

CORROSIÓN Y DEGRADACIÓN DE LOS MATERIALES

INTRODUCCIÓN

En un grado u otro, la mayoría de los materiales experimenta algún tipo de interacción con gran número de diversos ambientes. A menudo, estas interacciones empeoran la utilidad de un material como consecuencia del deterioro de sus propiedades mecánicas (p. ej., ductilidad y resistencia), de otras propiedades físicas o de su apariencia. Ocasionalmente, el comportamiento de degradación de los materiales para algunas aplicaciones se ignora y las consecuencias son adversas.

Los mecanismos de deterioro son diferentes para los tres tipos de materiales. En los metales hay pérdida de material por disolución (**corrosión**) o por formación de una capa o película no metálica (*oxidación*). Los materiales cerámicos son relativamente resistentes al deterioro, que generalmente ocurre a elevadas temperaturas y en ambientes extremos; el proceso generalmente se denomina corrosión. El mecanismo y las consecuencias de la interacción polímeros-ambiente son diferentes de los metales y cerámicas y el término más frecuente usado es el de **degradación**. Los polímeros, en contacto con un disolvente líquido, pueden disolverse o pueden absorberlo e hincharse. También las radiaciones electromagnéticas (principalmente la ultravioleta) y el calor pueden alterar la estructura molecular de los polímeros.

En este capítulo se tratará el deterioro de cada uno de estos tipos de materiales, prestando especial atención al mecanismo, a la resistencia frente al ataque de varios ambientes y a las precauciones para prevenir o reducir la degradación.

CORROSIÓN DE METALES

La corrosión se define como el ataque destructivo e involuntario de un metal. Este ataque es electroquímico y generalmente empieza en la superficie. El problema de la corrosión metálica es de grandes dimensiones; en términos económicos, se estima que aproximadamente el 5% del producto interior bruto de un país industrializado se gasta para prevenir la corrosión y para mantener o reemplazar los productos afectados por las reacciones de corrosión. Las consecuencias de la corrosión son de todos conocidas. Ejemplos muy corrientes son las capas de herrumbre de la carrocería, del radiador y del tubo de escape de los automóviles.

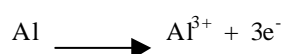
Los procesos de corrosión se utilizan, ocasionalmente, con ventaja. Por ejemplo, en los procedimientos de ataque de las superficies metálicas para poner en evidencia los límites de grano o los diferentes componentes microestructurales aprovechando que éstos tienen distinta reactividad química. La corriente generada en las pilas secas también es el resultado de un proceso corrosivo.

CONSIDERACIONES ELECTROQUÍMICAS

En los materiales metálicos, el proceso de corrosión es normalmente electroquímico; es decir, una reacción química en la cual hay una transferencia de electrones de una especie a otra. Una característica de los átomos metálicos es la pérdida o ganancia de electrones en una reacción denominada **oxidación**. Por ejemplo, un metal M, que tiene una valencia n (o n electrones de valencia) puede experimentar corrosión según la siguiente reacción



donde M se convierte en un ion con n+ cargas positivas al perder sus n electrones de valencia. Se utiliza e^{-} para simbolizar un electrón. Otros ejemplos de oxidación metálica son



La zona donde tiene lugar la oxidación se denomina **ánodo** y la oxidación a veces se llama reacción anódica.

Los electrones generados en cada átomo metálico que se oxida se transfieren a otra especie química en un proceso que se denomina reacción de **reducción**. Por ejemplo, algunos metales

experimentan corrosión en disolución ácida que contiene elevada concentración de iones hidrógeno (H^+). El ion H^+ se reduce como sigue:



y se desprende hidrógeno gas (H_2)-

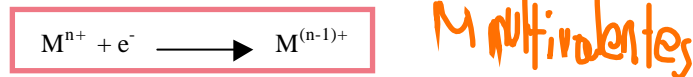
Según la naturaleza de la disolución a la que está expuesto el metal, pueden ocurrir otras reacciones de reducción. Una disolución ácida que contiene oxígeno disuelto se puede reducir de este modo:



Una disolución acuosa neutra o básica con oxígeno disuelto,



Los iones metálicos presentes en la disolución también se pueden reducir. Por ejemplo, los iones con más de un estado de valencia (iones multivalentes) la reducción puede ocurrir de la siguiente manera



donde el ion metálico disminuye su estado de valencia al aceptar un electrón. El ion metálico también puede reducirse a metal (estado neutro) según la siguiente reacción:



La zona donde tiene lugar la reducción se denomina **cátodo**. Es posible que ocurran dos o más reacciones de reducción simultáneamente.

La reacción electroquímica total consiste en la suma de las reacciones de oxidación y de reducción (deben existir al menos una reacción de oxidación y una reacción de reducción); a menudo la oxidación y la reducción se denominan *semireacciones*. No puede resultar acumulación de carga de electrones y iones; es decir, la velocidad total de oxidación debe ser igual a la velocidad total de reducción o, dicho de otro modo, los electrones generados en la oxidación se deben consumir en la reducción.

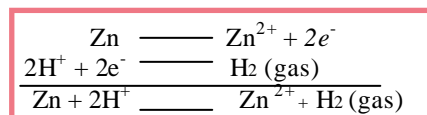
A continuación a modo de ejemplo, el metal zinc sumergido en una disolución ácida que contiene iones H^+ . En algunas zonas de la superficie metálica, el zinc experimenta oxidación o corrosión, como ilustra la Figura 1, de acuerdo con la siguiente reacción:



Como el zinc es un metal y, por lo tanto, un buen conductor eléctrico, estos electrones se transfieren a una zona próxima donde los iones H^+ se reducen:



Si no ocurren otras reacciones de oxidación o de reducción, la reacción electroquímica total es la suma de las reacciones anteriores



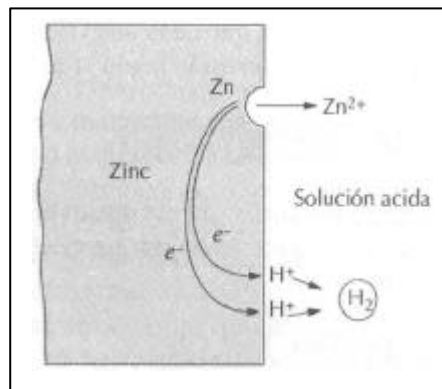
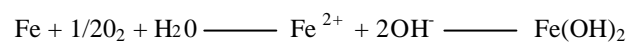
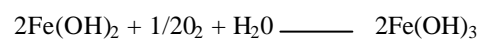


Fig. 1

Otro ejemplo es la oxidación del hierro en agua que contiene oxígeno disuelto. El proceso transcurre en dos etapas. En la primera, el Fe se oxida a Fe^{2+} como $Fe(OH)_2$,



En la segunda etapa el Fe^{2+} se oxida a Fe^{3+} como $Fe(OH)_3$,



El compuesto $Fe(OH)_3$ es el tan popular óxido.

Corno consecuencia de la oxidación, los iones metálicos pueden incorporarse a la disolución o pueden formar compuestos insolubles con elementos no metálicos.

SERIE GALVÁNICA

Tabla 18.2 La serie galvánica	
<p>Inactividad creciente (catódicos)</p> <p>↑</p> <p>↓</p> <p>Actividad creciente (anódicos)</p>	<p>Platino</p> <p>Oro</p> <p>Grafito</p> <p>Titanio</p> <p>Plata</p> <p>Acero inoxidable 316 (pasivo)</p> <p>Acero inoxidable 304 (pasivo)</p> <p>Inconel (80Ni-13Cr-7Fe) (pasivo)</p> <p>Níquel (pasivo)</p> <p>Monel (70Ni-30Cu)</p> <p>Aleaciones cobre-níquel</p> <p>Bronce (Cu-Sn)</p> <p>Cobre</p> <p>Latón (Cu-Zn)</p> <p>Inconel (activo)</p> <p>Níquel (activo)</p> <p>Estaño</p> <p>Plomo</p> <p>Acero inoxidable 316 (activo)</p> <p>Acero inoxidable 304 (activo)</p> <p>Fundición</p> <p>Hierro y acero</p> <p>Aleaciones de aluminio</p> <p>Cadmio</p> <p>Aluminio comercialmente puro</p> <p>Zinc</p> <p>Magnesio y aleaciones de magnesio</p>
	<p>Fuente: M. G. Fontana, <i>Corrosion Engineering</i>, 3ª ed. Copyright 1986 por McGraw-Hill Book Company. Reproducida con autorización.</p>

Esta serie representa las reactividades relativas de varios metales y aleaciones comerciales en agua de mar. Las aleaciones de la parte superior son catódicas y no reactivas, mientras que las de la parte inferior son anódicas. No se indica el voltaje.

La mayoría de los metales y aleaciones están sujetos a un mayor o menor grado de oxidación o corrosión en una gran variedad de ambientes. Son más estables en estado iónico que en estado metálico. En términos termodinámicos, existe una disminución de la energía libre al pasar del estado metálico al estado oxidado. Por este motivo, la mayoría de los metales se encuentran en la naturaleza formando compuestos: óxidos, hidróxidos, carbonatos, silicatos, sulfuros y sulfatos. Los metales nobles oro y platino son dos notables excepciones. Resisten la mayoría de los ambientes y por este motivo existen en la naturaleza en estado metálico.

FORMAS DE CORROSIÓN

Conviene clasificar la corrosión según el modo en que ésta se manifiesta. A veces la corrosión metálica se clasifica en ocho formas: uniforme, galvánico, por aireación diferencial, picaduras, intergranular, selectiva, erosión y corrosión bajo tensiones. A continuación se discuten las causas y procedimientos para prevenir cada una de estas formas de corrosión.

1 Ataque uniforme

El ataque uniforme es una forma de corrosión electroquímica que ocurre con igual intensidad en toda la superficie expuesta y suele producir herrumbre o depósito. A nivel microscópico, las reacciones de oxidación y de reducción tienen lugar al azar sobre la superficie metálica. Algunos ejemplos familiares son la herrumbre del acero y del hierro y el deslustrado de la vajilla de plata. Esta es probablemente la forma más común de corrosión y también la menos molesta porque se puede predecir y paliar con relativa facilidad.

2 Corrosión galvánica

La corrosión galvánica ocurre al unir eléctricamente dos metales o aleaciones, que tienen distinta composición, mientras están expuestos en un electrolito. El metal menos noble o el más activo experimenta corrosión en un ambiente particular; el metal inerte, el cátodo, queda protegido de la corrosión. Por ejemplo, los tornillos de acero se corroen en contacto con latón en un ambiente marino; o si un tubo de cobre se une con un tubo de acero en un calentador de agua doméstico, el acero se corroe en la vecindad de la unión. Según la naturaleza de la disolución, aparecen una o más reacciones de reducción que ocurren en la superficie del material catódico. La Figura 2 es una fotografía que muestra la corrosión galvánica.

La serie galvánica indica la reactividad relativa, en agua de mar, de varios metales y aleaciones. Al conectar dos aleaciones sumergidas en agua de mar, la situada en la posición más baja de la serie experimenta corrosión. Algunas aleaciones de la Tabla están agrupadas en corchetes. Las aleaciones de estos grupos tienen generalmente el mismo metal base, y hay poco riesgo de corrosión al conectar dos aleaciones del mismo grupo. También cabe destacar que algunas aleaciones están tabuladas dos veces, como por ejemplo el níquel y el acero inoxidable: en estado activo y en estado pasivo.

La velocidad del ataque galvánico depende de la relación de las áreas del ánodo y del cátodo expuestas al electrolito, y es directamente proporcional a dicha relación de áreas; esto es, para una determinada área catódica, un ánodo muy pequeño se corroe más rápidamente que un ánodo grande ya que la velocidad de corrosión depende más de la densidad de corriente que de la simple intensidad.

La corrosión galvánica se reduce significativamente tomando las siguientes precauciones:

1. Si hay que unir dos metales distintos, escoja dos que estén situados en la serie galvánica en posiciones próximas.
2. Evite una relación de áreas ánodo-cátodo desfavorable; utilice un área anódica tan grande como sea posible.
3. Aísle eléctricamente los metales distintos.
4. Conecte eléctricamente un tercer metal anódico a los otros dos: así se consigue protección catódica.

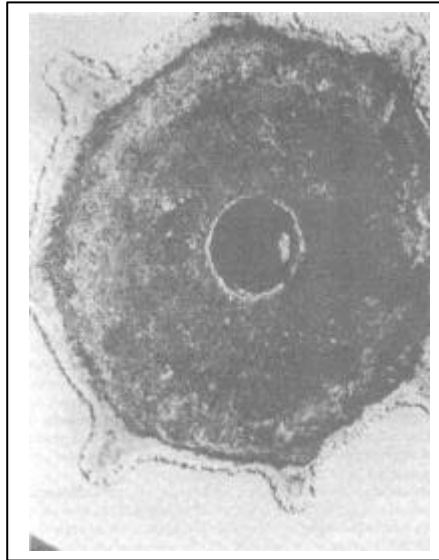


Fig. 2

3 Corrosión por aireación diferencial

La corrosión electroquímica también tiene lugar cuando la concentración de iones o de gases disueltos en la disolución electrolítica es diferente de la concentración que se da entre dos regiones de la misma pieza metálica. Así se forma una *pila de concentración* y la corrosión ocurre en los sitios de menor concentración. Un buen ejemplo de este tipo de corrosión tiene lugar en grietas y rendijas o debajo de depósitos de suciedad o de productos de corrosión, donde la disolución permanece estancada y existe un empobrecimiento localizado del oxígeno disuelto. La corrosión ocurre con frecuencia en estas zonas y se denomina **corrosión por aireación diferencial** (Figura 3). La rendija debe ser grande para que la disolución pueda penetrar, no obstante suficientemente estrecha para que exista estancamiento; generalmente la anchura es de varias milésimas de pulgada.

El mecanismo propuesto para la corrosión por aireación diferencial está esquematizado en la Figura 4. Una vez consumido el oxígeno dentro de la rendija, ocurre la oxidación del metal en esta posición. Los electrones procedentes de esta reacción electroquímica se desplazan a través del metal hasta la región externa vecina, donde intervienen en una reducción. En muchos ambientes acuosos, la disolución dentro de la rendija tiene una alta concentración de iones H^+ y Cl^- , que son especialmente corrosivos. Muchas aleaciones que se pasivan son susceptibles de experimentar corrosión por aireación diferencial porque la película protectora a menudo se destruye mediante los iones H^+ y Cl^- .

La corrosión por aireación diferencial se previene utilizando las uniones soldadas en lugar de las uniones atornilladas o por remachado, utilizando rellenos no absorbentes cuando es posible, eliminando frecuentemente los depósitos acumulados y diseñando recipientes sin áreas estancas y que aseguren un completo drenaje.

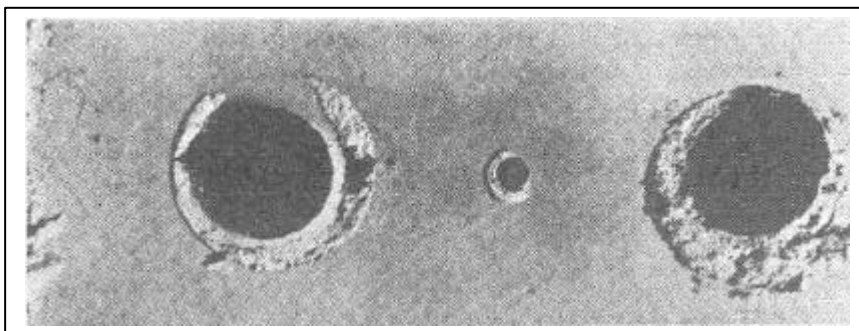


Fig.3

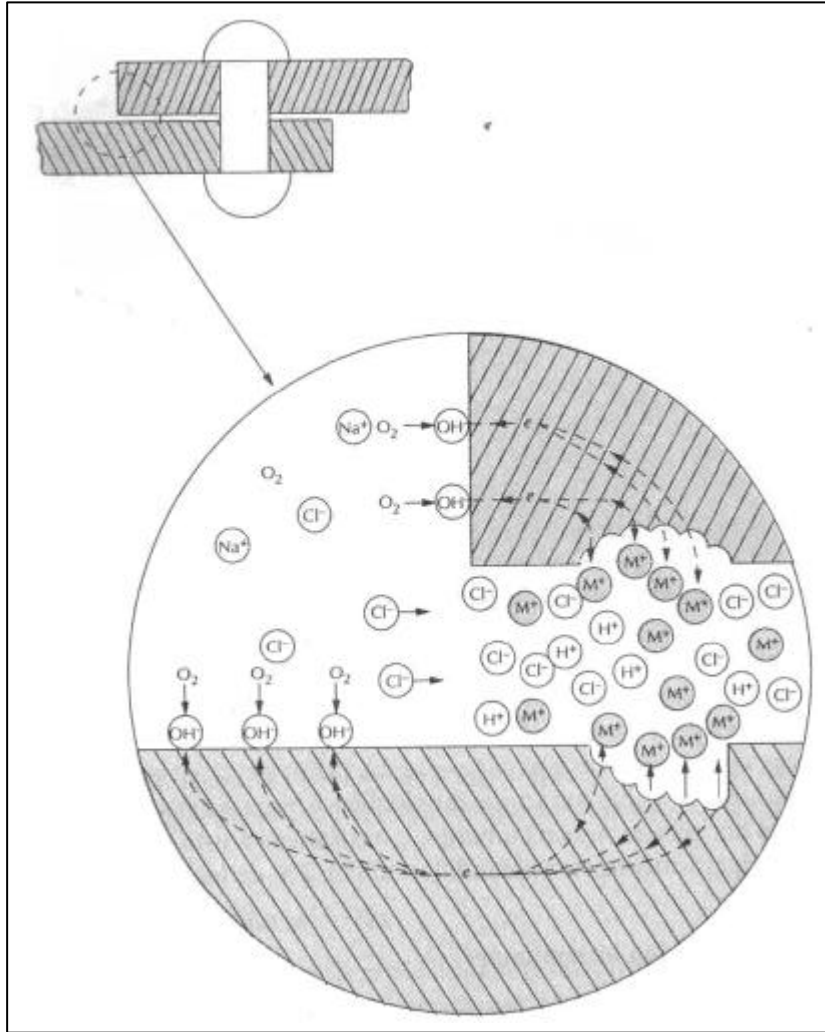


Fig.4

4 Picaduras

La **picadura** es otra forma de **ataque corrosivo muy localizado**, que forma agujeros o pequeños hoyos. Corrientemente las picaduras **penetran desde la superficie horizontal hacia el interior** en dirección casi perpendicular. Es un tipo de corrosión extremadamente insidioso ya que muchas veces es indetectable, con muy poca pérdida de material, hasta que ocurre un fallo. La Figura 5 muestra un ejemplo de corrosión por picadura.

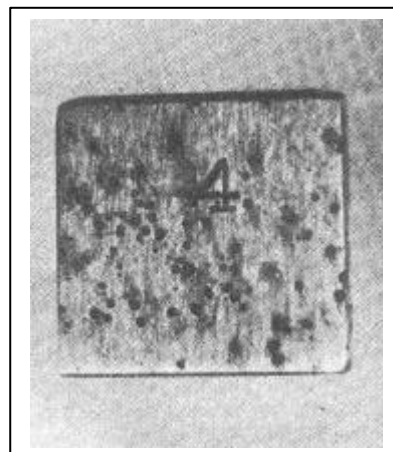


Fig.5

El mecanismo de la corrosión por picadura se parece al de la corrosión por aireación diferencial porque la corrosión transcurre dentro de la picadura, con la reducción complementaria en la superficie. Se supone que la gravedad es la causante del crecimiento hacia abajo de la picadura, la disolución se concentra dentro de la picadura a medida que ésta progresa hacia abajo. La picadura se inicia en un defecto superficial localizado, como una pequeña grieta o una ligera modificación de la composición. Se ha observado que las muestras con superficies pulidas presentan gran resistencia a la corrosión por picaduras. A veces los aceros inoxidables presentan susceptibilidad a la corrosión por picaduras; sin embargo, la resistencia a este tipo de corrosión aumenta significativamente aleándolos con un 2% de molibdeno.

5 Corrosión intergranular

Como su nombre indica, la **corrosión intergranular** ocurre preferentemente a lo largo de los límites de grano de algunas aleaciones en ambientes específicos y, como consecuencia, la muestra se desintegra a lo largo de los límites de grano. Este tipo de corrosión predomina en algunos aceros inoxidables, que, cuando se calientan a temperaturas comprendidas entre los 500 y los 800°C durante periodos de tiempo suficientemente largos, se sensibilizan para el ataque intergranular. Se cree que este tratamiento térmico permite la formación de pequeñas partículas de precipitados de carburo de cromo (Cr_{23}C_2) por reacción entre el cromo y el carbono en el acero inoxidable. Estas partículas, como ilustra la Figura 6, se forman a lo largo de los límites de grano. El cromo y el carbono difunden hacia los límites de grano para formar los precipitados y dejan regiones vecinas al límite de grano empobrecidas en cromo; es decir, regiones altamente susceptibles de corroerse.

En la soldadura del acero inoxidable, la corrosión intergranular se convierte en un problema grave, denominado **sensibilización por soldadura**. La Figura 7 muestra este tipo de corrosión intergranular.

La prevención de la corrosión intergranular del acero inoxidable se realiza con las siguientes medidas: (1) sometiendo el material sensibilizado a un tratamiento térmico a elevada temperatura con el fin de redissolver el cromo, (2) bajando el contenido de carbono por debajo del 0,03% en peso para minimizar la disolución del carburo y (3) aleando el acero inoxidable con elementos, tales como el niobio o el titanio, que tengan mayor tendencia a formar carburos que el cromo, de modo que el Cr permanezca en disolución sólida.

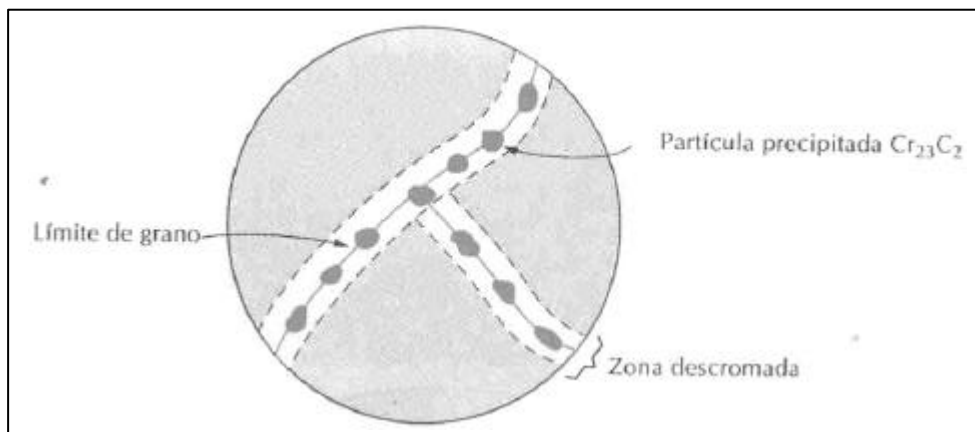


Fig. 6

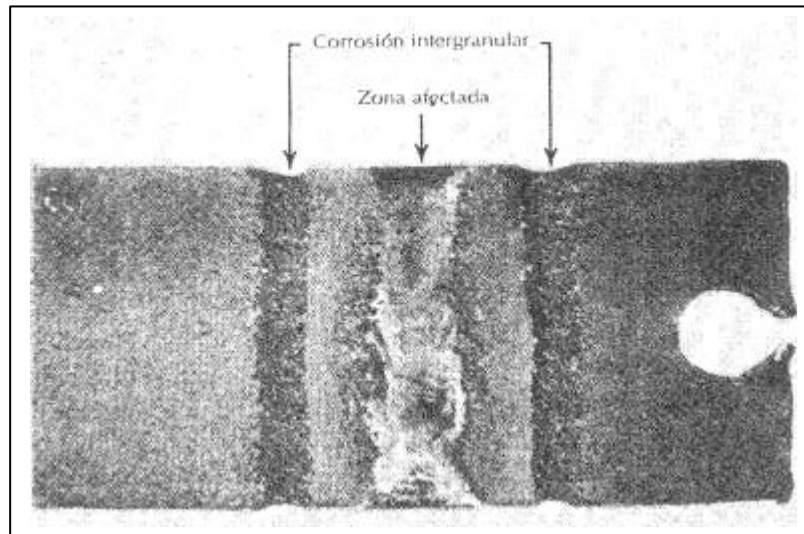


Fig. 7

6 Eliminación selectiva

La **eliminación selectiva** ocurre al eliminar preferentemente un elemento de una aleación sólida monofásica por un proceso corrosivo. El ejemplo más común es el **deszincado del latón**, que consiste en la eliminación selectiva del zinc que está aleado con cobre. Las propiedades mecánicas de la aleación empeoran significativamente ya que en la zona deszincada queda una masa de cobre poroso. El color del material cambia del amarillo al color rojo del cobre. La eliminación selectiva también tiene lugar en otras aleaciones, ya que el aluminio, el hierro, el cobalto, el cromo y otros elementos son susceptibles de eliminación preferente.

7 Corrosión por erosión

Al combinar la acción del ataque químico y la abrasión mecánica o desgaste, como consecuencia del movimiento de un fluido, se origina la **corrosión por erosión**. Potencialmente, todas las aleaciones metálicas son susceptibles de experimentar corrosión por erosión en mayor o menor grado. Este tipo de corrosión perjudica especialmente a las aleaciones que se pasivan formando una película superficial protectora; la acción abrasiva puede erosionar la película dejando al descubierto la superficie metálica. Si la película protectora no es capaz de autogenerarse continua y rápidamente, la corrosión puede ser severa. Los metales blandos, tales como el cobre y el plomo, también son susceptibles de corrosión por erosión. Corrientemente se identifica por la aparición en la superficie metálica de surcos y ondas con contornos característicos de la corriente del fluido.

La naturaleza del fluido influye decisivamente en el comportamiento corrosivo. Normalmente un aumento en la velocidad del fluido se traduce en un aumento de la velocidad de corrosión. Además, una disolución incrementa el carácter erosivo si contiene burbujas o partículas sólidas en suspensión.

La corrosión por erosión se suele presentar en tuberías, especialmente en codos, ángulos y cambios bruscos de diámetro: posiciones donde el fluido cambia de dirección y suele convertirse en turbulento. Hélices, álabes de turbina, válvulas y bombas son susceptibles de experimentar este tipo de corrosión. La Figura 8 ilustra acerca de la corrosión por erosión producida en un codo.

Un procedimiento para paliar la corrosión por erosión consiste en cambiar el diseño para eliminar los efectos de turbulencia. También existen materiales con elevada resistencia a la corrosión por erosión. Además, eliminando las partículas y las burbujas de la disolución, disminuye la posibilidad erosiva.



Fig. 8

8 Corrosión bajo tensiones

La acción combinada de un esfuerzo de tracción aplicado y de un ambiente corrosivo produce **corrosión bajo tensiones**; ambos factores son necesarios.

Algunos materiales potencialmente inertes en un medio corrosivo particular son susceptibles a este tipo de corrosión al aplicarles un esfuerzo. Se forman pequeñas grietas que luego se propagan en dirección perpendicular al esfuerzo y, como consecuencia puede aparecer un fallo. La apariencia del fallo es el característico de los materiales frágiles, aunque la aleación metálica que experimenta esta corrosión sea intrínsecamente dúctil. Además, la magnitud del esfuerzo aplicado puede ser significativamente inferior a la resistencia a la tracción. La mayoría de las aleaciones son susceptibles a la corrosión bajo tensiones en determinados ambientes, especialmente con moderados niveles de esfuerzos. Por ejemplo, la mayoría de los aceros inoxidable se corroe en disoluciones con cloruros, mientras que los latones son vulnerables al ponerlos en contacto con amoníaco. La Figura 9 muestra una corrosión bajo tensiones intergranular de un latón.

El esfuerzo que genera la corrosión bajo tensiones no necesita ser aplicado externamente, sino que puede ser una tensión residual, resultado de un cambio súbito de temperatura y su posterior contracción o, en el caso de aleaciones bifásicas, resultado de distintos coeficientes de dilatación. Además, los productos de corrosión sólidos o gaseosos atrapados internamente pueden causar tensiones internas.

Disminuyendo la magnitud del esfuerzo aplicado se elimina total o parcialmente la **corrosión bajo tensiones**. Esta medida se puede realizar reduciendo el esfuerzo aplicado. Además, mediante un apropiado recocido se eliminan las tensiones residuales internas.

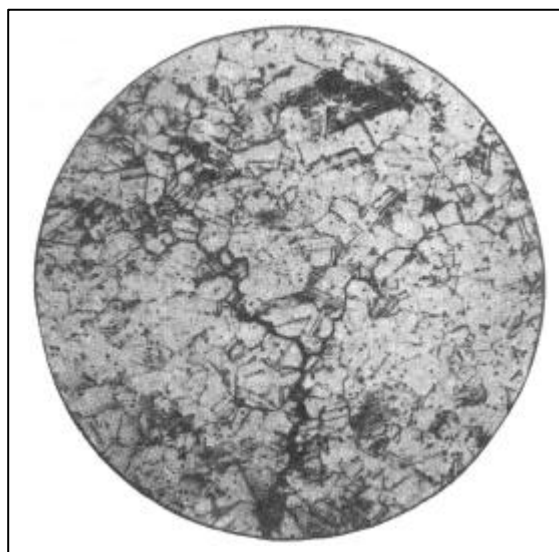


Fig. 9

CORROSIÓN AMBIENTAL

Entre los ambientes corrosivos se encuentran la atmósfera, las disoluciones acuosas, la tierra, los ácidos, las bases, los disolventes inorgánicos, las sales fundidas, los metales líquidos y, en último lugar pero no menos corrosivo, el cuerpo humano. En cuanto a tonelaje, la corrosión atmosférica origina las mayores pérdidas. La humedad que contiene oxígeno disuelto es el principal agente corrosivo, pero otras sustancias, tales como compuestos de azufre y cloruro sódico, también contribuyen. Las atmósferas marinas son altamente corrosivas por la presencia de cloruro sódico. Las disoluciones diluidas de ácido sulfúrico (lluvia ácida) en ambientes industriales causan problemas de corrosión. Los metales más comúnmente utilizados en aplicaciones atmosféricas son aleaciones de aluminio y cobre y acero galvanizado.

El agua ambiental presenta gran variedad en cuanto a composición y características corrosivas. El agua dulce contiene oxígeno disuelto y varios minerales que le dan dureza. El agua de mar contiene aproximadamente 3,5% de sal (predominantemente cloruro sódico) así como algunos minerales y materia orgánica. El agua de mar generalmente es más corrosiva que la dulce y frecuentemente produce picaduras y corrosión por aireación diferencial. La fundición, el acero, el aluminio, el cobre, el latón y algunos aceros inoxidables son generalmente adecuados para conducir agua dulce, mientras que el titanio, el latón, algunos bronce, aleaciones de cobre-níquel y níquel-cromo-molibdeno son altamente resistentes en agua de mar.

La composición química de los suelos varía enormemente y la agresividad corrosiva también. Las variables del suelo en cuanto a su composición incluyen: contenido de humedad, oxígeno y sales, alcalinidad, acidez y presencia de ciertos tipos de bacterias. La fundición y el acero al carbono laminado, con o sin recubrimientos protectores, constituyen las estructuras subterráneas más económicas.

PREVENCIÓN CONTRA LA CORROSIÓN

Al describir los ocho tipos de corrosión se han discutido métodos de prevención específicos. Aquí se presentan algunas técnicas más generales: selección de material, disminución de la agresividad corrosiva del ambiente, diseño, recubrimientos y protección catódica.

Quizá la primera y más común precaución a tomar para paliar la corrosión sea seleccionar adecuadamente el material para el ambiente corrosivo caracterizado. Para este fin, las referencias de corrosión estándar son útiles. Aquí, el coste puede llegar a ser un factor significativo. No siempre es económicamente posible utilizar el material que ofrece óptima resistencia a la corrosión, sino que a veces se deben usar otros materiales y/o aplicar otras medidas de protección.

Modificando la agresividad del medio, si es posible, se influye significativamente en la corrosión. La disminución de la temperatura y/o la velocidad del fluido reducen la velocidad de corrosión. A veces, un aumento o una disminución de la concentración de alguna sustancia de la disolución tiene un efecto positivo; por ejemplo, el metal puede pasivarse.

Los inhibidores son sustancias que, adicionadas al medio en bajas concentraciones, disminuyen la agresividad. El inhibidor específico depende de la aleación y del medio corrosivo. La efectividad de los inhibidores se explica mediante varios mecanismos. Algunos reaccionan con las especies químicamente activas de la disolución (tales como oxígeno) y las eliminan. Otras moléculas de inhibidores atacan la superficie que se está corroyendo e interfieren en la reacción de oxidación o la reacción de reducción, o forman un recubrimiento protector muy delgado. Normalmente se utilizan inhibidores en los sistemas cerrados, tales como radiadores de automóvil e intercambiadores de calor.

Varios aspectos del diseño ya se han discutido, especialmente al tratar la corrosión galvánica, la corrosión por aireación diferencial y la corrosión por erosión. Además, en caso de que el funcionamiento de la instalación o el aparato se interrumpa durante un periodo prolongado de tiempo, el diseño debe permitir un completo drenaje y fácil lavado. Como el oxígeno disuelto puede aumentar la corrosividad de muchas disoluciones, el diseño debería facilitar, si es posible, la eliminación del aire.

La corrosión se palia aplicando barreras físicas en forma de películas y recubrimientos superficiales. Una gran diversidad de materiales metálicos y no metálicos se utilizan como recubrimientos. El recubrimiento debe mantener un alto grado de adherencia, lo que indudablemente requiere algún pretratamiento de la superficie. Los recubrimientos deben ser inertes al ambiente corrosivo y resistentes al deterioro mecánico. Como recubrimientos se utilizan tres tipos de materiales: metales, cerámicas y polímeros.

1 Protección catódica

La **protección catódica** constituye uno de los medios más efectivos para prevenir la corrosión-, **se puede utilizar en los ocho tipos de corrosión anteriormente descritos** y, en algunas situaciones, impide completamente el desarrollo corrosivo. La oxidación o corrosión de un metal M ocurre según la reacción generalizada



La protección catódica implica convertir en cátodo el metal a proteger, mediante el **suministro de electrones por una fuente exterior**. De este modo se invierte el sentido de la reacción anterior, es decir, se convierte en una reducción.

Una técnica de protección catódica consiste en construir un **par galvánico**: el **metal a proteger se conecta eléctricamente con un metal más activo en un ambiente particular**. El metal más activo del par experimenta corrosión y suministra electrones, que protegen al otro metal de la corrosión. El metal oxidado se suele denominar **ánodo de sacrificio**. El **magnesio y el zinc**, situados en el extremo anódico de la serie galvánica, se utilizan corrientemente como **ánodos de sacrificio**. Este tipo de protección catódica, aplicado a estructuras enterradas, está ilustrado en la Figura 10a.

El proceso de **galvanización** consiste en depositar una **capa de zinc en la superficie del acero por inmersión en caliente**. En la atmósfera y en la mayoría de los ambientes húmedos, el zinc es anódico y protege catódicamente al acero de la corrosión si hay alguna discontinuidad en la superficie (Figura 11). La **velocidad de corrosión del zinc será muy lenta porque la relación de las áreas de las superficies anódica/catódica es muy elevada**.

Otra técnica de protección catódica consiste en **aplicar una corriente de electrones mediante una fuente exterior de corriente continua**, como está representado en la Figura 10b para un depósito enterrado. El **terminal negativo de la fuente se conecta a la estructura a proteger y el otro terminal (el positivo) a un ánodo inerte enterrado en el suelo**. La elevada conductividad del material de relleno origina buen contacto eléctrico entre el ánodo y la tierra. Se completa el circuito eléctrico porque **existe circulación de corriente entre el cátodo y el ánodo a través del suelo**. La protección catódica es de gran utilidad en la protección de calentadores de agua, de depósitos y tuberías enterrados y de instalaciones marinas.

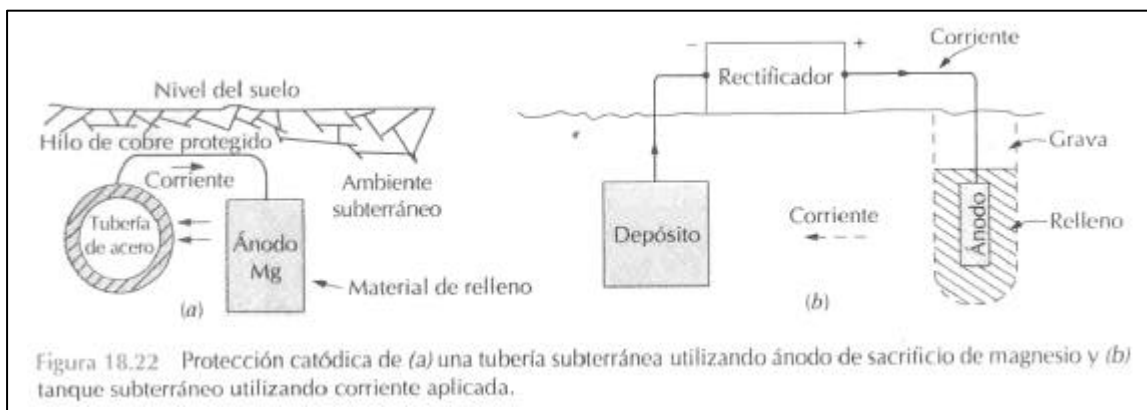


Fig. 10.a

Fig. 10.b

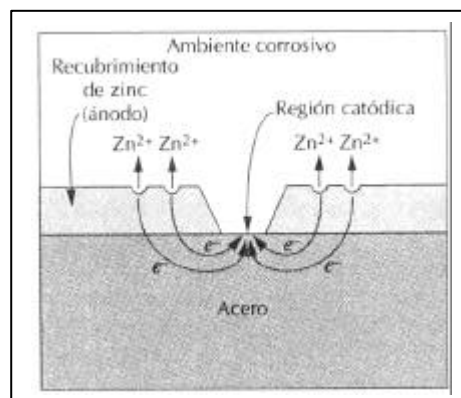


Fig.11

CORROSIÓN DE CERAMICAS

Como los materiales cerámicas son combinaciones de elementos metálicos y no metálicos, **se puede considerar que éstos son materiales que ya han sido corroídos.** Por tanto, las cerámicas son excesivamente resistentes a la corrosión en la mayoría de los ambientes, especialmente a temperatura ambiente. **La corrosión de los materiales cerámicas generalmente transcurre como una simple disolución química, en contraste con los procesos electroquímicos de los metales ya descritos.**

Frecuentemente se utilizan materiales cerámicas debido a su resistencia a la corrosión. Por este motivo los líquidos se almacenan en recipientes de vidrio. Las cerámicas refractarias no sólo deben ser estables a altas temperaturas y aislantes térmicos sino que a menudo deben resistir el ataque a elevadas temperaturas de metales, sales, escorias y vidrios fundidos. Algunas de las nuevas tecnologías desarrolladas para convertir una forma de energía en otra requieren temperaturas relativamente elevadas, atmósferas corrosivas y presiones superiores a la ambiental. **Los materiales cerámicas suelen resistir mejor que los metales estas condiciones, sobre todo durante períodos de tiempo largos.**

DEGRADACIÓN DE POLÍMEROS

Los materiales poliméricos también experimentan deterioro mediante interacciones con el ambiente. Sin embargo, para referirse a estas interacciones no deseadas, se utiliza el término degradación en vez de corrosión ya que los procesos son distintos. **La degradación polimérica es fisicoquímica (implica fenómenos físicos y químicos),** mientras que las reacciones de la corrosión metálica suelen ser electroquímicas. Además, en la degradación de los polímeros tienen lugar gran variedad de reacciones y consecuencias adversas. Los polímeros se deterioran por **hinchamiento y por disolución.** La **ruptura de enlaces covalentes** (por energía térmica, por reacciones químicas y también por radiación), generalmente va acompañada de una **disminución de la integridad mecánica.** Debido a la complejidad química de los polímeros, **los mecanismos de su degradación no se conocen suficientemente.**

A continuación se citan brevemente dos ejemplos de degradación de polímeros. El polietileno expuesto a oxígeno atmosférico a elevada temperatura experimenta disminución de propiedades mecánicas y se fragiliza. El cloruro de polivinilo expuesto a altas temperaturas se colorea, aunque sus propiedades mecánicas no se modifican.

1. HINCHAMIENTO Y DISOLUCIÓN

Los polímeros expuestos a líquidos se degradan principalmente por hinchamiento y por disolución. En el hinchamiento, el líquido o soluto difunde en el polímero y se absorbe dentro de él; las pequeñas **moléculas de soluto ocupan posiciones entre las macromoléculas del polímero, que logran separar, dilatando o hinchando la muestra.** Además, este incremento en la separación de las cadenas resulta en una **reducción de las fuerzas de enlace intermoleculares secundarias;** como consecuencia de esto, **el material se hace más blando y más dúctil.** El soluto líquido también **disminuye la temperatura de transición vítrea y, si disminuye por debajo de la temperatura ambiente, hace que un material que antes era fuerte se convierta en gomoso y débil.**

El hinchamiento se puede considerar como un proceso de disolución parcial en el que hay sólo solubilidad limitada del polímero en el disolvente. **La disolución, que tiene lugar cuando el polímero es completamente soluble, puede considerarse como la continuación del hinchamiento.** La **probabilidad de que ocurra hinchamiento y/o disolución suele ser tanto mayor cuanto mayor es el parecido entre la estructura química del soluto y la del polímero.** Por ejemplo, muchos cauchos de hidrocarburos absorben rápidamente hidrocarburos líquidos como la gasolina. Las Tablas 1 y 2 indican las repuestas de algunos materiales poliméricos a los disolventes orgánicos.

Las características del hinchamiento y de la disolución están influidas por la temperatura y por la estructura molecular. **En general, el aumento del peso molecular, el aumento de los grados de entrecruzamiento y de cristalinidad y la disminución de la temperatura reducen este proceso deteriorativo.**

En general, los polímeros son más resistentes que los metales a los ataques de disoluciones ácidas y alcalinas. Las Tablas 1 y 2 también presentan una comparación cualitativa del comportamiento de varios polímeros en estas disoluciones. Los fluorocarbonos y el cloruro de polivinilo tienen extraordinaria resistencia al ataque químico de ambos tipos de disoluciones.

Tabla 1

Tabla 18.4 Resistencia a la degradación de materiales plásticos en varios ambientes ^a							
Material	Ácidos		Álcalis		Disolvente orgánico	Absorción de agua (%/24 h)	Oxígeno y ozono
	Débil	* Fuerte	Débil	Fuerte			
Termoplásticos							
Fluorocarbonos	N	N	N	N	N	0	N
Metacrilato de polimetilo	R	AO	R	A	A	0,2	R SA
Nílon	G	A	R	R	R	1,5	A
Poliétileno (baja densidad)	R	AO	R	R	G	0,15	A A
Poliétileno (alta densidad)	R	AO	R	R	G	0,1	SA R
Polipropileno	R	AO	R	R	R	< 0,01	
Poliestireno	R	AO	R	R	A	0,04	
Cloruro de polivinilo	R	R	R	R	A	0,10	
Polímeros termoestables							
Epoxi	R	SA	R	R	G	0,1	SA
Fenólicos	SA	A	SA	A	SA	0,6	-
Poliésteres	SA	A	A	A	SA	0,2	A

^a N = no; R = generalmente resistente; SA = ligero ataque; A = atacado; AO = atacado por ácidos oxidantes; G = buena

Fuente: M. G. Fontana y N. D. Greene, *Corrosion Engineering*, 2ª ed. McGraw-Hill Book Company, Nueva York, 1978.

Tabla 2

Tabla 18.5 Resistencia a la degradación de materiales elastoméricos en varios ambientes ^a						
Material	Ácidos diluidos	Agentes oxidantes	Álcalis	Aceites minerales y grasas	Agua y anticongelantes	Intemperie y ozono
Poliisopreno (caucho natural)	G	P	F	P	G	F
Cloropreno (neopreno)	G	P	G	G	F	E
Nitrilo	G	P	E	E	E	F
Estireno-butadieno	G	P	P	G	G	F
Caucho de silicona	-	-	G	F	F	E

^a E = excelente; G = buena; F = razonable; P = poca

Fuente: M. G. Fontana y N. D. Greene, *Corrosion Engineering*, 2ª ed. McGraw-Hill Book Company, Nueva York, 1978.

2. ROTURA DEL ENLACE

Los polímeros también se degradan por el proceso denominado **escisión**: la separación o rotura de los enlaces de las cadenas moleculares. Esto origina una separación de los segmentos de las cadenas en el punto de la escisión y una **disminución del peso molecular**. Algunas de las propiedades físicas y químicas de los polímeros se afectan adversamente mediante este tipo de degradación, pues **varias propiedades de los materiales poliméricos, como la resistencia mecánica y la resistencia al ataque químico, dependen del peso molecular**. La rotura del enlace se origina por exposición a la radiación o al calor y por reacción química.

Efectos de la radiación

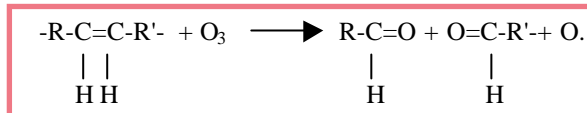
Algunos tipos de radiación (**haz de electrones, rayos X, rayos β, rayos γ y radiación ultravioleta**) poseen suficiente energía para penetrar en las muestras poliméricas e interactuar con los átomos o los electrones de los componentes. Una reacción a esta radiación es la **ionización**, en la que una radiación elimina un electrón de un orbital de un átomo específico y **convierte el átomo en ion**. La rotura de un enlace **conduce a la escisión o al entrecruzamiento** en el lugar de la ionización, dependiendo de la estructura química del polímero y de la dosis de radiación. **El polímero se protege del efecto de la radiación ultravioleta agregando estabilizantes.**

No todas las consecuencias de la radiación son negativas. **El entrecruzamiento, necesario para alcanzar un comportamiento mecánico y unas características de resistencia a la degradación, se**

induce por radiación. Por ejemplo, industrialmente se utiliza la radiación y para entrecruzar el polietileno, lo que aumenta su resistencia al ablandamiento y a la fluencia a elevada temperatura. Este proceso también se realiza en productos ya fabricados.

Efecto de las reacciones químicas

El oxígeno, el ozono y otras sustancias pueden, por reacción química, originar o acelerar la escisión. Este efecto predomina en el caucho vulcanizado, que tiene cadenas moleculares con átomos de carbono unidos mediante dobles enlaces, expuesto al ozono (O₃) atmosférico. La reacción de escisión se puede representar por



La cadena se ha separado por el doble enlace. R y R' representan grupos de átomos enlazados a la cadena que no han sido afectados durante la reacción. Si el caucho está en estado no tensionado, generalmente se forma una película superficial que protege el material de una posterior reacción. Sin embargo, cuando el material está sometido a un esfuerzo de tracción, se forman grietas y hendiduras que crecen en la dirección perpendicular al esfuerzo, y el material puede romperse. Aparentemente estas grietas son el resultado de gran número de escisiones inducidas por el ozono. Los elastómeros de la Tabla 18.5 están clasificados según su resistencia a la degradación por exposición al ozono.

Efectos térmicos

La degradación térmica consiste en la escisión de cadenas moleculares a elevadas temperaturas. Una consecuencia de esto es que algunos polímeros experimentan reacciones químicas que producen especies gaseosas. Estas reacciones se evidencian por la pérdida de peso del material; la estabilidad térmica de los polímeros es una medida de su resistencia a esta descomposición. La estabilidad térmica se relaciona principalmente con la magnitud de las energías de enlace entre los diferentes componentes de un polímero: las energías más elevadas corresponden a los materiales más estables térmicamente. Por ejemplo, el valor del enlace C-F es mayor que el del enlace C-H, que, a su vez, es mayor que el del enlace C-Cl. Los fluorocarburos, que tienen enlaces C-F figuran entre los materiales poliméricos de mayor resistencia térmica y pueden utilizarse a temperaturas relativamente elevadas.

3. DEGRADACIÓN POR EXPOSICIÓN A LA INTEMPERIE

La mayoría de los materiales poliméricos en servicio están expuestos al exterior. El deterioro resultante se denomina **degradación por exposición a la intemperie**, que a menudo resulta ser una combinación de varios procesos distintos. En estas condiciones el deterioro es principalmente consecuencia de la oxidación iniciada por la radiación ultravioleta del sol. Algunos polímeros, como la celulosa y el nylon, también absorben agua y disminuyen su dureza y su tenacidad. La resistencia a la degradación por exposición a la intemperie de los polímeros es muy dispar. Los fluorocarbonos son inertes a la degradación por agentes atmosféricos, mientras que el cloruro de polivinilo y el polietileno son susceptibles a este deterioro.