



Corrosión del esmalte en los calentadores de agua

Eckhard Voss, Director de I+D, Wendel GmbH, Am Güterbahnhof 30, 35683 Dillenburg, Alemania

Resumen

Este nuevo tipo de corrosión del esmalte ha llevado al desarrollo de un nuevo grupo de esmaltes directos para los acumuladores de agua caliente. Las nuevas composiciones combinan las propiedades del esmalte de cobertura de acumuladores de agua caliente con las de los esmaltes directos. Para combinar las propiedades de ambos tipos fue necesario realizar exhaustivos ensayos de producción. Los nuevos tipos de esmalte satisfacen los estrictos requisitos de migración del criterio sobre esmalte/cerámica de la UBA (Agencia Federal Alemana de Medioambiente). Para los fabricantes de acumuladores de agua caliente que utilizan estos tipos de esmalte, la corrosión del esmalte ya no es un problema.

Introducción

Los calentadores de agua esmaltados son cada vez más aceptados en todo el mundo como acumuladores higiénicos para el agua potable. Los acumuladores esmaltados se fabrican en muchos tamaños y diseños. La ventaja de un acumulador esmaltado es su durabilidad. El esmalte es resistente a muchos tipos diferentes de calidad de agua. Por regla general, los acumuladores solo se cambian cuando se sustituye el sistema de calefacción. Desde 2005, la industria del esmalte ha observado defectos poco habituales en los acumuladores. Los primeros acumuladores presentaban daños inusuales en la capa esmaltada. El esmalte en esos puntos se había desintegrado casi por completo y el acumulador estaba muy dañado por la corrosión por picaduras. El ánodo había funcionado según lo previsto, pero era incapaz de crear una protección debido al gran daño que había sufrido el esmalte. Después de que se produjera esta situación, un cliente nos encargó que identificáramos la causa de la corrosión del esmalte.

Normativa sobre la calidad del agua

La normativa sobre la calidad del agua establece los límites de diversos elementos y parámetros. Los datos relevantes para el esmalte se detallan en la **Tabla 1**.



Number	Parameter	Limit	Observations
3	Chloride	250 mg/l	The drinking water should not have a corrosive effect (note 1)
8	Fluoride	1,5 mg/l	
17	Sulphate	250 mg/l	The drinking water should not have a corrosive effect (note 1)
12	Electrical Conductivity	2790 μ S/cm at 25 °C	The drinking water should not have a corrosive effect (note 1 + 2)
19	pH-Units	$\geq 6,5$ und $\leq 9,5$	The drinking water should not have a corrosive effect (note 1)

Tabla 1: Extracto sobre normativa sobre el agua potable

Nota 1: La evaluación correspondiente, en particular en la selección de materiales adecuados según el apartado 1 del artículo 17, se lleva a cabo de acuerdo con las normas técnicas generalmente aceptadas.

Nota 2: Se permite realizar mediciones a otras temperaturas, para lo que se deberá tener en cuenta la norma EN 27888.

En consecuencia, el esmalte debe ser resistente al cloruro, al fluoruro y al sulfato. El valor del pH puede oscilar entre 6,5 y 9,5. Ya no se explica la premisa de que el agua potable no debe tener un efecto corrosivo y que solo deben utilizarse materiales que cumplan las normas técnicas generales. En el artículo 17 de la normativa sobre calidad del agua se puede encontrar lo siguiente: «Para la nueva construcción y el mantenimiento de las instalaciones de extracción, tratamiento o distribución de agua potable solo podrán utilizarse materiales que, en contacto con el agua, no emitan sustancias en concentraciones mayores que las inevitables según las normas técnicas generalmente aceptadas. Además, los materiales no deben afectar, indirecta o directamente, a la protección de la salud humana prevista en esta normativa ni modificar el olor o el sabor del agua».

La UBA (Agencia Federal Alemana de Medioambiente) hace referencia al artículo 17 en la «base para la evaluación de esmaltes y materiales cerámicos en contacto con el agua potable». El presente borrador data del 31 de julio de 2015.

La normativa de calidad del agua también establece límites para algunos aniones. Lamentablemente, la normativa no da un valor mínimo para el calcio; más adelante veremos su importancia. El listado de los límites se encuentra en la **Tabla 2** (página 12).

Mecanismos de corrosión conocidos

Los mecanismos de corrosión del agua sobre el vidrio se conocen desde hace tiempo y se han investigado adecuadamente. Encontrará una descripción detallada en Dietzel (1). De acuerdo con la especificación del pH en las normas de calidad del agua, se prevé



un ataque ácido y alcalino al esmalte. El ataque de agua pura en la zona neutra comienza como un ataque ácido y, debido a las concentraciones puntualmente más altas de grupos hidroxilos (OH^-), se transforma en un ataque alcalino. Por tanto, la representación del ataque ácido y alcalino describe con exactitud la corrosión. El ataque ácido al vidrio se describe en la **Figura 1**.

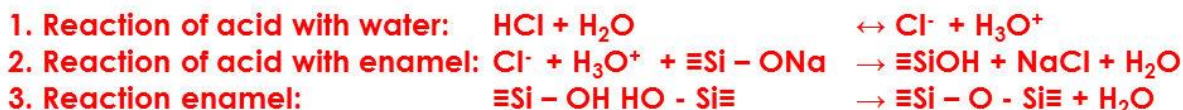


Figura 1: Ataque ácido sobre el esmalte

El ataque ácido al vidrio esmaltado se produce principalmente a través de los álcalis del vidrio. Los álcalis se desprenden del vidrio y permanecen en él si no se lavan. Una capa acuosa de gel de sílice, desprovista de álcalis, permanece en el vidrio, lo que a su vez inhibe la corrosión. El ataque alcalino se describe en la **Figura 2**.

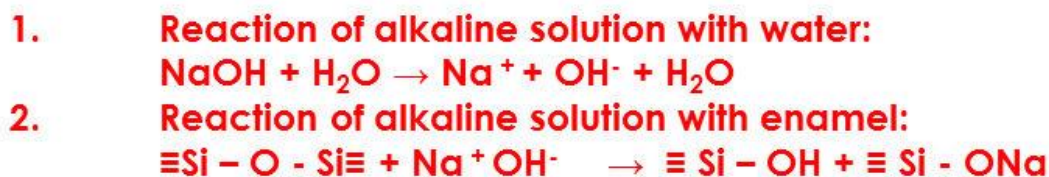


Figura 2: Ataque alcalino sobre el esmalte

El ataque alcalino sobre el vidrio esmaltado se produce de forma bastante más agresiva. Las soluciones alcalinas rompen la estructura del vidrio y la desintegran por completo. La cantidad desintegrada aumenta progresivamente con el tiempo. No se forma una capa inhibidora en el vidrio.

La prueba de resistencia al agua de la norma DIN 4753, parte 3, se lleva a cabo con un equipo de prueba de conformidad con la norma EN 14483-2. Se sujetan dos placas esmaltadas en el dispositivo de prueba. La placa inferior se sumerge en el agua y la superior en la fase de vapor del dispositivo. Como solo se analiza la placa sumergida en el agua se produce principalmente un ataque ácido. Los esmaltes que se han desarrollado específicamente para la resistencia a los ácidos responden mejor a los ataques.



Sin embargo, la resistencia a los diferentes tipos de agua se pone de manifiesto en la ratio entre erosión líquida y erosión por vapor. Cuanto menor sea el índice de erosión, mejor será la resistencia general del esmalte. Con los esmaltes directos no se puede conseguir una erosión igual de las placas de líquido y de vapor. Los esmaltes de cobertura utilizados antes del año 2000 se ubican en una ratio máxima de 1:2.

La placa superior está expuesta al vapor. Esto da lugar a una lixiviación alcalina del esmalte debido a los grupos hidroxilos de las gotas. La fase de vapor corresponde a un ataque alcalino.

La **Figura 3** muestra un equipo de ebullición de acuerdo con la norma EN 14483-2.

El condensador está conectado entre la cámara de ebullición y el refrigerador. La intensidad de la ebullición se ajusta de forma que en 3 minutos se acumulen entre 6 y 10 ml de condensación. El condensador facilita la comparación de las pruebas.



Figura 3: Equipo de ebullición según EN 14483-2

Fenómenos de corrosión normal

Los calentadores de agua son, en cierta medida, construcciones soldadas muy complejas. El acabado de esmalte por sí solo no puede cubrir y aislar todas las piezas. Aunque se repita el proceso de esmaltado, siempre habrá imperfecciones. Un acumulador esmaltado sin ánodo es algo impensable. El ánodo de magnesio o el ánodo de corriente impresa suministra, según la electricidad necesaria, la cantidad correspondiente de electricidad para neutralizar las imperfecciones. En el agua dura (o calcárea) hay suficientes cationes causantes de la dureza en el agua para cubrir las imperfecciones. En aguas más blandas, el ánodo de magnesio sigue proporcionando suficientes cationes para cubrir las imperfecciones. En aguas muy blandas, por debajo de 100 $\mu\text{S}/\text{cm}$, ya no se puede garantizar la eficacia del ánodo.



En la **Figura 4**, una gran burbuja conductora de electricidad en el esmalte proporciona una cobertura perfecta. En la burbuja se ha formado un sellado de calcio y magnesio que impide que el acumulador se corroa.

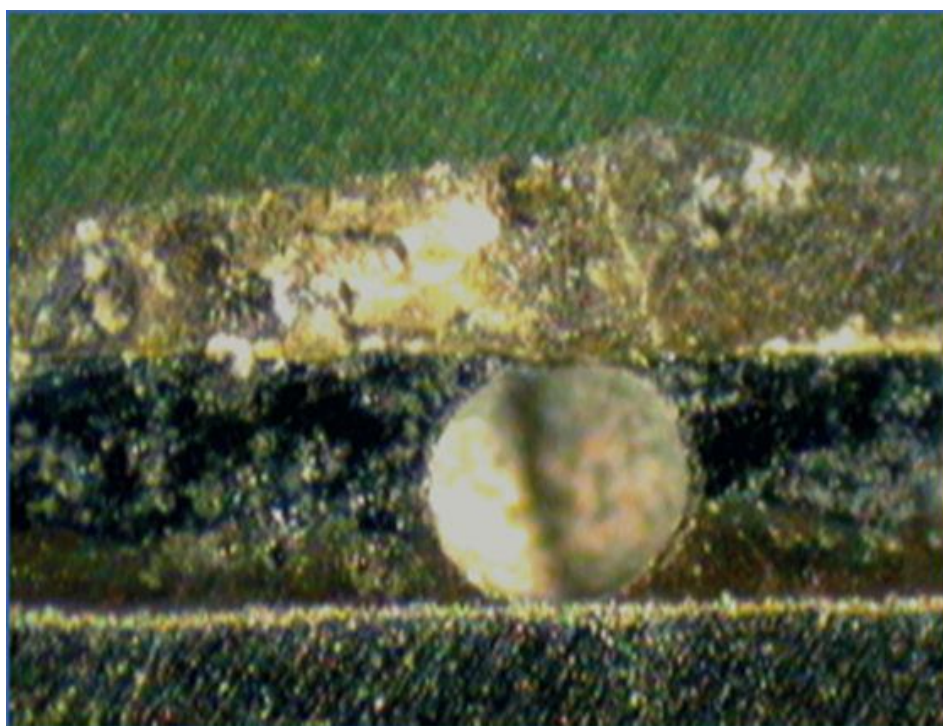


Figura 4: Poro con material anódico

Nuevos tipos de fenómenos de corrosión

Desde 2005 se han devuelto acumuladores de agua que muestran una corrosión atípica. La capa de esmalte de los acumuladores se había desintegrado por completo. El esmalte había perdido su adherencia de vidrio y podía rasparse del interior de los acumuladores. En la **Figura 5** se puede ver un corte transversal de estos daños en el esmalte. El esmalte se desintegra por completo y el acero expuesto se corroe. La función del ánodo está intacta, pero es incapaz de compensar todas las imperfecciones.

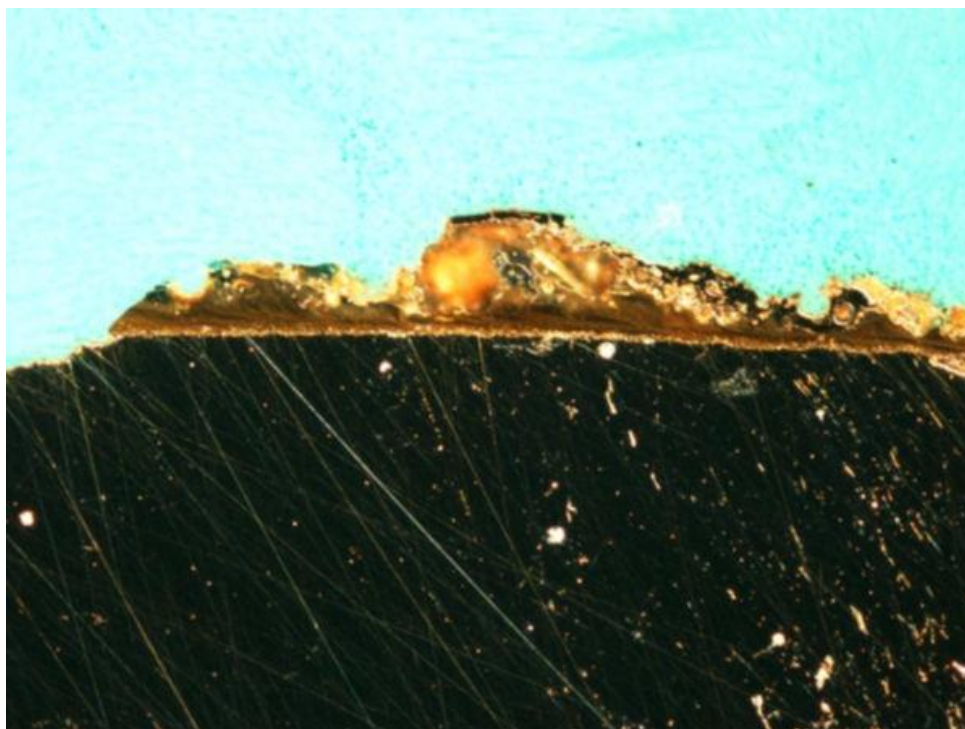


Figura 5: Corrosión del esmalte

En la misma imagen se puede ver la gran ventaja que supone el esmalte. Incluso cuando el esmalte se desintegra, el material compuesto de acero/esmalte se mantiene intacto. El esmalte no será infiltrado. La corrosión del acero se infiltra en el esmalte por debajo de la capa de adhesión.

La **Figura 6** muestra el ánodo en pleno funcionamiento de un acumulador de este tipo. En 2005, junto con un conocido fabricante de acumuladores de agua, empezamos a buscar una explicación para estos nuevos tipos de corrosión.



Figura 6: Ánodo usado



Investigación de las causas

Gracias a las zonas de las que procedían los acumuladores devueltos se obtuvo una primera pista. En la mayoría de los casos, los acumuladores volvían de zonas donde se utilizaba agua de los embalses de las montañas del Harz. La **Figura 7** muestra las regiones del norte de Alemania donde se utiliza el agua de las montañas del Harz. El agua de los embalses se mezcla con el agua subterránea local. Esta mezcla da lugar a composiciones indefinidas y complica la investigación de la causa.

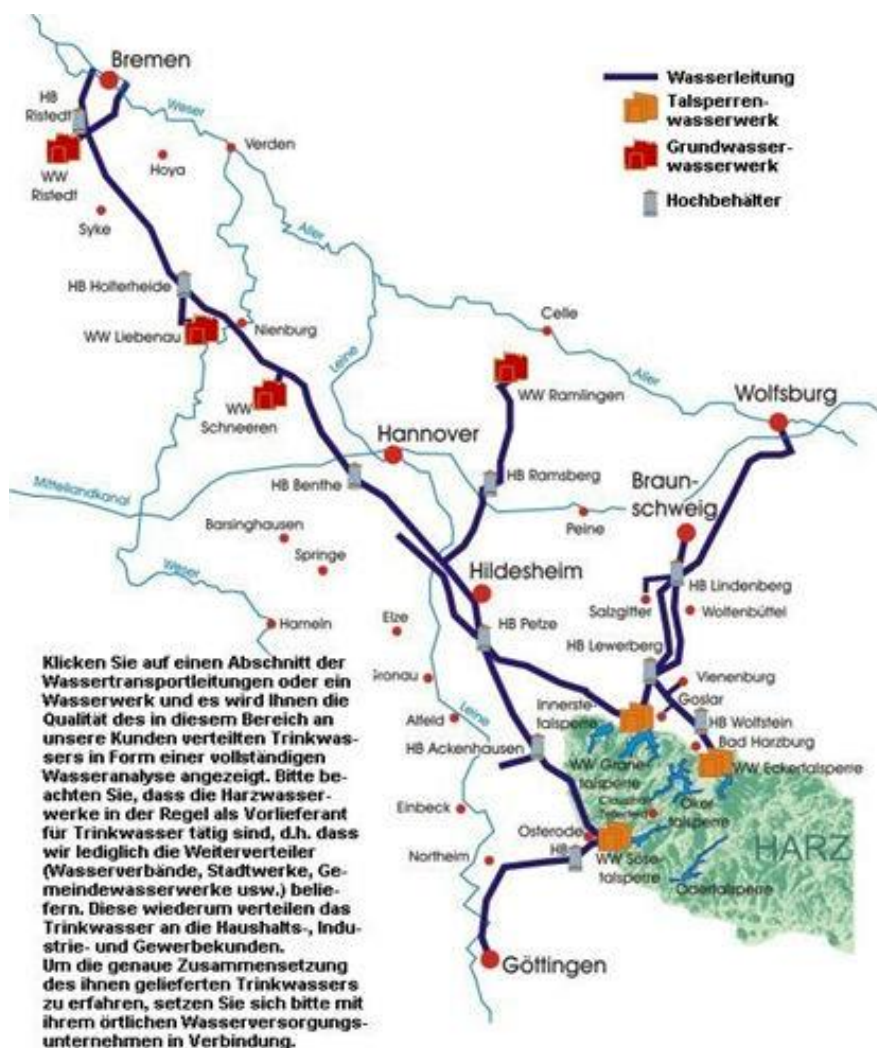
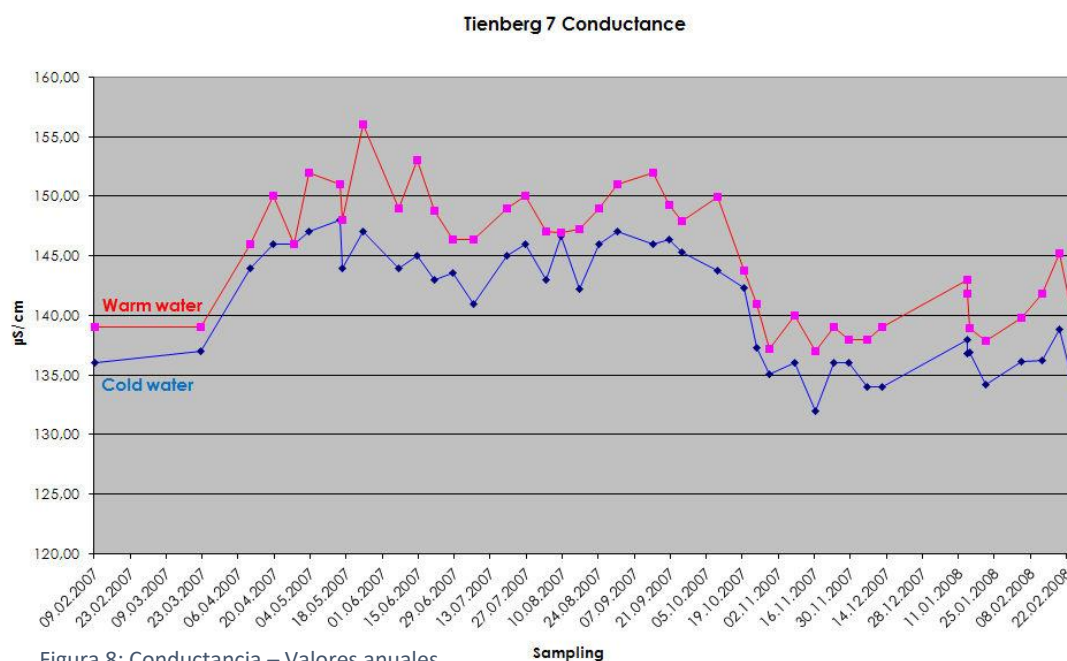


Figura 7: Distribución del agua

Se eligió una zona con una cantidad considerable de devoluciones para seguir investigando. El edificio residencial en el que se utilizan cantidades especialmente grandes de agua caliente pertenece a una urbanización de trabajadores cercana a una mina de potasa. Durante un año se tomaron dos muestras de agua al mes y se analizaron en el laboratorio de Wendel GmbH. Los resultados se muestran en las siguientes figuras.



La conductancia de la **Figura 8** demuestra la anomalía en la composición del agua. Se trata de un agua blanda con una conductancia inferior a $150 \mu\text{S}/\text{cm}$ y con una composición variante a lo largo del año. La conductancia del agua caliente es mayor que la del agua fría. Por lo tanto, el agua caliente ha absorbido elementos del esmalte o del ánodo en el acumulador.



El valor del pH del agua examinada muestra fluctuaciones similares. La **Figura 9** muestra que el valor del pH se sitúa en el límite superior de la normativa de calidad del agua. El acumulador está por lo tanto operando en el rango alcalino. En consecuencia, los mecanismos de corrosión tienen un efecto en el área crítica del vidrio. Aquí se perciben de manera especialmente evidente los cambios rápidos en la calidad del agua.

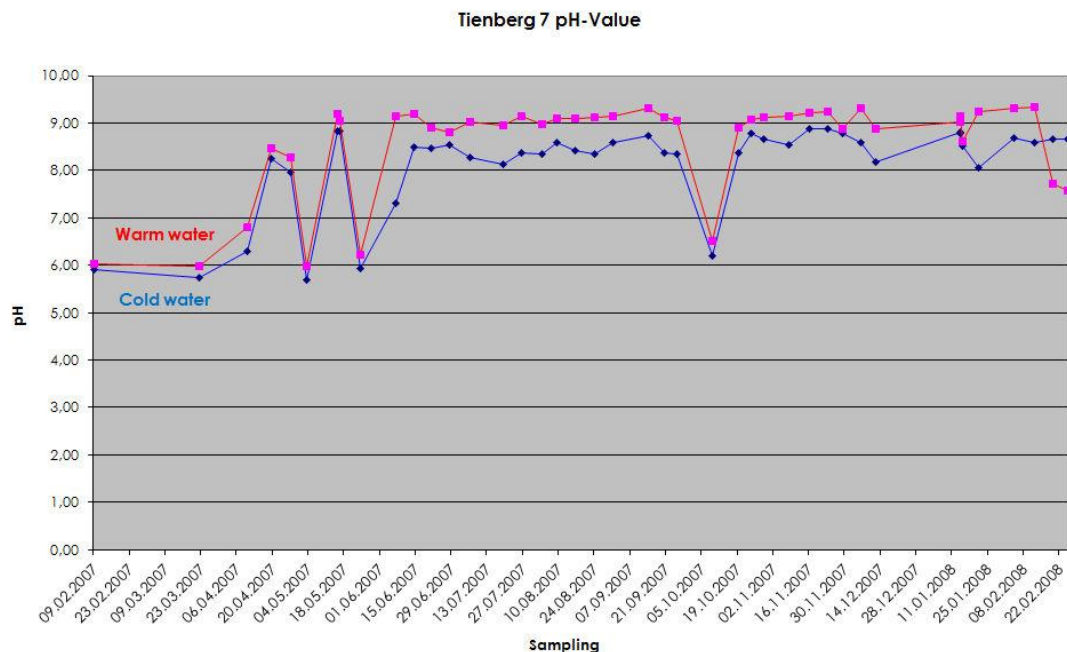


Figura 9: Valores pH – Valores anuales

El vidrio síliceo, sea cual sea su composición, se ve especialmente dañado por el flúor. Por ello, ampliamos nuestros análisis para incluir el fluoruro y los hallazgos fueron sorprendentes. Los datos del contenido de flúor están representados en la **Figura 10**.

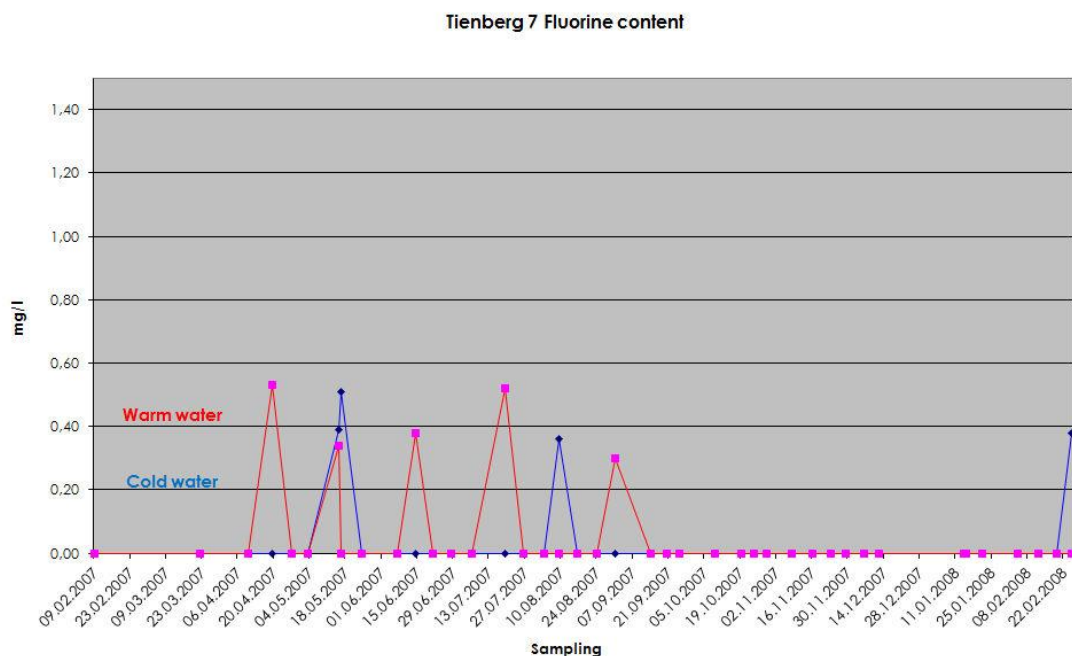


Figura 10 Cantidad de fluoruro - Valores anuales

Según la normativa de calidad del agua, se permite un máximo de 1,5 mg/l. Encontramos registros de hasta 0,5 mg/l. De esto se deduce la importancia de no basarse únicamente



en un análisis. Solo encontramos fluoruro en unas pocas muestras. Es sorprendente que el fluoruro aparezca con más frecuencia en el agua caliente. Esto puede ser debido a que, o bien no analizamos el momento de la entrada o el fluoruro estaba adherido al acumulador.

Para entender la desintegración del esmalte elegimos el boro como elemento marcador. El boro no está presente en el agua potable de Alemania. En la **Figura 11** se puede ver la descarga de boro del acumulador.

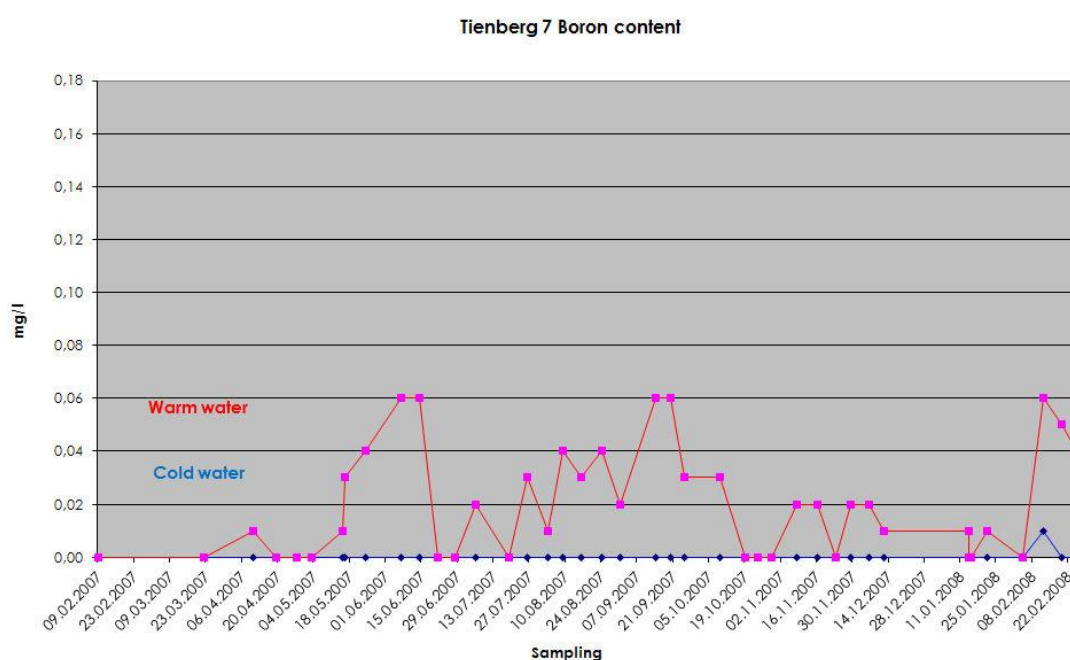


Figura 11 Cantidad de boro – Valores anuales

Las cantidades de boro vertidas son muy pequeñas. Sin embargo, muestran de forma clara que la desintegración del esmalte se está produciendo en el interior del acumulador. La descarga de boro no sigue la del fluoruro. Este comportamiento es especialmente crítico. Una vez que se ha introducido el fluoruro, se produce una desintegración permanente del esmalte. Habría que examinar con más detalle lo que ocurre en el acumulador entre los iones cargados eléctricamente y el ánodo.

Análisis del agua

De acuerdo con estos resultados, examinamos las compañías de agua y los análisis correspondientes. En Nordharz hay dos grandes empresas de agua: la Harzwasserwerke de Hildesheim, con el eslogan «agua maravillosamente blanda», y la empresa de suministro de agua de distrito Elbaue-Ostharz, en Torgau. Aquí el agua del embalse procede, entre otras, de la presa de Rappbode gracias a las obras hidráulicas de Wienrode. En el informe anual del agua potable de 2010 se hace referencia a una reducción constante de los niveles de dureza.



Como no existe un valor mínimo para el calcio en la normativa sobre agua potable, las compañías de agua pueden proceder de este modo. Las compañías de agua utilizan la disminución de la dureza como reclamo para sus ventas. Corresponde a los consumidores informarse de los inconvenientes del agua demasiado blanda. El agua blanda no tiene buen sabor, ya que carece de los minerales esenciales que el cuerpo necesita. El agua blanda daña otros materiales. La empresa Harzwasserwerke de Hildesheim ya no aumenta los niveles de dureza, sino que ajusta el valor del pH con sosa cáustica. Los rangos de dureza se determinan en la **Figura 12**. El agua de los embalses del Harz contiene menos de 1,5 milimoles de carbonato cálcico por litro.

Hardness range „soft“ less than 1,5 millimoles
Calcium carbonate per litre (corresponds to 8,4 °dH)

Hardness range „medium“ 1,5 to 2,5 millimoles Calcium
carbonate per litre (corresponds to 8,4 °dH to 14° dH)

Hardness range „hard“ more than 2,5 millimoles Calcium
carbonate per litre (corresponds to more than 14 °dH)



Figura 12: Rangos de dureza

La fórmula de la **Figura 12** muestra la unión del calcio y el agua. Los efectos de la temperatura hacen que el carbonato de hidrógeno y el calcio disueltos vuelvan a transformarse en carbonato de calcio. El resultado es la cal.

En la **Tabla 2** se han recopilado algunos análisis del agua, también de zonas problemáticas conocidas.



Values in mg/l	TrinkwV 2011	Dillenburg 2015	Cyprus Nicosia 2008	Offenbach 2015	Halle Realmarkt 2013	Wunstorf Tienberg 7 2007
LW ($\mu\text{S}/\text{cm}$)	2790	415	764	686	232	139
pH-value	6,5-9,5	8,42	7,19	8,10	7,46	8,17
Aluminium	0,20	0,00	0,13	0,02	0,18	0,04
Nickel	0,02	0,00	0,00	0,01	0,00	0,00
Boron	1,00	0,00	0,66	0,10	0,00	0,00
Iron	0,20	0,00	0,00	0,01	0,00	0,00
Copper	2,00	0,02	0,00	0,01	0,10	0,00
Sodium	200,00	54,36	98,07	18,90	7,94	6,13
Magnesium		5,27	10,22	23,00	3,56	2,86
Barium		0,02	0,00	0,00	0,00	0,00
Calcium		34,59	22,72	77,00	29,15	14,70
Zinc		0,00	0,96	0,00	0,00	0,00
Lithum		0,00	0,02	0,00	0,00	0,00
Potassium		0,61	4,88	4,60	0,00	0,69
Total K	203,42	94,87	137,66	123,65	40,93	24,42
Fluoride	1,50	0,15	0,00	0,09	0,00	0,32
Chloride	250,00	11,67	192,02	42,00	11,46	8,54
Nitrate	50,00	7,24	0,00	33,00	4,69	6,15
Sulphate	250,00	18,97	51,62	121,00	37,76	26,39
Phosphate		0,00	0,00	0,00	0,00	
Total A	551,50	38,03	243,64	196,09	53,91	41,40
K/A	0,37	2,49	0,57	0,63	0,76	0,59

Tabla 2: Análisis de agua

A modo de comparación, también se incluyen los valores de la normativa de calidad del agua y un análisis del agua normal de Dillenburg.

Utilizando la relación entre las cantidades de cationes y aniones (K/A) se puede predecir la formación de capas protectoras en las unidades. De acuerdo con las normas de calidad del agua, es posible utilizar agua muy corrosiva. Como no se estipulan cantidades mínimas para la dureza, se obtiene una relación K/A de 0,37. En este tipo de agua y con un ánodo de corriente impresa no se puede formar una capa protectora. Si la conductancia es inferior a $100 \mu\text{S}/\text{cm}$, la experiencia nos dice que un acumulador esmaltado no durará mucho.

Cuando hay suficientes cationes causantes de la dureza en el agua no hay problemas con el fluoruro. El análisis del agua de Dillenburg lo demuestra. Cuanto menor sea la



relación K/A y la conductividad, más crítico será el comportamiento de la corrosión con determinados esmaltes directos. Si le añadimos un alto valor del pH y contenido de sulfuro, la tasa de fracaso aumenta drásticamente.

Estudio comparativo de esmaltes

Ante estos hallazgos, se planteó la cuestión de por qué los antiguos acumuladores revestidos con esmalte de cobertura no tenían problemas con estas aguas. En primer lugar, el aumento de la dureza del agua del embalse ha cambiado. Sin embargo, en otras zonas con problemas con el agua no hubo fallos con los esmaltes de cobertura. El aumento del grosor de la capa de los esmaltes de fondo y de cobertura podría ser la causa. Con una capa más gruesa, el esmalte tiene una vida útil más larga. La causa podría deberse a un comportamiento de corrosión hasta ahora desconocido.

Con el fin de aclarar este punto, y de acuerdo con los análisis descritos, desarrollamos varias aguas sintéticas y probamos diferentes tipos de esmalte. Utilizando una de estas composiciones de agua sintética pudimos conseguir un resultado satisfactorio. Las pérdidas de peso de esta prueba pueden verse en la **Tabla 3**.

Typ	g/m ²
Comparable enamel on the market	>30
Direct-on enamel by Wendel before 2008	17
Direct-on enamel by Wendel after 2008	<10
Cover coat enamel by Wendel green	4

Tabla 3: Pérdida de peso en agua sintética



La prueba con agua sintética muestra diferencias muy claras entre los distintos tipos de esmalte. Hay que tener en cuenta que todos los esmaltes probados superan la prueba DIN 4753 T3.

Nuevos esmaltes directos para acumuladores de agua caliente

Sobre la base de estos nuevos hallazgos, comprobamos todos los esmaltes directos para acumuladores de agua caliente que se producían hasta entonces. Los resultados fueron muy instructivos y condujeron al desarrollo de un nuevo grupo de esmaltes directos para acumuladores de agua caliente. El objetivo de este desarrollo era transferir las propiedades de los esmaltes de cobertura para acumuladores de agua caliente a los esmaltes directos. Como la composición de los esmaltes variaba considerablemente, no fue fácil conseguir un resultado óptimo. El desarrollo, y en particular los ensayos de producción fueron extremadamente costosos y prolongados. Los esmaltes ya utilizados para acumuladores de agua caliente se centraban en la resistencia al ácido. El ataque del agua se lleva a cabo a través de mecanismos de corrosión ácida. Este es el proceso a seguir para conseguir pérdidas de masa reducidas con respecto a la norma DIN 4753 T3. Sin embargo, para responder al nuevo mecanismo de corrosión descrito anteriormente, los esmaltes deben presentar también resistencia a los álcalis y al flúor. Por lo tanto, una pérdida de masa reducida según la norma DIN 4753 T3 no garantiza una resistencia universal.

Los esmaltes desarrollados para cumplir estas condiciones también muestran niveles de migración especialmente bajos. Dado que la Umweltbundesamt (Agencia Federal Alemana de Medioambiente) emite directrices en este ámbito, los nuevos tipos de esmalte cumplen los requisitos sin ningún problema.

Resumen

Desde 2005 se han presentado quejas sobre acumuladores con daños que hasta ese momento se desconocían. Nunca se había producido un daño semejante en los acumuladores revestidos después de una vida útil tan corta.

Tras exhaustivas investigaciones, se pudo explicar la causa de los daños. La dureza del agua blanda de embalse no se modifica ni lo más mínimo. Por lo tanto, la acción reguladora del calcio deja de existir. Al mismo tiempo, esta agua se mezcla con agua de manantial y da lugar a composiciones de agua que son corrosivas. Estas aguas blandas contienen más aniones que cationes. Con una proporción de cationes y aniones inferior a 1, el agua puede ser corrosiva para los materiales esmaltados. Si el agua contiene además fluoruro y un alto contenido en sulfatos, la corrosión química se intensifica. Estas aguas alcanzan a menudo el límite de pH 9,5 establecido en la normativa sobre agua potable.

Este nuevo tipo de corrosión del esmalte ha llevado al desarrollo de un nuevo grupo de esmaltes directos para los acumuladores de agua caliente. Las nuevas composiciones combinan las propiedades del esmalte de cobertura de acumuladores de agua caliente



con las de los esmaltes directos. Para combinar las propiedades de ambos tipos fue necesario realizar amplios ensayos de producción. Los nuevos tipos de esmalte satisfacen los estrictos requisitos de migración del criterio sobre esmalte/cerámica de la UBA (Agencia Federal Alemana de Medioambiente). Para los fabricantes de acumuladores de agua caliente que utilizan estos tipos de esmalte, la corrosión del esmalte ya no es un problema.

Bibliografía

1. A.H.Dietzel, Emailierung. Páginas 70-71
2. Firma Magontec, Imagen 5+6
3. Firma Wendel, Imagen 1-4, 8-11
4. <http://www.harzwasserwerke.de/index2.html?trinkwasser.html~haupt>, Imagen 7