

CB041 Química y Electroquímica

Departamento de Química

Electroquímica V: Corrosión

Autoras: Adriana Romero- María Andrea Ureña



Corrosión

Es el **deterioro de las propiedades de los cuerpos metálicos** debido a la exposición a ciertos medios fluidos agresivos (líquidos o gaseosos). Este deterioro va acompañado de modificaciones químicas que se desarrollan con el tiempo.

Se llama **medio agresivo o corrosivo** al que produce la corrosión y puede tratarse de agua de mar, aire húmedo, vapores ácidos, etc.



Las reacciones de corrosión tienen energía libre de reacción negativa, son espontáneas.

Estado natural de los metales

La mayor parte de los elementos metálicos se encuentran en la corteza terrestre en forma de **compuestos insolubles** en agua (óxidos, silicatos, sulfuros, carbonatos, etc).

Ejemplos:

Fe_2O_3 (hematite)

$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (caolinita)

$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ (bauxita)

ZnS (galena)

El estado de oxidación del metal es positivo.



Solo algunos elementos metálicos pueden encontrarse en la naturaleza en su **estado nativo** (nº de oxidación cero) y son los **metales nobles** (Cu, Ag, Au, Pt, etc). Todos ellos con potenciales de reducción positivos.



Clasificación de la corrosión

**Según
su morfología**

Corrosión Uniforme

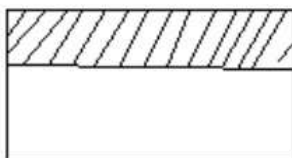
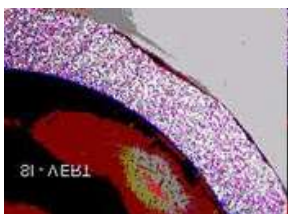
Corrosión localizada

En placas

Por picado

Intergranular

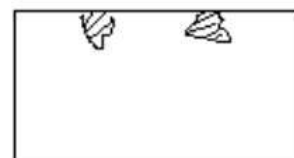
Fisurante, bajo tensión



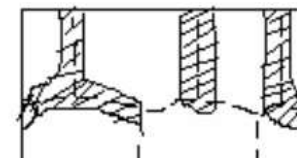
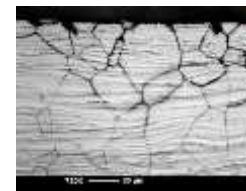
corrosión uniforme



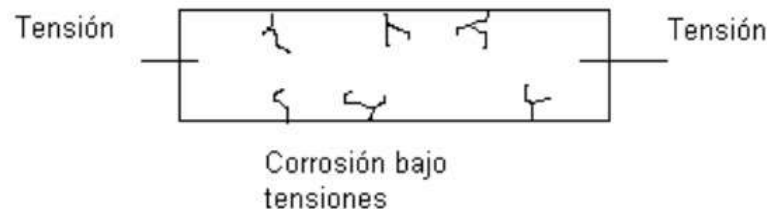
corrosión en placas



corrosión por picado



corrosión intergranular



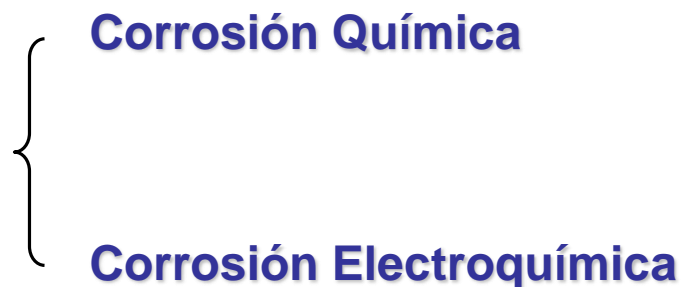
Corrosión bajo
tensiones



Clasificación de la corrosión

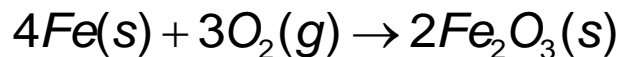
z z z

Según el medio

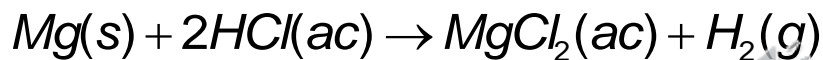


La **corrosión química** es aquella que ocurre cuando el cuerpo metálico y el agente corrosivo están en contacto directo. Se trata de reacciones de oxidoreducción directas en las que no hay corrientes eléctricas que recorran el metal.

Chapa de hierro calentada a alta temperatura en aire seco se oxida a gran velocidad (quemadores de una caldera):



El ataque directo de un metal con un ácido



Corrosión Electroquímica o galvánica

La **corrosión electroquímica** se trata de reacciones de oxido-reducción donde hay circulación de iones en el medio agresivo y simultáneamente de circulación de electrones libres en el cuerpo metálico.

Se trata de una reacción a distancia como en las pilas galvánicas.

- El agente agresivo actúa sobre ciertas zonas o áreas del cuerpo metálico, que en cierto momento tengan menor potencial de reducción, o sea que sean más anódicas respecto de otras zonas del mismo cuerpo.
- Puede desempeñar el rol de **medio agresivo**, la delgada capa líquida producida por la humedad ambiente en contacto con el metal.



Corrosión Electroquímica o galvánica

- Las reacciones de oxidación y reducción dependerán del metal y del medio agresivo.
- En las zonas anódicas ocurrirá siempre la oxidación del metal y en las zonas catódicas la reacción dependerá del medio

oxidación

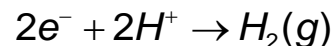
Zona Anódica A(-):



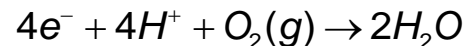
Reducción

Zona Catódica C(+):

Caso 1. Medio ácido pH<4.3 sin presencia de O₂



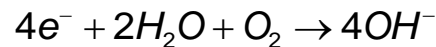
Caso 2: Medio ácido pH<4.3 en presencia de O₂



Caso más frecuente



Caso 3: Medio pH>4.3 en presencia de O₂



En los enunciados aparece como medio húmedo, neutro y aireado. Significa q' hay q' usar esta reducción

Generación de las zonas anódicas y catódica

Las diferencias de potencial que dan origen a las zonas anódicas (con menor potencial de reducción) y catódicas pueden generarse por distintas causas:

1-Inhomogeneidades en la pieza metálica:

- Puntos de soldadura
- Remaches o tronillos

2-Cuerpos aparentemente homogéneos:

- Inhomogeneidades de composición
- Diferencias de tensiones mecánicas
- Diferencias de orientación de la red cristalina respecto de la superficie

3-Inhomogeneidades en el medio agresivo:

- Diferencia de aireación

4-Cuerpo sometido a diferencia de potencial de origen externo:

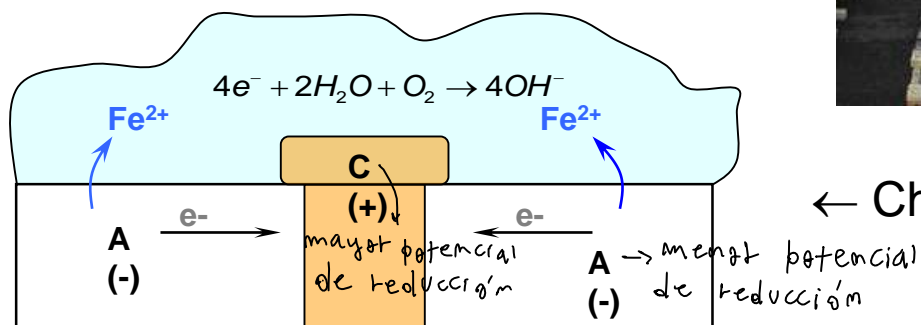
- Corrientes parásitas o vagabundas



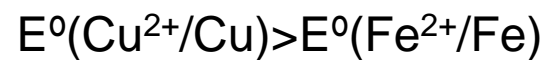
Generación de las zonas anódicas y catódica

1-Inhomogeneidades en la pieza metálica:

Puntos de soldadura
Remaches o tronillos



← Chapa de hierro con tornillo de cobre



Zona Anódica A(-):

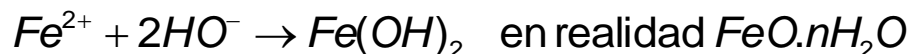


Zona Catódica C(+):

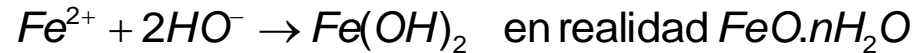


pH > 4.3
presencia de O_2

Los iones Fe^{2+} y los OH^- se desplazan en el medio líquido y en las zonas donde se encuentran forman óxido hidratado (hidróxido) de hierro



Los iones Fe^{2+} y los OH^- se desplazan en el medio líquido y en las zonas donde se encuentran forman óxido hidratado (hidróxido) de hierro

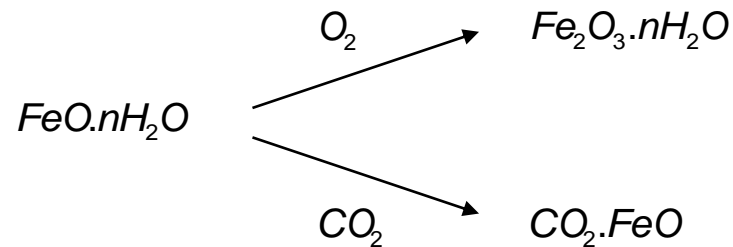


Reacciones secundarias:

En una oxidación posterior el hidróxido de Fe(II) se oxida a hidróxido de Fe(III).

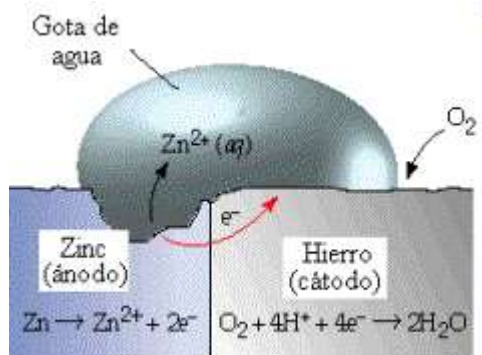
Posteriormente ambos hidróxidos Irán absorbiendo CO_2 del medio agresivo, produciéndose carbonatos de Fe.

El depósito o mancha de hidróxidos y carbonatos se llama **herrumbre**.



Generación de las zonas anódicas y catódica

1- Inhomogeneidades en la pieza metálica:



pH < 4.3
presencia de O_2

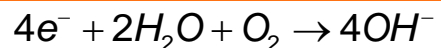
Hierro Galvanizado. Fe recubierto con Zn

$$E^0(Fe^{2+}/Fe) > E^0(Zn^{2+}/Zn)$$

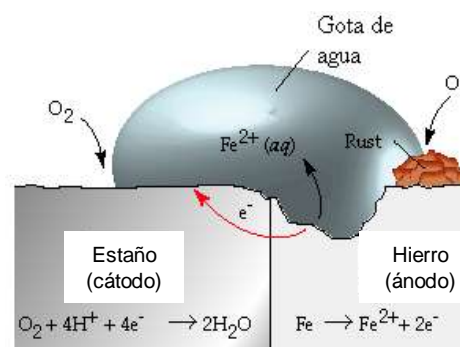
Zona Anódica A(-):



Zona Catódica C(+):



pH > 4.3
presencia de O_2



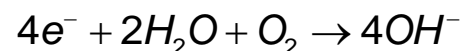
Hojalata. Fe recubierto con Sn

$$E^0(Sn^{2+}/Sn) > E^0(Fe^{2+}/Fe)$$

Zona Anódica A(-):



Zona Catódica C(+):



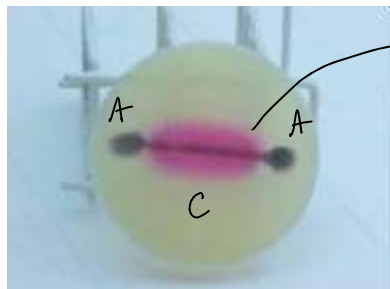
Generación de las zonas anódicas y catódica

2-Cuerpos aparentemente homogéneos:

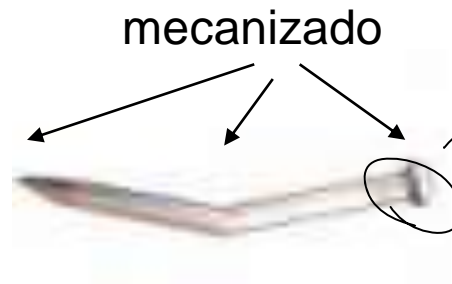
Inhomogenidades de composición

Diferencias de tensiones mecánicas

Diferencias de orientación de la red cristalina respecto de la superficie



fenolftaleína
se produjeron OH^-
(medio básico)
(Reducción, Cátodo)



Corrosión intergranular
Se rompe la estructura
cristalina

Medio compuesto por
agar-agar disuelta en
agua, una solución de
ferricianuro de Potasio y
fenolftaleína.

Las zonas mecanizadas se comportarán como anódicas, poseen un menor potencial de reducción

Generación de las zonas anódicas y catódica

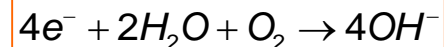
2-Cuerpos aparentemente homogéneos:

pH>4.3 presencia de O₂

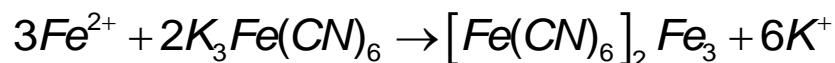
Zona Anódica A(-):



Zona Catódica C(+):



Reacciones de reconocimiento:



Hexacianoferrato (III) de
potasio

azul

Hexacianoferrato (III) de
hierro (II)

La fenolftaleína
a pH>8 torna al

fucsia

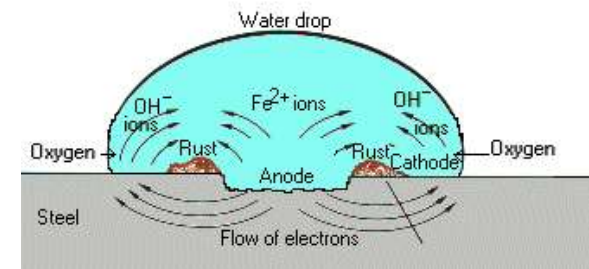
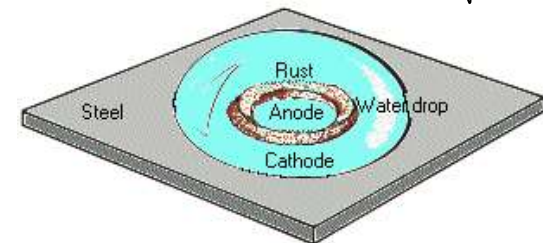
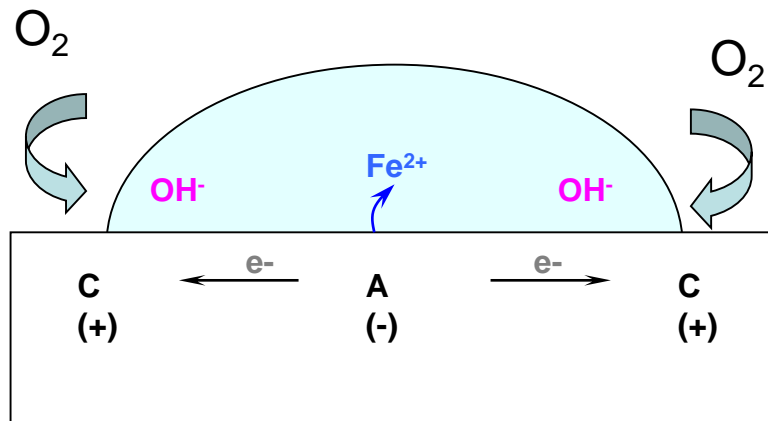


Medio compuesto por
agar-agar disuelta en
agua, una solución de
ferricianuro de Potasio y
fenolftaleína.

Generación de las zonas anódicas y catódica

3-Inhomogeneidades en el medio agresivo:

Diferencia de aireación → En el borde de la gota hay más O_2 . En el centro de la gota casi no hay O_2



Las zonas más aireadas (más oxígeno disuelto) se comportará como catódica



Generación de las zonas anódicas y catódica

3-Inhomogeneidades en el medio agresivo:

¿Diferencia de aireación o mecanizado?

Aquí se superponen 2 efectos: diferencia de aireación y mecanizado



$+ O_2$

Si colocamos un clavo vertical en una solución acuosa de agar agar conteniendo fenolftaleína y ferricianuro de potasio, al cabo de un tiempo observamos la coloración que se muestra en la Figura



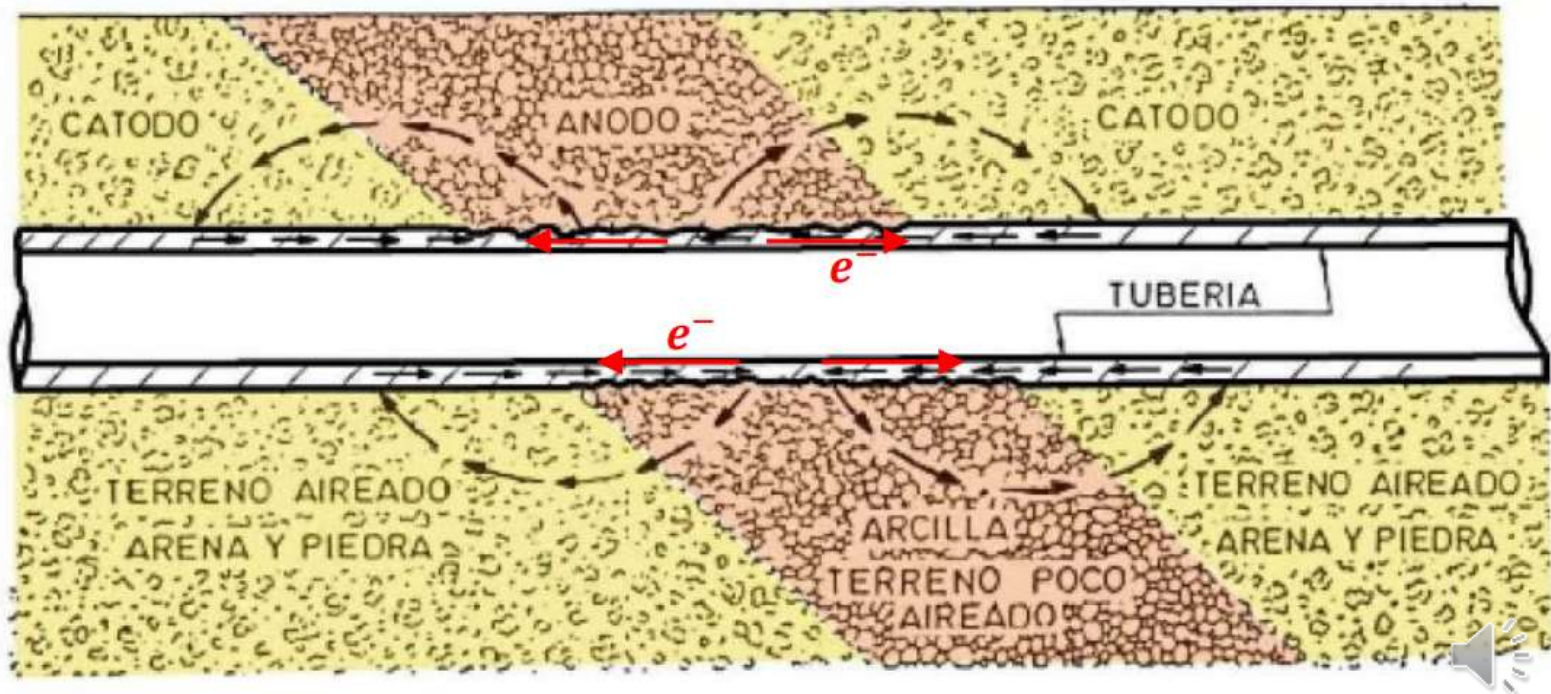
$$\begin{array}{c} A \\ \downarrow I \\ \downarrow \\ C \end{array} \quad \frac{1}{T} \begin{array}{c} c(t) \\ \uparrow I \\ A(-) \end{array} \quad (I > 0)$$

Ánodo: entra la corriente positiva
(sale la corriente negativa)

Cátodo: sale la corriente positiva
(entra la corriente negativa)

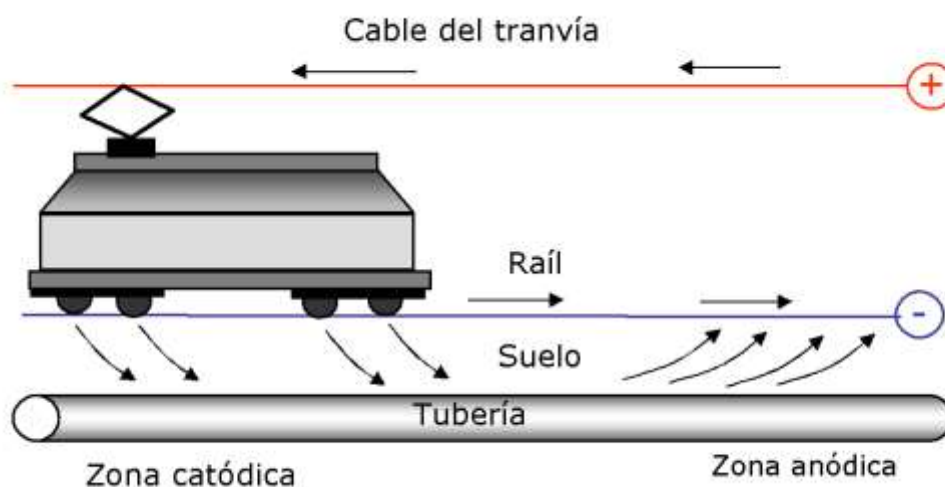
3-Inhomogeneidades en el medio agresivo:

Diferencia de aireación



Generación de las zonas anódicas y catódica

4-Cuerpo sometido a diferencia de potencial de origen externo: Corrientes parásitas o vagabundas



Se trata de corrientes que circulan por el suelo, derivadas por ejemplo de la vía de los ferrocarriles electrificados, postes de luz, torres eléctricas, y que antes de volver a su circuito de origen se conducen por medio de un buen conductor, como por ejemplo una tubería de acero.

Las zonas de entrada de corriente son catódicas mientras que las de salida son anódicas y por lo tanto se corroen

Velocidad de corrosión y densidad o intensidad de corriente de corrosión

La **velocidad de corrosión** de un cuerpo metálico puede expresarse cuantitativamente de dos maneras:

- 1) *Masa de metal corroída / unidad de tiempo* (gr./año)
- 2) *espesor de metal corroída / unidad de tiempo* (mm/año)
o
*Masa de metal / (área expuesta * unidad de tiempo)* (gr./m². año)

La **densidad o intensidad de corriente de corrosión** (A/cm²) también es una medida de la velocidad de corrosión y se calcula como la corriente que circula dividido el área expuesta al medio agresivo.



Densidad de corriente y velocidad de corrosión

Conocida la densidad de corriente (A/cm^2) se puede calcular la velocidad de corrosión teniendo en cuenta la estequiometría y la densidad $\rho_{Fe}=7.86 \text{ g/cm}^3$

Ejemplo: Para una densidad de corriente de 1 A/cm^2 , calcular la velocidad de corrosión



$$1 \frac{A}{cm^2} = 1 \frac{C}{s.cm^2} * \frac{1 \text{ eq redox}}{95600C} * \frac{27.93g}{1 \text{ eq redox}} = 2.89.10^{-4} \frac{g}{s.cm^2}$$

Conociendo la densidad $\rho_{Fe}=m/V=m/(\text{espesor.area})$:

$$2.89.10^{-4} \frac{g}{s.cm^2} * \frac{1}{7.86 \frac{g}{cm.cm^2}} = 3.67.10^{-5} \frac{cm}{s} = 31.71 \frac{mm}{dia}$$



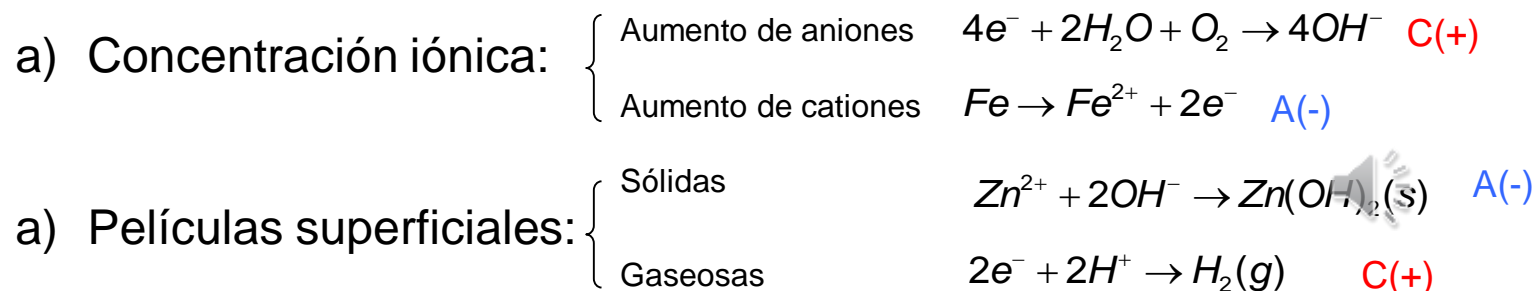
Polarización

La diferencia de potencial de electrodo existente antes de que comience el proceso de corrosión, es a circuito abierto, $E_c - E_a$, es el máximo y este tiende a cero a medida que circula corriente.

A medida que circula corriente comienzan a actuar resistencias del circuito que se oponen a la circulación:

1. Resistencia propia del electrolito
2. Resistencia del sistema metálico
3. Efectos de la polarización: cambios que ocurren como consecuencia del proceso electroquímico en las zonas cercanas a los electrodos

En gral, pequeñas comparadas con la polarización



Métodos de protección contra la corrosión

- 1) Protección electroquímica
- Catódica
 - a) Ánodo de sacrificio
 - b) Corriente impresa
 - Anódica
 - a) Formación de películas protectoras de CrO_4^{2-} , PO_4^{3-} , SO_4^{2-} con los iones Fe^{2+}
 - Recubrimiento con otro metal: Cr, Zn, Sn sobre hierro

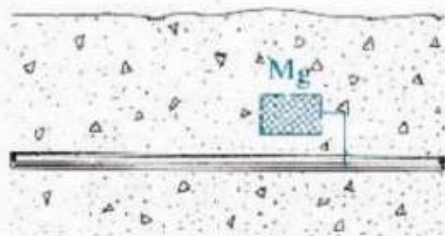
- 2) Protección no electroquímica
- Recubrimientos con: pintura, barnices, aceites, capas cerámicas o vítreas
 - Agentes secantes (silica gel)
 - Desoxigenación del agua
- $$\text{SO}_3^{2-} + \frac{1}{2} \text{O}_2 \rightarrow \text{SO}_4^{2-}$$



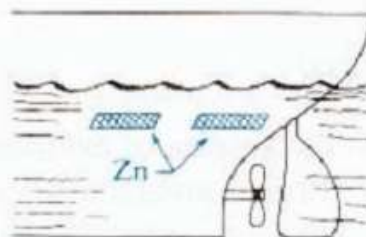
Protección Catódica

a) Ánodo de sacrificio

Convierto a la pieza que quiero proteger en cátodo conectándolo a un material de menor potencial de reducción. Se comporta como una pila.



Cañerías enterrada

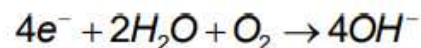


Barcos

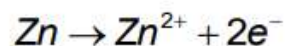
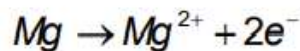


Tanques con agua

Zona Catódica C(+):



Zona Anódica A(-):

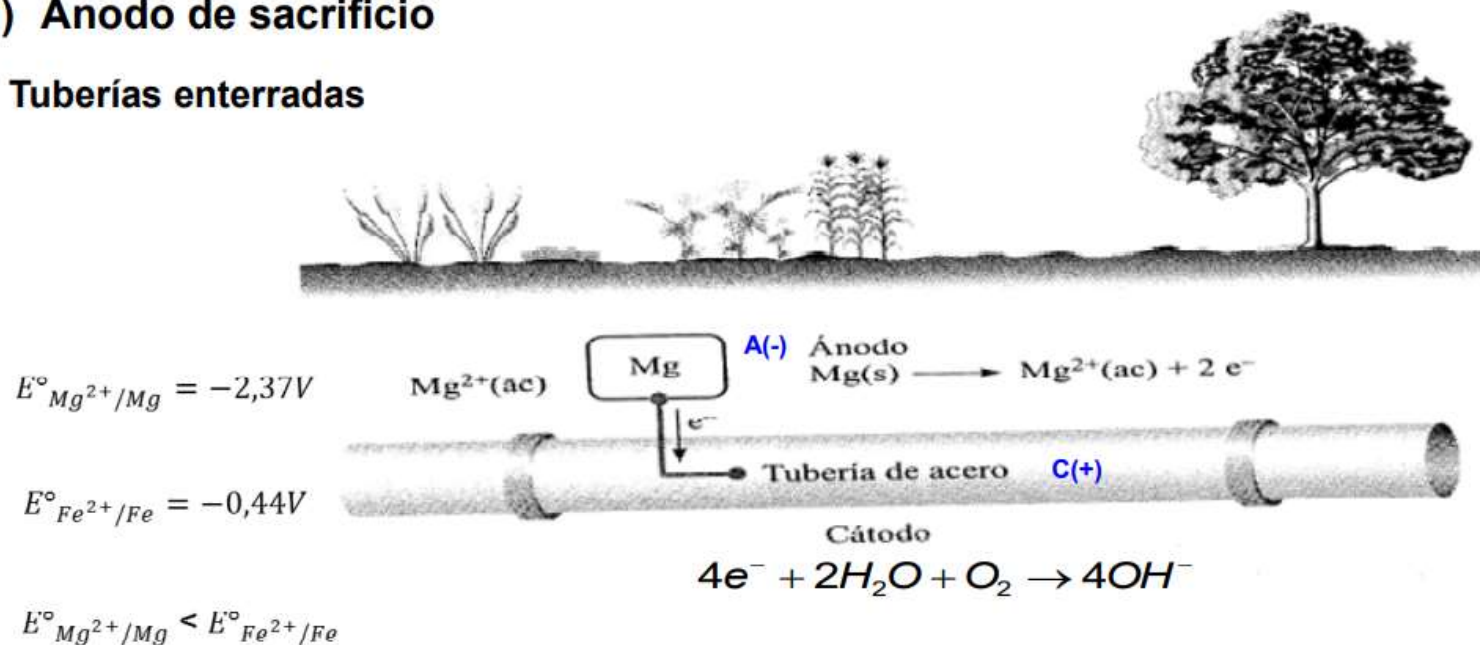


Ánodos de **zinc** para protección catódica de metales expuestos a la corrosión (tuberías y depósitos enterrados...).

Protección Catódica

a) Ánodo de sacrificio

Tuberías enterradas



El bloque de magnesio, metal muy activo, es el ánodo de sacrificio, el suelo húmedo hace de electrolito y el hierro de la tubería es el cátodo en el cual se lleva a cabo la reducción de O_2 , puesto que el hierro no puede hacerlo por estar reducido al máximo. El magnesio se coloca cerca de la superficie para poder controlar su evolución y reemplazarlo cuando sea necesario

Protección Catódica

a) Ánodo de sacrificio

Barcos

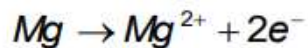


En general los álabes del barco son de bronce, aleación mucho mas noble que el casco que es de hierro, entonces se desea proteger el casco y timón con ánodos de sacrificio generalmente de zinc

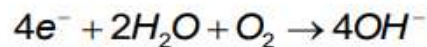
Protección Catódica

a) Ánodo de sacrificio

Zona Anódica A(-):

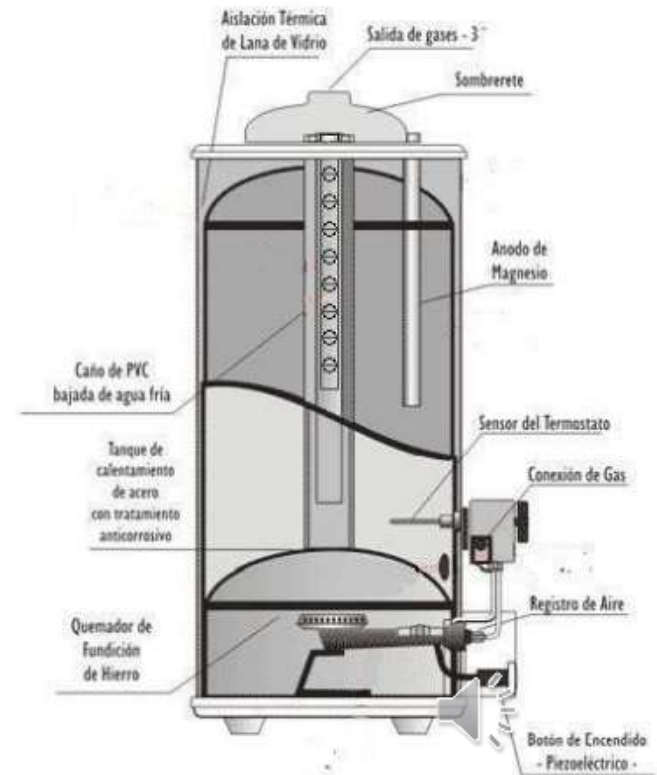
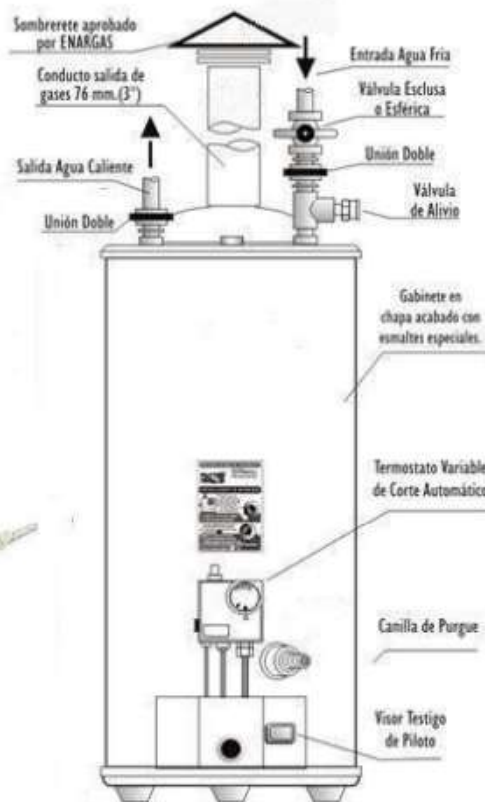


Zona Catódica C(+):



Ánodo de sacrificio

Protejo la carcasa de Fe del termotanque utilizando un ánodo de sacrificio de Mg



A.Ureña (FIUBA)

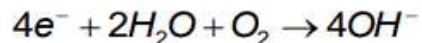
Protección Catódica

a) Ánodo de sacrificio

Zona Anódica A(-):

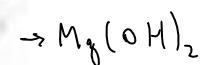
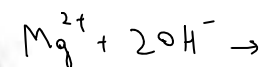
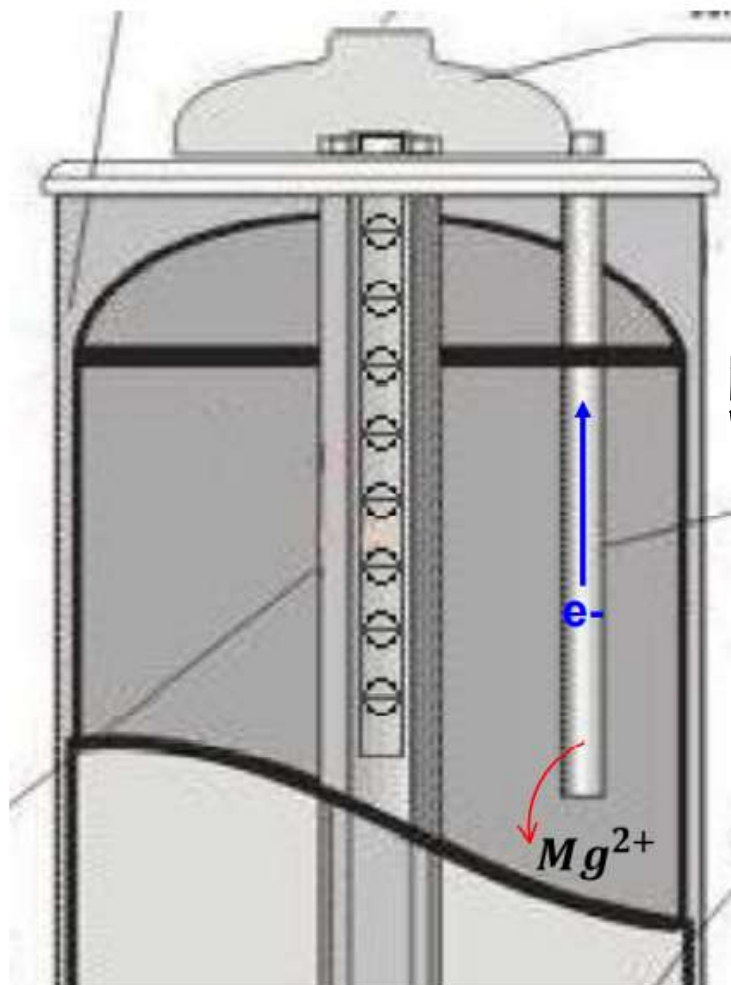


Zona Catódica C(+):



Ánodo de sacrificio

El tanque está conectado al ánodo de Mg



↓
poco soluble, se junta
en el fondo del tanque

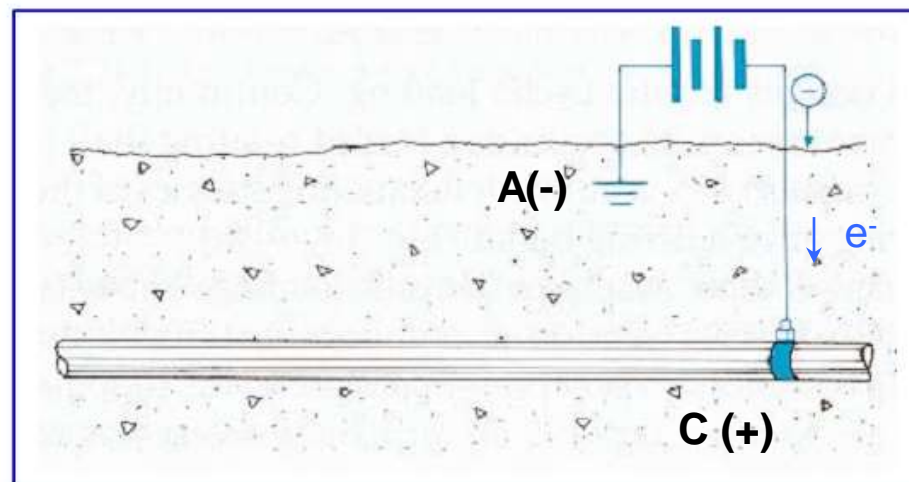
Ánodo de
Mg
A(-)



Protección Catódica

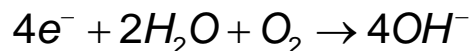
b) Corriente impresa

Convierto a la pieza que quiero proteger en cátodo pero ahora de una electrólisis. Lo conecto a una fuente de corriente continua como cátodo, entonces no se puede oxidar.

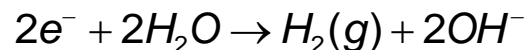


Zona Catódica C(+):

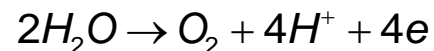
Con O_2 disuelto



Sin O_2 disuelto



Zona Anódica A(-):



Protección anódica: Películas pasivantes

-Formación de películas protectoras `pasivantes de CrO_4^{2-} , PO_4^{3-} , SO_4^{2-} con los iones Fe^{2+} .

Este método es utilizado en la protección de cañerías de hierro, chapas de hierro, perfilería de aluminio (especialmente cromatizado), etc.

-Los mismos productos de la reacción de corrosión (óxidos, hidróxidos), pueden ser protectores de la superficie en algunos casos, siempre que cumplan con las siguientes características:

- Adherentes
- Continuas
- No porosas
- Ocupar el mismo volumen que ocupaba el metal que la originó
- Poder restablecerse por sí misma



Recubrimientos metálicos

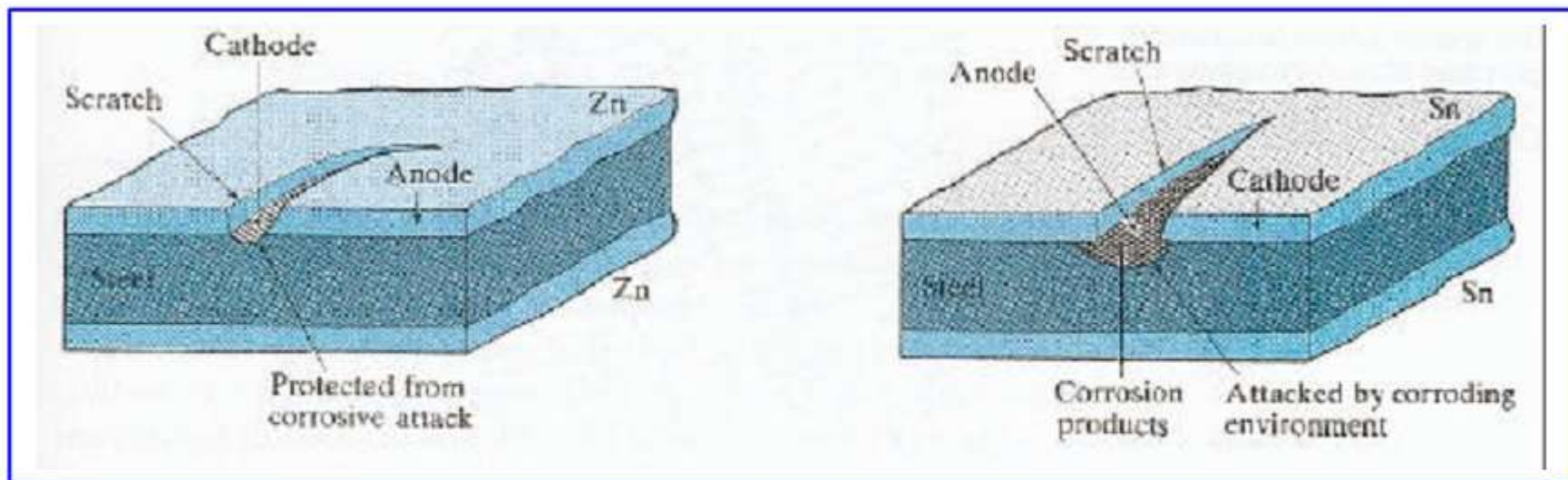


Fig 4-6: Acero galvanizado (Fe – Zn)

Acero estañado (Fe – Sn)

$$E^{\circ}(\text{Zn}) = -0,76$$

$$E^{\circ}(\text{Fe}) = -0,44$$

$$E^{\circ}(\text{Sn}) = -0,14$$



Si la cubierta de Sn se perfora, comienza el ataque del Fe porque $E^{\circ}(\text{Sn}) > E^{\circ}(\text{Fe})$
El Zn, el Cr y Sn forman capas de óxido pasivantes y no se corroen