#### Corrosión

La corrosión es un ataque químico gradual a un metal, por su medio ambiente, que da por resultado la conversión de un metal en óxido, sal o algún otro compuesto.

Los metales que han sufrido corrosión, pierden sus propiedades mecánicas, por lo que generalmente se debe evitar o más bien minimizar.

Los ambientes corrosivos, generalmente están dados por el aire, atmósferas industriales, soluciones ácidas, salinas o básicas, el suelo, etc. Además, la temperatura influencia apreciablemente la magnitud de la corrosión.

- 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.
- 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.

Reacciones químicas típicas de la corrosión por ataque electroquímico

El ataque electroquímico, se caracteriza por el establecimiento de zonas anódicas y catódicos separadas por distancias finitas por donde fluyen electrones perdidos del metal, el que se corroe.

Una reacción típica es:

$$Me_1 + Me_2^+ \rightarrow Me_2 + Me_1^+$$

Donde Me<sub>1</sub> es un metal activo, y Me<sub>2</sub> es un metal pasivo.

 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 de electrones en una reacción denominada oxidación. Por ejemplo, un metal M, que tiene una valencia n puede experimentar corrosión según la siguiente reacción

$$M \rightarrow Mn+ + ne-$$

donde M se convierte en un ion con n+ cargas positivas al perder sus n electrones de valencia. Otros ejemplos de oxidación metálica son

Fe 
$$\rightarrow$$
 Fe2+ + 2e-

$$AI \rightarrow AI3+ + 3e-$$

La zona donde tiene lugar la oxidación se denomina **ánodo** y la oxidación 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:

 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:

$$O2 + 4H + +4e \rightarrow 2 H2O$$

Una disolución acuosa neutra o básica con oxígeno disuelto,

O2 + 4H2 O 
$$+4e^{-} \rightarrow 4(OH)^{-}$$

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

$$Mn++e-\rightarrow M(n-1)+$$

 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:

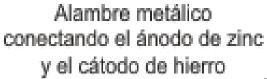
• La zona donde tiene lugar la reducción se denomina cátodo. Es posible que ocurran dos o más reacciones de reducción simultáneamente.

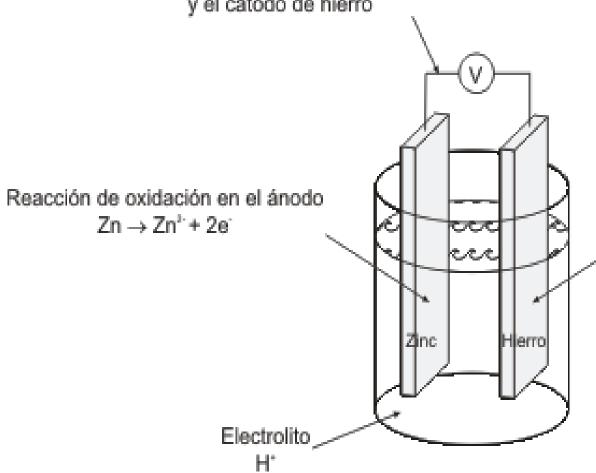
- Las dos semireacciones se pueden ejemplificar así:
- El metal zinc sumergido en una disolución ácida que contiene iones H+.
- En algunas zonas de la superficie metálica, el zinc experimenta oxidación o corrosión de acuerdo con la siguiente reacción:

 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:

• La reacción electroquímica total es la suma de las reacciones anteriores:

$$Zn \rightarrow Zn2+ + 2e 2H+ + 2e- \rightarrow H2 (gas)$$
 $Zn + 2H+ \rightarrow Zn 2+ + H2 (gas)$ 





Reacción de reducción en el cátodo 2H' + 2e' → H<sub>2</sub>

### Pasivación

Cuando el medio corrosivo reacciona con el metal, en algunos casos se forma una película protectora sobre el metal, que impide que la reacción continúe. Por lo que debemos considerar ahora una "serie galvánica" que ilustre la protección de las capas protectoras. La serie galvánica en agua de mar es indicadora de la corrosión frente a la inmersión de metales en agua salada.

Magnesio

Aleaciones de magnesio

Cinc

Acero galvanizado

**Aluminio** 

Cadmio

Plomo

Estaño

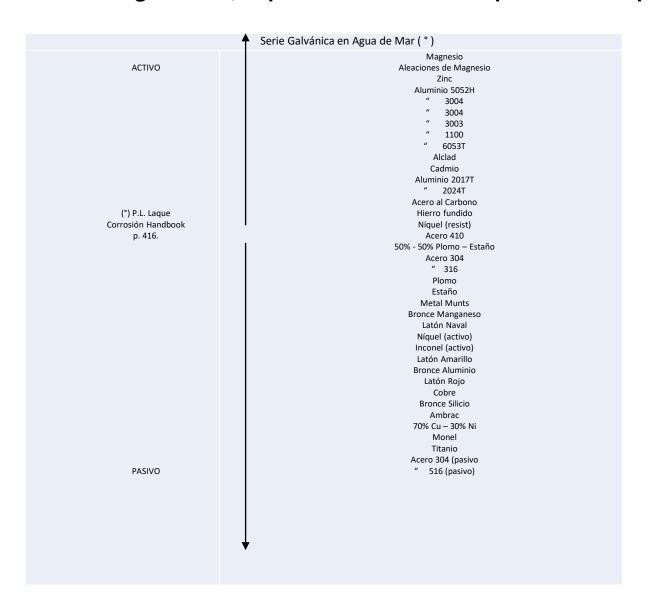
Latón Naval

Níquel

Bronce aluminio

Poder reductor

Esta serie es un arreglo de metales y aleaciones de acuerdo con el potencial medido en un ambiente dado. Se puede notar que algunos metales ocupan dos posiciones en la serie galvánica, dependiendo del hecho que sean o no pasivos



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

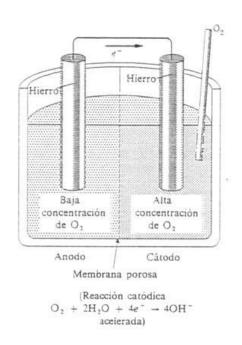
Fuente: M. G. Fontana, Corrosion Engineering, 3° ed. Copyright 1986 por McGraw-Hill Book Company. Reproducida con autorización.

### Ataque electroquímico. Celdas galvánicas

La rapidez del ataque galvánico es directamente proporcional a la razón de áreas catódica/anódica. Lo que significa que en pequeñas áreas anódicas, la rapidez del ataque es mayor que para áreas anódicas grandes. Este es el caso de los cascos de acero (ánodos) de los barcos, que han sido unidos por remaches de latón.

### Ataque electroquímico. Celdas de concentración

El ataque se produce en la superficie, en la zona de baja concentración de oxígeno o electrolito, convirtiéndose en ánodo. El metal que se encuentra en la zona de alta concentración, se transforma en cátodo



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.

#### CORROSION UNIFORME

Material: Hormigón armado

Medio: Atmósfera Marina

Sistema: Barandillas de un paseo



Tiempo de fallo: 15 años



Alpanienicia o Gracturalinde Pilaisestinucitura de hormigón con corrosión uniforme del acero.







Causa: Corrosión de las varillas de acero por ataque de la atmósfera salina.



Remedio Renovación general utilizando hormigón armado con varillas galvanizadas o conrecubrimientos de tipo epoxi





### Corrosión generalizada o uniforme

Pérdida equivalente de material a través de la superficie



herrumbre del acero y del hierro

# Formas específicas de corrosión 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

# Corrosión galvánica

Tornillo de acero inoxidable y platina de acero aleado con cadmio



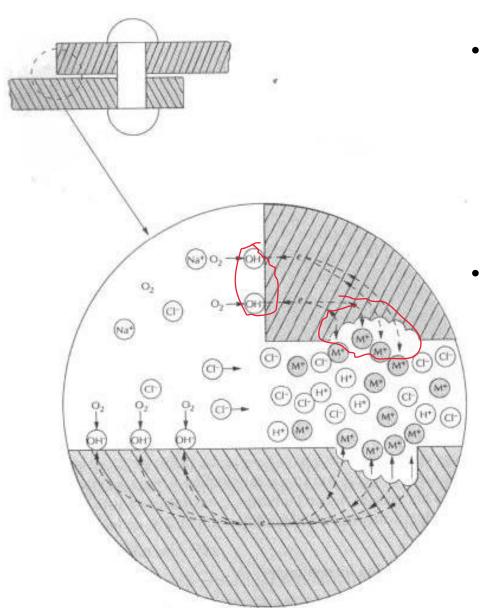
# Formas específicas de corrosión

#### 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. 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.

#### Corrosión en rendijas (crevice corrosion)



- Asociado a pequeños volúmenes de solución estancados en poros, superficies vedadas, juntas superpuestas, depósitos superficiales y en rendijas asociadas a tornillos y cabezas de remaches.
- Forma muy peligrosa: pequeños volúmenes ocluidos que restringen la renovación de la solución interior, la que se va acidificando con un mecanismo similar al de pitting.

- 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 CI-, 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.

# Formas específicas de corrosión

#### Picadura (Pitting)

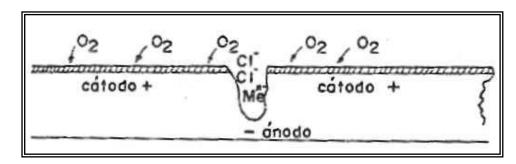
Es una forma localizada de corrosión que da como resultado, pequeños orificios que pueden traspasar completamente a la pieza. Es común en el aluminio y sus aleaciones, cobre y sus aleaciones, acero inoxidable y aleaciones de alto contenido de níquel.

El mecanismo involucrado en este tipo de corrosión es electroquímico, pudiendo formarse una celda galvánica, de concentración, o ambas juntas.

#### Ejemplos:

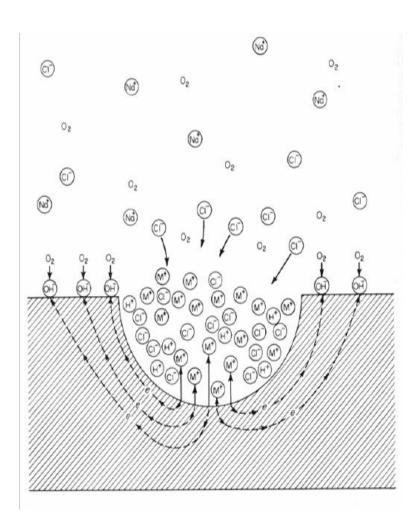
Latas de conservas

Galvanizado



- Este tipo de corrosión se presenta en: el hierro y los aceros de baja aleación, los aceros inoxidables y el aluminio y sus aleaciones.
- En medios neutros y moderadamente básicos el hierro y los aceros al carbono no se pasivan espontáneamente, la corrosión es por oxígeno con formación de óxidos de hierro (Fe2O3•n H2O y Fe3O4) que permiten la formación de celdas de concentración entre zonas con más o menos productos de corrosión, pudiendo producirse picaduras debajo de las capas más gruesas.
- Los aceros ferríticos al cromo (%Cr=12) y los aceros austeníticos de Cr-Ni, se pasivan espontáneamente en medios neutros y ligeramente ácidos si hay oxígeno presente. Sin embargo, la presencia de iónes Cl- produce picaduras que se desarrollan rápidamente a gran velocidad.
- El aluminio el que menos se pica en presencia de iones cloruros, debido a que la capa pasiva del aluminio tiene baja conductividad eléctrica, lo que dificulta el establecimiento de celdas de localización.

# Corrosión por picaduras (Pitting)



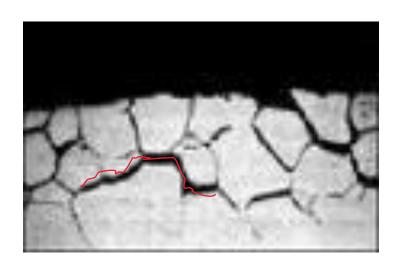


- Una picadura comienza a formarse en una discontinuidad de la superficie tal como una inclusión o marcas de amoladora.
- una celda por concentración de oxígeno se desarrolla entre la discontinuidad y el material que lo circunda.
- El hecho de que involucre los iones de cloruro se debe a que dentro de la incipiente picadura los iones metálicos positivos se disuelven y acumulan, estos atraen los iones cloruro.
- La concentración de cloruro metálico comienza a formarse en la picadura.
- La combinación de iones cloruro e hidrógeno acelera el ataque.
- La corrosión de grietas y por aireación diferencial siguen el mismo mecanismo que la corrosión de picaduras, puesto que la grieta sirve como un hueco ya listo en el cual la concentración es baja.
- 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.

# Formas específicas de corrosión

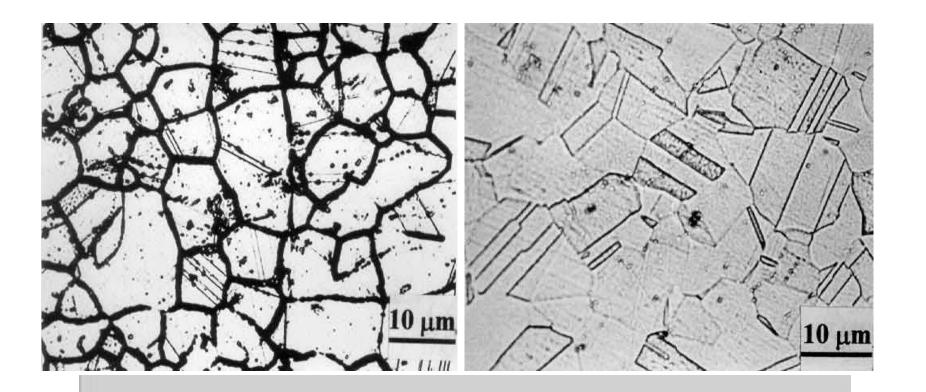
#### Ataque intergranular

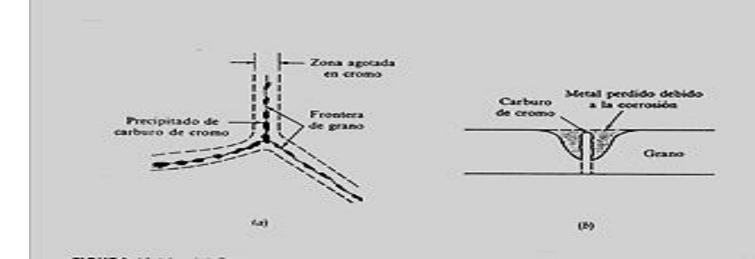
Es la corrosión selectiva sobre los límites de grano de un metal. El ataque es electroquímico, posiblemente galvánico debido a las diferencias de composición entre los límites de grano y el grano mismo. En los aceros inoxidables se forman carburos de cromo en los límites de grano durante el calentamiento del acero en el intervalo de los 482-760 °C.





• Las fotos que se presentan a continuación muestran la microestructura de un acero inoxidable tipo 304. La figura de la derecha es la microestructura normalizada y las de la **izquierda** es la "sensibilizada" estructura y es susceptible a la corrosión intergranular o agrietamiento por corrosión intergranular.





# Formas específicas de corrosión

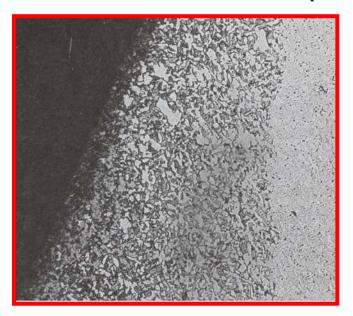
#### Descincado

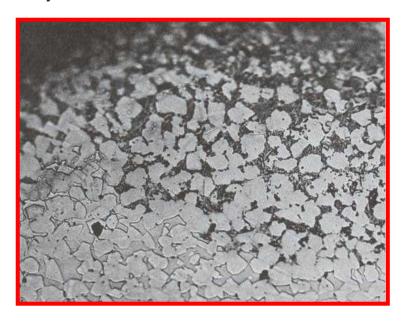
Corrosión característica de las aleaciones cinc, cobre (latón). El resultado es una pérdida de Cinc, dejando una cubierta de cobre porosa. El ataque es posiblemente debido a celdas galvánicas submicroscópicas. Esta corrosión de puede presentar de dos formas:

**De tipo intrusión**, donde las películas protectoras pasivas son retiradas, produciendo pequeñas porciones de superficie que son atacadas, introduciendo la corrosión en el metal.

**De ataque**, que se refiere a una corrosión uniforme, no localizada.

# CORROSIÓN POR DEALEADO EN UNA ALEACIÓN Cu-Zn (LATÓN)





Hay que usar aleaciones que sean menos susceptibles al ataque, como los latones rojos (15-20% Zn), que prácticamente son inmunes al descincado.

La adición de pequeños porcentajes de Sn, As, Sb, y P mejoran la resistencia de los latones amarillos al descincado. Los elementos añadidos forman una capa protectora que inhibe la deposición del cobre. En las zonas críticas, o en general si el medio es muy agresivo se pueden utilizar los cuproníqueles o el monel, materiales que no son susceptibles a este tipo de corrosión.

# Formas específicas de corrosión

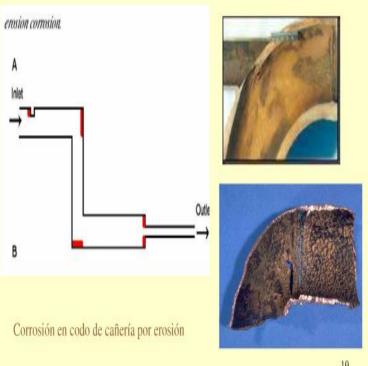
#### Corrosión-erosión.

Se refiere a la combinación de erosión mecánica, con alguna forma de corrosión. Ataque químico y abrasión mecánica. Surcos o marcas.

Generalmente la erosión es capaz de eliminar las capas protectoras para dejar superficies limpias para la corrosión.

Los principales causantes de la erosión, son los flujos turbulentos, especialmente aquellos que tienen sólidos en suspensión. Por otro lado, la turbulencia se debe a las altas velocidades de flujo, los cambios de diámetro y los accesorios de las tuberías.

# **CORROSION** erosion



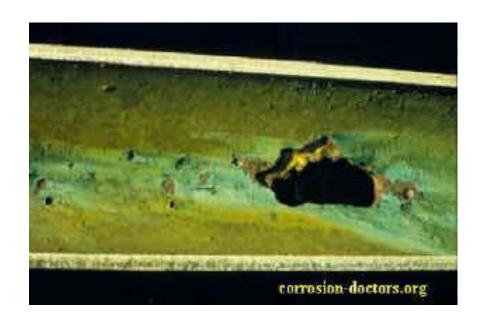
# **CORROSION** erosion



Explosión en planta de-etanizadora de Malasia por erosión en cañería

#### Corrosión erosión

- Aumenta la velocidad de corrosión debido al movimiento relativo de un fluido corrosivo sobre la superficie metálica.
- Debemos evitar turbulencias localizadas y altas velocidades de flujo.



### Erosión en rotor



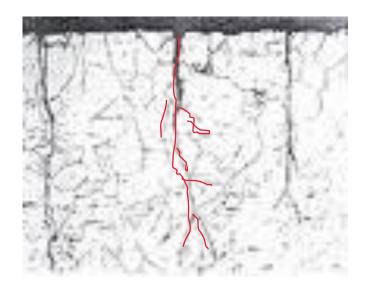
Corrosión bajo tensión.

Se refiere a la combinación de esfuerzos estáticos y superficiales de tensión, con medios corrosivos.

Las fallas usualmente comienzan por corrosión formando zonas anódicas en la superficie de los metales. Estas zonas pueden ser límites intergranulares o planos donde encontramos átomos diferentes más activos que el metal base.

Los esfuerzos superficiales de tensión aumentan en las zonas corroídas (disminución de área, con cargas constantes), produciendo mayores deformaciones que impiden la formación de películas protectoras estables, continuando la corrosión. Es posible, que en la medida que las grietas producidas se incrementan, exista corrosión acelerada por celdas de concentración. Finalmente, se produce la fractura violentamente.

### Corrosión bajo tensiones



Este tipo de corrosión es de característica intergranular, a pesar de que puedan presentarse también en forma transgranular.

#### Corrosión localizada



Corrosión bajo tensiónCorrosión tensión(SCC) Stress (CorrosionCorrosionCracking)

## Prevenir fallas

-Disminuir el esfuerzo. O por recocido de eliminación de tensiones residuales antes de poner en servicio la pieza.

-Eliminar la especie química que ocasiona la corrosión por tensión.

-Cambiar la aleación.

-Uso de inhibidores.

# Corrosión con fatiga

Se debe a la acción de medios corrosivos combinados con cargas variables y fluctuantes.

Al igual que la corrosión bajo tensión, la corrosión produce el inicio que desencadena en el aumento de los esfuerzos, y finalmente la falla por fatiga.

La fractura final es, al igual que en la corrosión bajo tensión, originada en forma intergranular, pero su trayectoria final es transgranular.

#### Picadura

● La grieta que conduce a la falla del material por corrosión por fatiga comienza en una picadura, la cual aparece por el proceso corrosivo (cloruros, etc.)

### Rotura de una película en la superficie del material

• La capa de óxido parece ser un buen obstáculo al paso de las dislocaciones; y esto "disminuye" en alguna forma el proceso de fatiga. Sin embargo, al estar el material en una solución química, se disuelve esta capa de óxido.



BIO-CORROSIÓN EN TUBO DE ACERO AL CARBONO

#### Selección del metal

La elección del metal puede resultar en costos iniciales mayores, pero menores costos de mantención, puesto que los materiales o aleaciones con mayor resistencia a la corrosión, usualmente tienen precios mayores.

Por otro lado, la resistencia específica a la corrosión, en ciertos ambientes, es difícil de vislumbrar, para tal efecto, se requieren referencias que podemos encontrar en bibliografía.

### Recubrimientos orgánicos

Son películas orgánicas (pinturas, resinas, grasa, placas adhesivas plásticas) utilizadas para recubrir el metal, evitando el contacto con el medio. Se deben ocupar a temperaturas bajas, puesto que los componentes orgánicos son sensibles a la descomposición.

### Recubrimientos inorgánicos

Se refieren a cubiertas de tipo inorgánicas como las cerámicas, que impiden el contacto del metal con el medio. En general son materiales duros, frágiles y poco resistentes a las diferencias de temperaturas. Resisten de manera excepcional a las altas temperatura

#### Recubrimientos metálicos

Son películas metálicas distintas del metal base, que generan capas pasivas o activas. Generalmente estas se consiguen mediante electrólisis, baños por inmersión en caliente, o rociado térmico.

En algunos casos, cuado el recubrimiento es anódico, el metal básico se protege, en tanto queda recubrimiento. Si se produjera alguna imperfección en el ánodo, esta carece de importancia, pues la razón entre áreas anódicas y catódicas, no favorece la corrosión. Es el caso del acero galvanizado (acero recubierto con Zinc).

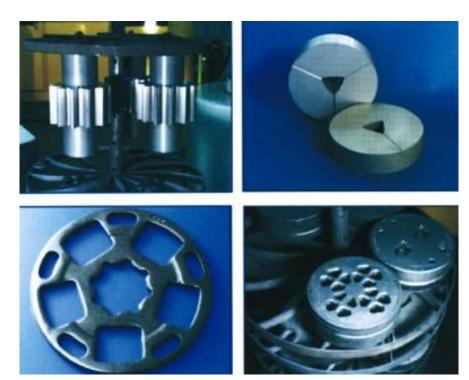
#### **Inhibidores**

Son productos químicos que se añaden a los medios corrosivos, volviéndolos inertes, o que producen pasivación al ponerse en contacto con la superficie del metal. La concentración de inhibidores debe ser suficiente como para que no produzca superficies no pasivadas, generando áreas anódicas pequeñas.

Otros inhibidores retrasan las reacciones anódicas o catódicas (caso del fosfato de sodio para proteger el acero del agua), como así también existen aquellos que depositan películas aceitosas sobre las superficies del metal (agua verde).

#### Tratamientos superficiales especiales

Se utilizan para evitar la corrosión bajo tensión, aliviándolos mediante tratamientos como el trabajado en frío, o las operaciones de nitruración. La desventaja es que se producen esfuerzos residuales que deben vencerse antes de producir corrosión.



#### Protección catódica

Es un método de protección del metal que le entrega corriente eléctrica a este, de modo tal que el metal base no se corroe. La corriente entregada al metal, puede provenir de una celda galvánica, en el caso de instalar ánodos de sacrificio en el metal base. Este es el caso de las carcasa de buques, donde se instalan ánodos de Zinc, para proteger la corrosión del acero por

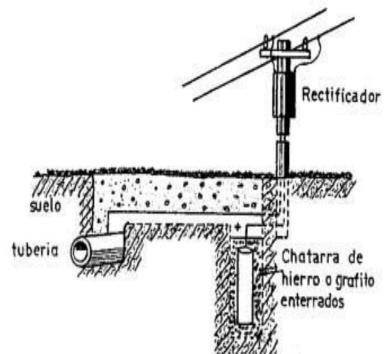
los tornillos de latón.



#### Protección catódica

- 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 galvánico, se utilizan corrientemente como ánodos de sacrificio.
- 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. La velocidad de corrosión del zinc será muy lenta porque la relación de las áreas de las superficies anódica/catódica es muy elevada.
- La protección catódica es de gran utilidad en la protección de calentadores de agua, de depósitos y tuberías enterrados y de instalaciones marinas.

Otra técnica de protección catódica consiste en aplicar una corriente de electrones mediante una fuente exterior de corriente continua, como está representado 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.



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.

## 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.

#### 2 ROTURA DEL ENLACE

Los polímeros también se degradan por el proceso denominado escisión: la 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.

EFECTOS DE LA RADIACIÓN: Algunos tipos de radiación poseen suficiente energía para penetrar e interaccionar con los átomos de los componentes

EFECTO DE LAS REACCIONES QUÍMICAS: El oxígeno, el ozono y otras substancias pueden, por reacción química, originar o acelerar la escisión.

### 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.

### 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.