

Corrosion

Tecnología de los Materiales Metálicos

La causa principal de todas las reacciones entre los metales y el medio ambiente es una disminución de la energía libre del sistema como resultado de la reacción. En algunos casos se puede reducir la fuerza impulsora de la acción corrosiva por medio del uso de metales nobles.

En la mayoría de los casos se controla la corrosión reduciendo la velocidad a la que actúa la reacción.

Hay dos tipos principales de corrosión : la electroquímica y la oxidación a temperaturas elevadas.

Corrosión electroquímica

Ocurre a temperatura cercana a la ambiente como resultado de la reacción de los metales con el agua o con soluciones acuosas de sales, ácidos o bases.

En esta hay dos reacciones principales, una en el ánodo y otra en el cátodo.

Las anódicas siempre son reacciones de oxidación, por lo que destruyen el ánodo disolviéndolo como un ion.

Las reacciones catódicas son siempre reductoras y usualmente no afectan al metal.

Los electrones producidos en la reacción anódica fluyen a través del metal y se consumen en la reacción catódica.

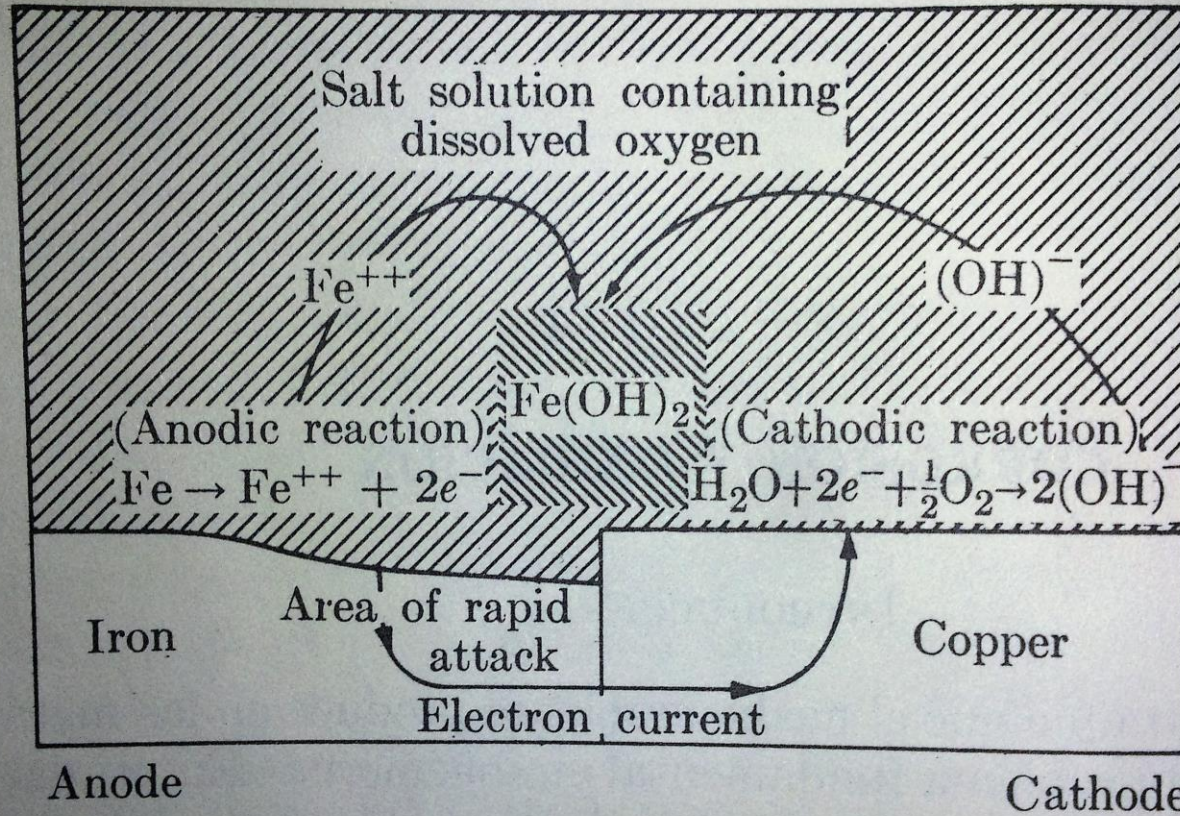


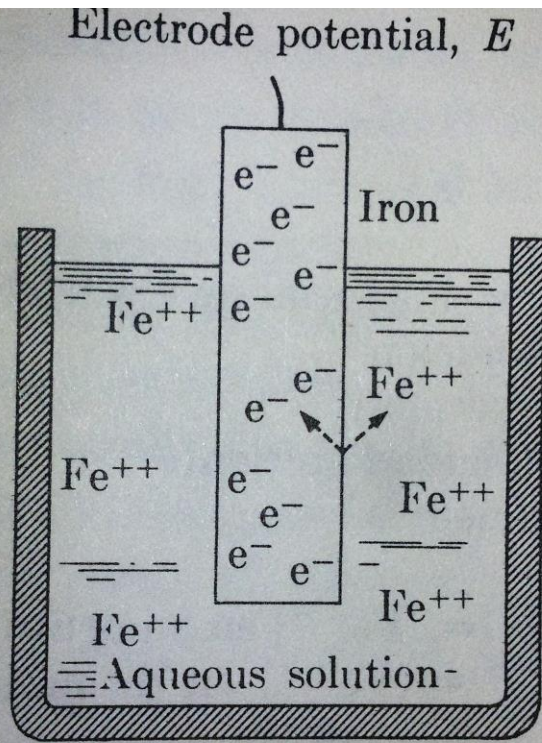
FIG. 11-1. Schematic illustration of typical electrochemical corrosion.

La disposición de los productos de reacción es decisiva para controlar la velocidad de la corrosión: estos productos pueden disolverse o desprenderse como gases, y en este caso no inhiben la continuidad de la reacción; o pueden formar un compuesto insoluble que cubra la superficie metálica, para reducir eficazmente la velocidad de corrosión.

Potencial de electrodo

Es una determinación eléctrica de la tendencia del metal a donar electrones y que sirve como criterio básico de la facilidad de corrosión.

Para determinar este valor, se considera que la muestra metálica y su solución son la mitad de una celda completa. Por esto, debe elegirse una segunda semicelda para formar un sistema electroquímico y realizar las medidas de comparación o de valoración.



11-2. Schematic illustration of the anodic (corrosion) reaction $\text{Fe} \rightarrow \text{Fe}^{++} + 2e^-$, showing the important role of the liberated electrons in the electrode potential.

La más usada es la semicelda de hidrógeno que consiste en hidrógeno gaseoso H_2 a una atmósfera de presión, con iones hidrógeno H^+ con actividad de uno, en contacto con un electrodo de platino.

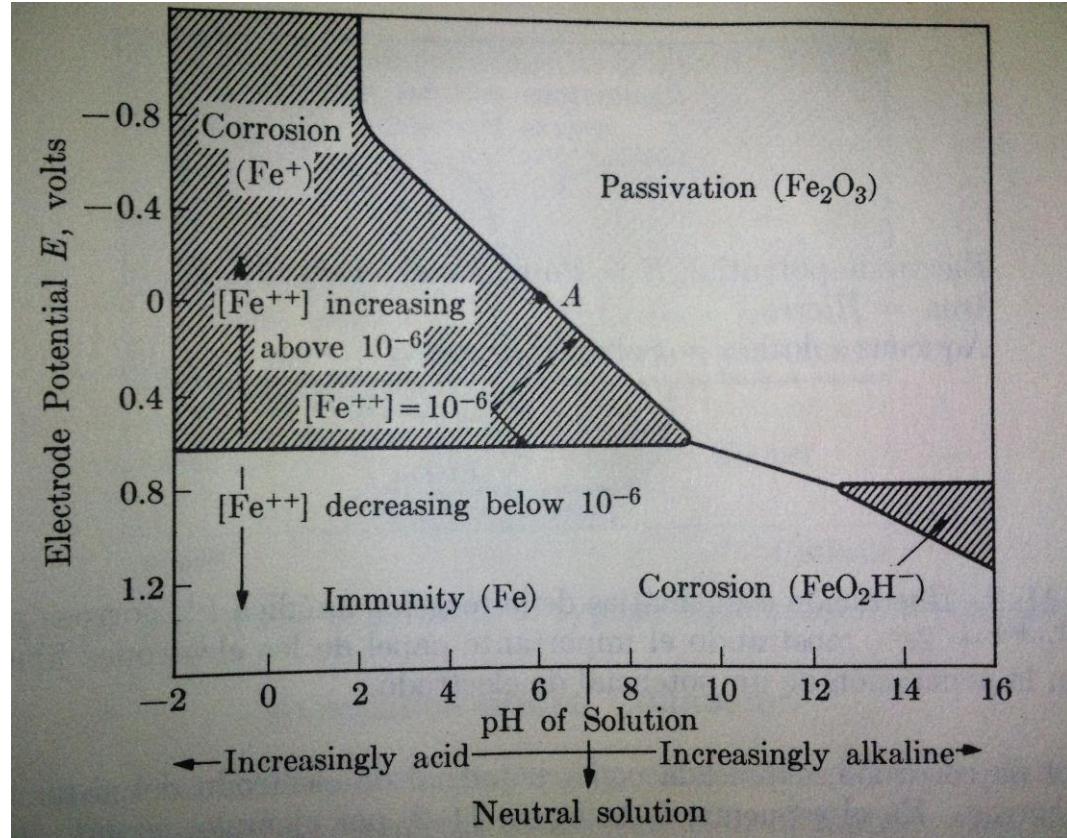
Al establecer un valor de potencial para cualquier reacción con respecto a esta celda, la variación de la concentración en solución de cualquier ion provocará un cambio en el potencial del electrodo con respecto al normal E^0 , descrito por la ecuación

$$E = E^0 - \frac{0.059}{n} \log c$$

Donde c es la concentración de los iones reactantes en unidades de mol/L y n es la valencia del ion.

Diagramas de Pourbaix

Es un diagrama de potencial de electrodo en función de la concentración ion hidrógeno (E en función de pH).



Cuando el hierro está en contacto con una solución acuosa, los potenciales de electrodo próximos a E^0 corresponden a un equilibrio con grandes concentraciones de iones hierro en solución. Por tanto, el hierro tiende a entrar rápidamente en solución (corroerse) cuando está en contacto con el agua en este intervalo de potenciales de electrodo.

Estos potenciales se desarrollan de manera natural debido a las reacciones de corrosión.

Si se modifica este potencial por medio de una fuente eléctrica externa, se hará pasar el sistema a la región que en el diagrama de Pourbaix se menciona como de “inmunidad”, por lo que no se da la corrosión.

El valor límite de voltaje en un metal es inmune a la corrosión se obtiene usando una concentración suficientemente pequeña en la ecuación

$$E = E^0 - \frac{0.059}{2} \log 10^{-6} = +0.44 - (0.0295)(-6) = +0.62 \text{ volts}$$

Por tanto a partir de potenciales de +0.62 el hierro es inmune a la corrosión.

En la pasivación del hierro, se da una reacción en la que intervienen iones Fe^{2+} y una capa de Fe_2O_3 en la superficie



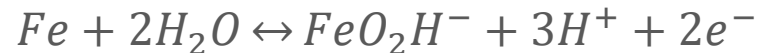
En esta reacción, las concentraciones de Fe^{2+} y H^+ se mantienen en equilibrio con Fe_2O_3 sólido.

$$\frac{[H^+]^6}{[Fe^{2+}]} = 10^{-24}$$

Y por tanto, la concentración de H^+ requerida es 10^{-6} , lo que corresponde a un pH de 6 para el valor $E=0$.

La importancia de la pasivación como medio para controlar la corrosión varía de un metal a otro.

Existen otras regiones de corrosión en el diagrama del hierro para reacciones como



En condiciones especiales se plantea el problema de fragilización cáustica. Se presenta cuando se acumulan álcalis sobre regiones específicas (por ejemplo, remaches, uniones, etc.) para ocasionar una corrosión acelerada si el metal contiene tensiones no uniformes en dichas zonas.

Otro problema puede surgir cuando se producen especies que liberan hidrógeno, por ejemplo Na_2FeO_2 en una solución de NaOH . El hidrógeno liberado se absorbe por el metal de hierro, ocasionando *fragilización por hidrógeno* con la disminución en la ductilidad.

COMPARACIÓN ENTRE LA SERIE GALVÁNICA EN AGUA DE MAR Y
LA SERIE ELECTROMOTRIZ

Serie galvánica en agua de mar	Serie electromotriz†
Extremo anódico (corroído)	
Magnesio	Li, Li ⁺ +3,02 voltios
Aleaciones de magnesio	K, K ⁺ 2,92
Cinc	Na, Na ⁺ 2,71
Acero galvanizado	Mg, Mg ⁺⁺ 2,34
Aluminio	Al, Al ⁺⁺⁺ 1,67
Cadmio	Zn, Zn ⁺⁺ 0,76
Aleaciones de aluminio	Cr, Cr ⁺⁺ 0,71
Acero	Fe, Fe ⁺⁺ 0,44
Hierro forjado	Cd, Cd ⁺⁺ 0,40
Hierro fundido	Co, Co ⁺⁺ 0,28
Soldadura 50-50	Ni, Ni ⁺⁺ 0,25
Acero inoxidable 18-8 (activo)	Sn, Sn ⁺⁺ 0,14
Plomo	Pb, Pb ⁺⁺ 0,13
Estaño	H ₂ , H ⁺ 0,00 (Referencia)
Metal Muntz	Bi, Bi ⁺⁺⁺ -0,23
Níquel	Cu, Cu ⁺⁺ -0,34
Latón amarillo	Hg, Hg ⁺⁺ -0,80
Latón rojo	Ag, Ag ⁺⁺ -0,80
Cobre	Pt, Pt ⁺⁺ -1,2
Cuproníquel 70-30	Au, Au ⁺ -1,7
Acero inoxidable 18-8 (pasivo)	
Extremo catódico (protegido)	

Factores en la velocidad de corrosión

El problema práctico es controlar la velocidad de corrosión para obtener un tiempo de vida satisfactorio.

El potencial real de cualquier par metálico es la diferencia algebraica entre los potenciales de electrodo de cada uno de los metales y es igual a

$$E_{Fe}^0 - E_{Cu}^0 = 0.44 - (-0.34) = 0.78 \text{ volts}$$

Este proceso se da por los siguientes pasos

- 1.Reacción anódica en el hierro
- 2.Corriente de electrones desde el hierro al cobre
- 3.Reacción catódica sobre el cobre
- 4.Corriente iónica de Fe^{2+} y $(OH)^-$ en la solución acuosa

La corriente de corrosión i debe circular a lo largo de cada uno de los pasos.
Según la ley de Ohm

$$i = \frac{E_1 - E_3}{R_2 + R_4}$$

Así pues, se puede disminuir la corriente de corrosión aumentando la resistencia eléctrica. La resistencia metálica R_2 es pequeña en las condiciones de corrosión mencionadas, aunque puede hacerse más grande aislando el hierro.

Por su parte, la resistencia electroquímica R_4 es alta en soluciones diluidas, pero disminuye al ir aumentando la concentración.

En cuanto a la suma de potenciales, es de gran importancia.

La relación $E_1 - E_3$ determina cuál de los dos metales se corroe: será el que se sitúe más arriba en la serie electromotriz, en este caso el Fe.

En un par Fe-Cu, es el hierro el que se corroe; pero en el par Fe-Zn, es el Zn el que lo hace, para invertir el sentido de la corriente y quedando protegido el Fe.

La polarización es el otro factor a considerar. Esto implica la posibilidad de añadir cambios a los electrodos para ocasionar que la diferencia de potencial sea menor a la del equilibrio. Por ejemplo, la acumulación de productos de reacción, formación de capas protectoras, etc.

La pasivación es un ejemplo de polarización anódica. Sin embargo tiene el riesgo de que cualquier rotura de la película puede dar lugar a intensas corrosiones localizadas, como la corrosión por picaduras.

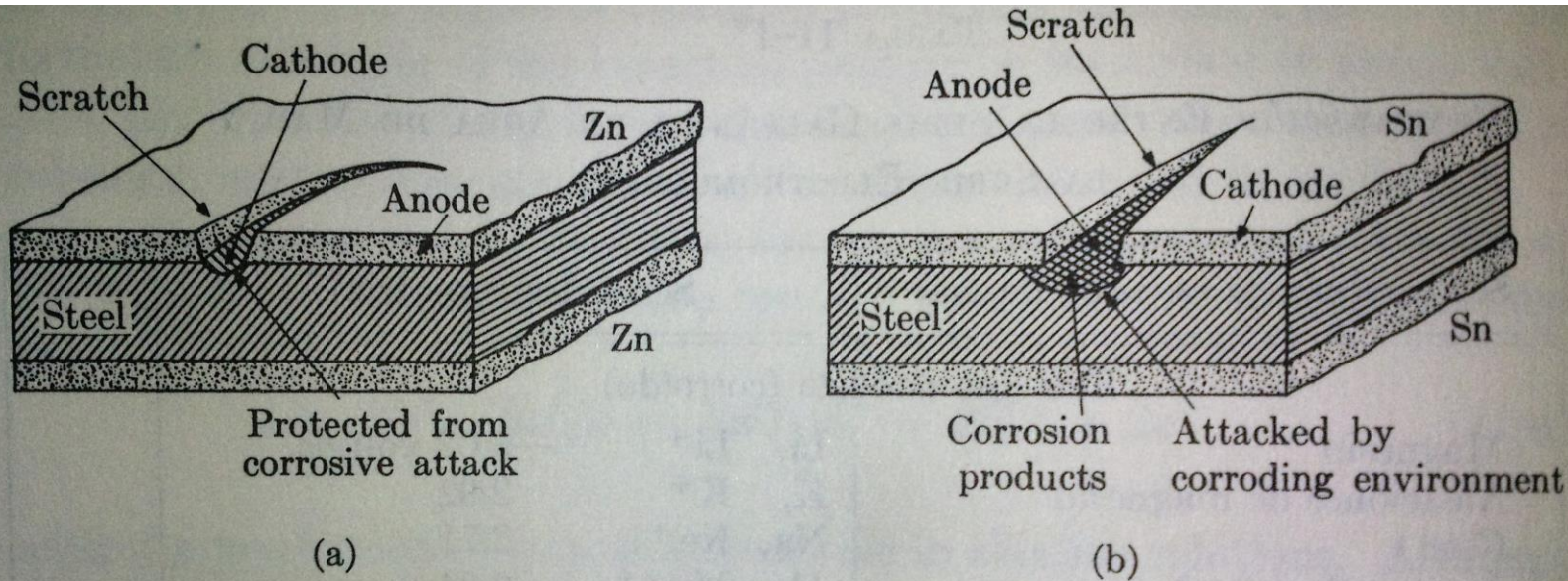


FIG. 11-4. Difference in corrosion behavior of two types of coated steel when the mechanical protection is locally removed by a scratch (after Van Vlack). (a) In galvanized steel the zinc coating is sacrificially corroded, thus protecting the iron. (b) In tinfoil the tin layer is cathodic and causes severe local corrosion of the iron.

Las reacciones catódicas no causan una destrucción corrosiva directa y son muy importantes en el control de la corrosión. Por ejemplo, en el par Fe-Cu, la especie que en realidad reacciona es el H, el cual se acumula en la superficie del cobre para producir una capa protectora y evitando la reacción posterior.

En soluciones suficientemente ácidas el H puede combinarse para formar H₂ y escapar de la superficie del cátodo, aunque usualmente se produce una reacción en la que interviene el oxígeno. El oxígeno se difunde hasta la superficie del cátodo y elimina la capa protectora, formando agua.

Por tanto, en el hierro la velocidad de corrosión está determinada por la velocidad a la que el oxígeno puede difundirse en el metal reactante.

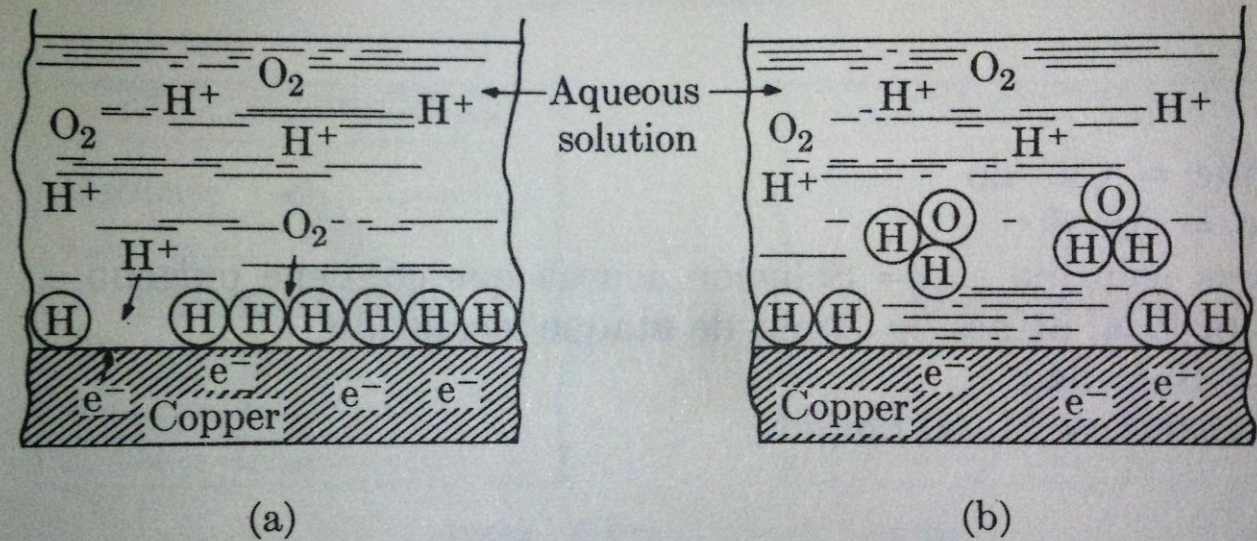


FIG. 11-5. Schematic illustrations of two important cathodic reactions. (a) Polarization of the cathodic surface by the discharging of H^+ ions to form a layer of hydrogen atoms. (b) The action of dissolved oxygen in removing hydrogen atoms from the surface (depolarization).

La distribución de las zonas catódicas es un problema importante para evitar la corrosión en un metal dado. Normalmente se producirán gran cantidad de áreas microscópicas tanto anódicas como catódicas adyacentes entre sí para producir finalmente una corrosión uniforme aún cuando se tenga una zona protegida. En otras ocasiones puede tenerse una estabilización de las zonas anódica y catódica para producir una intensa corrosión localizada.

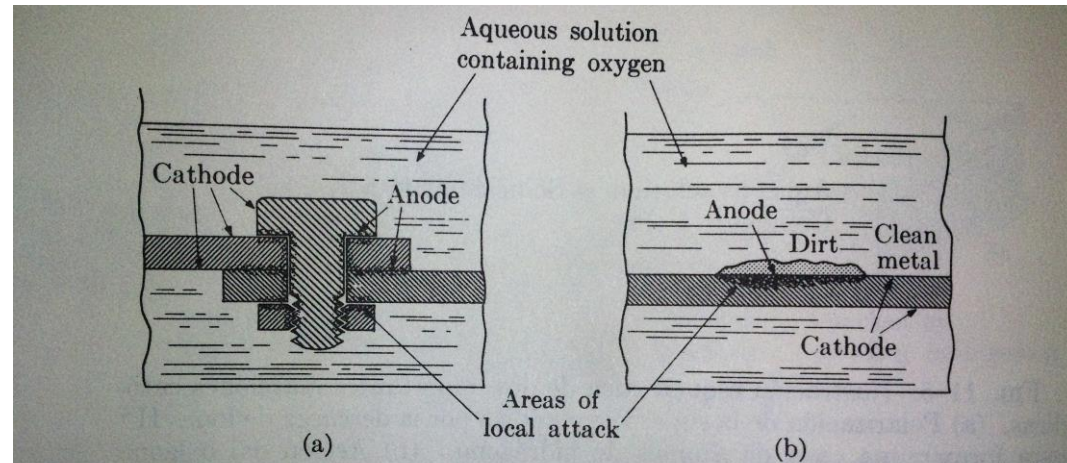


FIG. 11-6. Examples of localized corrosion caused by differential aeration (after Van Vlack). (a) Anodic areas established in crevices of a bolted assembly where oxygen concentration is low. (b) Effect of dirt in permitting localized attack by preventing access of oxygen.

Componentes de una celda electroquímica

1. El ánodo cede electrones al circuito y se corroe
2. El cátodo recibe estos electrones; los iones se combinan con los electrones y se obtiene un subproducto en el cátodo
3. Contacto físico entre el cátodo y ánodo que permita el flujo de electrones
4. El electrolito líquido (o sólido) permite el flujo de iones desde el ánodo al cátodo

Reacción anódica



Reacciones catódicas

De electrodo de hidrógeno:



De electrodo de oxígeno



Suponga que se disuelve 1 g de cobre como Cu^{2+} en 1000 g de agua. Calcule el potencial del electrodo en la semicelda de cobre en el electrolito. Suponga $T=25^\circ\text{C}$, $PA \text{ Cu} = 63.54 \text{ g/mol}$.

Por la Ley de Faraday se obtiene la cantidad depositada (chapado) en el cátodo:

$$w = \frac{ItM}{nF} = \frac{iAtM}{nF}$$

Donde w es el peso de metal depositado (g), I es la corriente (A), M es la masa atómica, n es la carga del ion, A es el área superficial del electrodo, t es el tiempo de aplicación de la corriente (s) y F es la constante de Faraday (96500 C).

Diseñe un proceso de electrochapado de una capa de 0.2 cm de grueso de cobre en una superficie catódica de 1x1 cm. $\rho_{Cu}=8.93 \text{ g/cm}^3$.

Un recipiente de hierro de 10x10 cm de base contiene un líquido corrosivo hasta una altura de 20 cm. Como resultado de una celda electrolítica se produce una corriente y 4 semanas después el recipiente disminuye de peso en 70 g. Calcule (a) la corriente y (b) la densidad de corriente en la corrosión del hierro.

$M_{\text{Fe}}=55.847 \text{ g/mol}$.

Tipos de corrosión electroquímica

El ataque uniforme se debe a la microestructura del metal.

El ataque galvánico se presenta cuando ciertas áreas actúan siempre como cátodos y otras como ánodos, por lo que se desarrolla una celda galvánica. Se tienen 3 tipos:

Celdas de composición

Se tienen cuando dos metales o aleaciones forman una celda electrolítica, por ejemplo en un uniones por soldadura o aleaciones de dos fases con diferencias en concentración. Por ejemplo, la ferrita es anódica con respecto a la cementita.

En estos casos, la corrosión intergranular se presenta cuando un precipitado de otra fase o la segregación en los límites de grano actúan como electrodo en esas zonas.

En aleaciones de Zn, el Cd, Pb y Sn segregan en las fronteras de grano. En los aceros austeníticos inoxidable, los carburos de cromo pueden precipitar en las fronteras de grano, por lo que el cromo se elimina de la austenita, haciéndola menos resistente.

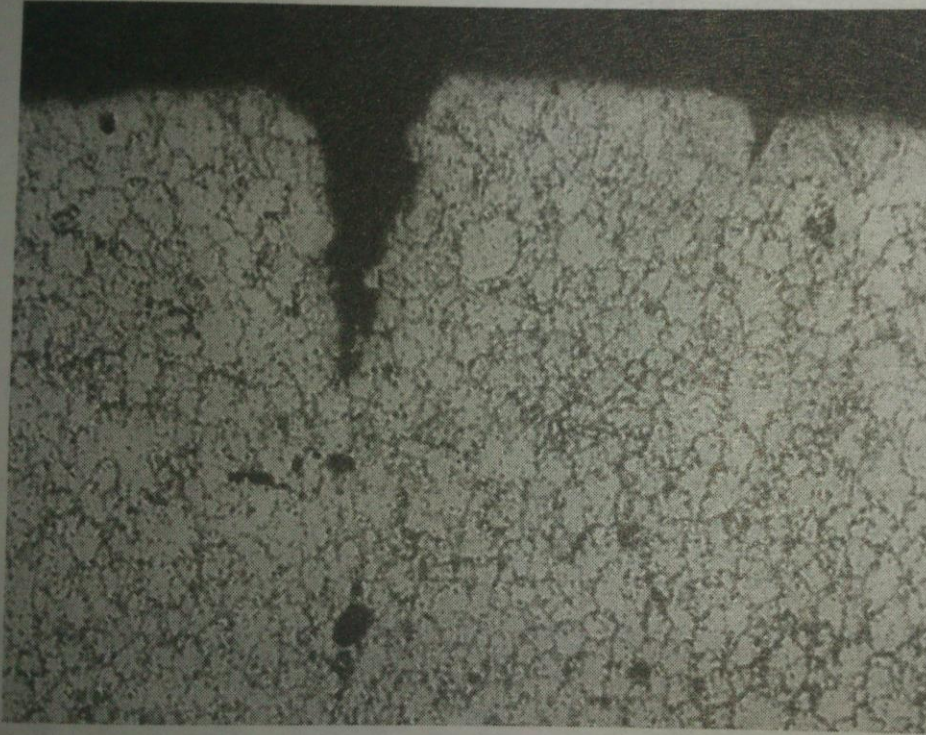


Figura 23-7

Microfotografía de
en una pieza de zi
La segregación de
de grano produce
microgalvánicas (!
cortesía de Don A

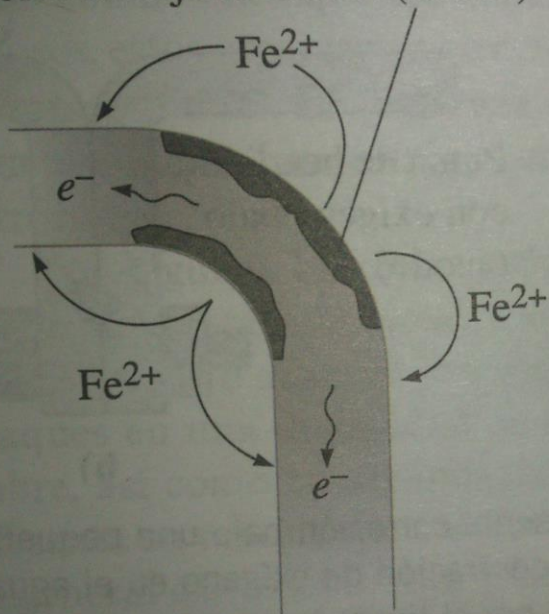
Celdas de esfuerzo

Se forman cuando se producen zonas con diferentes esfuerzos acumulados. Las zonas de más alta energía (mayor esfuerzo) actúan como ánodos. También las zonas de mayor densidad de FG o tamaño de grano menor actúan como ánodos. Es por ello que las zonas trabajadas en frío son más frágiles y más susceptibles de ataque.

Celdas de concentración

Aparecen debido a diferencias en concentración del electrolito. Una diferencia en concentración de iones metálicos produce una diferencia en el potencial del electrodo, por lo que el metal en contacto con la solución más concentrada es el cátodo y el que está en contacto con la solución diluida actuará como ánodo.

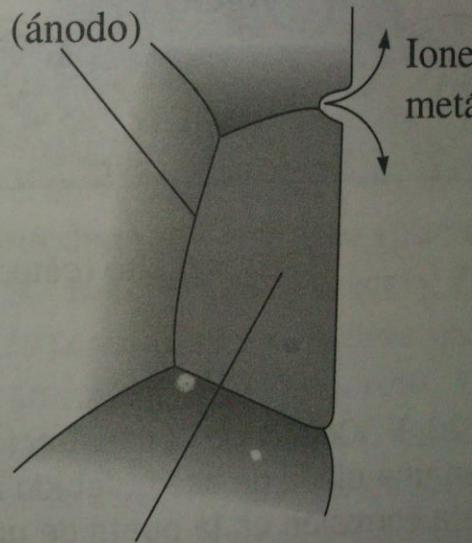
Elevados esfuerzos residuales en el doblado trabajado en frío (ánodo)



Esfuerzos residuales bajos en acero no doblado (cátodo)

a)

Límites de grano, con energía más alta (ánodo)



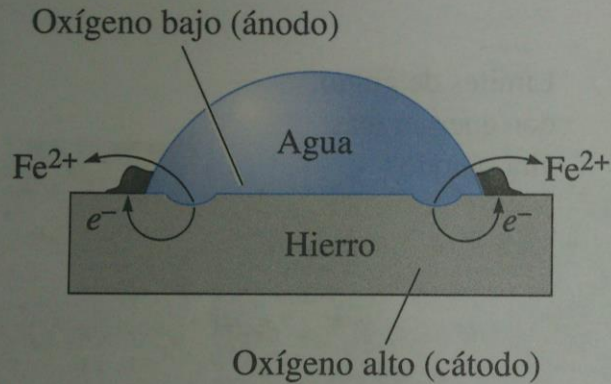
Interior de granos con menor energía (cátodo)

b)

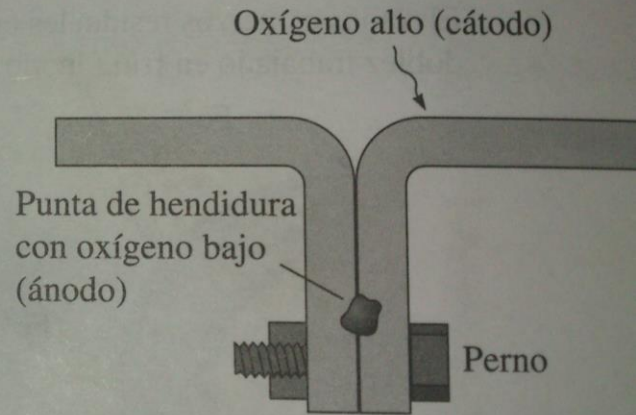
Este tipo de celda se presenta cuando se tiene un electrodo de oxígeno, es decir, presencia de agua y aire. Los electrones fluyen de la zona con bajo oxígeno a la zona de alto oxígeno.

Por ejemplo, la herrumbre o las gotas de agua protegen del oxígeno al metal base, pero el metal bajo el depósito actúa como ánodo y se corroe (corrosión por picaduras).

Las grietas y hendiduras tienen menos concentración de oxígeno que la base metálica, por lo que una grieta actuará como ánodo, causando corrosión por hendidura.



a)



b)

Figura 23-9 Celdas de concentración: a) Se presenta corrosión bajo una pequeña gota de agua en una placa de acero debido a la baja concentración de oxígeno en el agua. b) Se presenta corrosión en la punta de una hendidura por el limitado acceso a oxígeno.

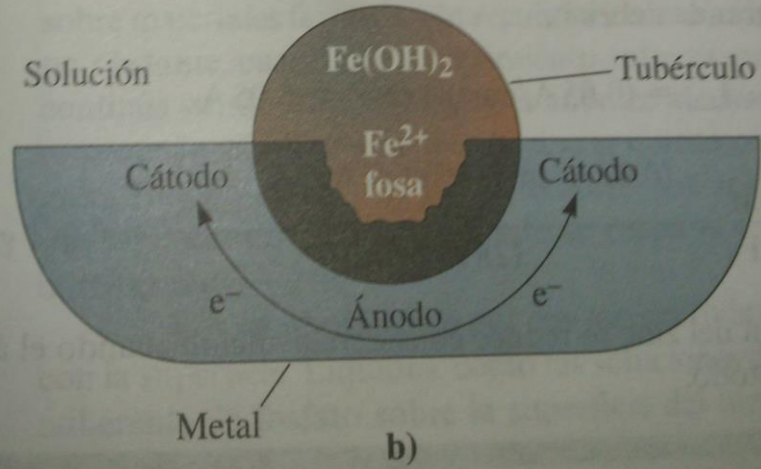
Corrosión microbiana

En ambientes acuosos pueden crecer cierto tipo de microorganismos que estimulen la corrosión electroquímica. Estas bacterias pueden causar ataques a aceros, aceros inoxidable, aluminio y cobre.

Este tipo de colonias pueden producir celdas de concentración de oxígeno también. Las áreas cubiertas por colonias son anódicas, mientras que las que no están cubiertas son catódicas. Aquí se agrava el problema por la posibilidad de consumo de oxígeno que las colonias puedan presentar.



a)



b)

Protección contra la corrosión

Desde el diseño.

1. Impedir formación de celdas galvánicas. Pueden usarse metales o aleaciones semejantes en uniones.
2. Hacer que el área del ánodo sea mucho mayor que el área del cátodo. Esto limita la corriente que el cátodo puede aceptar. Por ejemplo, remaches de cobre en láminas de acero.
3. Evite las acumulaciones de agua estancada.
4. Evite hendiduras entre materiales ensamblados o unidos.
5. La parte corroída debe ser diseñada para un cambio fácil y rápido.

Se tiene un par Cu-Zn con densidad de corriente en el cobre de 0.05 A/cm^2 .
Calcule la pérdida de peso de Zn por hora si 1) el área del Cu es de 100 cm^2 y la de Zn es de 1 cm^2 ; 2) si el área del Cu es de 1 cm^2 y la del Zn es de 100 cm^2 .

Con recubrimientos

Se usan para aislar regiones anódicas y catódicas. Igualmente impiden la difusión de oxígeno o vapor de agua.

Los recubrimientos metálicos pueden ser de acero estañado y galvanizado por inmersión en caliente.

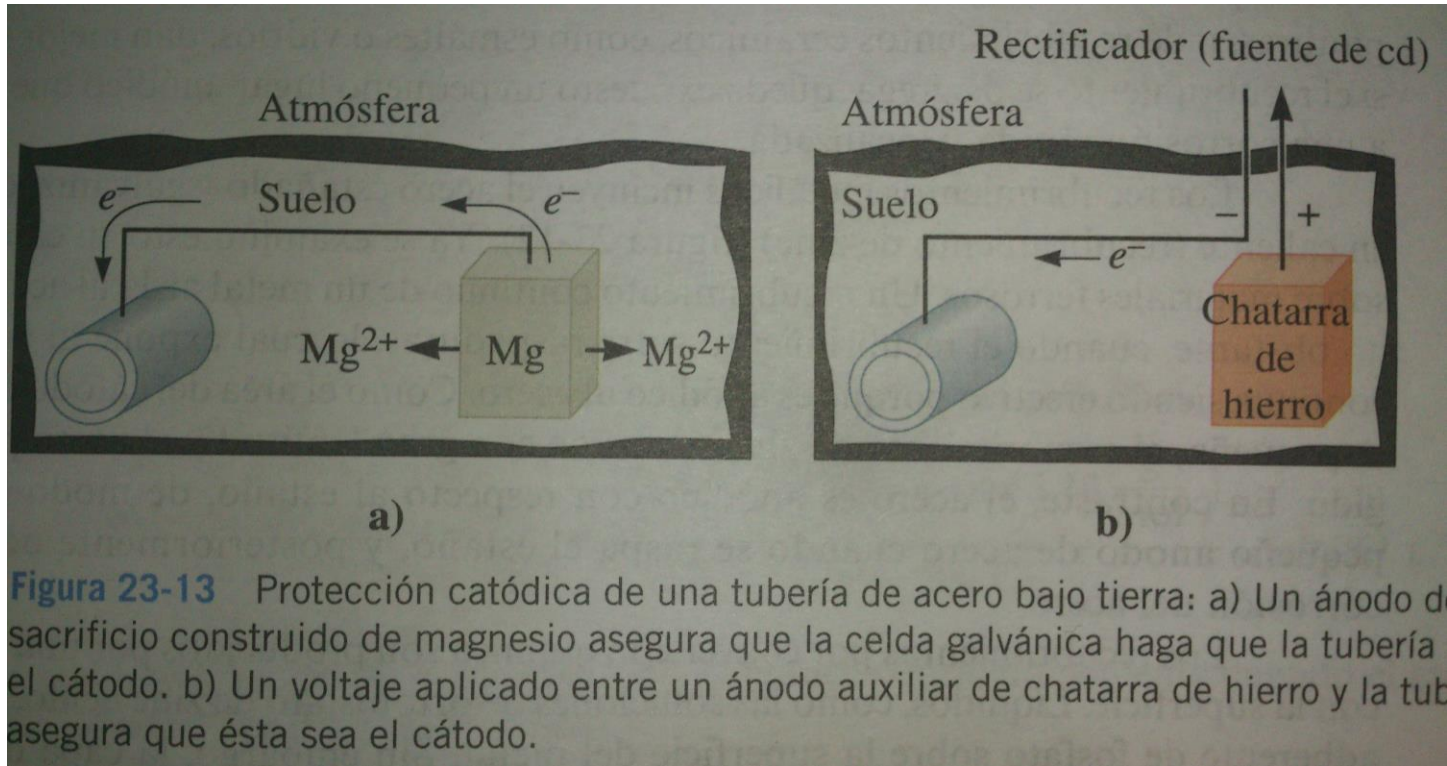
Existen recubrimientos que se adhieren al metal por medio de una reacción química, para producir fosfatos, por ejemplo. Las capas de fosfato son muy porosas, lo que mejora la adherencia de las pinturas. Dentro de esta categoría está la producción de óxidos de los metales depositados en la superficie.

Con Inhibidores

Son productos químicos que emigran hacia la superficie de alguno de los electrodos, produciendo polarización. Ejemplo, sales de cromato en radiadores, fosfatos, molibdatos y nitritos en plantas de energía eléctrica e intercambiadores de calor.

Por protección catódica

Es la aplicación de pequeñas corrientes a los metales para forzarlos a actuar como cátodos, ya sea por el uso de un ánodo de sacrificio o voltaje.



Por protección anódica o pasivación

Se expone al metal a soluciones oxidantes concentradas, para producir películas protectoras.

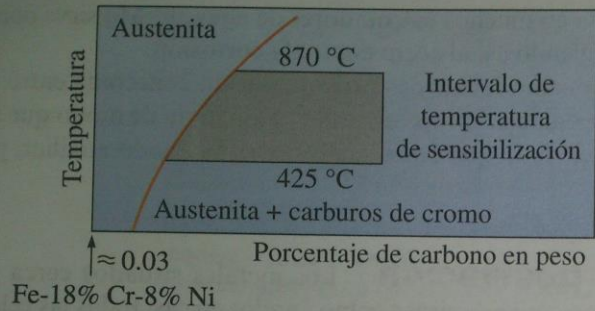
También se puede aumentar el potencial en el ánodo por encima de un cierto valor, por lo que se forma una película pasiva en la superficie, con polarización anódica, lo que impide la subsecuente corrosión.

Selección de materiales

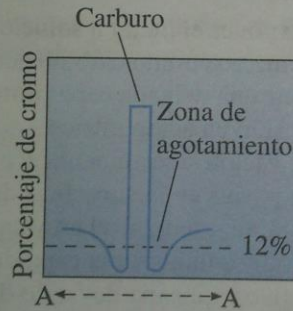
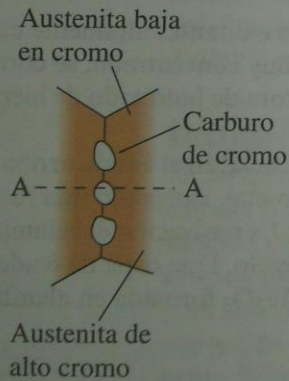
Los tratamientos térmicos son importantes para hacer más homogéneas las superficies metálicas (formación de celdas galvánicas), así como para reducir esfuerzos (celdas de esfuerzo).

Para la reducción de problemas en aceros austeníticos, se emplean varias técnicas:

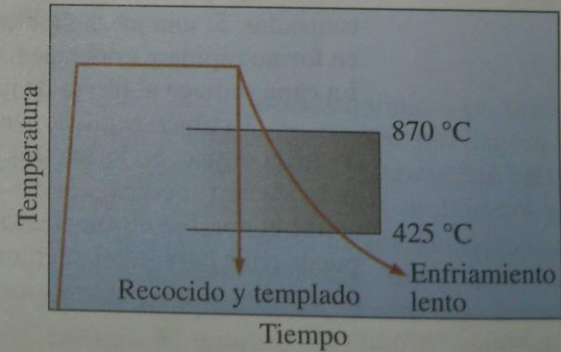
1. Aceros al bajo carbono con menos de 0.03 C, impide formación de carburos
2. Alto contenido de Cr.
3. Adiciones de Ti o Nb, para formar TiC o NbC; acero estabilizado.
4. Evitar el intervalo de 425 a 870°C.
5. Recocido y templado sucesivos, por encima de 870°C.



a)



b)



c)

Figura 23-14 a) Los aceros inoxidables austeníticos se convierten en sensibilizados cuando se enfrían lentamente en el intervalo de temperatura entre 870 y 425 °C. b) Un enfriamiento lento permite que se precipiten carburos de cromo en los límites de grano; se agota el contenido de cromo local. c) El recocido y templado para disolver los carburos puede impedir la corrosión entre granos.

Oxidación

Se produce un óxido sobre la superficie. La facilidad de oxidación depende de la energía libre de formación del óxido.

El tipo de película determina la rapidez a la que ocurre la oxidación.

$$\text{Relación } P - B = \frac{M_O \rho_M}{n M_M \rho_O}$$

Si esta relación es menor a uno, el óxido ocupa menor volumen que el metal. El recubrimiento será poroso y continuará la oxidación.

Si es entre 1 y 2, los volúmenes son semejantes y se forma una película protectora.

Si la relación es mayor a 2, el óxido ocupa mayor espacio, por lo que se expande y puede desprenderse.

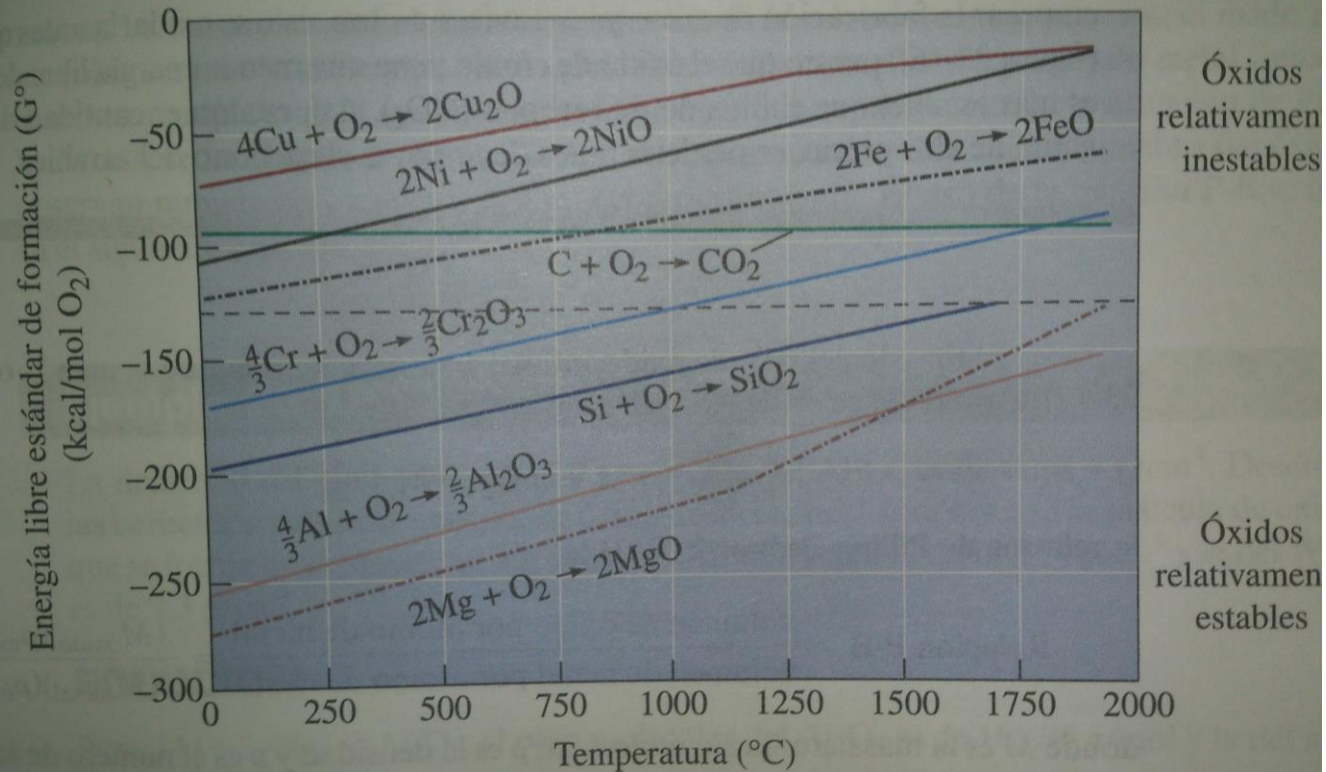


Figura 23-16 Energía libre estándar de formación de óxidos seleccionados como función de la temperatura. Una energía libre negativa grande indica un óxido más estable.