resto de materiales, mientras que, en la mayor parte de la superficie de la probeta, los productos de corrosión formados son algo inferiores al aluminio anodizado.

Otro aspecto a tener en cuenta es que en el aluminio anodizado y en el latón se ve una gran cantidad de productos de corrosión y tierras que se encuentran en el interior del tubo y no han podido ser eliminadas hasta realizar la limpieza química.

5.3 Análisis metalográfico

En la imagen se muestra el aspecto de las probetas tras realizar los cortes con la cortadora metalográfica.



Figura 5.27 Probetas tras realizar los cortes con la cortadora metalográfica

Destaca el hecho de que, la probeta de aluminio anodizado se ha fracturado en la zona donde se encontraban los productos de corrosión, mientras que en la zona donde el ataque debido a la corrosión era menor se pueden realizar los cortes sin problemas.



Figura 5.28 Probeta de aluminio anodizado fracturada

Microscopio óptico

Acero galvanizado

El acero galvanizado ha sufrido un ataque irregular debido a la corrosión, este ataque ha sido mayor en la parte externa del tubo respecto a la cara interna. Esta corrosión irregular ha originado diferencias en el espesor del tubo, habiendo zonas de 1,41 mm junto a otras de únicamente 1,11mm creando unas diferencias de espesor de 0,3 mm. Esto implica una pérdida de espesor de alrededor de un 20% en las zonas donde más agresivo ha sido el ataque de la corrosión.

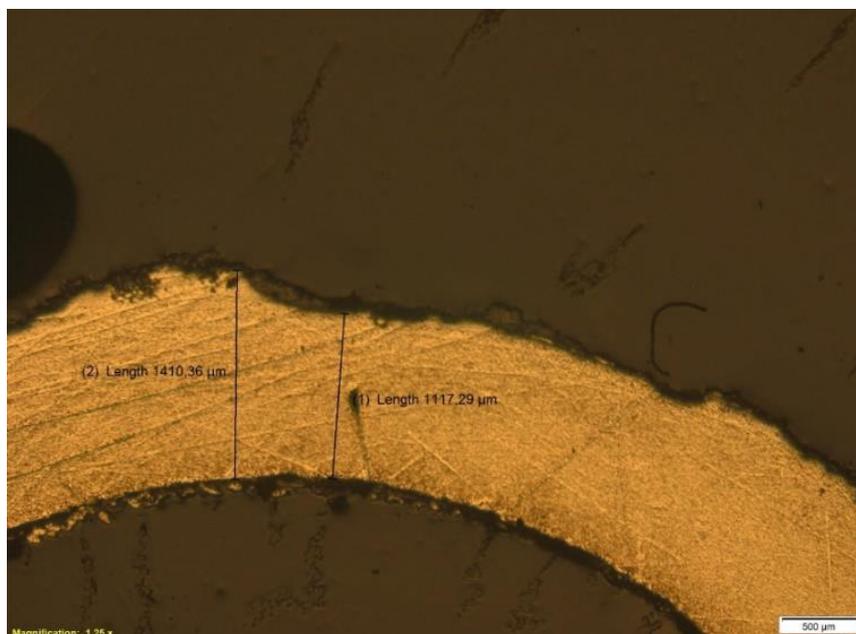


Figura 5.29 Sección de acero galvanizado x25

El material que ha sido eliminado del tubo debido al ataque de la corrosión se ha adherido al tubo formando óxidos y otros productos de corrosión. En el acero galvanizado se han formado una gran cantidad de productos de corrosión en la parte

externa del tubo, lo cual ha dificultado el pulido en determinadas zonas, ya que, al desprenderse estos óxidos y productos de corrosión, producían rayas en el resto de la sección de la probeta.

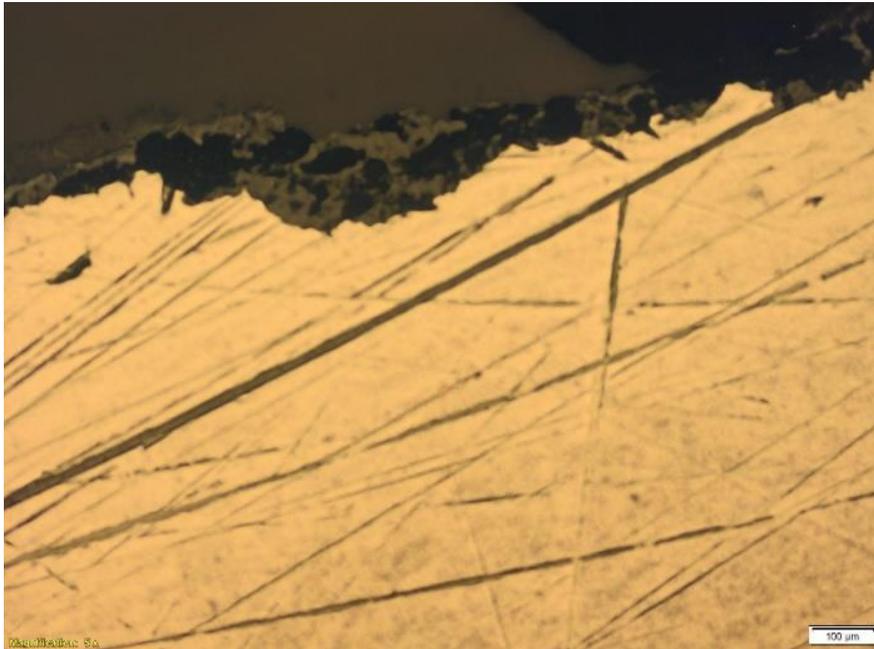


Figura 5.30 Sección de acero galvanizado x100

Aluminio anodizado

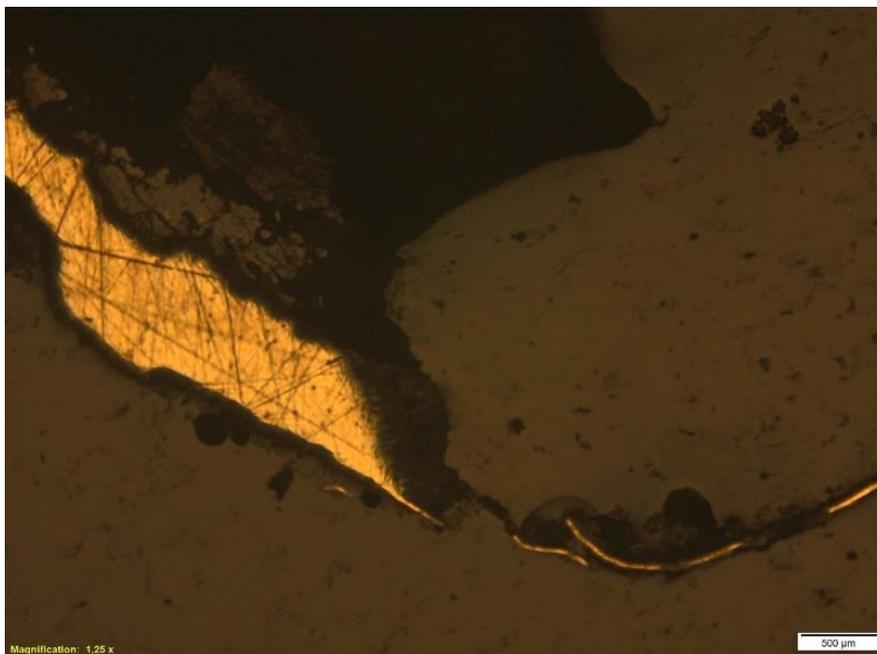


Figura 5.31 Sección dañada de aluminio anodizado x25

El aluminio ha sufrido un ataque debido a la corrosión en la cual ha ido eliminando el material del tubo hasta llegar a fracturar la probeta. En la probeta dañada, únicamente

se ha realizado el corte y el encapsulado, sin realizar pulido para centrar el análisis de la muestra en la pérdida del material sin que esto se vea alterado por realizar un pulido que altere la muestra, haciendo que está presente un aspecto más uniforme, ya que el ataque en el aluminio ha sido irregular destruyendo zonas del tubo.

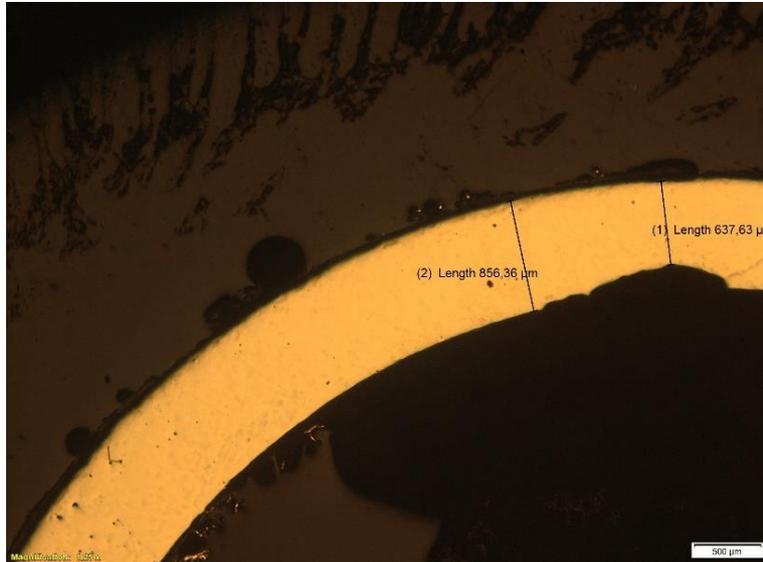


Figura 5.32 Sección de aluminio anodizado x25

En otra sección del tubo, donde el ataque de la corrosión no ha sido tan agresivo, se observa que, a pesar, de ser menor el ataque, parte del aluminio se ha desprendido del tubo, uniéndose a los productos de corrosión que había adheridos. En el aluminio se observa que la corrosión por la parte interna ha sido alta llegando a disminuir el espesor del tubo en un 25% en algunas zonas.

Acero inoxidable 316L



Figura 5.33 Sección de acero inoxidable 316L. x100

El acero inoxidable 316L ha tenido un gran comportamiento frente a la corrosión no sufriendo daños ni en la parte externa, ni en la parte interna. Al formar parte de los aceros inoxidables austeníticos, la resistencia a la corrosión muy alta.

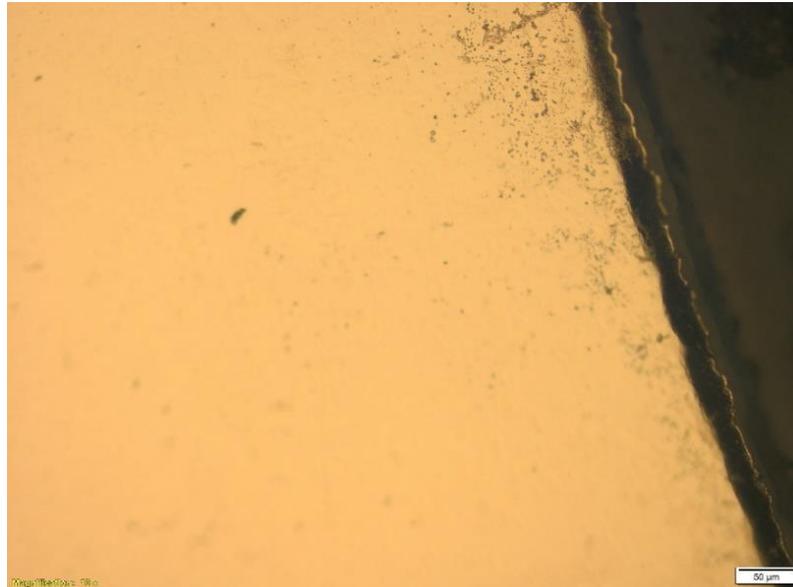


Figura 5.34 Sección de acero inoxidable 316L. x200

En la parte interna, la corrosión, a pesar de ser baja ha sido un poco más irregular formando pequeños productos de corrosión en la superficie interna del tubo.

Acero inoxidable 304



Figura 5.35 Sección de acero inoxidable 304. x100

El comportamiento del acero inoxidable 304 ha sido muy similar al del 316L. Ambos aceros inoxidables han obtenido un buen comportamiento, evitando que el ataque de la corrosión penetre en la superficie del tubo.

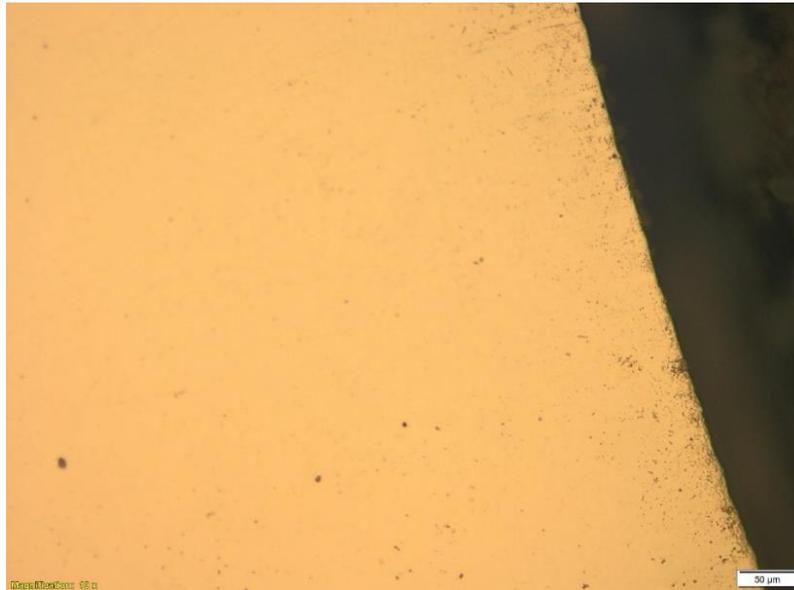


Figura 5.36 Sección de acero inoxidable 304. x200

El comportamiento del acero inoxidable 304 ha sido algo mejor que el del 316L ya que, a diferencia del 316L, no se observa ataque de la corrosión en la parte interna del tubo. Este mejor comportamiento puede ser debido a una mayor cantidad de cromo en el acero, ya que la mayor cantidad de níquel y molibdeno en el acero 316L es útil en ambientes con alta presencia de cloruros.

Cobre

El cobre ha sido el material que mayor pérdida de peso ha tenido y esto se ve reflejado en la pérdida de espesor en la sección del material.

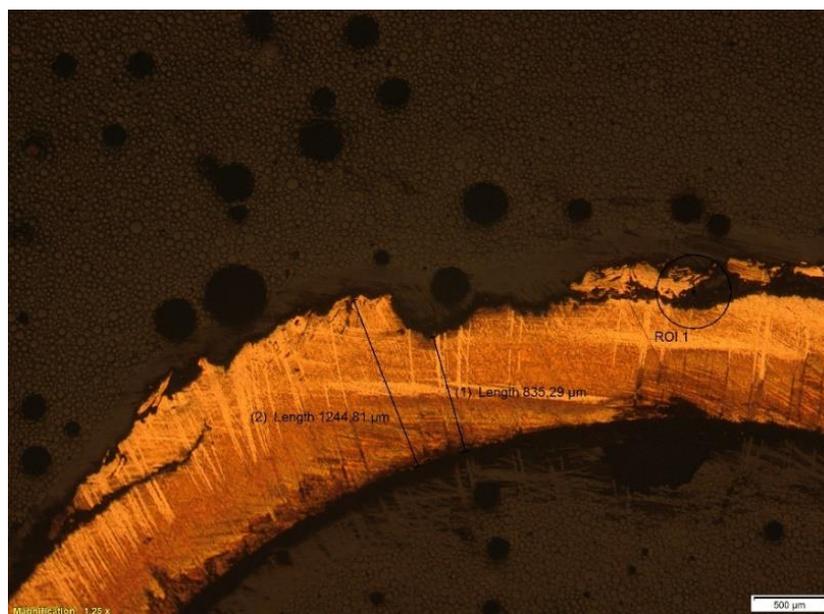


Figura 5.37 Sección de cobre. x25

Como se ve en la imagen proporcionada por el microscopio óptico, el ataque de la corrosión se ha producido en la parte externa del tubo. La baja resistencia del cobre a la corrosión unido a que la corrosión del cobre ha sido irregular ha producido diferencias de espesor del 33%, siendo el material en el que más se ha reducido el espesor.

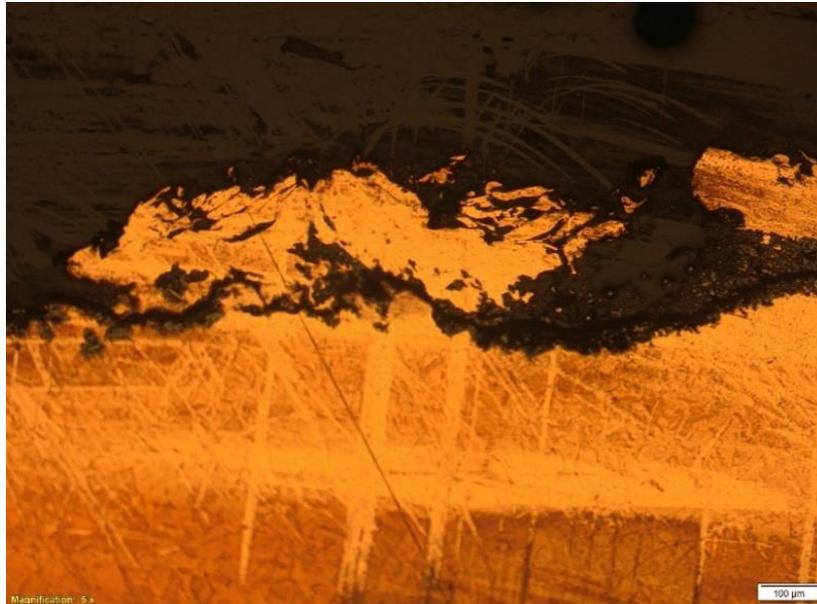


Figura 5.38 Sección de cobre. x100

El ataque de corrosión ha penetrado en el tubo desde la superficie externa haciendo que se vaya desprendiendo material del tubo. Como la corrosión por la parte interna ha sido baja, no se ha llegado a fracturar como en el caso del aluminio.

Latón

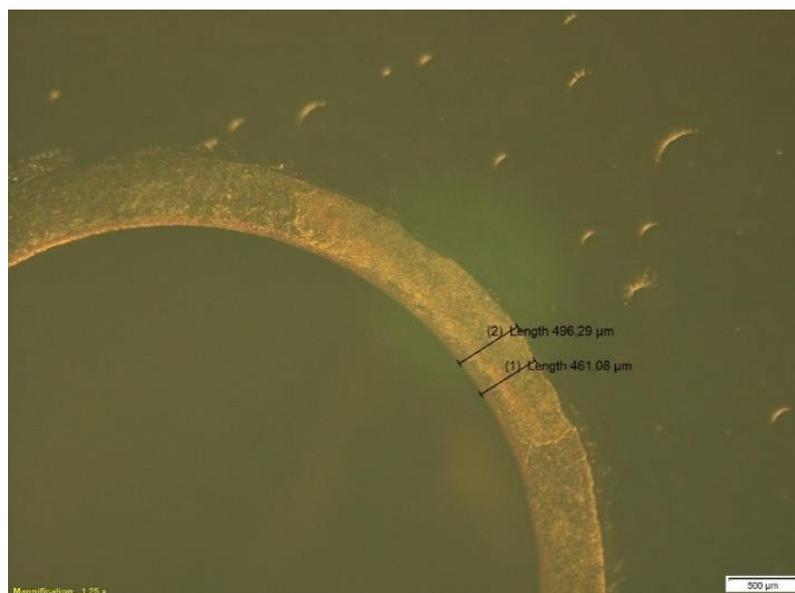


Figura 5.39 Sección de latón. x25

El ataque de la corrosión sobre el latón ha sido similar a la del cobre, siendo el ataque sobre la superficie externa mayor al de la superficie interna. El espesor perdido en el latón ha sido menor que en el cobre, produciendo unas diferencias de espesor del 8%.

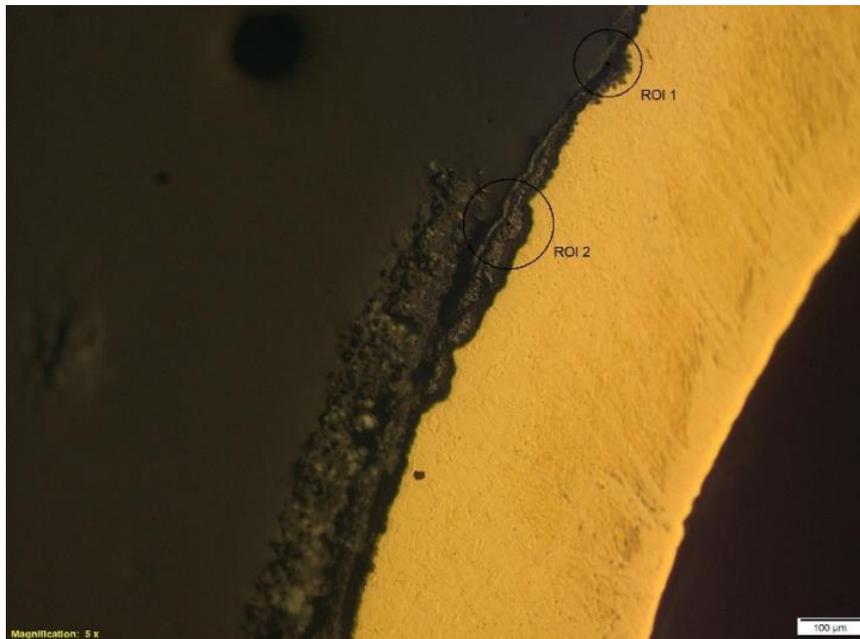


Figura 5.40 Sección de latón. x100

En la superficie externa se aprecian dos productos distintos que se han depositado en la sección. El primero la penetración en el material es menor y la forma que tiene sugiere que ese producto son tierras adheridas al material mientras que en el segundo caso la penetración ha sido mayor y el aspecto sugiere que son productos de corrosión que se han formado conforme la corrosión ha ido atacando el material.

Análisis de microdurezas

Tras haber realizado la observación de las probetas en el microscopio óptico, se ha procedido a realizar un análisis de microdurezas con un durómetro Vickers. A continuación, se muestra la tabla con las microdurezas tomadas en los distintos puntos del material. En la tabla también se muestra la medida obtenida en las diagonales de la huella que ha dejado marcado el indentador del durómetro en el material. Junto con estas medidas el durómetro calcula la dureza Vickers (Hv) obtenida en ese punto del material.

Material	P1			P2			P3			P4			P5		
	D1	D2	Hv	D1	D2	HV	D1	D2	HV	D1	D2	Hv	D1	D2	Hv
Acero galvanizado	31,51	30,62	192,20	30,73	30,41	198,50	30,62	30,12	201,20	29,51	29,59	212,30	29,45	30,43	206,90
Aluminio anodizado	50,78	51,23	71,30	51,41	51,93	69,50	51,43	51,84	69,60	52,13	51,54	69,00	-	-	-
Acero inoxidable 316L	27,84	27,89	238,80	27,12	27,89	245,30	27,03	27,33	251,10	27,40	27,26	248,30	27,98	28,18	235,20
Acero inoxidable 304	27,74	27,84	240,10	27,05	27,34	250,80	27,59	27,61	243,50	26,75	26,86	258,90	27,97	27,39	242,00
Cobre	39,02	401,14	118,40	38,55	38,84	126,60	38,46	38,34	125,70	38,93	38,20	124,70	39,58	40,20	116,50
Latón	35,40	35,83	150,90	35,05	35,69	148,20	34,86	34,33	154,90	-	-	-	-	-	-

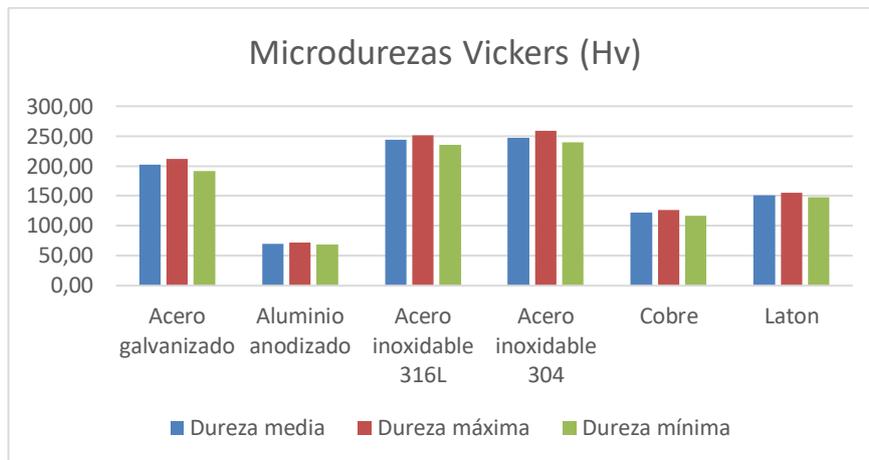
Tabla 5.4 Análisis de microdurezas en la sección de la probeta

Una vez obtenida las microdurezas se ha realizado obtenido la dureza media en el material y la dureza máxima y mínima obtenida para ver si se obtienen cambios importantes en el material.

Material	Dureza media	Dureza máxima	Dureza mínima	Variación dureza máxima	variación dureza mínima
Acero galvanizado	202,22	212,30	192,20	4,98%	-4,95%
Aluminio anodizado	69,85	71,30	69,00	2,08%	-1,22%
Acero inoxidable 316L	243,74	251,10	235,20	3,02%	-3,50%
Acero inoxidable 304	247,06	258,90	240,10	4,79%	-2,82%
Cobre	122,38	126,60	116,50	3,45%	-4,80%
Latón	151,33	154,90	148,20	2,36%	-2,07%

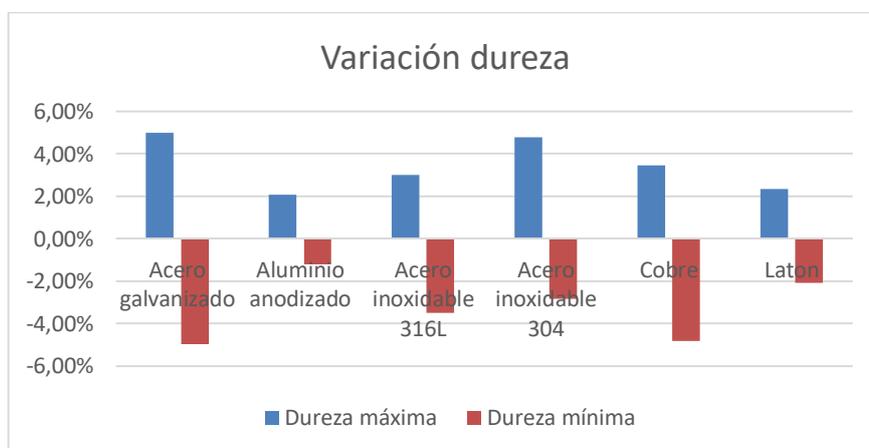
Tabla 5.5 Variación de la dureza en la sección de la probeta

En la siguiente grafica se comparan la dureza media, la mayor dureza obtenida en la sección del material y la dureza mínima obtenida a lo largo de la sección.



Grafica 5.5 Análisis microdurezas en la sección de la probeta

Se observa que los materiales no han sufrido cambios significativos en la dureza del material debido al ataque de la corrosión. Como la dureza media de los materiales es distinta en función del material, se realiza otro grafico en el que se muestra la variación de la dureza del punto con la dureza más alta y más baja con respecto a la dureza media.



Grafica 5.6 Variación de la dureza en la sección de la probeta

Como muestran los resultados, las variaciones en la dureza del material no han sido importantes a lo largo del material, sufriendo variaciones inferiores al 5%. Los aceros han obtenido durezas algo más bajas en las zonas de la sección más cercanas a la superficie externa. En el cobre aparecen las durezas más bajas en los puntos cercanos a la superficie externa y a la interna, siendo algo mayores en la parte central de la sección. Tanto en el aluminio como en el latón las variaciones de las durezas han sido inferiores al 2,5% por lo que no se han producido variaciones significativas a lo largo del material.

Microscopio electrónico de barrido

Cada muestra fue analizada con el microscopio electrónico de barrido. Mediante esta técnica se obtienen imágenes en función de la interacción de los electrones con la materia. De todos los materiales se analizó la sección, la superficie interior y la superficie exterior.

Acero galvanizado

Análisis de la sección

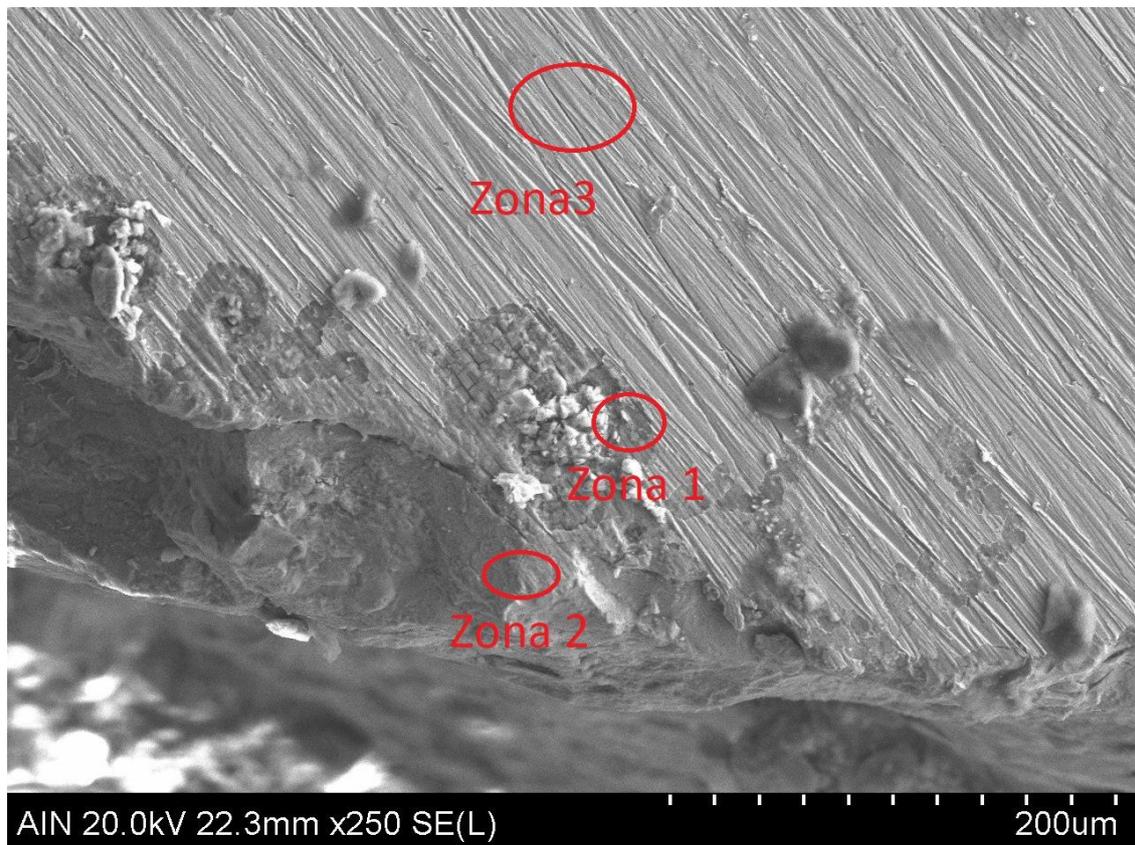


Figura 5.41 Acero galvanizado sección 1. x250

Acero galvanizado sección 1			
Material	Zona 1 (%)	Zona 2 (%)	Zona 3 (%)
C	-	-	91,54
Fe	100	100	8,46
Total	100	100	100

Tabla 5.6 Composición acero galvanizado sección 1

En la imagen se observa como se ha producido un ataque en la parte exterior del tubo que ha originado la eliminación de material de la superficie. En las zonas 1 y 2 a pesar de estar dañadas por la corrosión no aparecen productos de corrosión. En la zona 2 no aparece nada de zinc, por lo que el daño sufrido en esa zona del material se puede ver

asociado a la destrucción de la capa protectora de zinc. En la zona 3, el carbono a fagocitado al resto de elementos, lo que disminuye la fiabilidad de la composición en esa zona. Aun así, solamente aparece hierro a parte de carbono, que unido al aspecto de la imagen se puede concluir que esa zona no ha sufrido daños debido a la corrosión.

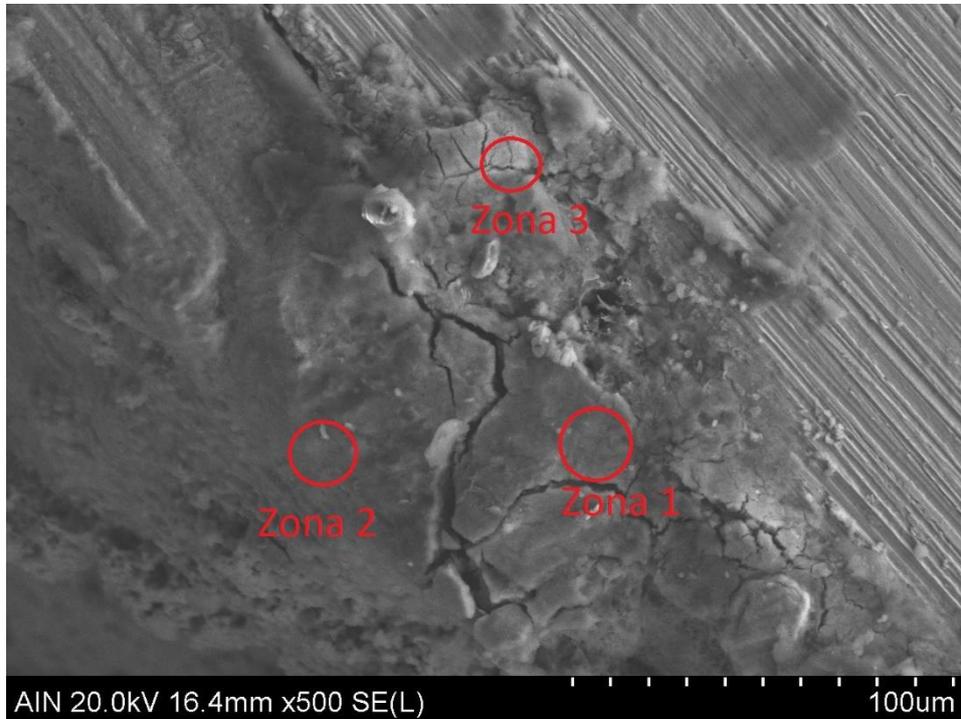


Figura 5.42 Acero galvanizado sección 2. x500

Como anteriormente no se han encontrado productos de corrosión se pasa a analizar restos que se encontraban adheridos a la sección del tubo.

Acero galvanizado sección 2			
Material	Zona 1 (%)	Zona 2 (%)	Zona 3 (%)
C	-	-	-
Fe	50,42	57,27	64,68
Ti	-	-	-
F	18,82	-	-
Al	-	19,12	-
Si	3,07	-	-
S	2,65	-	2,96
O	25,07	23,6	32,36
Total	100	100	100

Tabla 5.7 Composición acero galvanizado sección 2

Tanto en la zona 1 como en la 3 se observa una superficie más agrietada e irregular. En esas zonas la composición de azufre es en torno al 3% por lo que se deduce que en esas zonas se han formado sulfuros y óxidos de hierro. En la zona 1 la alta concentración de

flúor indica la presencia de la formación de fluoruros en esa zona del material. Mientras que en la zona 2 la ausencia de azufre, unido a la presencia de aluminio y oxígeno indica que son arcillas adheridas, como cloritas o esmécticas, que se encuentran en el suelo.

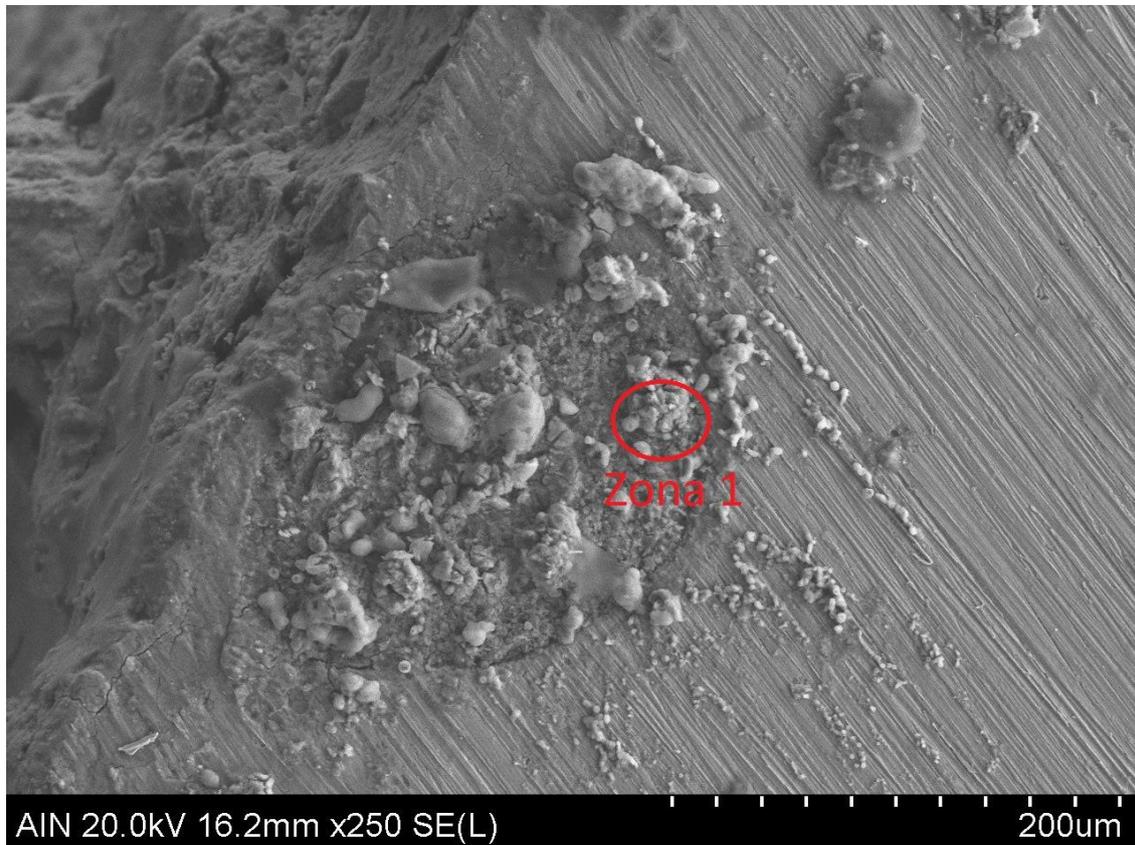


Figura 5.43 Acero galvanizado sección 3. x250

En la imagen se ve como se ha producido un ataque debido a la corrosión sobre el material y posteriormente se han formado pequeñas partículas en la zona donde se ha sufrido ese ataque.

Acero galvanizado sección 3	
Material	Zona 1 (%)
O	14,01
S	0,83
Fe	85,16
Total	100

Tabla 5.8 Composición acero galvanizado sección 3

Tras analizar la composición se observa que las partículas formadas son sulfuros y óxidos de hierro. El tamaño de estas partículas es inferior al que se veía en imágenes anteriores. Esto se debe a la ausencia total de tierras en esta zona, que presentan partículas de mayor tamaño.

Análisis de la superficie interna

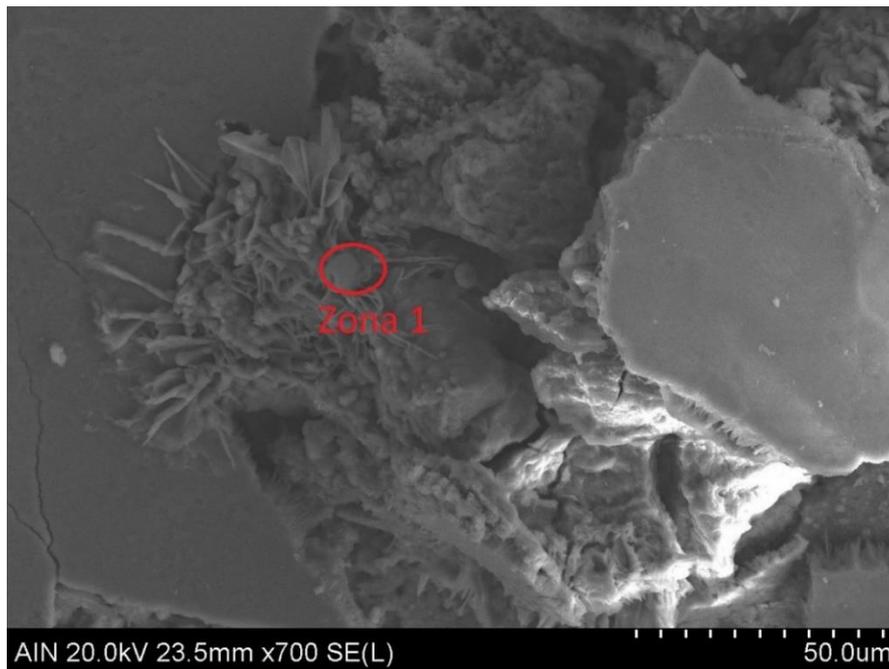


Figura 5.44 Acero galvanizado superficie interna x700

En la superficie interna, el hierro ha cambiado su estructura presentándose zonas donde se observa una estructura filiforme.

Acero galvanizado superficie interna	
Material	Zona 1 (%)
Fe	100
Total	100

Tabla 5.9 Composición acero galvanizado superficie interna

Tras analizar la composición de la zona filiforme únicamente aparece hierro, no habiendo restos de tierras o productos de corrosión.

Análisis de superficie externa

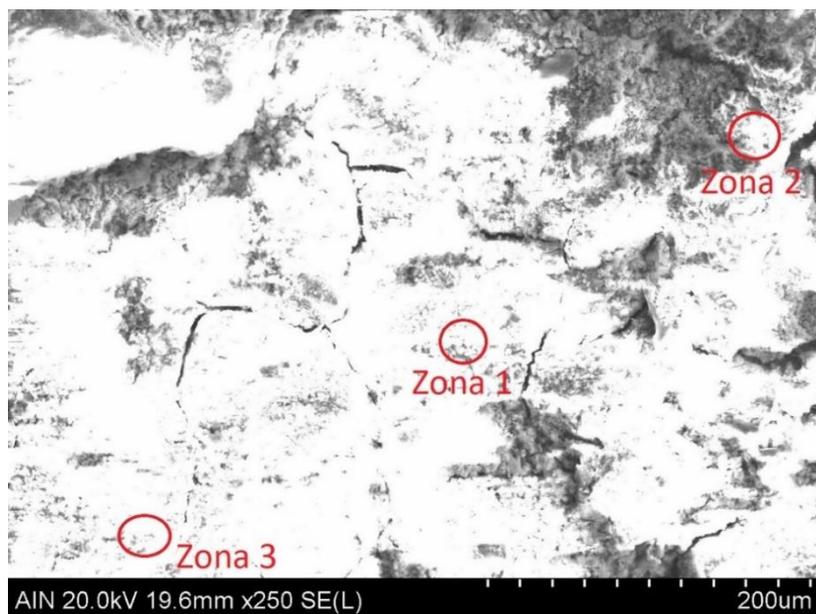


Figura 5.45 Acero galvanizado superficie externa x250

Acero galvanizado superficie externa			
Material	Zona 1 (%)	Zona 2 (%)	Zona 3 (%)
K	-	-	0,17
Fe	27,92	57,27	43,09
Ti	1,64	16,12	5,51
F	18,82	-	-
Cl	-	0,78	-
P	-	0,72	-
Zn	6,39	6,23	19,61
Al	10,55	9,55	6,8
Si	10,14	6,89	7,96
S	0,57	2,73	1,26
O	42,78	47,95	15,6
Total	100	100	0

Tabla 5.10 Composición acero galvanizado superficie externa

En la parte exterior del tubo se observa cómo se han adherido tierras y productos de corrosión en la superficie. De las tres zonas analizadas la zona 3 es la que mejor ha soportado el ataque de la corrosión ya que en la imagen es la zona con el aspecto más uniforme y en la tabla de composiciones es la que mayor cantidad de zinc tiene por lo que la capa protectora ha sufrido menos daños. En la imagen se observa como hay zonas en la que han producido grietas. Además, la menor presencia de zinc en las zonas 1 y 2 indica que se ha producido una destrucción irregular de la capa protectora de zinc. La mayor destrucción de la capa de zinc en la zona 2, se debe a la presencia de cloro, ya que la acción conjunta del cloro y el azufre aumenta el ataque de la corrosión

Aluminio anodizado

Análisis de la sección

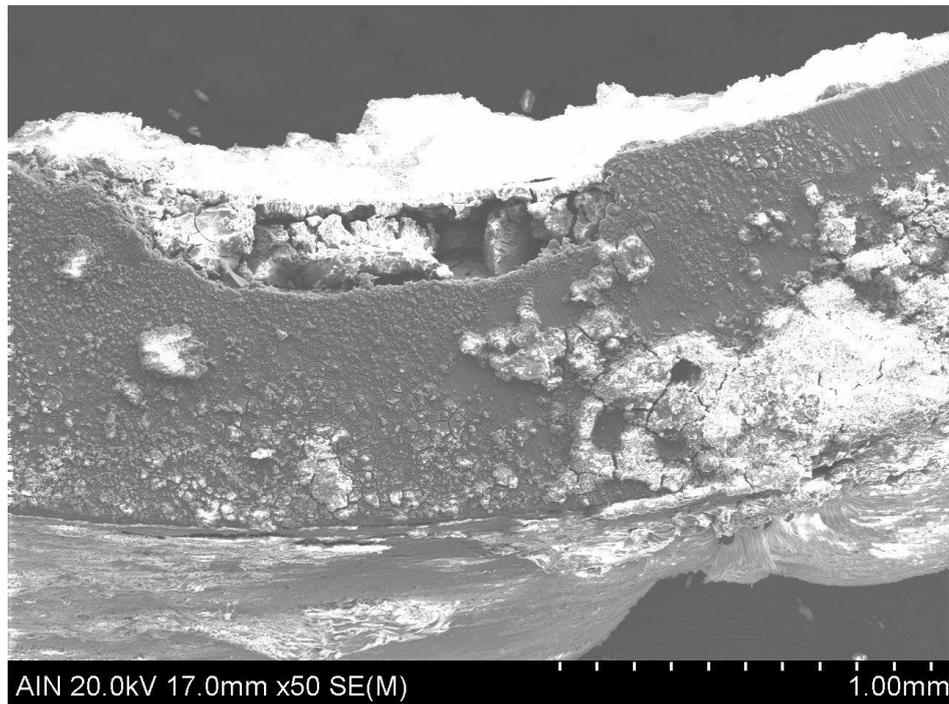


Figura 5.46 Aluminio anodizado sección x50

El silicio se ha ido depositando en la superficie del material y en las zonas corroídas. Hay otros elementos de las tierras en pequeñas cantidades como el calcio y el titanio. La presencia de potasio, azufre y oxígeno en toda la sección del material indican que se ha producido corrosión intergranular, formandose productos como alunita.

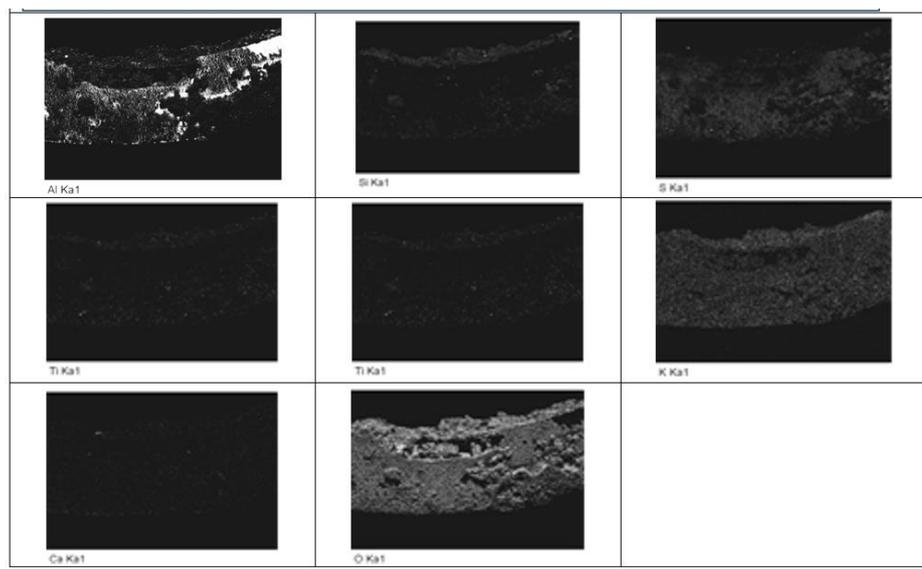
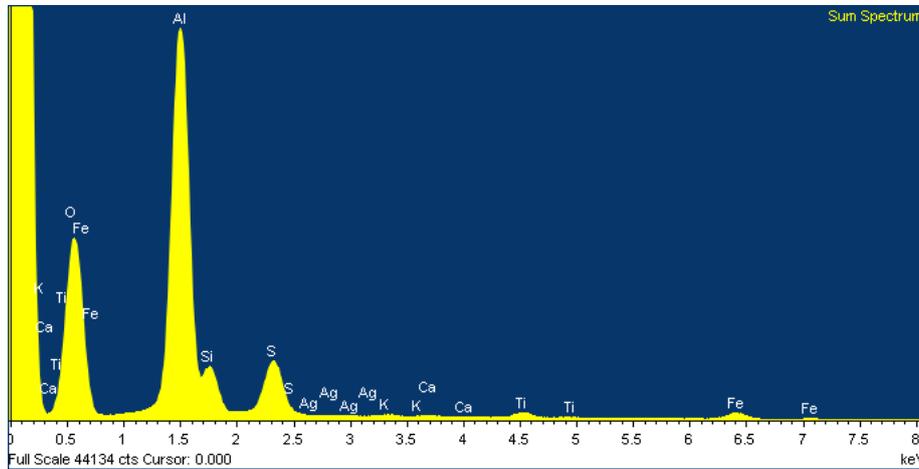


Figura 5.47 Distribución de diferentes elementos en la sección del aluminio anodizado

En la imagen se ve un importante daño sufrido debido a la corrosión. La zona corroída en el exterior del tubo y la interior han llegado casi a juntarse lo que ocasionaría una fractura en esa zona del tubo.



Grafica 5.7 Espectrograma de la sección del aluminio anodizado

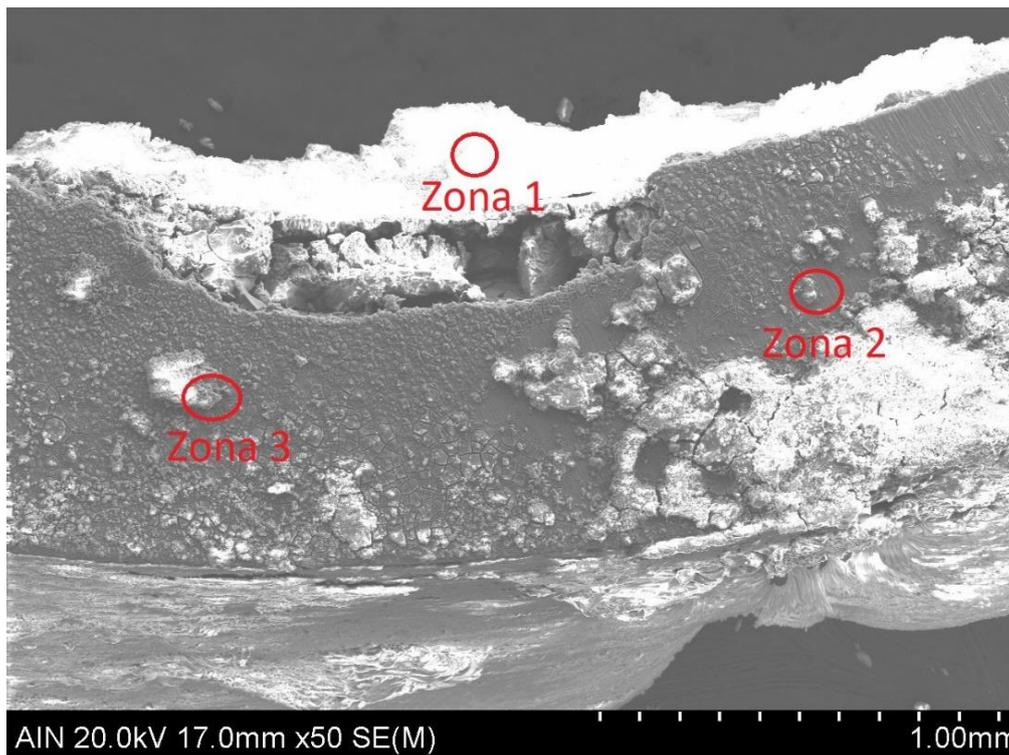


Figura 5.48 Aluminio anodizado sección 1 x50

Analizando la sección del aluminio se observa que el ataque de la corrosión ha sido irregular, presentando zonas donde ha sufrido grandes daños. La corrosión ha destruido la capa de alúmina protectora, que había sido proporcionada mediante el proceso de anodizado. Además, a diferencia de otros materiales, en los que únicamente se había producido daño significativo en la parte exterior, el daño se ha producido tanto en la

cara interior como en la cara exterior. En la zona 1, se encuentran distintos productos de corrosión, formados en las tierras que se han adherido, entre los que es posible encontrar alunita (sulfato aluminico potásico) y pirita. Resaltar la concentración de azufre en la zona 2, ya que en otros materiales el ataque de la corrosión no había penetrado tanto, manteniendo intacta la parte central de la sección. La alta penetración de la corrosión ha favorecido la causa de la rotura del tubo.

Aluminio anodizado sección 1			
Material	Zona 1 (%)	Zona 2 (%)	Zona 3 (%)
C	-	-	-
Fe	4,86	8,28	6,28
Ti	3,66	-	11,66
Ca	0,44	-	-
K	1,15	-	-
Al	40,67	67,35	23,94
Si	41,87	-	11,89
S	7,35	24,36	3,43
O	-	0,01	42,8
Total	100	100	100

Tabla 5.11 Composición aluminio anodizado sección 1

Como se observa, gran daño en el borde interno de la sección del tubo se ha analizado esa zona para encontrar la causa.

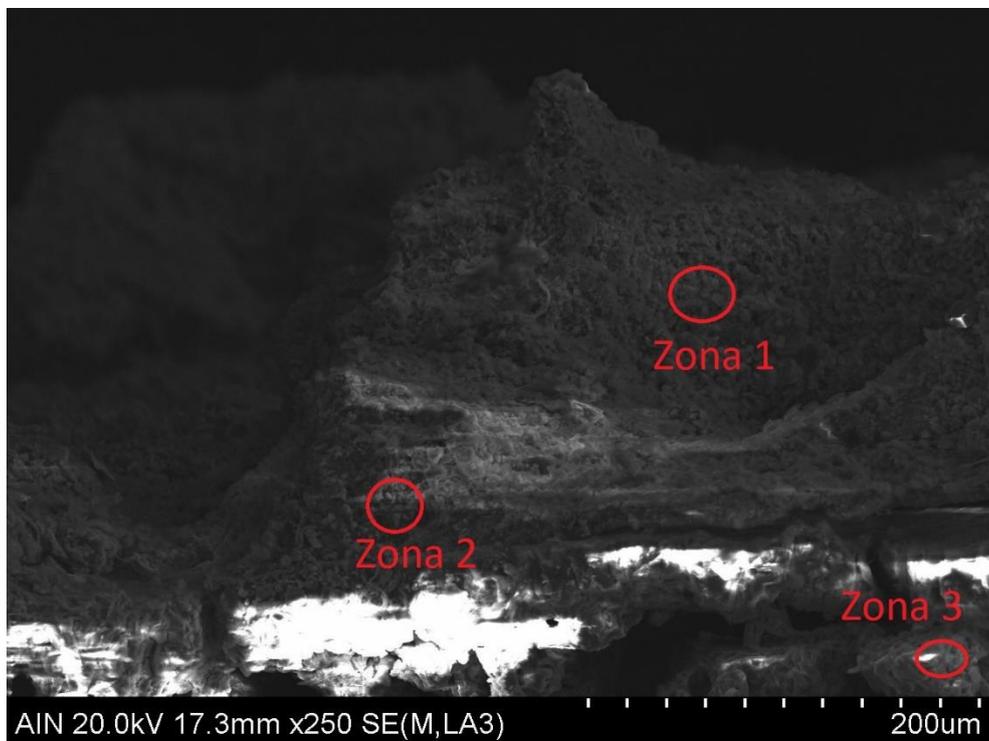


Figura 5.49 Aluminio anodizado sección 2 x250

Aluminio anodizado sección 2			
Material	Zona 1 (%)	Zona 2 (%)	Zona 3 (%)
C	-	-	-
Fe	2,93	-	47
Ti	16,72	-	-
Ca	-	-	-
K	-	-	-
Al	22,45	31,62	21,6
Si	14,51	5,83	-
S	1,02	4,06	-
O	42,38	58,49	31,4
Total	100	100	100

Tabla 5.12 Composición aluminio anodizado sección 2

Se puede observar que en la zona 1, que es la más alejada del material la cantidad de azufre es baja. En esa zona por la composición obtenida se deduce que en su mayoría son tierras adheridas al tubo. Esto contrasta con la zona 2 donde la cantidad de tierras es mínima, en cambio la cantidad de azufre y oxígeno aumenta. Esta composición unida a donde están situados indica que en esa zona se encuentran óxidos y productos de corrosión. En la zona 3 parece encontrarse restos de elementos que había en el suelo (como óxidos de hierro) y se han situado hay una vez el aluminio ha sido corroído.

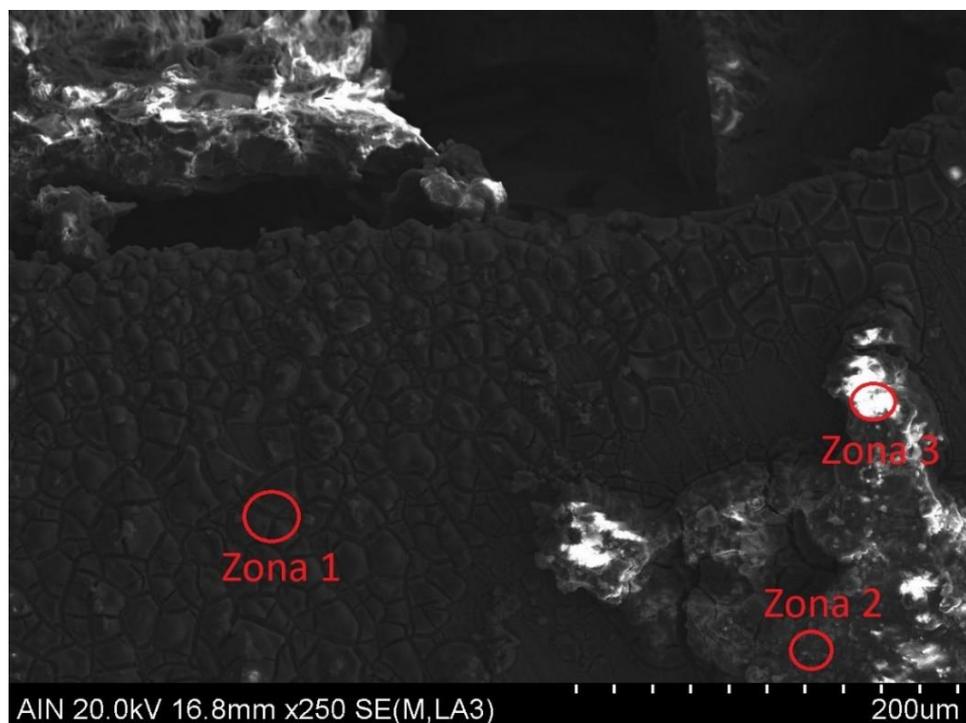


Figura 5.50 Aluminio anodizado sección 3 x250

Aluminio anodizado sección 3			
Material	Zona 1 (%)	Zona 2 (%)	Zona 3 (%)
C	-	-	-
Fe	-	13,91	-
Ti	-	17,78	-
Al	31,06	11,97	88,62
Si	-	9,31	-
S	9,96	0,38	0,77
O	58,98	46,66	10,61
Total	100	100	100

Tabla 5.13 Composición aluminio anodizado sección 3

En la imagen se puede ver como en la zona 1 aparecen productos de corrosión, la composición de estos productos de corrosión parece indicar la formación de algún sulfato de aluminio. Además, al igual que en otras imágenes se ve como en las zonas donde la concentración de azufre es alta aparece un gran espacio entre los granos que facilita la penetración de la corrosión. La composición de la zona 2 indica la presencia de tierras adheridas en esa zona. En la zona 3 se encuentra el aluminio. La presencia de oxígeno en esa zona unido a la menor penetración de la corrosión en esa zona indica la formación de alúmina que ha protegido el tubo.

Análisis de la superficie interna

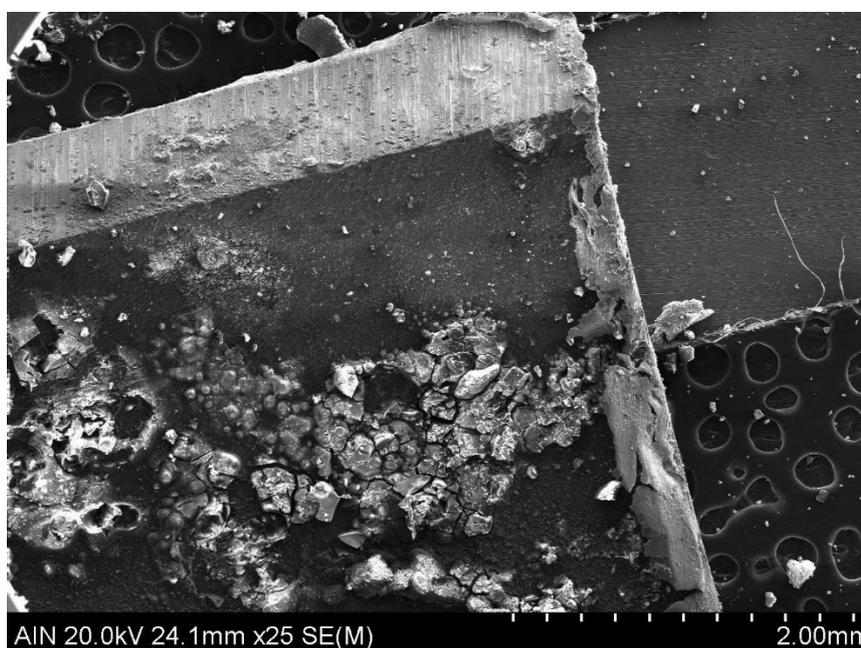


Figura 5.51 Aluminio anodizado superficie interna x25

Viendo la superficie interna del tubo se observa que se han formado una gran cantidad de productos de corrosión en el interior del tubo. El hecho de que se hayan formado estos productos de corrosión ha acentuado el ataque de la corrosión en esa zona. Parte

del mal comportamiento que ha tenido el aluminio se debe a que se ha eliminado gran parte de material del tubo debido al ataque sufrido en la parte interna del tubo.

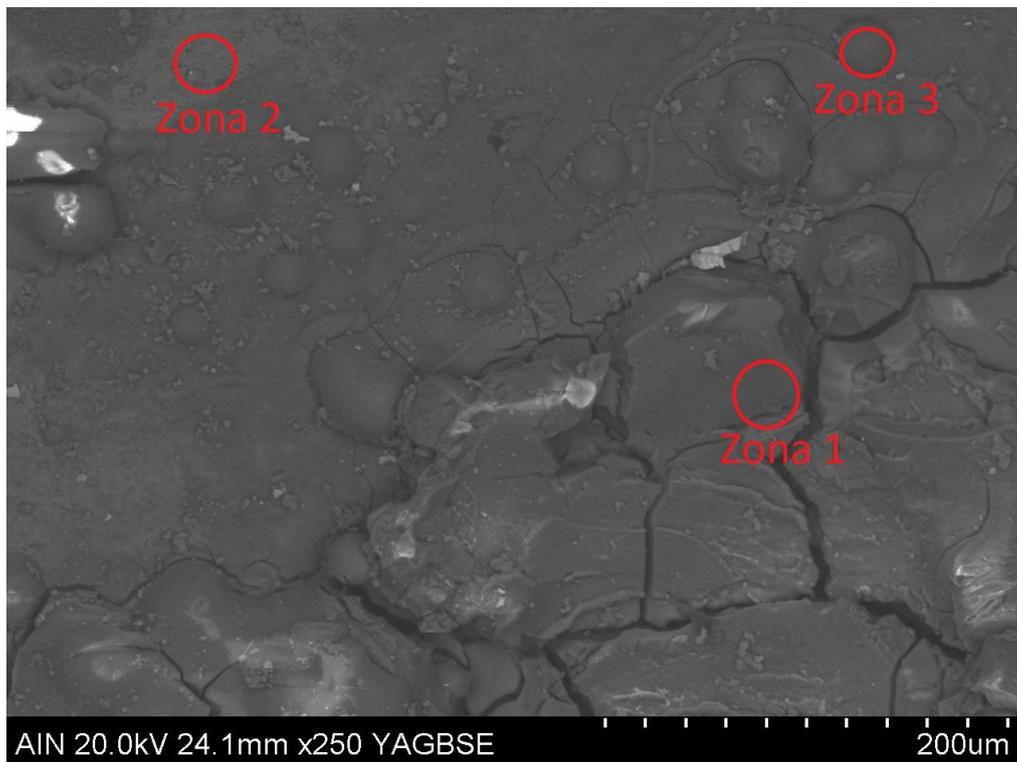


Figura 5.52 aluminio anodizado superficie interna 1 x250

Aluminio anodizado superficie interna 1			
Material	Zona 1 (%)	Zona 2 (%)	Zona 3 (%)
C	-	97,79	96,64
Fe	-	0,06	-
Ti	-	0,07	-
F	-	-	2,41
Al	89,91	2,03	0,93
Si	-	-	-
S	10,09	0,04	0,01
O	-	-	-
Total	100	100	100

Tabla 5.14 Composición aluminio anodizado sección 1

En la parte interior se han analizado 3 zonas. En la zona 1 la presencia de azufre y aluminio, eso unido a la apariencia que tenían los productos de corrosión en el análisis visual parece indicar que en esa zona hay sulfuro de aluminio. La mayor presencia del azufre en esas zonas ha provocado que se produzca corrosión intergranular en la superficie interna del tubo. En las zonas 2 y 3 no se puede determinar con fiabilidad la composición ya que el carbono ha fagocitado al resto de elementos.

Análisis superficie externa

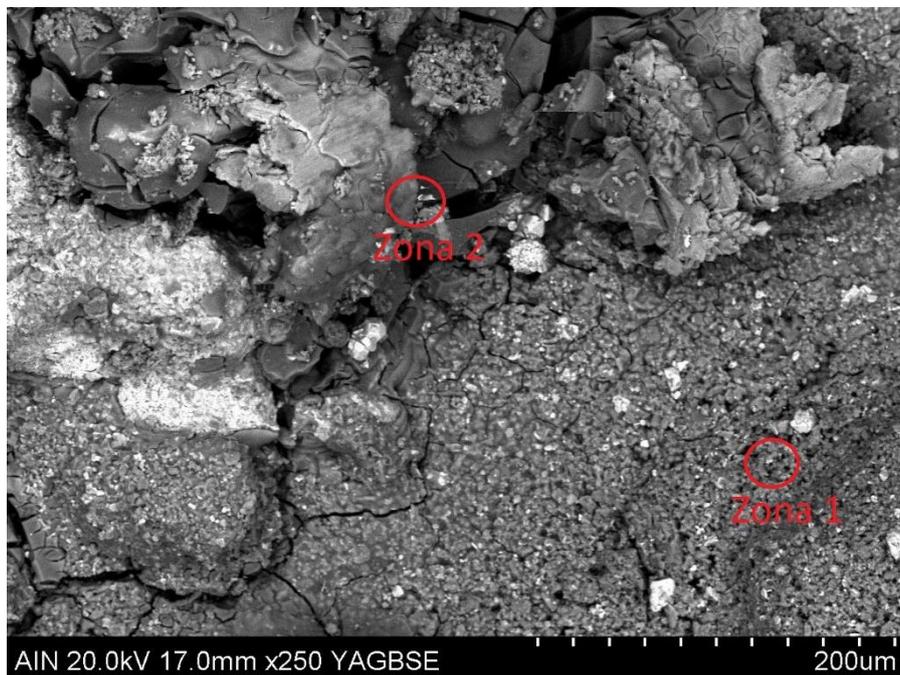


Figura 5.53 Aluminio anodizado superficie externa x250

Aluminio anodizado superficie externa		
Material	Zona 1 (%)	Zona 2 (%)
Ca	0,61	-
Fe	-	8,63
Ti	1,45	-
Al	18,24	80,29
Si	-	-
S	2,74	10,79
O	76,95	-
Total	100	100

Tabla 5.15 Composición aluminio anodizado superficie externa

En la imagen se distinguen claramente dos zonas. En la zona 1 la capa de alúmina ha protegido el tubo impidiendo el ataque de la corrosión, minimizando la formación de productos de corrosión. Sobre el aluminio se ha depositado una capa uniforme de tierras adheridas. Sin embargo, en la zona 2 el aspecto irregular de la superficie, presentando grietas en el material, unido a la composición que hay en esa zona indica que se ha destruido la capa protectora de alúmina y se ha producido un ataque mayor de la corrosión sobre el material. Tras destruir el material se ha formado productos de corrosión entre los que parece encontrarse el sulfuro de aluminio. que se presenta de manera irregular.

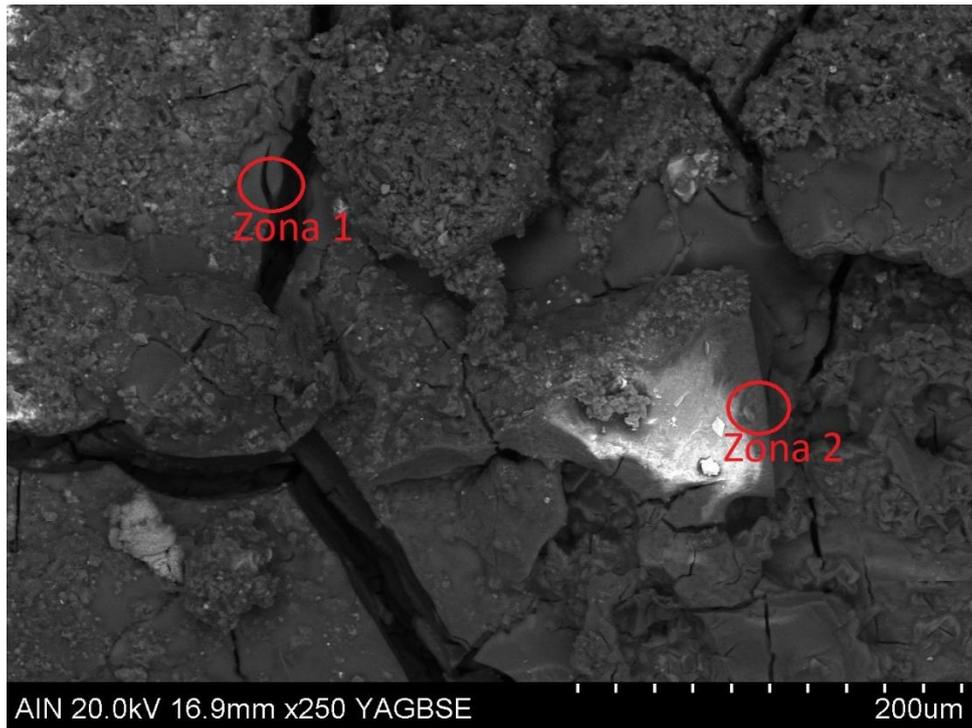


Figura 5.54 Aluminio anodizado superficie externa 2 x250

Aluminio anodizado superficie externa 2		
Material	Zona 1 (%)	Zona 2 (%)
Fe	11,22	-
Al	77,68	31,49
Si	-	-
S	11,1	1,4
O	-	67,11
Total	100	100

Tabla 5.16 Composición aluminio anodizado superficie externa 2

En esta imagen al igual que en la anterior se observa como la zona donde la presencia de azufre el ataque de la corrosión ha sido mayor provocando la formación de grietas a través de las cuales penetra la corrosión dando lugar a corrosión intergranular.

Acero inoxidable 316L

Análisis de la sección

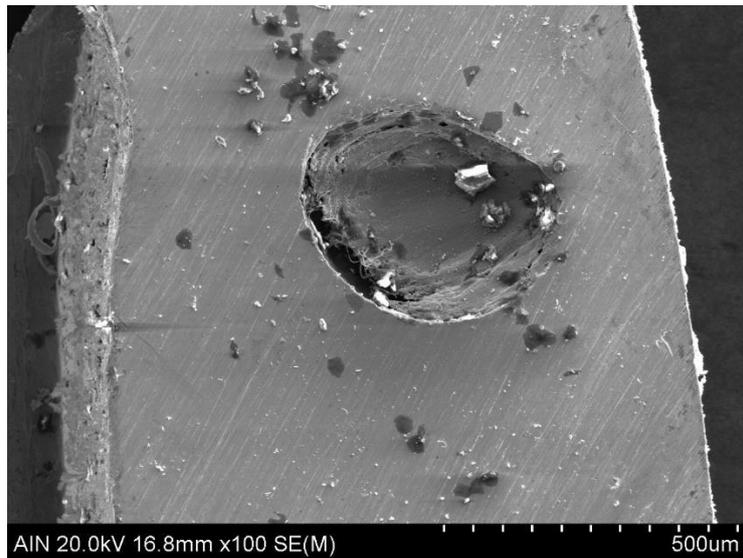


Figura 5.55 Acero inoxidable 316L sección x100

En la imagen se puede diferenciar claramente la superficie correspondiente al acero inoxidable y la que corresponde a tierras adheridas y productos de corrosión. En el centro de la sección se observa un cráter de importante tamaño. La ausencia de otros cráteres a lo largo de la sección y la ausencia de restos de corrosión entre el cráter con la superficie indica que ese cráter no se ha formado debido a la corrosión. La formación de ese cráter se ha producido durante el proceso de fabricación del tubo de acero inoxidable 316L.

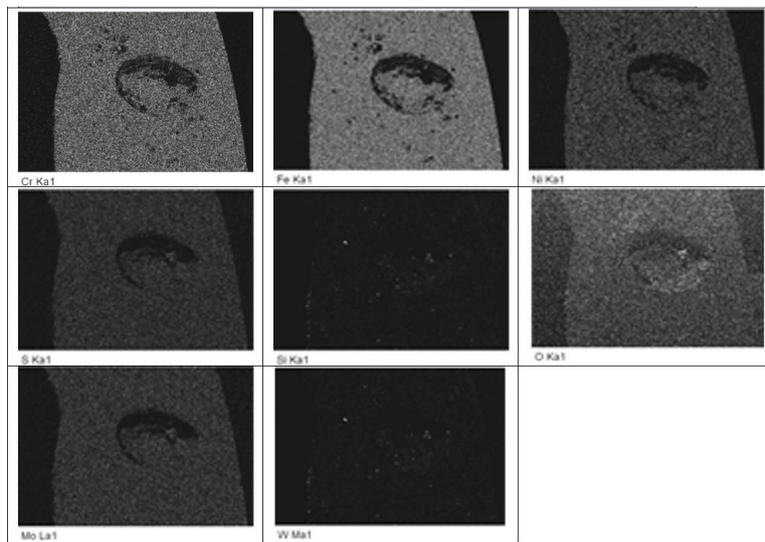
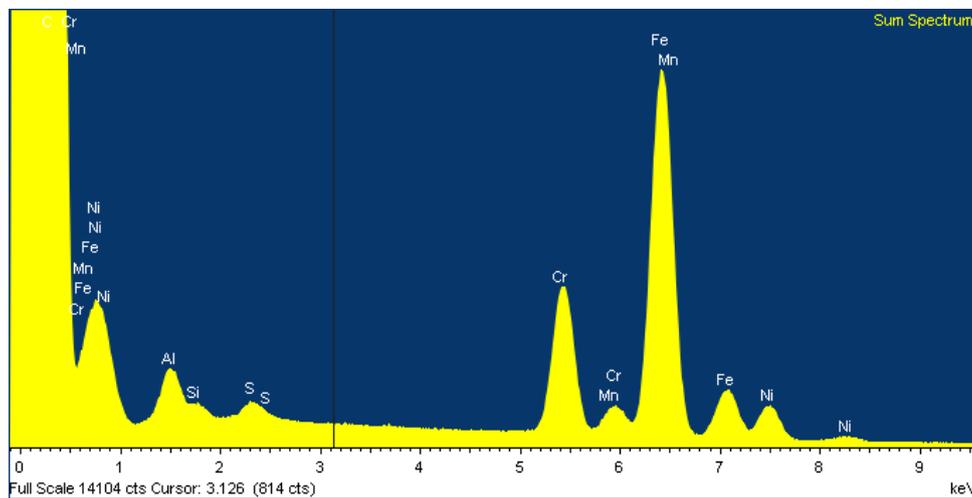


Figura 5.56 Distribución de diferentes elementos en la sección de acero inoxidable 316L

El acero inoxidable 316L tiene una gran resistencia a la corrosión. Se observa que el hierro, cromo, níquel, manganeso y molibdeno se encuentran en toda la sección del material lo que indica que el tubo no ha sufrido un gran daño, presentando una

corrosión uniforme. Las tierras se han adherido a la superficie interna y externa, habiéndose adherido una mayor cantidad de tierras a la superficie interna del tubo. En la parte exterior se ha formado una capa uniforme de cromia que le ha proporcionado mayor protección frente a la corrosión.



Grafica 5.8 Espectrograma de la sección del acero inoxidable 316L

Análisis de la superficie interna.

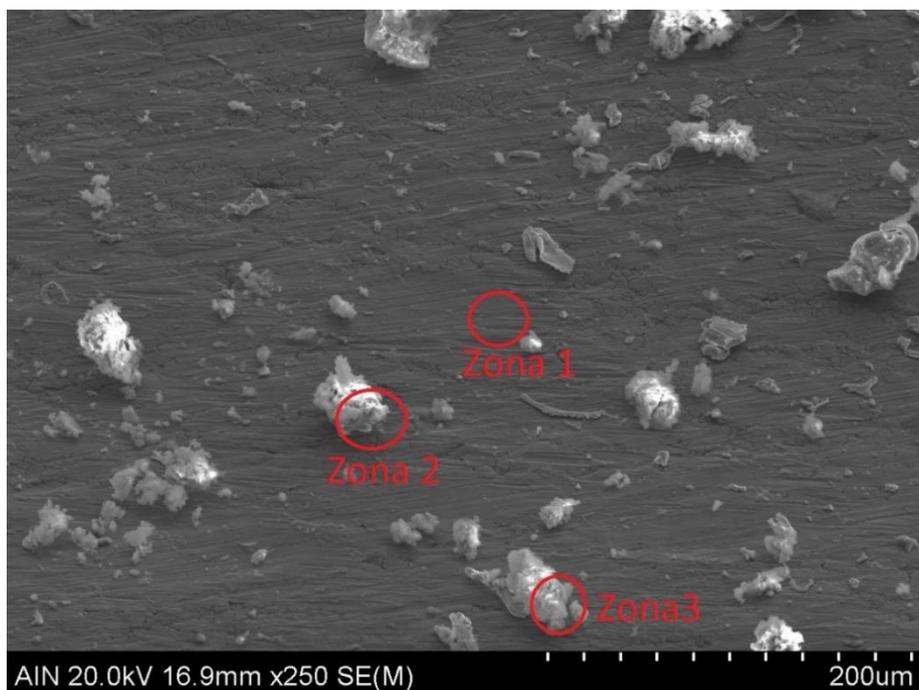


Figura 5.57 Acero inoxidable 316L superficie interna x250

Acero 316 L superficie interna			
Material	Zona 1 (%)	Zona 2 (%)	Zona 3 (%)
Fe	68,01	5,08	5,98
Ti	-	-	0,98
F	-	48,98	-
Ni	12,96	0,73	0,61
Cr	17,03	1,36	1,26
Al	-	-	17,06
Si	1,16	21,63	35,63
S	0,84	22,21	1,13
O	-	-	37,34
Total	100	100	100

Tabla 5.17 Composición acero inoxidable 316L superficie interna

La superficie interna no ha sufrido daños aparentes. La zona 1, que corresponde al acero inoxidable, presenta la composición típica de un acero inoxidable. Al tratarse de 316L sorprende que no aparezcan restos de manganeso o molibdeno. Se puede ver que se han adherido partículas en la superficie. La composición en las partículas que se encuentran en la superficie son diferentes la partícula identificada en la zona 2 tiene un alto contenido en azufre, flúor y silicio mientras que la partícula identificada en la zona 3 es una partícula que se encuentra en la composición del suelo. La partícula de la zona 2 es susceptible a producir más daños en el material ya que la alta concentración de flúor y azufre puede producir una fluoración del azufre que puede ocasionar daños en el acero.

Análisis de superficie externa.

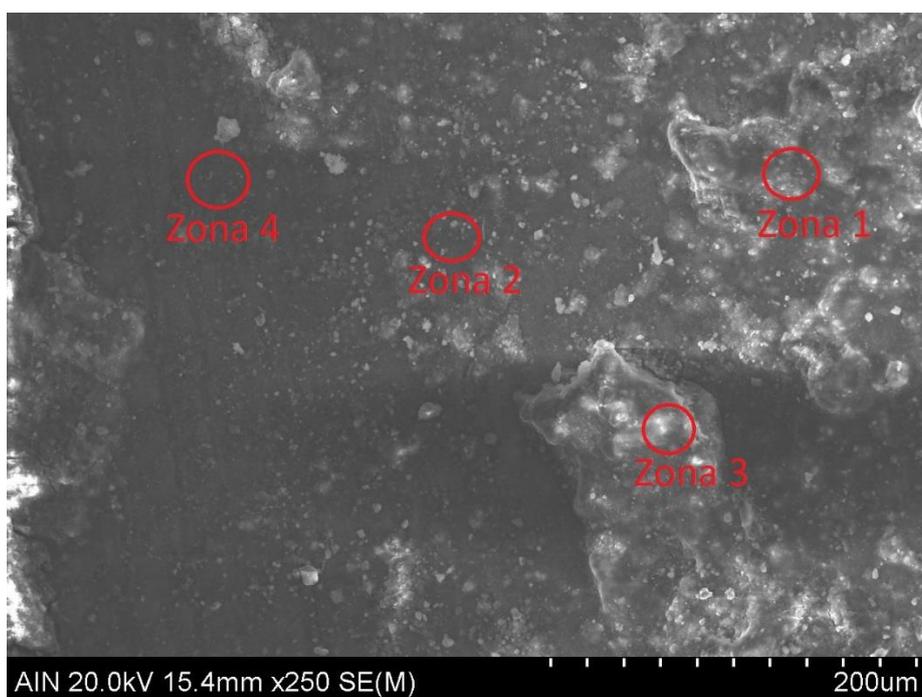


Figura 5.58 Acero inoxidable 316L superficie externa x250

En la imagen se observa que la superficie exterior está cubierta de tierras y productos de corrosión. Para poder diferenciar ambas cosas se ha realizado un análisis de la composición en las 4 zonas marcadas en la imagen.

Acero 316 L superficie externa				
Material	Zona 1 (%)	Zona 2 (%)	Zona 3(%)	Zona 4 (%)
Fe	-	20,26	-	26,61
Ti	-	-	-	10,21
F	-	-	-	-
Ni	-	-	-	-
Cr	-	6,34	-	7,07
Al	4,71	6,92	5,12	9,34
Si	47,93	65,05	62,79	45,71
S	-	1,43	-	1,06
O	47,35	-	32,09	-
Total	100	100	100	100

Tabla 5.18 Composición acero inoxidable 316L superficie externa

Se deduce que en las zonas 1 y 3 los compuestos encontrados son muy similares. En ambas zonas aparecen aluminio y silicio, por lo que se deduce que las partículas encontradas en esas zonas son restos de silicatos aluminicos. En la zona 2, también aparecen restos de silicatos, pero hay una mayor presencia del acero inoxidable del tubo. La presencia de una pequeña cantidad de azufre indica la posible formación de productos de corrosión en el metal, aunque la gran resistencia del acero inoxidable unido a una importante cantidad de aluminio, hace pensar que el azufre ha reaccionado con los silicatos dando lugar a productos de corrosión como alunita. En la zona 4 también encontramos los mismos compuestos que en la zona 2, pero la formación de productos de corrosión ha sido menor, dando lugar a una mayor cantidad de acero inoxidable en esa zona de la superficie externa.

Acero inoxidable 304

Análisis de sección

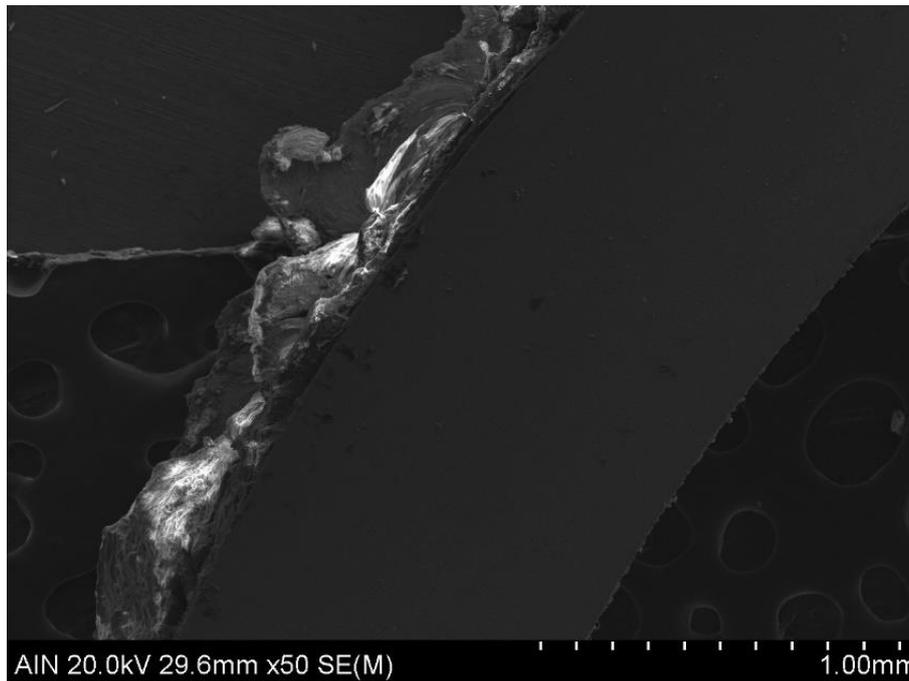


Figura 5.59 Acero inoxidable 304 sección x50

En el caso del acero inoxidable 304 el comportamiento frente a la corrosión es bueno. Se puede ver en la imagen que la corrosión se ha producido de forma uniforme. En la parte exterior del tubo se han adherido una mayor cantidad de tierras y productos de corrosión.

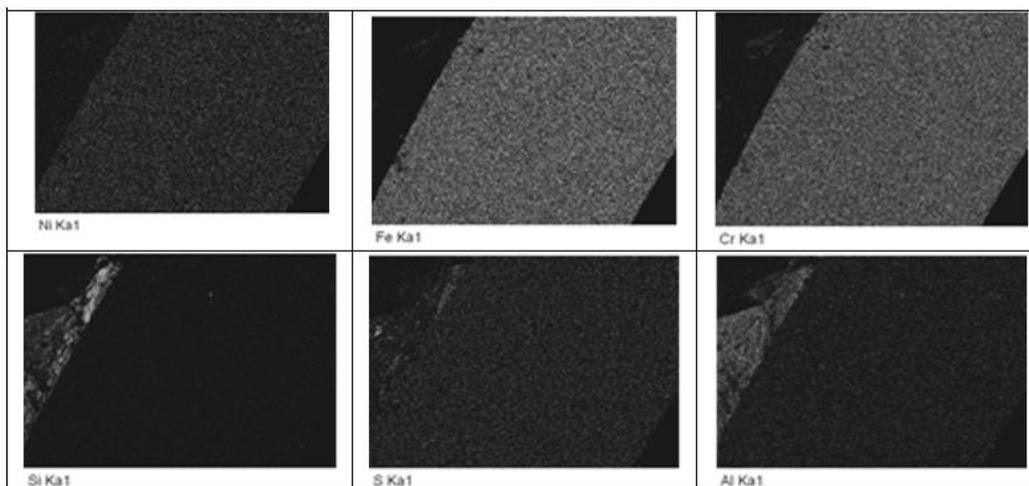
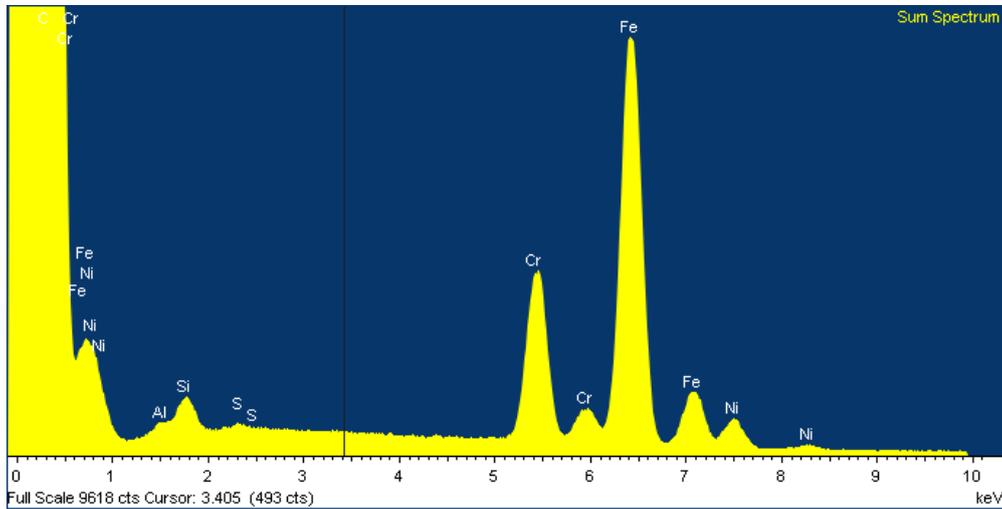


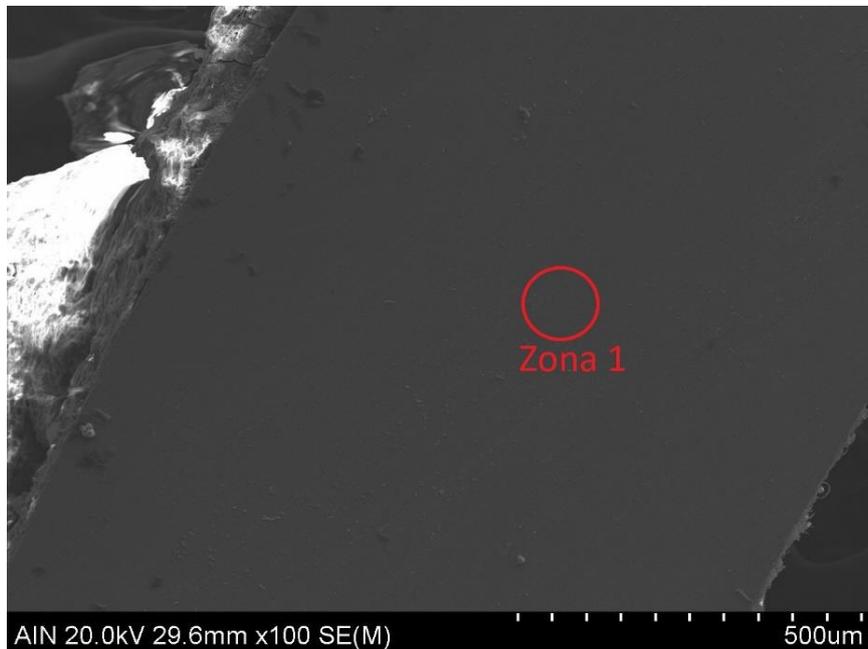
Figura 5.60 Distribución de diferentes elementos en la sección del acero inoxidable 304

En la parte exterior se ve que se ha adherido tanto silicio como aluminio. El azufre se ha acumulado entre la parte exterior del metal y las tierras adheridas. Esto contrasta con la parte interior donde el ataque sufrido por la corrosión ha sido bajo.



Grafica 5.9 Espectrograma de la sección del acero inoxidable 304

Como se observa en el espectrograma no aparece manganeso ni molibdeno, esto se debe a que el 304 no incorpora estos elementos. La ausencia de estos elementos le dota al acero inoxidable 304 de una menor protección frente a la corrosión por picaduras producida por cloruros.



Grafica 5.10 Acero inoxidable 304 sección x100

Acero 304 sección	
Material	Zona 1 (%)
Fe	68,69
Ni	13,13
Cr	18,18
Total	100

Tabla 5.19 Composición acero inoxidable 304 sección

Tras analizar la composición en el centro de la sección se confirma que la resistencia a la corrosión del acero inoxidable 304 es alta. La composición en la zona 1 es la correspondiente a un acero inoxidable 304 que no ha sido atacado por la corrosión. no se observa corrosión por picaduras, ni corrosión intergranular.

Análisis de la superficie interna.

La corrosión en la parte interna del tubo ha sido mínima. Se ha adherido una capa de tierras y productos de corrosión, pero los daños que ha sufrido el acero han sido muy bajos.



Figura 5.61 Acero inoxidable 304 superficie interna x250

Acero 304 superficie interna			
Material	Zona 1 (%)	Zona 2 (%)	Zona 3(%)
Fe	57,47	0,15	3,77
C	-	99,79	94,56
Ni	6,31	0,02	0,41
Cr	24,27	0,04	1,15
Al	11,95	-	0,11
Total	100	100	100

Tabla 5.20 Composición acero inoxidable 304 superficie interna

En la parte interna no aparecen restos de azufre por lo que se puede confirmar que el ataque sufrido por la corrosión ha sido mínimo. En la zona 1 la composición indica que el acero no ha sufrido daños y que hay aluminio de tierras que se encuentran adheridas a la superficie interna. La alta cantidad de cromo en esa zona indica la formación de una capa protectora de cromo en esa zona. Las zonas 2 y 3, a pesar de no poder cuantificar correctamente la composición, debido a que el carbono ha fagocitado al resto de elementos, indican que no hay azufre. Los únicos elementos encontrados, han sido los correspondientes al acero inoxidable. En el caso de la zona 3 también aparece aluminio debido a las tierras que se encuentran adheridas.

Análisis de la superficie externa

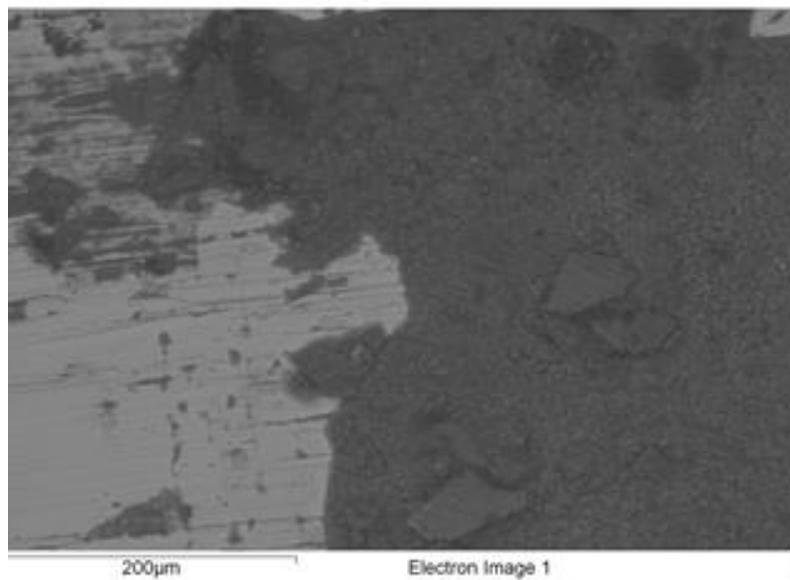


Figura 5.62 Superficie externa del acero inoxidable 304 x250

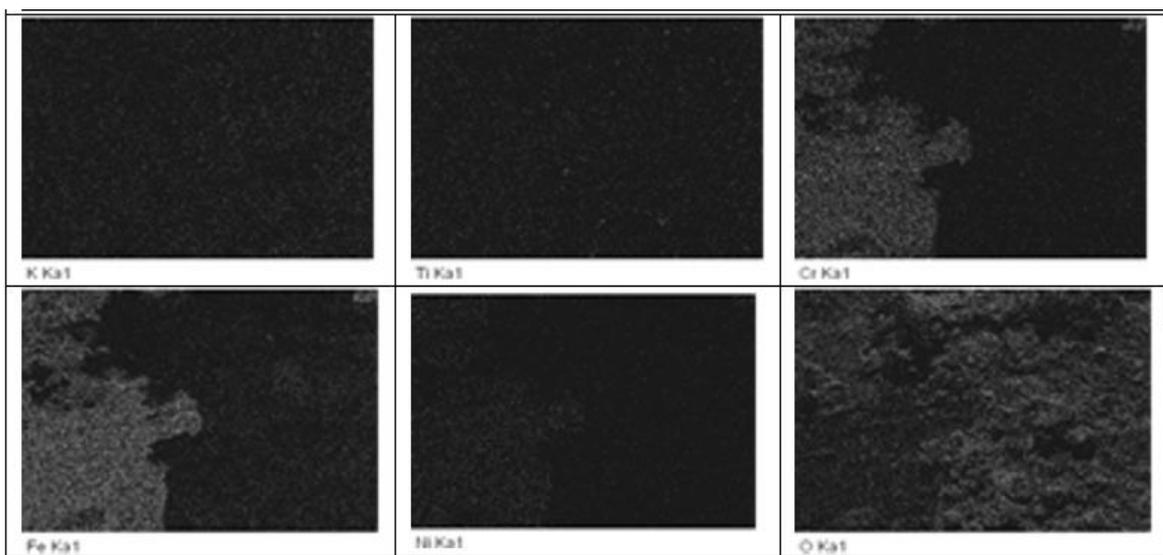
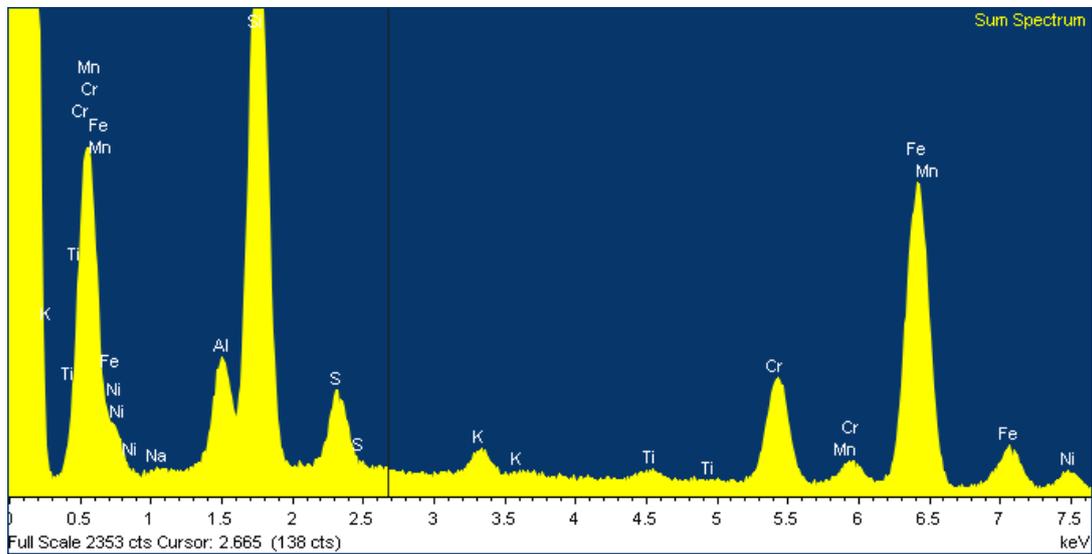


Figura 5.63 Distribución de elementos en la superficie externa del acero inoxidable 304

En las imágenes se puede diferenciar donde se encuentran el hierro, cromo y níquel. Como los tres se encuentran en la misma zona se puede deducir que en esa zona se encuentra el acero inoxidable 304.



Grafica 5.11 Espectrograma de la superficie externa del acero inoxidable 304

Debido a la gran variedad de productos que aparecen en el espectrograma es difícil poder diferenciar cada uno en el espectro completo. Por lo que se deben analizar zonas más pequeñas para poder determinar que productos de corrosión hay en el metal.

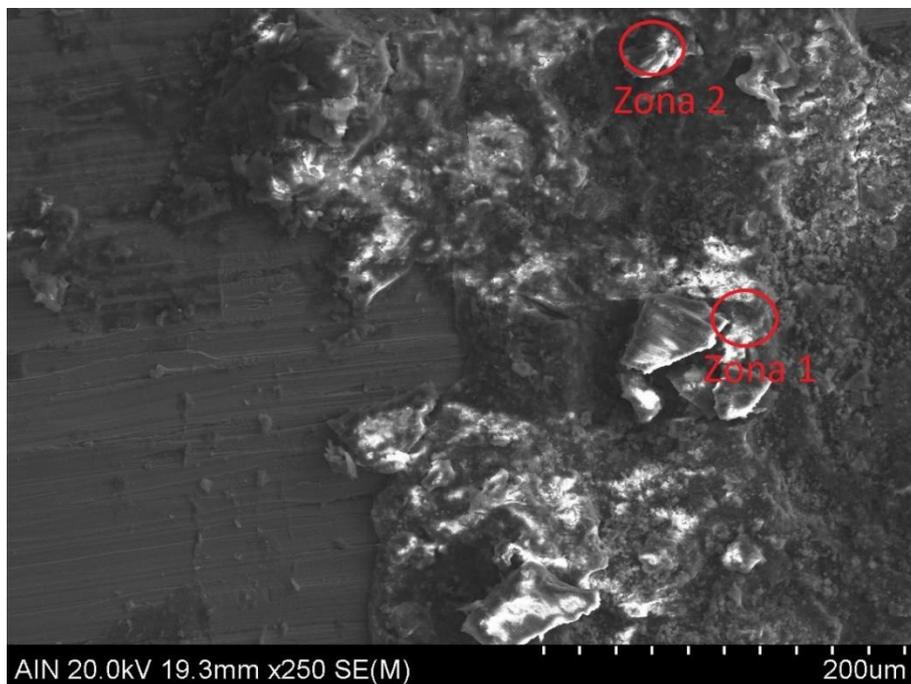


Figura 5.64 Acero inoxidable 304 superficie externa 2 x250

En la superficie externa se observa que hay productos de corrosión adheridos al metal. Se pueden diferenciar dos tipos distintos de productos de corrosión por lo que se analizan las dos zonas indicadas en la imagen.

Acero inoxidable 304 superficie externa 2		
Material	Zona 1 (%)	Zona 2 (%)
Fe	18,04	-
Na	2,27	4,24
K	0,91	14,75
Ti	10,11	-
Cl	-	25,57
Al	6,6	-
Si	14,46	39,25
S	4,3	-
O	43,32	16,19
Total	100,01	100

Tabla 5.21 Composición acero inoxidable 304 superficie externa 2

En ambas zonas aparecen elementos como el silicio que se encuentran en las tierras adheridas. La diferencia más importante entre ambos, es que, mientras en la zona 1, se encuentra azufre y hierro, que dará lugar a sulfuros y sulfatos, en la zona 2 hay una gran cantidad de cloro, que dará lugar a cloruros. Que en dos zonas tan cercanas haya cloro y azufre es un gran inconveniente ya que la combinación de ambos aumenta el ataque producido por la corrosión. A pesar de los restos de cloro en la zona 2, no se ha observado corrosión por picaduras en el acero inoxidable.

Cobre

Análisis sección

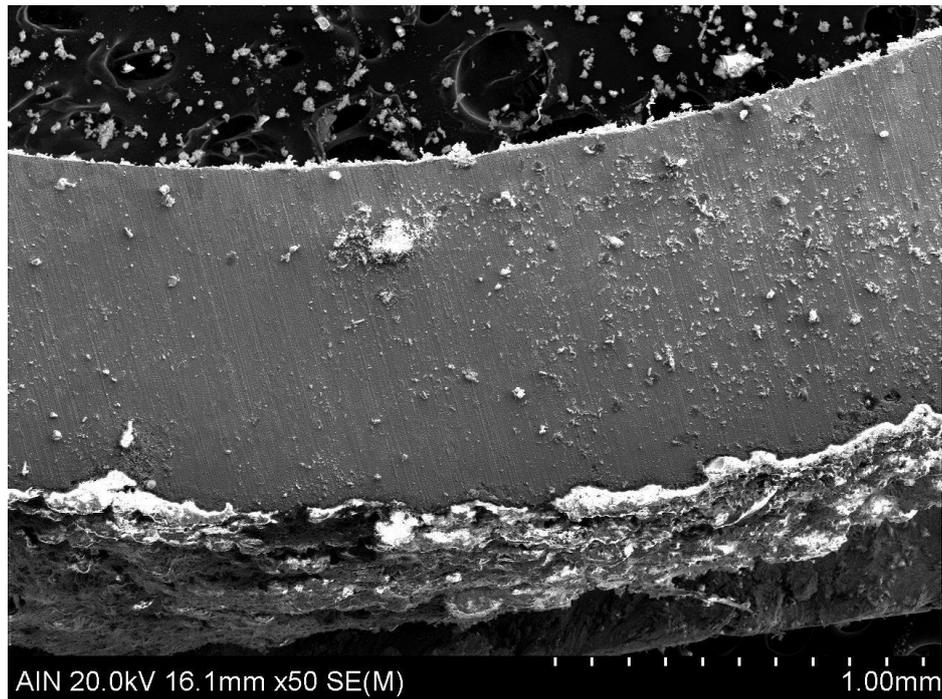
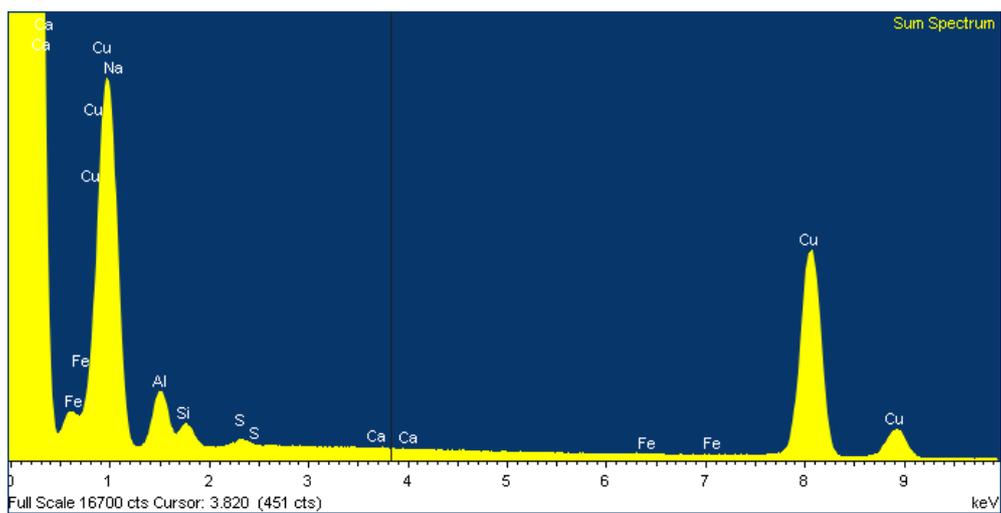


Figura 5.65 Sección del cobre x50

Alrededor de la cara externa del tubo de cobre se ha formado una capa de productos de corrosión y tierras adheridas. En la parte interna, la formación de productos de corrosión ha sido mucho menor. En la parte central de la sección del tubo no se observa un daño producido debido a la corrosión.



Grafica 5.12 Espectrograma de la sección del cobre

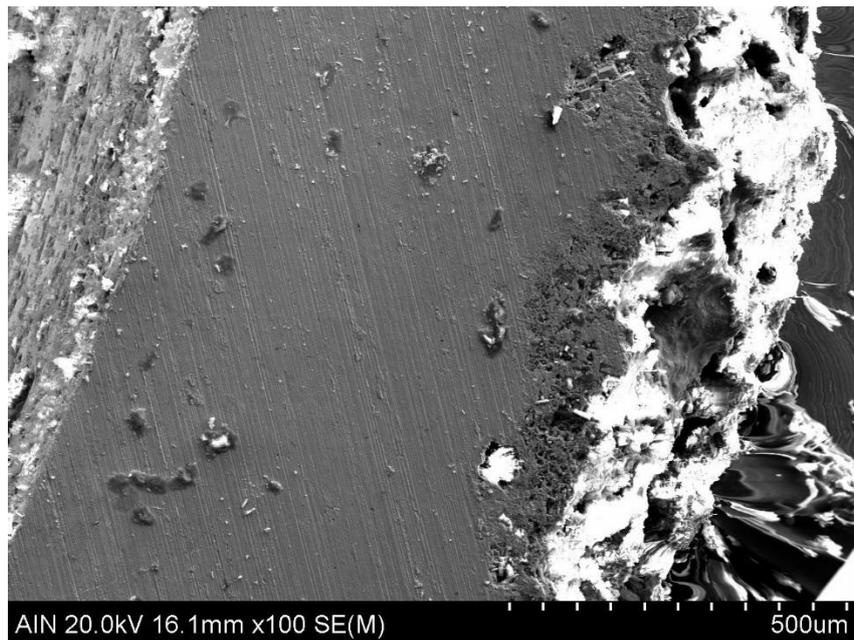


Figura 5.66 Sección del cobre x100

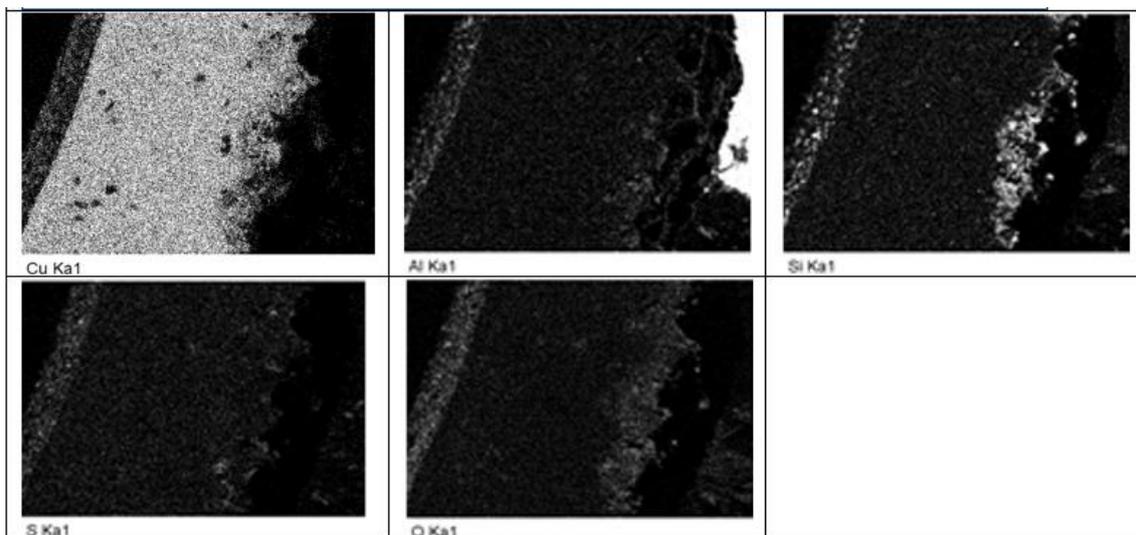


Figura 5.67 Distribución de diferentes elementos en la sección del cobre

La pérdida de cobre en la parte exterior del tubo debido al ataque de la corrosión ha sido muy grande. Esta pérdida ha sido producida de forma irregular habiendo zonas donde la corrosión ha penetrado más que en otras. El aluminio y el silicio se han adherido a la superficie interna y externa del cobre. El oxígeno y el azufre aparece en las superficies del cobre y en las tierras adheridas. En la superficie interna del tubo hay una pequeña capa uniforme de cobre, aluminio y azufre. La baja penetración de la corrosión en esa zona indica la formación de una capa de patina estable que ha dotado de una mayor protección al tubo.

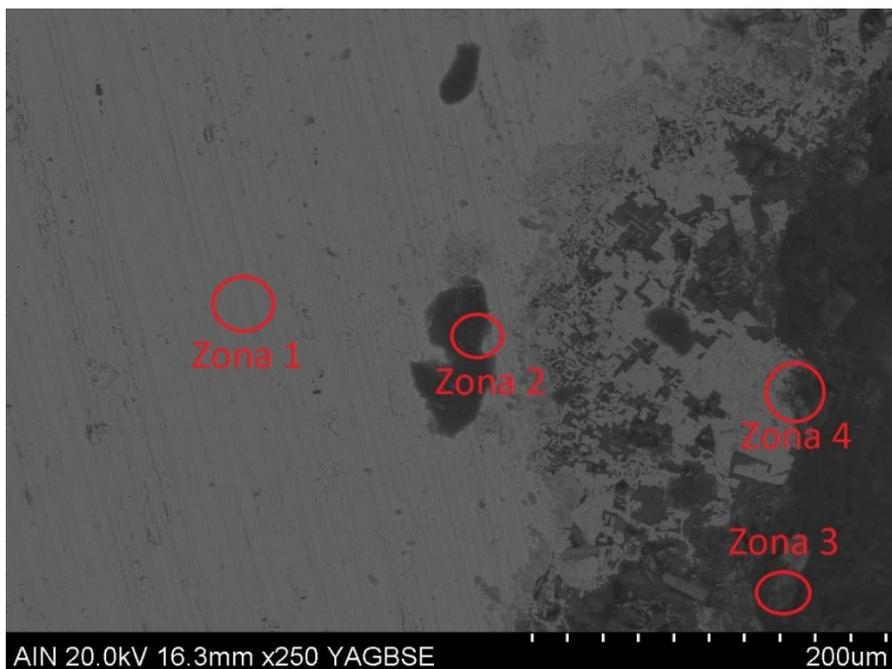


Figura 5.68 Sección del cobre x250

En la imagen proporcionada por los electrones retrodispersados se han distinguido 4 zonas en la parte externa de la sección del cobre.

Cobre sección				
Material	Zona 1 (%)	Zona 2 (%)	Zona 3(%)	Zona 4 (%)
Cu	100,00	17,80	35,88	92,41
C	-	38,11	-	-
Al	-	2,54	4,21	-
Si	-	2,19	27,67	-
S	-	1,81	3,00	-
O	-	37,56	29,23	7,59
Total	100,00	100,00	100,00	100,00

Tabla 5.22 Composición cobre sección

En la zona 1 únicamente aparece cobre, lo que indica que la corrosión ha sido superficial y no se ha producido corrosión intergranular. En la zona 2 hay restos de tierras y productos de corrosión que se encuentran sobre el cobre. La zona 3 ha sufrido el ataque de la corrosión que ha originado una pérdida de material en el tubo, por lo que se puede encontrar cobre, tierras adheridas y productos de corrosión. La zona 4 al encontrarse en la superficie externa se ha oxidado obteniendo cobre y óxido de cobre. Este óxido de cobre ha proporcionado una protección frente a la corrosión ya que esta zona se ha mantenido intacta, penetrando la corrosión en las zonas adyacentes a esta.

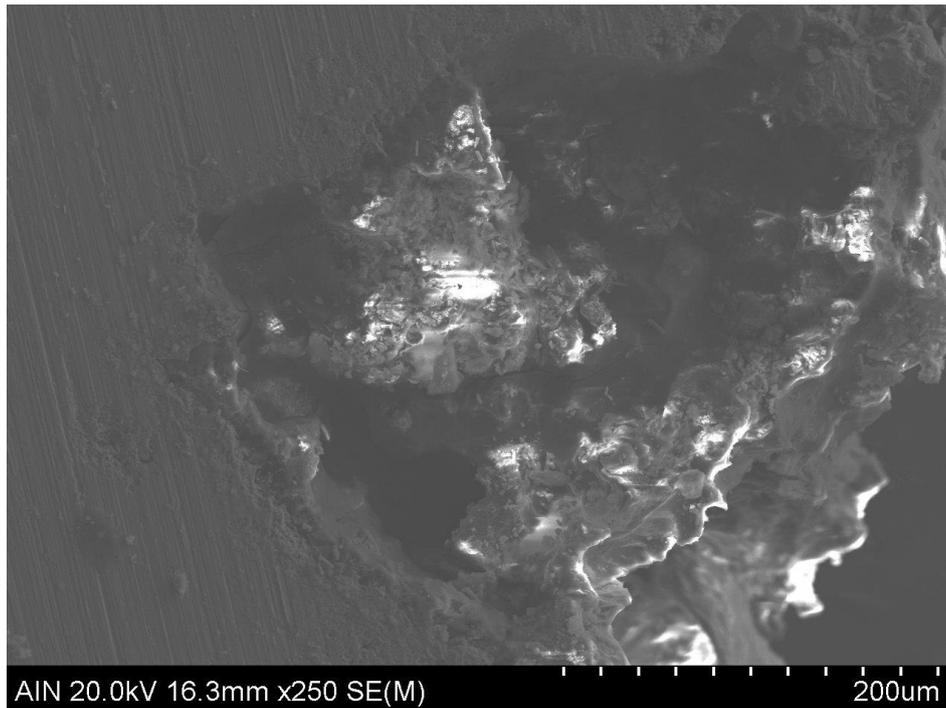
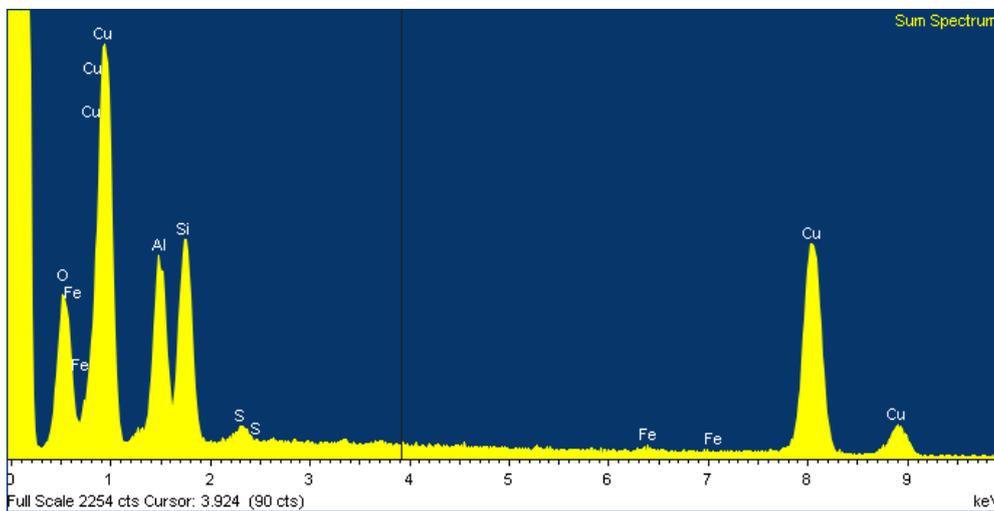


Figura 5.69 Cobre sección 2 x250

La imagen muestra como la corrosión ha sido irregular habiendo zonas donde la penetración ha sido mayor que en otras. Conforme la corrosión va penetrando en el material va formando productos de corrosión y se van adhiriendo tierras encima de estos productos.



Grafica 5.13 Espectrograma de la sección 2 del cobre

En el espectro se ven picos de cobre que corresponden al material del tubo. Los picos de silicio, aluminio y hierro son debidos a la composición de las tierras que hay en el suelo y se adhieren al material. También hay picos de azufre que son los responsables de la corrosión tan agresiva que se produce en el cobre.



Figura 5.70 Cobre sección 2 x250

Cobre sección 2			
Material	Zona 1 (%)	Zona 2 (%)	Zona 3(%)
Cu	3,31	17,90	98,08
C	-	31,50	-
Al	2,75	7,87	-
Si	54,19	11,42	-
S	-	2,42	-
O	39,75	28,88	1,92
Total	100,00	100,00	100,00

Tabla 5.23 Composición cobre sección 2

Observando la imagen y la tabla de composiciones se confirma lo dicho anteriormente sobre cómo avanza la corrosión en el cobre. La zona 1 ha sido la que primero ha sido atacada y en ella apenas hay restos de cobre, predominando las tierras adheridas. En la zona 2 hay una cantidad mayor de cobre, además es donde se encuentra el azufre ya que este tiende a situarse entre la superficie del material y las tierras adheridas. En la zona 3, es una zona en la que no ha penetrado el ataque de la corrosión. En esta zona aparece cobre y óxidos de cobre.

Análisis de superficie interna.

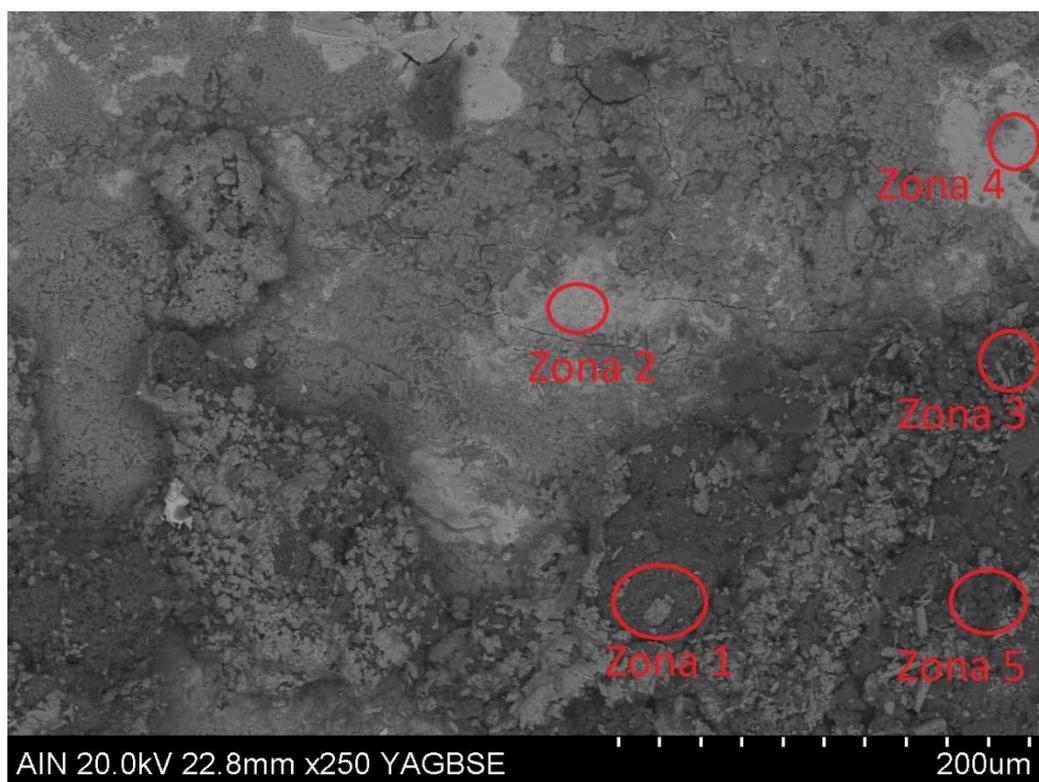


Figura 5.71 Cobre superficie interna x250

Cobre superficie interna					
Material	Zona 1 (%)	Zona 2 (%)	Zona 3(%)	Zona 4 (%)	Zona 5 (%)
Cu	10,70	0,82	1,04	62,63	100,00
C	-	99,18	76,49	-	-
Al	48,88	-	-	-	-
K	2,20	-	-	-	-
Fe	8,54	-	-	-	-
F	-	-	5,88	34,28	-
S	29,69	-	0,12	3,08	-
O	-	-	16,48	0,01	-
Total	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

Tabla 5.24 Composición cobre superficie interna

En las zonas más claras de la imagen, se encuentra el cobre. A pesar de que en la zona 2 y en la 3 el carbono ha fagocitado el resto de elementos, se puede deducir que en la zona 2 no hay tierra adheridas, ni productos de corrosión, encontrando únicamente el cobre del tubo. En la zona 1 hay una gran cantidad de azufre, que unido a la gran cantidad de aluminio y potasio, indica la formación de productos de corrosión como alunita, pirita, calcoquita. En la zona 3 y zona 4, que se encuentran adyacentes, aparece una cantidad importante de flúor. Los productos de corrosión que aparecen serán confirmados más adelante en el análisis DRX.

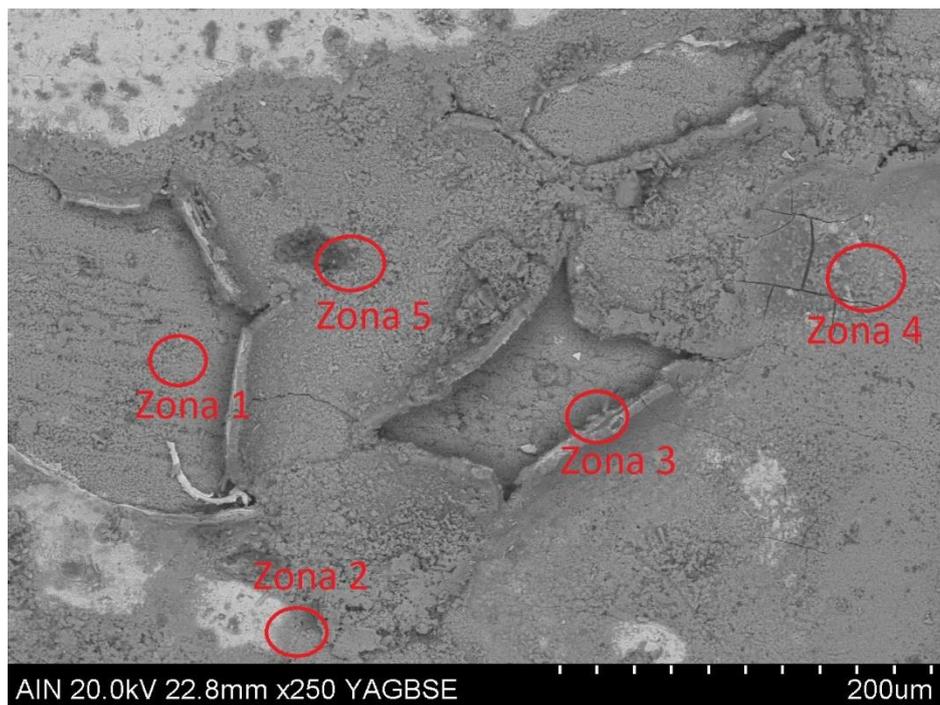


Figura 5.72 Cobre superficie interna 2 x250

Cobre superficie interna 2					
Material	Zona 1 (%)	Zona 2 (%)	Zona 3(%)	Zona 4 (%)	Zona 5 (%)
Cu	73,28	85,59	82,44	46,89	3,09
C	-	-	-	-	-
Al	-	-	-	10,77	13,70
K	-	-	-	-	1,19
Fe	-	-	-	-	-
Si	-	-	-	-	27,76
S	9,41	2,83	1,46	6,79	3,45
O	17,32	11,58	16,09	35,54	50,81
Total	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

Tabla 5.25 Composición cobre superficie interna 2

En la cara interna la corrosión ha sido irregular, presentando zonas como la 1 o la 2 donde no se han adherido prácticamente tierras, mientras que en otras como la zona 5, el cobre está completamente cubierto por tierras, esas tierras están compuestas por silicatos y sulfatos, como alunita. La mayor concentración de azufre en la zona 1, unido a que el aspecto es diferente que en la zona 2, indica una mayor formación de óxido cúprico y de calcocita. En la zona 4 se observa que hay partículas de cobre en la superficie de los productos de corrosión formados.

Análisis de superficie externa

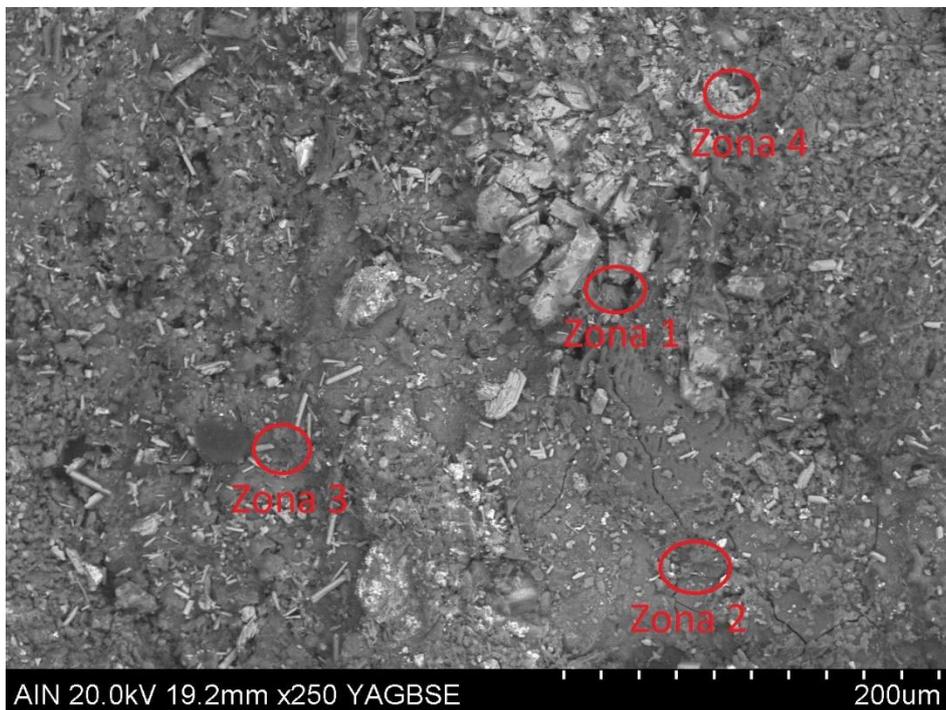


Figura 5.73 Cobre superficie externa x250

Cobre superficie externa				
Material	Zona 1 (%)	Zona 2 (%)	Zona 3(%)	Zona 4 (%)
Cu	24,39	6,22	9,41	30,89
K	-	2,27	3,23	-
Fe	-	4,92	3,95	4,33
Cl	-	-	5,16	-
Al	7,52	19,58	9,02	10,01
Si	25,38	13,21	15,80	30,32
S	2,29	7,06	4,93	-
O	40,43	46,74	48,51	24,44
Total	100,00	100,00	100,00	100,00

Tabla 5.26 Composición cobre superficie externa

En la superficie interna se han formado una capa de tierras adheridas y productos de corrosión que no permiten prácticamente ver la superficie exterior del cobre. En la zona 1 y 4, son las zonas donde mayor cantidad de cobre hay. Ambas zonas presentan una gran cantidad de silicio. Las zonas 2 y 3 presentan una cantidad muy baja de cobre. Las dos zonas están compuestas por tierras adheridas. En la zona 3 aparece cloro, que puede ser el responsable de que se formen esas formas filiformes. En la zona 2 la alta cantidad de azufre está relacionada con el agrietamiento de las tierras adheridas.

Latón

Análisis de Sección

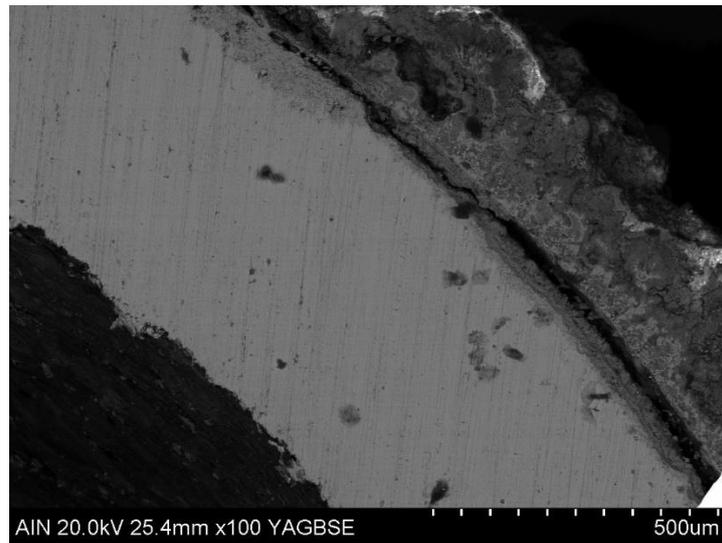


Figura 5.74 Latón sección x100

Se ve que en la zona externa del material se ha sufrido una corrosión irregular que ha ido eliminando material. En la zona interna la corrosión ha sido menor, aunque no se ha formado la capa protectora que se ha formado en el cobre lo que ha hecho que se forme una mayor cantidad de productos de corrosión en el interior del latón.

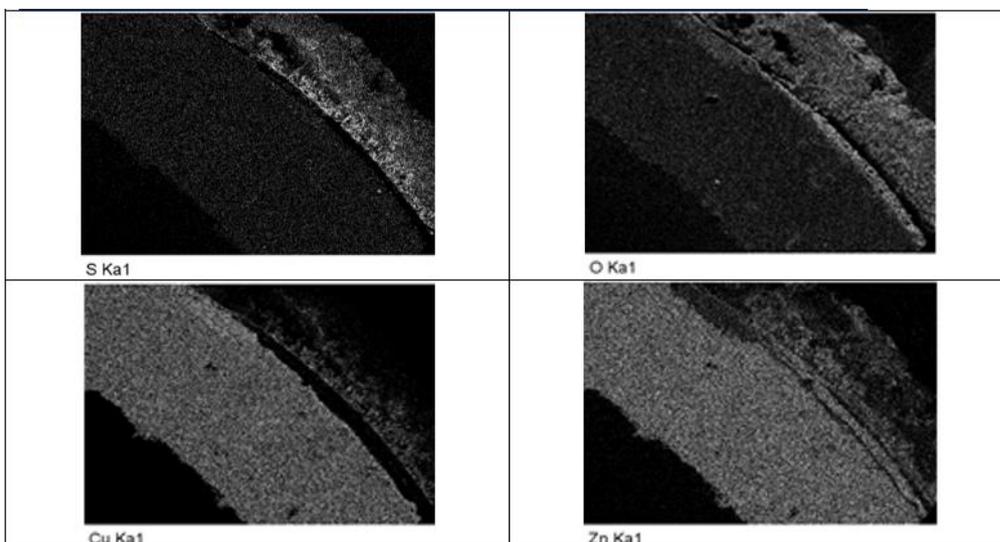


Figura 5.75 Distribución de los diferentes elementos en la sección del latón

La corrosión en el latón ha sido mayor en la parte externa del tubo que en la interna. La corrosión no se ha producido de manera uniforme. En la zona externa del tubo se ha producido una corrosión selectiva en la que se ha atacado el zinc. Esta eliminación del

zinc ha hecho que se produzca una mayor penetración de la corrosión en la parte externa del latón. El zinc que se ha eliminado del tubo se ha adherido al tubo formando productos de corrosión junto al azufre y el oxígeno.

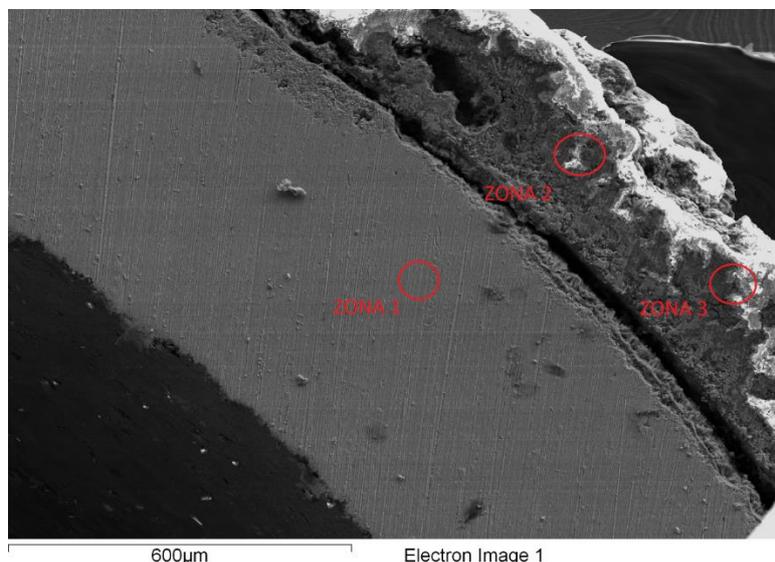


Figura 5.76 Latón sección 1 x100

Latón sección 1			
Material	Zona 1 (%)	Zona 2 (%)	Zona 3 (%)
C	92,84	-	-
Cu	4,50	4,08	10,82
Zn	2,66	30,55	41,37
F	-	14,67	29,52
Na	-	49,34	-
Si	-	0,48	4,59
S	-	0,88	6,29
O	-	-	7,41
Total	100,00	100,00	100,00

Tabla 5.27 Composición de la sección 1 del latón

En la imagen se han diferenciado tres zonas. La zona 1, no ha sufrido ataque debido a la corrosión. Además de no verse daños en la imagen, tampoco se observan restos de azufre que indique que se han formado productos de corrosión o de silicio que pueda indicar la presencia de tierras en esa zona. Aunque como el carbono ha fagocitado el resto de elementos se vuelve a analizar la composición en la imagen siguiente para confirmar la composición en esa zona. Viendo la sección se observa que el tubo ha sufrido más daño en la parte exterior que en la interior. Se observa como se ha reducido el espesor del material en algunas zonas. La presencia de cobre y zinc en las zonas 2 y 3 indica que se han desprendido del tubo formando productos de corrosión. La mayor

cantidad de zinc que de cobre en las zonas 2 y 3, confirma que se ha producido una corrosión selectiva sobre el zinc. Además, la mayor presencia de azufre en la zona 3 respecto a la zona 2, unido que la concentración de cobre y zinc en los productos de corrosión de la zona 3 es mayor, confirma que, el ataque debido a la corrosión ha sido más agresivo en esa zona.

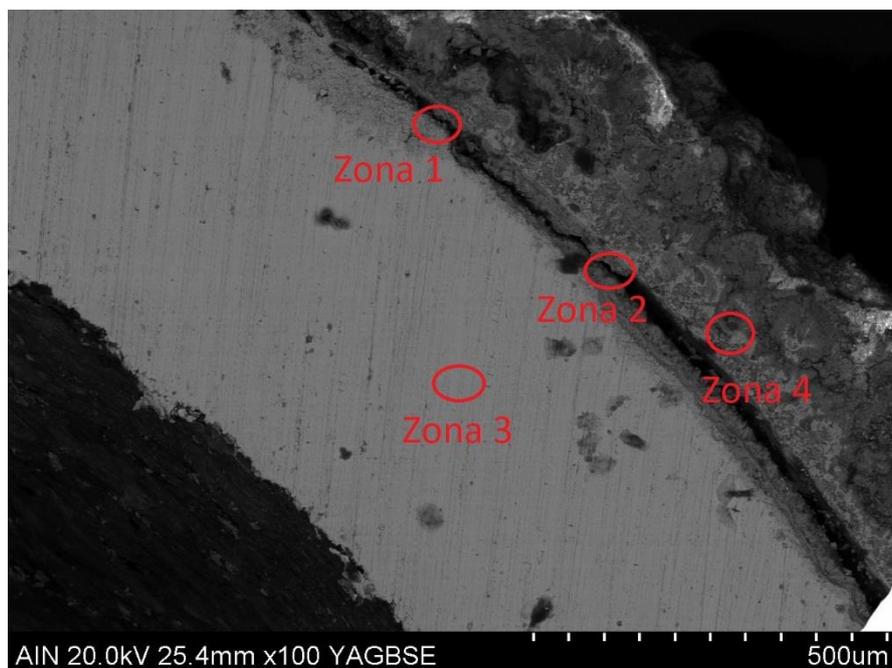


Figura 5.77 Latón sección 2 x100

Latón sección 2				
Material	Zona 1 (%)	Zona 2 (%)	Zona 3 (%)	Zona 4(%)
C	-	-	-	-
Cu	74,93	38,69	63,05	49,47
Zn	5,57	11,82	36,95	4,02
F	-	-	-	-
Al	-	2,67	-	-
Ca	-	0,38	-	-
Na	-	-	-	-
Si	0,53	3,27	-	0,74
S	0,88	2,83	-	10,07
O	18,09	40,33	-	35,70
Total	100,00	100,00	100,00	100,00

Tabla 5.28 Composición de la sección 2 del latón

La composición de la zona 3, confirma que la corrosión no ha penetrado en el material ya que únicamente se encuentra cobre y zinc en esa zona. A pesar de que, la zona 1 y 2 están entre la superficie exterior del tubo y los productos de corrosión, se ve en la

imagen que el ataque sufrido ha sido diferente. Mientras que en la zona 1 la presencia de azufre y silicio es muy baja, en la zona 2 la presencia de azufre y otros compuestos que se encuentran en la tierra (Si, Al y Ca) son mayores. Esto como se ve en la imagen y se confirma tras analizar la composición en esa zona, lo que indica que mientras que la zona 1 ha sufrido menor daño debido a un ataque uniforme, en la zona 2 la corrosión ha sido irregular, generando un mayor daño en el tubo. En la zona 4 se encuentran los productos de corrosión y óxidos formados. La composición de esa zona, unido a la menor penetración indica la generación de una pátina protectora formada de calcocita y óxido cúprico.

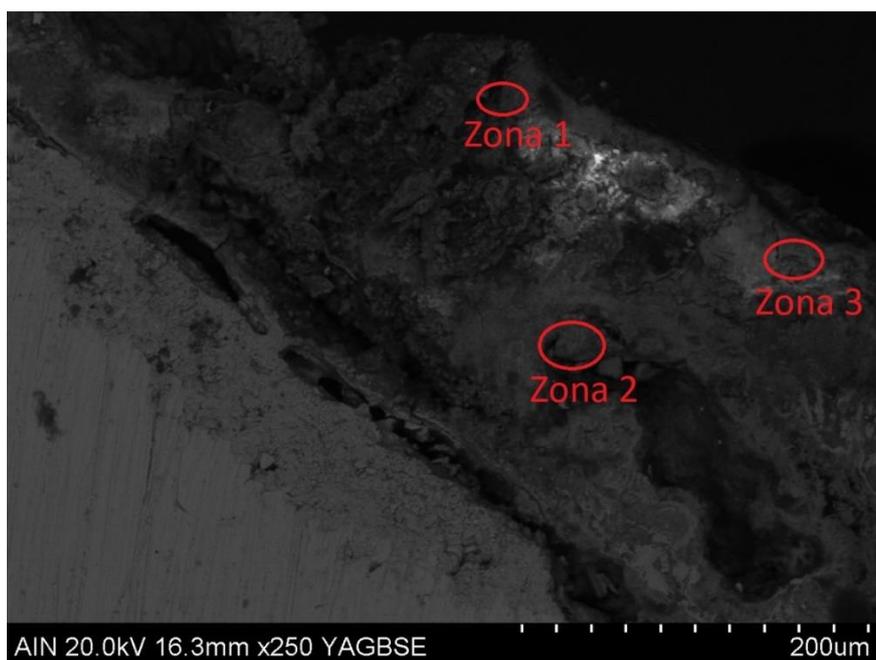


Figura 5.78 Latón sección 3 x250

La formación de los productos de corrosión en la superficie del latón no ha sido uniforme. Viendo la diferencia que existe entre el aspecto de los productos de corrosión formado se analizan diferentes zonas para conocer su composición.

Latón sección 3			
Material	Zona 1 (%)	Zona 2 (%)	Zona 3 (%)
C	31,74	-	-
Cu	21,27	10,23	3,96
Zn	6,91	48,10	26,69
Al	1,98	-	-
S	4,55	4,53	6,23
O	33,55	37,14	63,11
Total	100,00	100,00	100,00

Tabla 5.29 Composición de la sección 3 del latón

En la zona 1 la cantidad de cobre es mayor que en la zona 2 y 3, donde esa menor cantidad de cobre contrasta con la mayor cantidad de zinc. La formación de productos

de diferentes productos de corrosión formados por cobre y zinc confirma la corrosión selectiva en el tubo. La composición de la zona 2 y 3 indica que únicamente hay productos de corrosión, mientras que, en la zona 1, la presencia de una pequeña cantidad de aluminio en su composición, indica que en esa zona también hay tierras adheridas.

Análisis de superficie interna

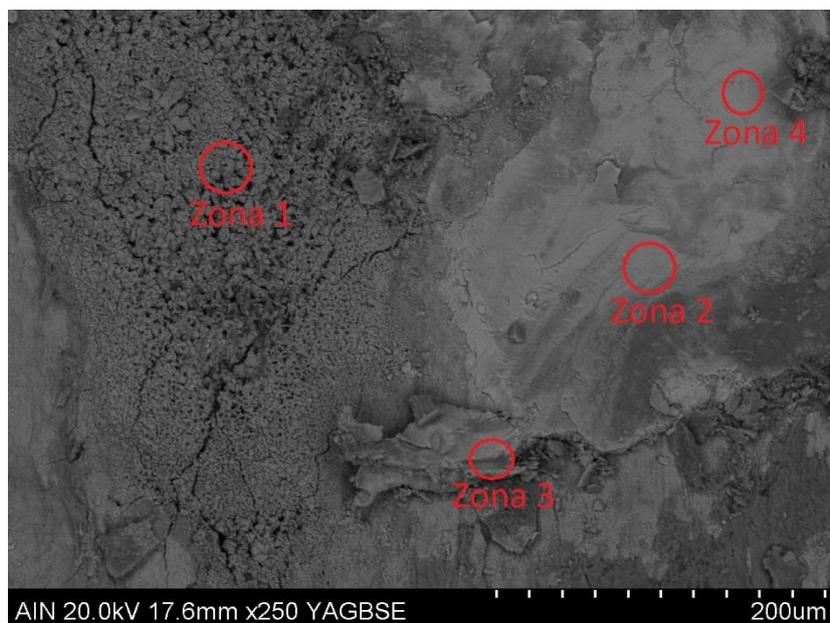


Figura 5.79 Latón superficie interna x250

Latón superficie interna				
Material	Zona 1 (%)	Zona 2 (%)	Zona 3 (%)	Zona 4(%)
C	98,42	99,38	75,54	-
Cu	1,58	0,40	0,83	87,69
Zn	-	0,22	0,30	10,47
F	-	-	5,53	-
S	-	-	0,02	1,84
O	-	-	17,77	-
Total	100,00	100,00	100,00	100,00

Tabla 5.30 Composición superficie interna del latón

En la superficie interna, la presencia de carbono fagocita el resto de elementos perdiendo fiabilidad en las proporciones de los elementos. Aun así, se puede extraer de los resultados que la corrosión en la parte interna ha sido baja debido a la baja presencia de azufre. En la zona 2 se encuentra cobre y zinc lo que indica que en esa zona hay latón. En la zona 4, la presencia de azufre ha provocado un agrietamiento en la superficie del latón. La zona 3 es la que más ha sufrido el ataque de la corrosión. La presencia da flúor

y azufre ha podido producir una fluoración del azufre que haya ocasionado daños en el material.

Análisis de la superficie externa



Figura 5.80 Latón superficie externa x250

Latón superficie externa		
Material	Zona 1 (%)	Zona 2 (%)
C	93,92	91,77
Cu	0,16	0,69
Zn	0,53	0,10
F	5,37	7,39
Al	-	0,04
S	0,02	0,01
Total	100,00	100,00

Tabla 5.31 Composición superficie externa del latón

En la superficie exterior, al igual que en la interior, la gran cantidad de carbono altera la cuantificación realizada por el EDX. En ambas zonas hay una alta presencia de flúor. En la zona 1 hay una mayor cantidad de zinc que de cobre, mientras que en la zona 2 sucede al revés. Esto confirma que se ha producido corrosión selectiva en el tubo de latón,

6. Conclusiones

Tras la realización de los objetivos particulares propuestos para este trabajo de fin de grado se han llegado a las siguientes conclusiones.

El acero galvanizado no ofrece una protección suficiente contra la corrosión, como para ser empleado en el generador termoeléctrico. La pérdida de peso de casi un 4%, unido al ataque irregular sobre la superficie externa, lo que ha ocasionado una pérdida de hasta un 20% de espesor en las zonas donde la penetración de la corrosión ha sido mayor. No se recomienda su uso, debiendo ser sustituido por algún acero inoxidable que proporcione más protección.

El aluminio anodizado, que en los ensayos previos había mostrado grandes resultados, ha resultado tener muy baja resistencia a la corrosión. El aluminio ha tenido una pérdida de peso de más del 5% y una pérdida de espesor del 25%. Además, la probeta de aluminio estudiada se ha fracturado en las zonas donde se han formado una mayor cantidad de productos de corrosión. En los ensayos realizados, el tubo se encontraba enterrado en el suelo, lo que ha ocasionado que se ha producido ataque tanto en la superficie interna, como en la externa. En el generador termoeléctrico la superficie interna no está en contacto con el suelo, sino con el fluido que recorre el circuito del intercambiador, por lo que se espera un mejor comportamiento que el obtenido en este estudio. A pesar de que se reduzca el ataque de la corrosión en la superficie interna, el aluminio ha presentado corrosión por picaduras y corrosión intergranular, lo que implica que el ataque de la corrosión puede ocasionar fracturas en el material que derivaran en fugas del fluido del interior del intercambiador. Por todo esto, no se recomienda el empleo del aluminio anodizado en ninguna parte del generador termoeléctrico que se encuentre enterrada en el suelo. Como la conductividad térmica del aluminio anodizado es muy superior a la de los aceros inoxidables, y los resultados en los análisis previos habían sido buenos, se puede valorar tras realizar este mismo estudio en las probetas que se encontraban en la atmósfera, si puede ser empleado en los elementos del generador termoeléctrico que se encuentran en la superficie.

Los aceros inoxidables son los materiales que mejor se han comportado. Durante el periodo que han estado expuestos a las condiciones del Teide, no ha habido diferencias significativas entre el acero inoxidable 316L y el acero inoxidable 304. Ambos aceros inoxidables no presentan apenas pérdida de peso, ni de espesor. Como el acero inoxidable 304 tiene un precio menor se aconseja seleccionar ese material para los elementos en los que sea necesario emplear el acero. El buen comportamiento del acero inoxidable 304 se debe a que el suelo en el que se encontraba enterrado la probeta no presentaba una cantidad significativa de cloruros. Como el Teide se encuentra en la isla de Tenerife, se espera que tanto la atmósfera, como los suelos más cercanos a la costa,

presenten una mayor cantidad de cloruros. Los generadores que vayan a ser situados en esas zonas van a sufrir un mayor ataque de la corrosión produciéndose en el acero inoxidable 304 corrosión por picaduras. En este caso, la utilización de acero inoxidable 316L dota al generador termoeléctrico de una mayor resistencia a la corrosión en ambientes donde haya cloruros. En este caso, debido a que las zonas más cercanas a la costa son las más alejadas al volcán y las temperaturas de trabajo del generador son menores se puede emplear un acero inoxidable dúplex 2205, ya que este tipo de aceros tiene una mayor resistencia a la corrosión que el acero inoxidable 316L en ese tipo de ambientes. Además, la conductividad térmica es ligeramente mayor que el de los aceros austeníticos. El inconveniente del acero inoxidable dúplex 2205 es que no se recomienda emplear para temperaturas de trabajo superiores a 300 °C por lo que no puede ser empleado en los generadores termoeléctricos que vayan a trabajar a temperatura superior a esta.

El cobre ha sido el material que menor resistencia a la corrosión ha presentado. El ataque de la corrosión se ha producido en la parte externa de manera irregular presentando reducciones del espesor de un 30% en las zonas donde el ataque ha sido más agresivo. Esta reducción en el espesor, unido a que se ha producido una pérdida de peso de casi el 20%, hace que no se recomiende su utilización en el generador termoeléctrico. Como es necesario emplear cobre para las conexiones eléctricas, se recomienda emplear un recubrimiento epoxi para protegerlo frente a la corrosión. Este tipo de recubrimientos tiene una gran resistencia a la corrosión.

El latón tiene un comportamiento frente a la corrosión algo mejor que el cobre, pero no es suficiente para garantizar su durabilidad. En el tubo se ha producido corrosión en la superficie externa y en la interna, aunque ha sido mayor en la parte externa del tubo. Además, se ha producido corrosión selectiva en el zinc que formaba parte del latón. El espesor en el latón ha disminuido un 10% y la pérdida de peso ha sido de alrededor del 6%. Como el latón va a ser empleado para la válvula obús de llenado, se recomienda emplear un recubrimiento epoxi para protegerlo frente a la corrosión.

Por todo esto se recomienda emplear el acero inoxidable 304 para los intercambiadores de calor. Para la válvula de llenado se aconseja utilizar latón con un recubrimiento epoxi. Para las conexiones eléctricas se recomienda emplear cobre con recubrimiento epoxi similar al del latón que proporcione mayor protección a la corrosión.

7. Líneas futuras

Tras la realización del presente trabajo de fin de grado, debido principalmente a una limitación temporal por la situación actual se han quedado líneas abiertas sobre las que se puede trabajar.

- El estudio de los materiales en la atmosfera del Teide para ver si se puede sustituir en las zonas que no se encuentren enterradas piezas de acero inoxidable, por piezas de aluminio anodizado, ya que tiene un precio menor y una mayor conductividad térmica.
- La realización de ataque químico para revelar la microestructura y poder estudiarla en el microscopio óptico.
- El estudio de recubrimientos, para el cobre y el latón, que garanticen la durabilidad y el correcto funcionamiento en el generador termoeléctrico.
- El análisis del comportamiento de los módulos termoeléctricos tras estar sometidos a condiciones extremas como las que se presentan en el Teide.
- El estudio de otro tipo de aceros inoxidables que tienen menor coste y que pueden proporcionar una protección suficiente. En función de donde se va a situar el generador termoeléctrico.
- Construcción del generador termoeléctrico y su prueba para ver si el funcionamiento es el esperado.

8. Bibliografía

- [1] A. Martin, "Surface geothermal exploration at Tenerife (Canary Islands) by means of soil gas He and H₂ surveys," 2019.
- [2] G. Perez, "Proyecto investigación. Estudio y optimización de materiales y contactos en aplicaciones termoeléctricas para el desarrollo de sistemas de aprovechamiento de calor residual en la generación de energía eléctrica."
- [3] I. E. Zapata, "Materiales termoeléctricos de alto ZT en base de Si y sus aleaciones con Ge," p. 109, 2016, [Online]. Available: <https://inaoe.repositorioinstitucional.mx/jspui/bitstream/1009/838/1/ZapataDI E.pdf>.
- [4] A. Undurraga Almaraz, "Viabilidad de los materiales termoeléctricos," 2014.
- [5] I. Serrano Canals, "Estudio de Nuevos Materiales Termoeléctricos Basados en Óxidos de Hierro," 2010.
- [6] I. R.-A. Jorge Lorenzo Gómez-Pascual, "Caracterización de productos de corrosión del acero al bajo carbono en atmósferas contaminadas por compuestos de azufre," *Ing. y Tecnol.*, vol. IX, pp. 160–170, 2016.
- [7] C. D. Arbelo *et al.*, "Caracterización en entorno SIG de los suelos del Parque Nacional del Teide. Dinámica de nutrientes y carbono en los suelos," *Proy. Investig. en parques Nac. 2005-2008*, no. May 2014, pp. 43–71, 2008.
- [8] K. A. Lichti *et al.*, "Corrosion chemistry of some volcanic environments," *New Zeal. Geotherm. Work. (18th 1996 Auckland)*, pp. 21–28, 1996.
- [9] S. T. Tu, H. Zhang, and W. W. Zhou, "Corrosion failures of high temperature heat pipes," *Eng. Fail. Anal.*, vol. 6, no. 6, pp. 363–370, 1999, doi: 10.1016/S1350-6307(98)00057-0.
- [10] J. F. Norton, M. Maier, and W. T. Bakker, "Addition of Si to Fe-based alloys as a means of enhancing sulphidation resistance in complex mixed atmospheres," *Mater. High Temp.*, vol. 17, no. 2, pp. 327–337, 2000, doi: 10.1179/mht.2000.17.2.022.
- [11] S. G. P.S.Mohan, M.Sundaram, "Corrosion of metals in sulphur dioxide atmosphere- a laboratory study.pdf." 1988.
- [12] T. P. Levi, J. F. Norton, and W. T. Bakker, "A laboratory study of the corrosion behaviour of four candidate heat exchanger alloys exposed to a reducing-sulphidising gaseous environment at 600°C," *Werkstoffe und Korrosion*, vol. 50, no. 7, pp. 405–416, 1999, doi: 10.1002/(SICI)1521-4176(199907)50:73.0.CO;2-8.
- [13] J. Cebulski, A. Fornalczyk, and D. Pasek, "Comparison of high temperature corrosion resistance in gaseous environment of alloys based on intermetallic phase matrix Fe₄₀Al₅CrZr_b and steel X12CrCoNi2120," *Arch. Metall. Mater.*, vol. 59, no. 2, pp. 447–450, 2014, doi: 10.2478/amm-2014-0074.

- [14] K. Natesan, E. T. Division, S. Technologies, and M. Program, "Corrosion performance of structural alloys," 1999.
- [15] B. Thethwayo, "Sulphidation of Copper Coolers in PGM Smelters," 2010.
- [16] M. Watanabe, A. Hokazono, T. Handa, T. Ichino, and N. Kuwaki, "Corrosion of copper and silver plates by volcanic gases," *Corros. Sci.*, vol. 48, no. 11, pp. 3759–3766, 2006, doi: 10.1016/j.corsci.2005.12.009.
- [17] A. Garacochea, "Diseño y desarrollo experimental de prototipos de generación term oeléctrica destinados a trabajar en condiciones extremas," 2019.
- [18] I. Rendón, "Estudio metalográfico de aceros empleados para impartir docencia en Ingeniería de Materiales," pp. 32–54, 2017.