

Capítulo 18 Corrosión y degradación de los materiales

(a) Un Ford Deluxe Sedan de 1936 con la carrocería hecha completamente de acero inoxidable, sin pintar. Seis de estos coches fueron diseñados y fabricados para aportar una prueba definitiva de la durabilidad y resistencia a la corrosión de los aceros inoxidables. Cada automóvil circuló a diario, recorriendo cientos de miles de kilómetros. El acabado superficial de la carrocería de acero inoxidable, al final, era esencialmente el mismo que cuando

el coche salió de la línea de montaje, mientras que otros componentes, no inoxidables, como el motor, los amortiguadores, los frenos, los muelles, el embrague, la transmisión y los engranajes tuvieron que ser sustituidos. Por ejemplo, el motor de uno de los coches tuvo que ser sustituido tres veces.

(b) Por el contrario, esta imagen muestra un automóvil clásico, de la misma época que el coche de la imagen (a), que se está oxidando en el campo, en Bodie, California. La carrocería se fabricó con un acero al carbono que fue pintado. Esta pintura proporciona una protección limitada al acero, que es susceptible a la corrosión en condiciones ambientales atmosféricas normales. © EHStock/iStockphoto



Cortesía de Dan L. Greenfield, Allegheny Ludlum Corporation, Pittsburgh, PA

(a)



(b)

¿POR QUÉ ESTUDIAR *Corrosión y degradación de los materiales*?

El conocimiento de los tipos de corrosión y de degradación, y la comprensión de sus mecanismos y causas, permiten tomar medidas para evitar que se produzcan. Por ejemplo, se puede cambiar la

naturaleza del ambiente, seleccionar un material que sea relativamente no reactivo o proteger el material de procesos de deterioro apreciables.

Objetivos de aprendizaje

Después de estudiar este capítulo se debería poder hacer lo siguiente:

1. Distinguir las reacciones electroquímicas de *oxidación* y de *reducción*.
2. Describir par galvánico, semipila estándar o normal y electrodo de hidrógeno estándar.
3. Calcular el potencial de una pila y escribir la reacción electroquímica espontánea de dos metales puros que están eléctricamente conectados, sumergidos en disoluciones de sus respectivos iones.
4. Determinar la velocidad de oxidación de un metal, conociendo la densidad de corriente de reacción.
5. Nombrar y describir brevemente los dos diferentes tipos de polarización y especificar las condiciones en virtud de las cuales se controla la velocidad.
6. Para cada una de las ocho formas de corrosión y fragilización por hidrógeno, describir la naturaleza del proceso de deterioro y proponer el mecanismo.
7. Enumerar cinco medidas usadas habitualmente para evitar la corrosión.
8. Explicar por qué los materiales cerámicos son, en general, muy resistentes a la corrosión.
9. Para los materiales poliméricos, explicar (a) dos procesos de degradación que se producen cuando están expuestos a disolventes líquidos y (b) las causas y consecuencias de la rotura de enlaces en una cadena molecular.

18.1 INTRODUCCIÓN

En un grado u otro, la mayoría de los materiales experimentan algún tipo de interacción con un gran número de ambientes de distinta clase. A menudo estas interacciones empeoran la utilidad de un material porque deterioran sus propiedades mecánicas (p. ej., ductilidad y resistencia), sus propiedades físicas o su apariencia. Ocasionalmente, en algunas aplicaciones se ignora el comportamiento de la degradación de los materiales y las consecuencias son adversas.

corrosión

Los mecanismos de deterioro son diferentes en 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, proceso que generalmente también se denomina corrosión. El mecanismo y las consecuencias de la interacción entre los polímeros y el ambiente son diferentes de los que se dan en metales y cerámicos, y el término más frecuente usado es el de **degradación**. Los polímeros, en contacto con un disolvente líquido, pueden disolverse o bien pueden absorberlo e hincharse. También las radiaciones electromagnéticas (principalmente la ultravioleta) y el calor pueden alterar la estructura molecular de los polímeros.

degradación

En este capítulo se trata el deterioro de cada uno de estos tipos de materiales, prestando especial atención a los mecanismos, a la resistencia frente al ataque de diferentes 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. La corrosión es un problema de grandes dimensiones: en términos económicos se estima que aproximadamente el 5% del producto interior bruto de un país industrializado se invierte en medidas preventivas contra la corrosión y para mantener o reemplazar los productos afectados por las reacciones de corrosión. Las consecuencias de la corrosión son bien conocidas y, a modo de ejemplos cotidianos, están las capas de herrumbre de carrocerías, radiadores y tubos de escape de automóviles.

Ocasionalmente los procesos de corrosión se utilizan por las ventajas que tienen. Por ejemplo, en la Sección 6.12 se comentaron 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.

18.2 CONSIDERACIONES ELECTROQUÍMICAS

En los materiales metálicos el proceso de corrosión es normalmente electroquímico; es decir, es el resultado de 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 la reacción denominada de **oxidación**. Por ejemplo, un metal M, que tiene una valencia igual a n (o n electrones de valencia) puede experimentar corrosión según la siguiente reacción

Reacción de oxidación
para el metal M



donde M se convierte en un ion con $n+$ cargas positivas, perdiendo sus n electrones de valencia. Se utiliza e^{-} para simbolizar un electrón. Ejemplos de oxidación de metales son



ánodo

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

reducción

Los electrones generados en cada átomo de metal que se oxida se transfieren a otra especie química y el proceso se denomina reacción de **reducción**. Por ejemplo, algunos metales experimentan corrosión en un medio ácido que contiene una elevada concentración de iones hidrógeno (H^{+}). El ion H^{+} se reduce según:

Reducción de iones
hidrógeno en una
disolución ácida



y se desprende hidrógeno gas (H_2).

Según la naturaleza del medio (disolución) al que está expuesto el metal, pueden ocurrir otras reacciones de reducción. En una disolución ácida que contiene oxígeno disuelto se puede producir la reacción de reducción siguiente

Reacción de reducción
en una disolución
ácida que contiene
oxígeno disuelto



En una disolución acuosa neutra o básica con oxígeno disuelto, la reacción sería

Reacción de reducción
en una disolución neu-
tra o básica que con-
tiene oxígeno disuelto



Reducción de un ion metálico multivalente a un estado inferior de valencia

Reducción de un ion metálico a su forma atómica eléctricamente neutra
cátodo

Los iones metálicos presentes en la disolución también se pueden reducir. Por ejemplo, en 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 su estado metálico (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 al menos una reacción de oxidación y una de reducción; a menudo estas reacciones de oxidación y de reducción se denominan *semirreacciones*. Como resultado, no puede obtenerse ninguna carga neta de electrones ni de iones, es decir, la velocidad total de oxidación debe ser igual a la velocidad total de reducción, de manera que la totalidad de los electrones generados en la oxidación, se consumen en la reducción.

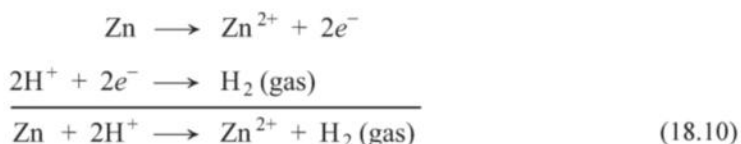
Por ejemplo, el zinc metálico sumergido en una disolución ácida que contiene iones H^{+} experimenta oxidación o corrosión en alguna zona de la superficie metálica, como se ilustra en la Figura 18.1, según la siguiente reacción



Como el zinc es un metal, y por 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 18.8 y 18.9,



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



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



El compuesto $Fe(OH)_3$ es lo que se conoce habitualmente como óxido, orín o herrumbre.

Como consecuencia de la oxidación, los iones metálicos pueden incorporarse a la disolución (reacción 18.8) o pueden formar compuestos insolubles con elementos no metálicos, según la reacción 18.12.



Autoevaluación 18.1 ¿Se puede esperar corrosión del hierro en agua de alta pureza? ¿Por qué sí o por qué no?

(Respuesta en www.reverte.com/microsites/callister2e).

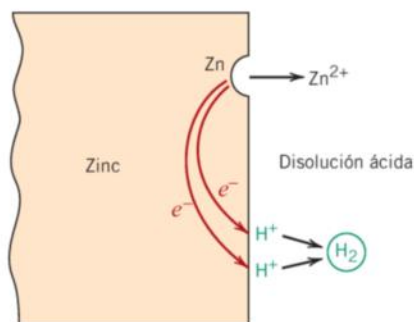


Figura 18.1 Reacciones electroquímicas asociadas a la corrosión del zinc en disolución ácida. (De M. G. Fontana, *Corrosion Engineering*, 3ª edición. Copyright © 1986 por McGraw-Hill Book Company. Reproducción autorizada).

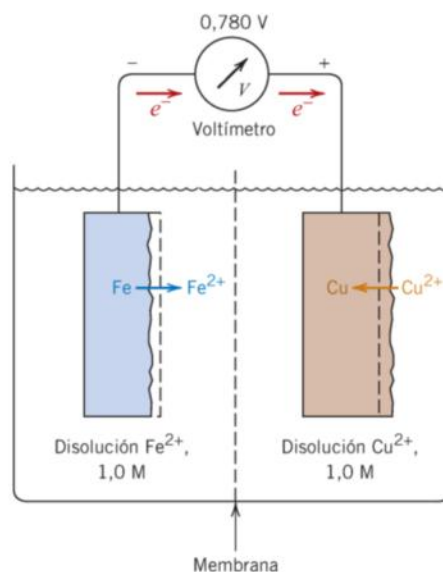


Figura 18.2 Pila electroquímica con electrodos de hierro y de cobre sumergidos en una disolución 1 M de sus iones. El hierro se corroe mientras que el cobre se electrodeposita.

Potenciales de electrodo

No todos los materiales metálicos se oxidan y forman iones con la misma facilidad. Si se considera la pila electroquímica mostrada en la Figura 18.2, la zona izquierda de la pila es un trozo de hierro puro sumergido en una disolución que contiene iones Fe^{2+} con una concentración 1 M.¹ La otra mitad de la pila consiste en un electrodo de cobre puro en una disolución 1 M de iones Cu^{2+} . Las semipilas están separadas por una membrana que impide la mezcla de las dos disoluciones. Si los electrodos de hierro y de cobre están conectados eléctricamente, el cobre se reduce a expensas de la oxidación del hierro, según



Los iones Cu^{2+} se depositan (electrodeposición) como cobre metálico en el electrodo de cobre, mientras que el hierro se disuelve (corroe) en la otra semipila y se incorpora a la disolución como iones Fe^{2+} . Las reacciones de las dos semipilas se representan por las reacciones siguientes:



Los electrones generados en la oxidación del hierro pasan a través del circuito externo hacia el electrodo de cobre para la reducción de la especie Cu^{2+} . Además, existe un movimiento iónico a través de la membrana. Este dispositivo se denomina *par galvánico*: sistema de dos metales conectados eléctricamente y sumergidos en un **electrolito** (líquido electrolítico), en el que, mientras uno se convierte en ánodo y se oxida, el otro actúa como cátodo.

electrolito

molaridad

¹La concentración de la disolución líquida se suele expresar en términos de **molaridad**, M, que es el número de moles de soluto por litro (1000 cm^3) de disolución.

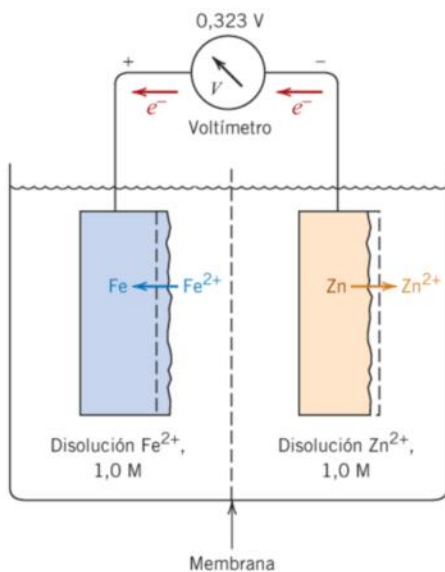


Figura 18.3 Pila electroquímica con electrodos de hierro y zinc sumergidos en una disolución 1 M de sus iones. El zinc se corroe y el hierro se recubre por electrodeposición.

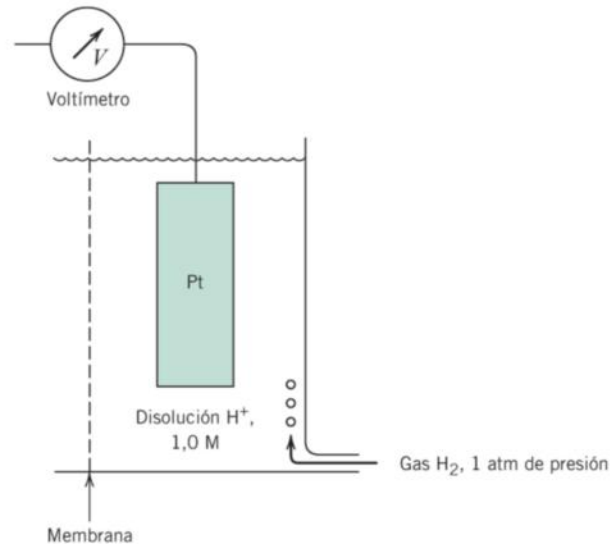


Figura 18.4 Semipila estándar o normal de hidrógeno de referencia.

Entre las dos semipilas existe un potencial eléctrico o voltaje, cuya magnitud se determina conectando un voltímetro en el circuito externo. La pila galvánica cobre-hierro genera un potencial de 0,780 V a 25 °C.

Si se considera la misma semipila de hierro pero conectada a un electrodo de zinc sumergido en una disolución 1 M de iones Zn^{2+} (Figura 18.3), en este caso el zinc actúa de ánodo y se oxida, mientras que el Fe se convierte en cátodo. La reacción electroquímica es



El potencial asociado a esta pila es de 0,323 V.

Por tanto, los diferentes pares de electrodos tienen voltajes distintos. Se puede interpretar que la magnitud de este voltaje representa la fuerza motriz de la reacción electroquímica de oxidación-reducción. Por este motivo los metales se pueden clasificar en función de la tendencia a experimentar oxidación cuando forman pares galvánicos con otros metales, en disoluciones de sus respectivos iones. Una semipila como la descrita (un metal puro actuando de electrodo sumergido en una disolución 1 M de sus iones a 25 °C) se denomina **semipila estándar** o semipila normal.

Series fem normal/estándar

Los voltajes medidos en las pilas sólo representan diferencias de potencial eléctrico y es conveniente establecer un punto de referencia, o pila de referencia, que pueda servir para comparar las otras semipilas. Esta pila de referencia, escogida arbitrariamente, es el electrodo estándar de hidrógeno (Figura 18.4). Consiste en un electrodo inerte de platino en una disolución 1 M de iones H^+ , saturada de burbujas de gas hidrógeno que atraviesan

semipila estándar

serie de fuerzas elect-
romotrices (fem)

la disolución, a una presión de 1 atm, a 25 °C. El platino no interviene directamente en la reacción y sólo actúa como una superficie sobre la cual los átomos de hidrógeno pueden ser oxidados o los iones hidrógeno pueden ser reducidos. La **serie de fuerzas electromotrices (fem)** (Tabla 18.1) se obtiene acoplando semipilas estándar de varios metales al electrodo estándar de hidrógeno y tabulando de acuerdo con el voltaje medido. La Tabla 18.1 representa las tendencias a la corrosión de varios metales; los de arriba (p. ej., oro y platino) son *nobles* o químicamente inertes. A medida que se desciende hacia la parte baja de la tabla, la *actividad* aumenta y los metales son más susceptibles de oxidarse. Sodio y potasio presentan los valores de reactividad más elevados.

Los voltajes indicados en la Tabla 18.1 se refieren a las semirreacciones de *reacciones de reducción*, con los electrones en el primer miembro de la ecuación química. Para la oxidación, el sentido de la reacción es el inverso y el signo del voltaje cambiado.

Se consideran las reacciones generalizadas de oxidación de un metal M_1 y de reducción de un metal M_2 como



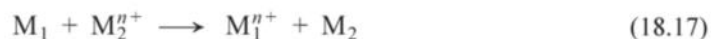
Tabla 18.1
Serie de fem
estándar

	Reacción de electrodo	Potencial estándar de electrodo, V^0 (V)
	$Au^{3+} + 3e^{-} \longrightarrow Au$	+1,420
	$O_2 + 4H^{+} + 4e^{-} \longrightarrow 2H_2O$	+1,229
	$Pt^{2+} + 2e^{-} \longrightarrow Pt$	~ +1,2
	$Ag^{+} + e^{-} \longrightarrow Ag$	+0,800
	$Fe^{3+} + e^{-} \longrightarrow Fe^{2+}$	+0,771
	$O_2 + 2H_2O + 4e^{-} \longrightarrow 4(OH^{-})$	+0,401
	$Cu^{2+} + 2e^{-} \longrightarrow Cu$	+0,340
	$2H^{+} + 2e^{-} \longrightarrow H_2$	0,000
	$Pb^{2+} + 2e^{-} \longrightarrow Pb$	-0,126
	$Sn^{2+} + 2e^{-} \longrightarrow Sn$	-0,136
	$Ni^{2+} + 2e^{-} \longrightarrow Ni$	-0,250
	$Co^{2+} + 2e^{-} \longrightarrow Co$	-0,277
	$Cd^{2+} + 2e^{-} \longrightarrow Cd$	-0,403
	$Fe^{2+} + 2e^{-} \longrightarrow Fe$	-0,440
	$Cr^{3+} + 3e^{-} \longrightarrow Cr$	-0,744
	$Zn^{2+} + 2e^{-} \longrightarrow Zn$	-0,763
	$Al^{3+} + 3e^{-} \longrightarrow Al$	-1,662
	$Mg^{2+} + 2e^{-} \longrightarrow Mg$	-2,363
	$Na^{+} + e^{-} \longrightarrow Na$	-2,714
	$K^{+} + e^{-} \longrightarrow K$	-2,924

↑
Nobleza creciente
(catódico)

↓
Nobleza decreciente
(anódico)

donde V^0 indica, en cada caso, el potencial estándar tomado de las series de fem estándar. Dado que el metal M_1 se oxida, el signo de V_1^0 es opuesto al que aparece en la Tabla 18.1. Sumando la Ecuaciones 18.16a y 18.16b se tiene que



y el potencial total de la pila ΔV^0 es

$$\Delta V^0 = V_2^0 - V_1^0 \quad (18.18)$$

Potencial de una pila electroquímica formada por dos semipilas estándar eléctricamente acopladas

Para que esta reacción transcurra espontáneamente, ΔV^0 debe ser positivo. Si es negativo, la reacción espontánea es la inversa de la Ecuación 18.17. Cuando se acoplan semipilas estándar, los metales situados en la parte inferior de la Tabla 18.1 experimentan oxidación (corrosión) mientras que los situados más arriba, se reducen.

Influencia de la concentración y de la temperatura en el potencial de la pila

La serie de fem se refiere a pilas electroquímicas ideales (p. ej., metales puros en disoluciones 1 M de sus iones a 25 °C). Alterando la temperatura o la concentración de la disolución, o utilizando electrodos aleados en lugar de metales puros, cambia el potencial de la pila y, en algunos casos, el sentido de la reacción espontánea se invierte.

Al considerar la reacción electroquímica descrita por la Ecuación 18.17, si los electrodos M_1 y M_2 son metales puros, el potencial de la pila depende de la temperatura absoluta T y de la concentración iónica molar $[M_1^{n+}]$ y $[M_2^{n+}]$ de acuerdo con la ecuación de Nernst,

$$\Delta V = (V_2^0 - V_1^0) - \frac{RT}{n\mathcal{F}} \ln \frac{[M_1^{n+}]}{[M_2^{n+}]} \quad (18.19)$$

Ecuación de Nernst del potencial electroquímico de una pila formada por dos semipilas, acopladas eléctricamente, cuyas disoluciones tienen concentraciones distintas de 1 M

donde R es la constante de los gases, n es el número de electrones que participa en las reacciones de cada semipila y \mathcal{F} es la constante de Faraday, igual a 96 500 C/mol, que es la magnitud de la carga por mol ($6,022 \times 10^{23}$) de electrones. A 25 °C, temperatura ambiente, el valor del potencial ΔV en voltios es

$$\Delta V = (V_2^0 - V_1^0) - \frac{0,0592}{n} \log \frac{[M_1^{n+}]}{[M_2^{n+}]} \quad (18.20)$$

Forma simplificada de la Ecuación 18.19 para $T = 25$ °C (temperatura ambiente)

Otra vez, para que la reacción sea espontánea, ΔV debe ser positivo. Cuando las concentraciones son 1 M en ambos tipos de iones ($[M_1^{n+}] = [M_2^{n+}] = 1$) la Ecuación 18.19 se simplifica y adquiere la forma de la 18.18.



Autoevaluación 18.2 Modificar la Ecuación 18.19 para el caso en que los metales M_1 y M_2 sean aleaciones.

(Respuesta en www.reverte.com/microsites/callister2e).

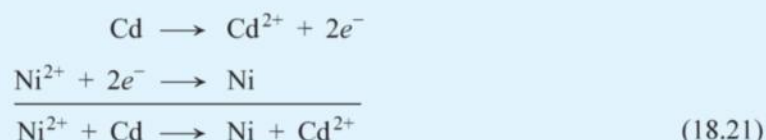
PROBLEMA RESUELTO 18.1**Determinación de las características de una pila electroquímica**

La mitad de una pila electroquímica consiste en un electrodo de níquel puro en una disolución de iones Ni^{2+} ; la otra mitad es un electrodo de cadmio sumergido en una disolución de Cd^{2+} .

- (a) Si la pila es estándar, escribir la reacción total espontánea y calcular el voltaje generado.
 (b) Calcular el potencial de la pila a 25 °C si las concentraciones de Cd^{2+} y Ni^{2+} son 0,5 y 10^{-3} M, respectivamente. El sentido de la reacción espontánea, ¿es el mismo que el de la pila estándar?

Solución

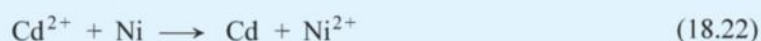
- (a) Dado que el cadmio está situado más abajo que el níquel en la serie de fem, el electrodo de cadmio se oxida y el de níquel se reduce. Por tanto, las reacciones espontáneas son



En la Tabla 18.1, los potenciales de las semipilas de cadmio y de níquel son, respectivamente, $-0,403$ y $-0,250$ V. Por tanto, a partir de la Ecuación 18.18 se tiene que

$$\Delta V = V_{\text{Ni}}^0 - V_{\text{Cd}}^0 = -0,250 \text{ V} - (-0,403 \text{ V}) = +0,153 \text{ V}$$

- (b) Para resolver este apartado se ha de utilizar la Ecuación 18.20, ya que las concentraciones de las disoluciones de las semipilas no son 1 M. En este punto hay que predecir razonablemente cuál de las especies metálicas se oxidará o se reducirá. Esta elección se aceptará o se rechazará según el signo de ΔV que se obtenga al final del cálculo. Al contrario de lo que se ha considerado en (a), aquí se supone que Ni se oxida y Cd se reduce de acuerdo con



Por tanto,

$$\begin{aligned} \Delta V &= (V_{\text{Cd}}^0 - V_{\text{Ni}}^0) - \frac{RT}{n\mathcal{F}} \ln \frac{[\text{Ni}^{2+}]}{[\text{Cd}^{2+}]} \\ &= -0,403 \text{ V} - (-0,250 \text{ V}) - \frac{0,0592}{2} \log \left(\frac{10^{-3}}{0,50} \right) \\ &= -0,073 \text{ V} \end{aligned}$$

Dado que ΔV es negativo, el sentido de la reacción espontánea es opuesto al de la Ecuación 18.22,



Así pues, Cd se oxida y Ni se reduce.

Serie galvánica

Aunque la Tabla 18.1 se obtiene en condiciones muy ideales y tiene una utilidad limitada, indica, a pesar de ello, las reactividades relativas de los metales. La **serie galvánica**, Tabla 18.2, proporciona una clasificación más realista y práctica, porque representa las reactividades relativas de diversos metales y aleaciones comerciales en agua de mar. Las

serie galvánica

Tabla 18.2
La serie galvánica

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

Fuente: M. G. Fontana, *Corrosion Engineering*, 3ª edición, Copyright 1986 por McGraw-Hill Book C. Reproducción autorizada.

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 comparación de las series fem y galvánica revela un alto grado de correspondencia entre las posiciones relativas de metales puros.

La mayoría de los metales y las aleaciones están sujetos a un mayor o menor grado de oxidación o corrosión en una gran variedad de ambientes, y 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 que resisten la mayoría de ambientes y, por este motivo, existen en la naturaleza en estado metálico.

18.3 VELOCIDAD DE CORROSIÓN

Los potenciales de semipila de la Tabla 18.1 son parámetros termodinámicos que se refieren a sistemas en equilibrio. Así, por ejemplo, en las Figuras 18.2 y 18.3 se ha supuesto que no hay flujo de corriente eléctrica a través del circuito externo. Realmente, los sistemas que experimentan corrosión no están en equilibrio; hay un flujo de electrones del ánodo

al cátodo (que correspondería al cortocircuito o conexión de las pilas electroquímicas de las Figuras 18.2 y 18.3); esto significa que los parámetros potenciales de semipilas (Tabla 18.1) no se pueden aplicar.

Además, los potenciales de las semipilas representan la magnitud de una fuerza impulsora o de la tendencia a que ocurra una determinada reacción de semipila. Sin embargo, es preciso observar que aunque estos potenciales indican el sentido de una reacción espontánea, no aportan información acerca de la velocidad de corrosión. Es decir, aunque un potencial ΔV calculado para una reacción específica de corrosión, utilizando la Ecuación 18.20, sea un número relativamente grande, la reacción puede transcurrir a una velocidad insignificante. Desde el punto de vista técnico, es interesante predecir la velocidad de corrosión del sistema y, para ello, se requiere la utilización de los parámetros que se tratan a continuación.

La velocidad de corrosión, o la velocidad de eliminación de material como consecuencia de una acción química, constituye un importante parámetro de la corrosión. Se puede expresar como la **velocidad de penetración de corrosión (VPC)**, o la pérdida de espesor del material por unidad de tiempo. La fórmula para este cálculo es:

$$VPC = \frac{KW}{\rho At} \quad (18.23)$$

donde W es la masa perdida después del tiempo de exposición t ; ρ y A representan la densidad y el área de la muestra, respectivamente, y K es una constante cuya magnitud depende del sistema de unidades utilizado. La VPC se expresa en milímetros por año (mm/año). En este caso, $K = 87,6$ y W , ρ , A y t se expresan en miligramos, gramos por centímetro cúbico, centímetros cuadrados y horas, respectivamente. Para la mayoría de las aplicaciones se acepta una velocidad de penetración de la corrosión inferior a 0,50 mm/año.

Puesto que existe una corriente eléctrica asociada a las reacciones de corrosión electroquímica, se puede expresar la velocidad de corrosión en función de esta corriente o, más específicamente, de la densidad de corriente; es decir, de la corriente por unidad de superficie de material corroído. La densidad de corriente se designa con la letra i . La velocidad r , en $\text{mol/m}^2 \cdot \text{s}$, se determina utilizando la expresión

$$r = \frac{i}{n \mathcal{F}} \quad (18.24)$$

donde n es el número de electrones asociados con la ionización de cada átomo metálico y \mathcal{F} es igual a 96 500 C/mol.

velocidad de penetración de corrosión (VPC)

Velocidad de penetración de corrosión en función de la velocidad de pérdida de peso, de la densidad, del área de la muestra y del tiempo de exposición

Expresión que relaciona la velocidad de corrosión y la densidad de corriente

polarización

18.4 PREDICCIÓN DE LA VELOCIDAD DE CORROSIÓN

Polarización

La Figura 18.5 muestra una pila electroquímica estándar Zn/H₂ en cortocircuito, de modo que la oxidación del zinc y la reducción del hidrógeno tienen lugar en sus respectivas superficies de electrodo. Los potenciales de los dos electrodos no tienen el mismo valor que el anotado en la Tabla 18.1 porque aquí el sistema no está en equilibrio. La variación del valor de cada potencial de electrodo se denomina **polarización** y la magnitud de esta variación es el *sobrevoltaje*, representado normalmente por el símbolo η . El sobrevoltaje se expresa en términos de más o menos voltios (o milivoltios) relativos al potencial de equilibrio. Por ejemplo, si el electrodo de zinc de la Figura 18.5 tiene un potencial de -0,621 V después de conectarlo al electrodo de platino, el potencial de equilibrio es -0,763 V (Tabla 18.1) y, por tanto,

$$\eta = -0,621 \text{ V} - (-0,763 \text{ V}) = +0,142 \text{ V}$$

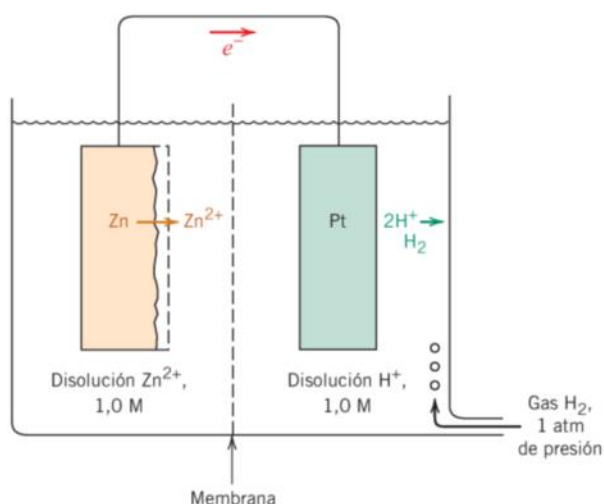


Figura 18.5 Pila electroquímica formada por electrodos estándar de zinc e hidrógeno conectados.

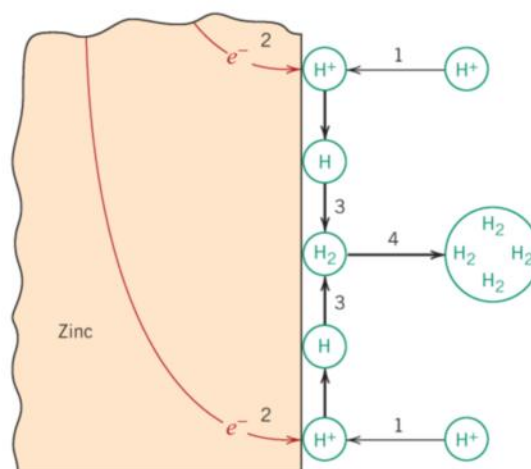


Figura 18.6 Representación esquemática de las posibles etapas de la reacción de reducción del hidrógeno. La velocidad está controlada mediante polarización por activación. (De M. G. Fontana, *Corrosion Engineering*, 3ª edición. Copyright © 1986 por McGraw-Hill Book Company. Reproducción autorizada).

Hay dos tipos de polarización, por activación y por concentración, cuyos mecanismos se verán a continuación, que controlan la velocidad de las reacciones electroquímicas.

Polarización por activación

polarización por activación

Todas las reacciones electroquímicas transcurren sucesivamente en la intercara electrodo metálico-disolución electrolítica. La **polarización por activación** se refiere a la condición en que la velocidad de reacción está controlada por la etapa de la serie que transcurre a la velocidad más lenta. El término *activación* se aplica a este tipo de polarización porque esta etapa más lenta, la que limita la velocidad, está relacionada con una barrera de energía de activación.

A modo de ilustración, se considera la reducción de los iones hidrógeno para formar burbujas de gas hidrógeno en la superficie del electrodo de zinc (Figura 18.6). Es verosímil considerar que esta reacción transcurre según las etapas siguientes:

1. Adsorción de iones H^+ de la disolución en la superficie de zinc
2. Transferencia de electrones de zinc al átomo de hidrógeno,



3. Combinación de dos átomos de hidrógeno para formar una molécula de hidrógeno,



4. Coalescencia de muchas moléculas de hidrógeno para formar una burbuja.

La más lenta de estas etapas determina la velocidad de la reacción global.

La relación entre el sobrevoltaje η_a y la velocidad de corriente i , en la polarización por activación, es:

Relación entre el sobrevoltaje y la densidad de corriente en la polarización por activación

$$\eta_a = \pm \beta \log \frac{i}{i_0} \quad (18.25)$$

donde β e i_0 son constantes para cada semipila particular. El parámetro i_0 se denomina *densidad de corriente de intercambio*, y se describe brevemente. El equilibrio de una reacción de semipila es realmente, a nivel atómico, un estado dinámico. Es decir, los procesos de oxidación y reducción ocurren, pero ambos a la misma velocidad, de modo que no existe una reacción resultante. Por ejemplo, en la pila normal de hidrógeno (Figura 18.4) en la superficie del electrodo de platino tiene lugar la reacción de los iones hidrógeno de la disolución según:



con una determinada velocidad r_{red} . De modo parecido, el gas hidrógeno en la disolución experimente oxidación según



a una velocidad r_{oxid} . El equilibrio se produce cuando

$$r_{\text{red}} = r_{\text{oxid}}$$

La densidad de corriente de intercambio es la densidad de corriente de la Ecuación 18.24 en el equilibrio, es decir,

$$r_{\text{red}} = r_{\text{oxid}} = \frac{i_0}{n\mathcal{F}} \quad (18.26)$$

Igualdad entre velocidades de oxidación y de reducción en equilibrio, y su relación con la densidad de corriente de intercambio

La utilización del término *densidad de corriente* para i_0 es un tanto inexacto, ya que no existe una corriente resultante. Además, el valor de i_0 se determina experimentalmente y varía de un sistema a otro.

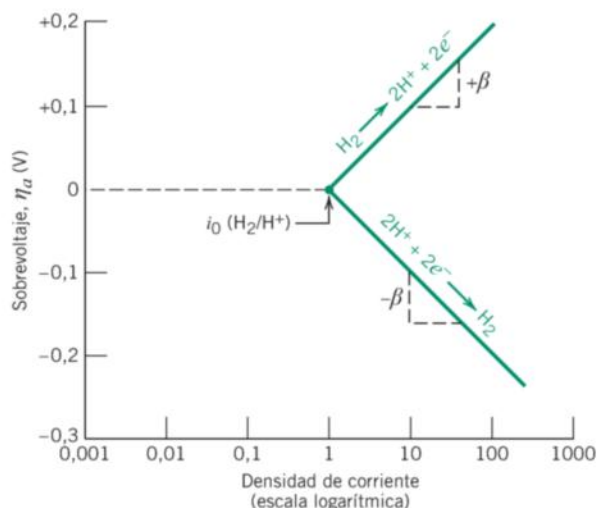
De acuerdo con la Ecuación 18.25, al representar gráficamente el sobrevoltaje en función del logaritmo de la densidad de corriente, resultan segmentos rectos, como se indica en la Figura 18.7 para el electrodo de hidrógeno. El segmento con pendiente $+\beta$ corresponde a la semirreacción de oxidación, mientras que la línea con pendiente $-\beta$ es para la de reducción. Hay que destacar que ambos segmentos tienen su origen en i_0 (H_2/H^+), la densidad de corriente de intercambio y a sobrevoltaje cero: es el punto en que el sistema está en equilibrio y no existe una reacción neta.

Polarización por concentración

polarización por concentración

Existe **polarización por concentración** cuando la velocidad de reacción está limitada por la difusión en la disolución. Por ejemplo, considerando de nuevo la evolución del hidrógeno en la reacción de reducción, cuando la velocidad de reacción es baja y/o la

Figura 18.7 Representación gráfica del sobrevoltaje de la polarización por activación frente al logaritmo de la densidad de corriente para las reacciones de oxidación y de reducción del electrodo de hidrógeno. (Adaptación de M. G. Fontana, *Corrosion Engineering*, 3ª edición. Copyright © 1986 por McGraw-Hill Book Company. Reproducción autorizada).



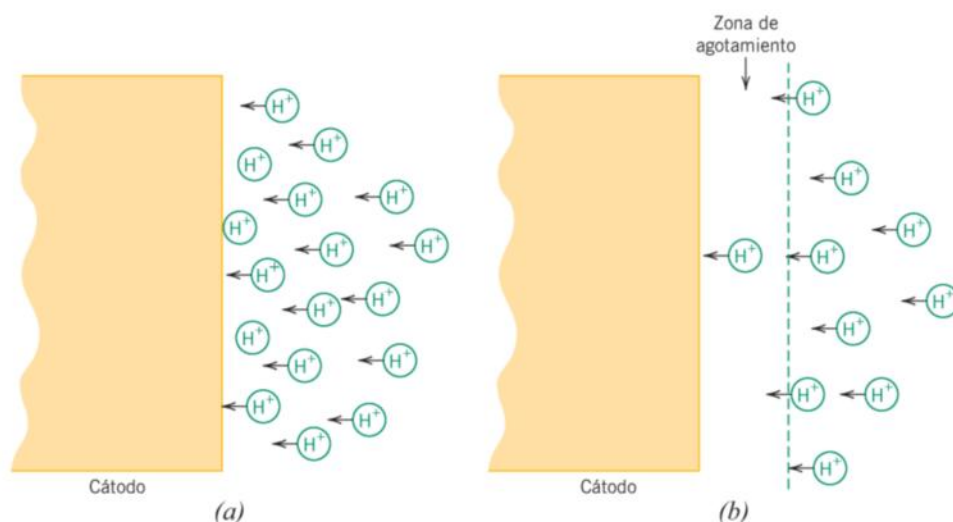


Figura 18.8 Representación esquemática de la distribución de H^+ en las proximidades del cátodo durante la reducción del hidrógeno para (a) velocidades de reacción bajas o concentraciones elevadas y (b) velocidades de reacción altas o bajas concentraciones, situación en que se forma una zona de agotamiento debido a la polarización por concentración. (Adaptación de M. G. Fontana, *Corrosion Engineering*, 3ª edición. Copyright © 1986 por McGraw-Hill Book Company. Reproducción autorizada).

concentración de ion H^+ es alta, dentro de la disolución siempre existe un adecuado suministro de iones hidrógeno a la región próxima a la intercara del electrodo (Figura 18.8a). Por el contrario, aparece una zona de agotamiento en la vecindad de la intercara cuando las velocidades de reacción son altas y/o las concentraciones de H^+ son bajas, puesto que los iones H^+ no llegan con suficiente velocidad para satisfacer la reacción (Figura 18.8b). De este modo la difusión de H^+ en la intercara ejerce el control de la reacción y el sistema se dice que está polarizado por concentración.

Los datos de polarización por concentración también se representan normalmente como sobrevoltaje frente al logaritmo de densidad de corriente, como se indica esquemáticamente en la Figura 18.9a.² De esta figura se deduce que el sobrevoltaje es independiente de la densidad de corriente hasta que i se aproxima a i_L . En esta condición, η_c decrece abruptamente en magnitud.

En las reacciones de reducción puede existir polarización por concentración y polarización por activación. En estas circunstancias, el sobrevoltaje total es la suma de las contribuciones de ambos sobrevoltajes. En la Figura 18.9b se representa, esquemáticamente, η frente a $\log i$.



Autoevaluación 18.3 Explicar brevemente por qué la polarización por concentración normalmente no controla la velocidad de las reacciones de oxidación.

(Respuesta en www.reverte.com/microsites/callister2e).

²La expresión matemática que relaciona la concentración del sobrevoltaje de polarización, η_c , y la densidad de corriente i es

$$\eta_c = \frac{2,3RT}{n\mathcal{F}} \log \left(1 - \frac{i}{i_L} \right) \quad (18.27)$$

donde R y T son la constante de los gases y la temperatura absoluta, respectivamente, n y \mathcal{F} tienen el significado ya citado e i_L es la densidad de corriente de difusión límite.

Relación entre sobrevoltaje y densidad de corriente para la polarización por concentración

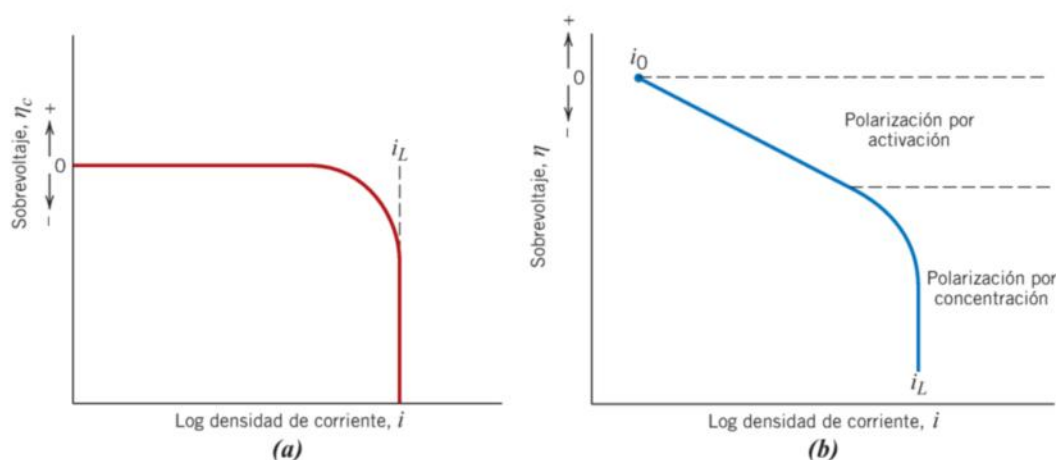


Figura 18.9 Representación gráfica del sobrevoltaje frente al logaritmo de la densidad de corriente en las reacciones de reducción para (a) polarización por concentración y (b) polarización combinada activación-concentración.

Velocidad de corrosión a partir de la polarización

A continuación se aplicarán a dos tipos de sistemas los conceptos antes desarrollados para determinar las velocidades de corrosión. En el primer caso, las reacciones de oxidación y de reducción están limitadas mediante la polarización por activación. En el segundo caso, la polarización por concentración controla la reacción de reducción, mientras que sólo la polarización por activación es importante en la oxidación. El primer caso se ilustra considerando la oxidación del zinc sumergido en una disolución ácida (Figura 18.1). La reducción de los iones H^+ para formar burbujas de gas H_2 ocurre en la superficie del zinc de acuerdo con la reacción 18.3,



y el zinc se oxida como en la reacción 18.8,



Como resultado de estas dos reacciones no se produce acumulación de carga, es decir, todos los electrones generados en la reacción 18.0 se consumen en la reacción 18.3, lo que equivale a decir que las velocidades de oxidación y de reducción son iguales.

En la Figura 18.10 se representa la polarización por activación de ambas reacciones como el potencial de pila referido al electrodo normal de hidrógeno (sin sobrevoltaje) frente al logaritmo de la densidad de corriente. Se indican los potenciales de las semipilas de hidrógeno y de zinc no conectadas, $V(H^+/H_2)$ y $V(Zn/Zn^{2+})$, respectivamente, y las respectivas densidades de corriente de intercambio, $i_0(H^+/H_2)$ e $i_0(Zn/Zn^{2+})$. La reducción del hidrógeno y la oxidación del zinc están representadas por segmentos de líneas rectas. En condiciones de inmersión, el hidrógeno y el zinc experimentan polarización por activación a lo largo de sus respectivas líneas. También las velocidades de oxidación y de reducción deben ser iguales, como se ha explicado anteriormente, lo cual sólo es posible en la intersección de los dos segmentos. La intersección se produce en el potencial de corrosión, designado V_C , y a la densidad de corriente de corrosión i_C . La velocidad de corrosión del zinc (que equivale a la velocidad de evolución del hidrógeno) se calcula introduciendo este valor de i_C en la Ecuación 18.24.

El segundo caso de corrosión se trata de modo similar (combinación de polarización por activación y por concentración para la reducción del hidrógeno y polarización por activación para la oxidación del metal M). En la Figura 18.11 se muestran ambas gráficas de polarización y, como en el caso anterior, el potencial de corrosión y la densidad de corriente de corrosión se corresponden con el punto de intersección de las líneas de oxidación y de reducción.

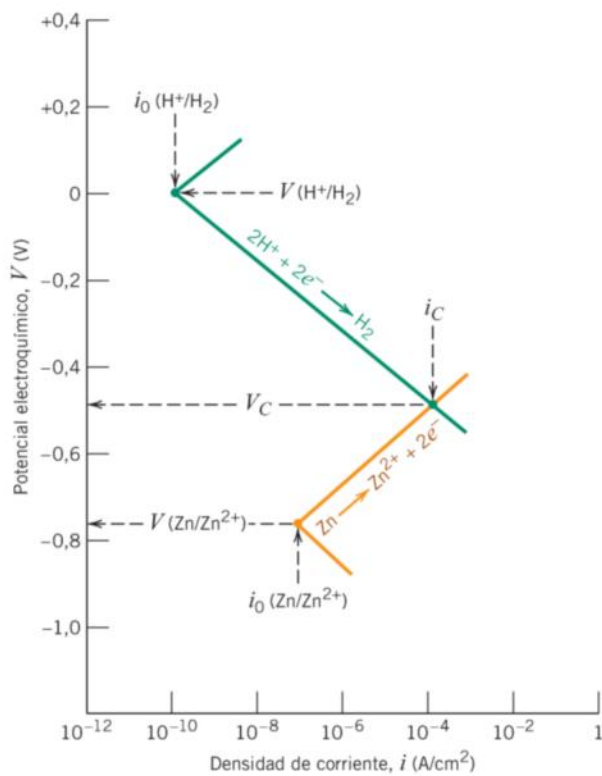


Figura 18.10 Comportamiento cinético del electrodo de zinc en una disolución ácida. Las reacciones de oxidación y de reducción están limitadas por la polarización por activación. (Adaptación de M. G. Fontana, *Corrosion Engineering*, 3ª edición. Copyright © 1986 por McGraw-Hill Book Company. Reproducción autorizada).

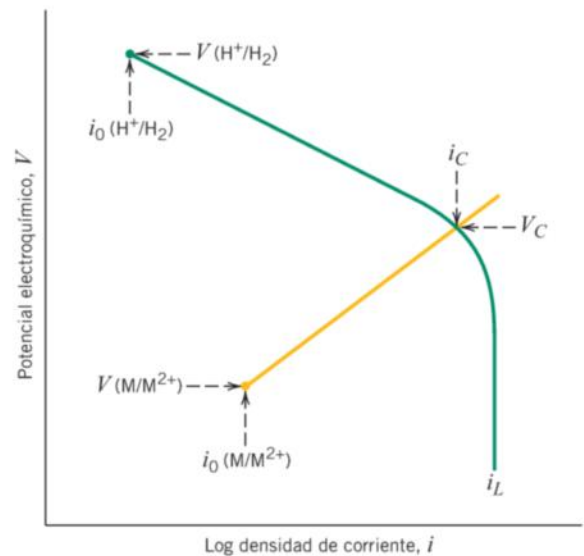


Figura 18.11 Esquema del comportamiento cinético del electrodo de un metal M. La reacción de reducción está bajo control combinado de polarización por activación y por concentración.

PROBLEMA RESUELTO 18.2

Cálculo de la velocidad de corrosión

El zinc experimenta corrosión en una disolución ácida de acuerdo con la reacción



Las velocidades de las semirreacciones de oxidación y de reducción son controladas por polarización por activación.

- (a) Calcular la velocidad de oxidación del Zn (en mol/cm²·s) con los siguientes datos de polarización por activación:

Para el Zn	Para el hidrógeno
$V_{(\text{Zn}/\text{Zn}^{2+})} = -0,763 \text{ V}$	$V_{(\text{H}^+/\text{H}_2)} = 0 \text{ V}$
$i_0 = 10^{-7} \text{ A/cm}^2$	$i_0 = 10^{-10} \text{ A/cm}^2$
$\beta = +0,09$	$\beta = -0,08$

- (b) Calcular el valor del potencial de corrosión.

Solución

- (a) Para calcular la velocidad de oxidación del Zn, primero se deben establecer relaciones como las de la Ecuación 18.25 para los potenciales de las reacciones de oxidación y de reducción. A continuación, se igualan estas dos expresiones y se obtiene el valor de i , que es la densidad de corriente de corrosión, i_C . Finalmente se calcula la velocidad de corrosión utilizando la Ecuación 18.24. Las expresiones para los dos potenciales son las siguientes: para la reducción del hidrógeno,

$$V_H = V_{(H^+/H_2)} + \beta_H \log \left(\frac{i}{i_{0H}} \right)$$

y para la oxidación del Zn

$$V_{Zn} = V_{(Zn/Zn^{2+})} + \beta_{Zn} \log \left(\frac{i}{i_{0Zn}} \right)$$

Igualando $V_H = V_{Zn}$ se obtiene

$$V_{(H^+/H_2)} + \beta_H \log \left(\frac{i}{i_{0H}} \right) = V_{(Zn/Zn^{2+})} + \beta_{Zn} \log \left(\frac{i}{i_{0Zn}} \right)$$

Despejando $\log i$ (es decir, $\log i_C$) se obtiene

$$\begin{aligned} \log i_C &= \left(\frac{1}{\beta_{Zn} - \beta_H} \right) [V_{(H^+/H_2)} - V_{(Zn/Zn^{2+})} - \beta_H \log i_{0H} + \beta_{Zn} \log i_{0Zn}] \\ &= \left[\frac{1}{0,09 - (-0,08)} \right] [0 - (-0,763) - (-0,08)(\log 10^{-10}) \\ &\quad + (0,09)(\log 10^{-7})] \\ &= -3,924 \end{aligned}$$

o bien

$$i_C = 10^{-3,924} = 1,19 \times 10^{-4} \text{ A/cm}^2$$

Aplicando la Ecuación 18.24,

$$\begin{aligned} r &= \frac{i_C}{n\mathcal{F}} \\ &= \frac{1,19 \times 10^{-4} \text{ C/s} \cdot \text{cm}^2}{(2)(96\,500 \text{ C/mol})} = 6,17 \times 10^{-10} \text{ mol/cm}^2 \cdot \text{s} \end{aligned}$$

- (b) El cálculo del valor del potencial de corrosión, V_C se realiza utilizando las ecuaciones de V_H o V_{Zn} y sustituyendo i por el valor encontrado de i_C . De este modo, utilizando la expresión de V_H se obtiene que

$$\begin{aligned} V_C &= V_{(H^+/H_2)} + \beta_H \log \left(\frac{i_C}{i_{0H}} \right) \\ &= 0 + (-0,08 \text{ V}) \log \left(\frac{1,19 \times 10^{-4} \text{ A/cm}^2}{10^{-10} \text{ A/cm}^2} \right) = -0,486 \text{ V} \end{aligned}$$

Este problema es el mismo que el representado y resuelto gráficamente en el diagrama de voltaje frente a logaritmo de densidad de corriente de la Figura 18.10. A destacar que los valores de i_C y de V_C obtenidos por tratamiento analítico coinciden con los valores proporcionados por el gráfico.

18.5 PASIVIDAD

pasividad

En condiciones ambientales particulares, algunos metales y aleaciones normalmente activos pierden la reactividad química y se convierten en extremadamente inertes. Este fenómeno, denominado **pasividad**, aparece en cromo, hierro, níquel, titanio y muchas de las aleaciones de estos metales. Este comportamiento pasivo es el resultado de la formación, en la superficie del metal, de una muy delgada película de óxido altamente adherida, que actúa como barrera protectora contra una corrosión posterior. Los aceros inoxidable resistentes a la corrosión en una gran variedad de ambientes como consecuencia de la pasivación. Contienen, como mínimo, un 11% de cromo que, como elemento aleante, forma una solución sólida con el hierro y minimiza la formación de herrumbre. En atmósferas oxidantes se forma una película superficial protectora (los aceros inoxidable son susceptibles de oxidación en diversos ambientes, de modo que no siempre son “inoxidables”). El aluminio es altamente resistente a la corrosión en la mayoría de los ambientes porque también se pasiva. Si se deteriora la película protectora, normalmente se rehace con mucha rapidez. Sin embargo, un cambio en las características del ambiente (p. ej., alteración de la concentración de los agentes corrosivos) puede transformar un material pasivo en activo. Por consiguiente, el deterioro de una película pasiva preexistente puede causar un sustancial incremento (tanto como 100 000 veces) en la velocidad de corrosión.

El fenómeno de la pasivación se explica en términos de las gráficas del potencial de polarización-log densidad de corriente, comentadas en la sección anterior. Los gráficos de polarización de un metal que se pasiva tienen generalmente la forma que se muestra en la Figura 18.12. A potenciales relativamente bajos, dentro de la región “activa”, el comportamiento de los metales normales es lineal. Incrementando el potencial de corrosión, la densidad de corrosión llega a un valor y desciende bruscamente a un valor bajo y permanece independiente del voltaje: es la denominada región “pasiva”. Finalmente, a valores de potencial más elevados, la densidad de corriente se incrementa de nuevo con el aumento del potencial en la región “transpasiva”.

La Figura 18.13 ilustra cómo un metal puede experimentar comportamiento activo y pasivo dependiendo del medio corrosivo. En esta figura se incluye la curva de polarización de la oxidación en forma de S de un metal M con comportamiento activo-pasivo y, además, las gráficas de polarización de la reducción en dos disoluciones denominadas 1 y 2. La gráfica 1 y la gráfica de la polarización de la oxidación intersecan en el punto A, en la región activa, dando una densidad de corriente de corrosión de $i_c(A)$. La gráfica 2 interseca en el

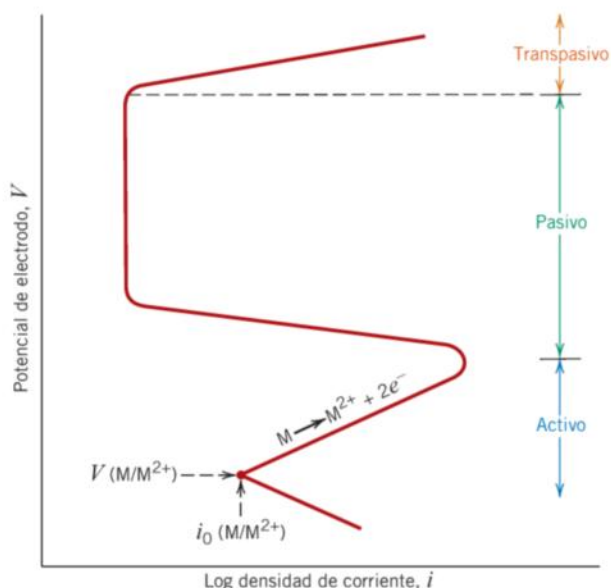


Figura 18.12 Esquema de polarización de un metal que presenta transición de comportamiento activo-pasivo.

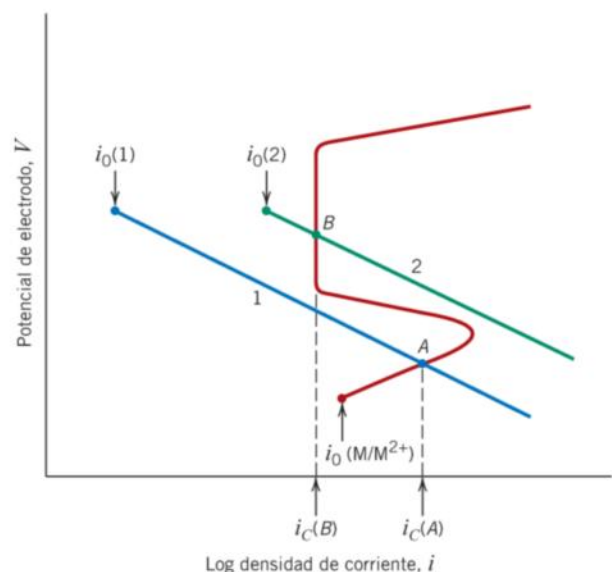


Figura 18.13 Demostración de cómo un metal activo-pasivo puede presentar ambos comportamientos de corrosión.

punto B , que está dentro de la región pasiva, y corresponde a la densidad de corriente $i_c(B)$. La velocidad de corrosión del metal M en la disolución 1 es mayor que en la disolución 2 ya que $i_c(A)$ es mayor que $i_c(B)$ y la velocidad es proporcional a la densidad de corriente de acuerdo con la Ecuación 18.24. La diferencia de velocidades de corrosión entre las dos disoluciones pueden ser significativa (varios órdenes de magnitud) si se considera que la escala de la densidad de corriente en la Figura 18.13 es una escala logarítmica.

18.6 FACTORES AMBIENTALES

Factores ambientales, tales como la velocidad del flujo, la temperatura y la composición, influyen decisivamente en las características de corrosión de los materiales que están en contacto con el ambiente. Generalmente el aumento de la velocidad del flujo incrementa la velocidad de corrosión debido al efecto erosivo, como se comenta más adelante. Las velocidades de la mayoría de las reacciones químicas se incrementan al aumentar la temperatura; esto también ocurre en la gran mayoría de las reacciones de corrosión. Aumentando la concentración de las sustancias corrosivas (p. ej., iones H^+ en ácidos) en muchas situaciones se acelera la velocidad de corrosión. Sin embargo, en materiales susceptibles de pasivarse, el aumento de las sustancias corrosivas puede resultar una transición activa-pasiva, lo que origina una considerable disminución de la corrosión.

El hechurado en frío, o la deformación plástica de los metales dúctiles, incrementan la resistencia mecánica; sin embargo, un metal hechurado en frío es más susceptible de sufrir corrosión que el mismo metal en estado recocido. Por ejemplo, los procesos de deformación se utilizan para hechar la cabeza y la punta de un clavo, por tanto, estas regiones son anódicas respecto a la región del cuerpo central que es catódico. Así, un hechurado diferencial de una estructura adquiere gran importancia cuando deba prestar servicio en un ambiente corrosivo.

18.7 TIPOS 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, galvánica, por aireación diferencial, por picaduras, intergranular, selectiva, por erosión y corrosión bajo tensión. En esta sección se comentan brevemente las causas y procedimientos para prevenir cada una de estas formas de corrosión. La fragilización por hidrógeno, en sentido estricto, es un tipo de fallo más que un modo de corrosión; sin embargo, a menudo se produce por hidrógeno formado en reacciones de corrosión.

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 de corrosión. A nivel microscópico, las reacciones de oxidación y de reducción se producen en lugares al azar, sobre la superficie metálica. Algunos ejemplos bien conocidos son la herrumbre del acero y del hierro y el deslustrado de las piezas de plata de una cubertería. Ésta es probablemente la forma más común de corrosión y también la menos molesta, porque se puede predecir y paliar con relativa facilidad.

Corrosión galvánica

corrosión galvánica

La **corrosión galvánica** se produce cuando dos metales o aleaciones de distinta composición están conectados eléctricamente y se exponen a un electrolito. Éste es el tipo de corrosión o disolución descrita en la Sección 18.2. El metal menos noble, o el más reactivo, 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 proximidad de la unión. Según la naturaleza de la disolución, aparecen una o más reacciones de reducción que ocurren en la superficie del material catódico, como se indica en las Ecuaciones 18.3 a 18.7. En la Figura 18.14 se muestra la corrosión galvánica.

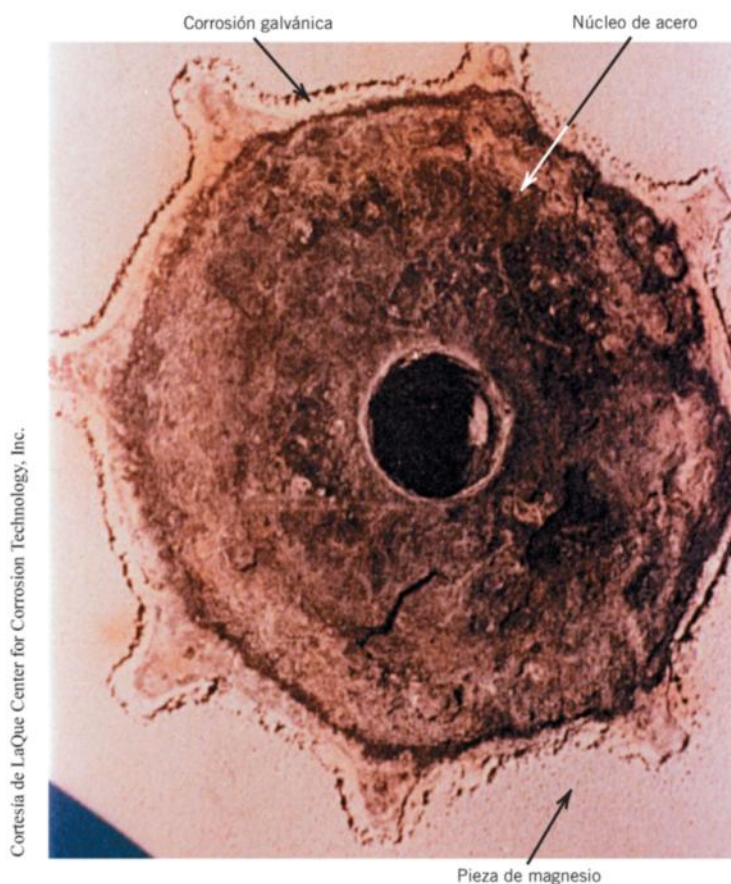


Figura 18.14 Imagen de corrosión galvánica alrededor de la entrada a una bomba de achique de un solo ciclo que se encuentra en un barco de pesca. La corrosión se ha producido entre una pieza de magnesio moldeado alrededor de un núcleo de acero.

La serie galvánica de la Tabla 18.2 indica la reactividad relativa, en agua de mar, de varios metales y aleaciones. Al poner en contacto dos aleaciones sumergidas en agua de mar, la situada en la posición inferior de la serie experimenta corrosión. Algunas aleaciones de la tabla están agrupadas en corchetes para indicar que hay poco riesgo de corrosión entre dos aleaciones del mismo corchete. Es preciso destacar que algunas aleaciones están tabuladas dos veces, como por ejemplo níquel y acero inoxidable, que están 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. 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 (Ecuación 18.24). Por tanto, resulta una densidad de corriente mayor cuando la superficie del ánodo es pequeña respecto a la del cátodo.

La corrosión galvánica se reduce significativamente tomando las siguientes precauciones:

1. Si hay que unir dos metales distintos, elegir dos que estén situados en posiciones próximas en la serie galvánica.
2. Evitar la relación desfavorable entre las áreas ánodo-cátodo, utilizando un área anódica tan grande como sea posible.
3. Aislar eléctricamente los metales distintos del resto.
4. Conectar eléctricamente un tercer metal anódico a los otros dos, para conseguir *protección catódica*, como se comenta en la Sección 18.9.

Figura 18.15 Imagen de corrosión por aireación diferencial en las regiones cubiertas por arandelas en una placa sumergida en agua de mar. (Cortesía de LaQue Center para Corrosion Technology, Inc.).



Autoevaluación 18.4 (a) A partir de los datos de la serie galvánica (Tabla 18.2), indicar tres metales o aleaciones que aseguren la protección galvánica del níquel en estado activo.

(b) En ocasiones, la corrosión galvánica de un par de metales en contacto se impide conectando eléctricamente un tercer metal que es anódico respecto a los otros dos. Usando la serie galvánica, seleccionar un metal que podría ser utilizado para proteger un par galvánico de cobre y aluminio.

Autoevaluación 18.5 Citar dos ejemplos del uso beneficioso de la corrosión galvánica. *Sugerencia:* Más adelante, en este capítulo, se indica un ejemplo.

(Respuestas en www.reverte.com/microsites/callister2e).

Corrosión por aireación diferencial

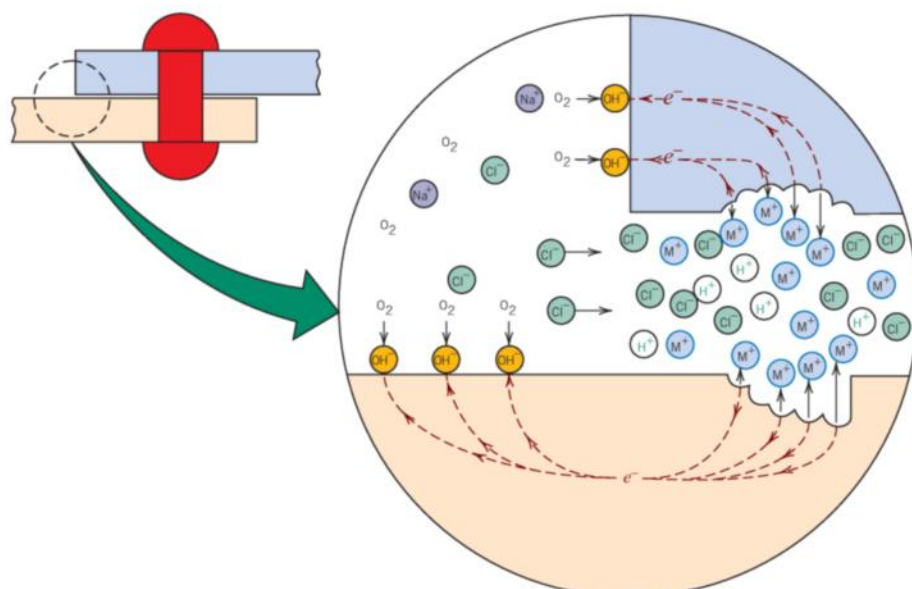
La corrosión electroquímica también tiene lugar cuando la concentración iónica o de gases disueltos en una disolución electrolítica es diferente de la concentración que se da entre dos regiones de la misma pieza metálica. Así se forma una *pila de concentración* y la corrosión ocurre en los sitios de 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 18.15). La grieta debe ser suficientemente grande para que la disolución pueda penetrar pero, no obstante, suficientemente estrecha para que exista estanqueidad; generalmente la anchura es de varias milésimas de pulgada.

El mecanismo propuesto para la corrosión por aireación diferencial está esquematizado en la Figura 18.16. Una vez consumido el oxígeno dentro de la rendija, se produce la

corrosión por aireación diferencial

Figura 18.16

Ilustración esquemática del mecanismo de corrosión por aireación diferencial entre dos láminas atornilladas. (De M. G. Fontana, *Corrosion Engineering*, 3ª edición. Copyright © 1986 por McGraw-Hill Book Company. Reproducción autorizada).



oxidación del metal de acuerdo con la Ecuación 18.1. Los electrones formados en esta reacción electroquímica se desplazan a través del metal hasta la región externa vecina, donde intervienen en la reacción de reducción (probablemente la 18.5). En numerosos 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 iones H^+ y Cl^- .

La corrosión por aireación diferencial se previene utilizando uniones soldadas en lugar de uniones atornilladas o remachadas, utilizando rellenos no absorbentes si es posible, eliminando con frecuencia los depósitos acumulados y diseñando recipientes sin áreas estancadas que aseguren un completo drenaje.

Picaduras

picadura

Las **picaduras** son otra forma de ataque corrosivo muy localizado en la que se forman pequeños hoyos o agujeros. Normalmente 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 18.7 muestra un ejemplo de corrosión por picaduras.

El mecanismo de la corrosión por picaduras es probablemente similar 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, porque 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 mayor 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 cuando se alean con un 2% de molibdeno.



Autoevaluación 18.6 La ecuación 18.23, ¿es igualmente válida para la corrosión uniforme y para la corrosión por picaduras? ¿Por qué sí o por qué no?

(Respuesta en www.reverte.com/microsites/callister2e).

Corrosión intergranular

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 esos límites. Este tipo de corrosión predomina en algunos aceros inoxidables, cuando se calientan a temperaturas comprendidas entre los 500 y los 800 °C durante periodos de tiempo suficientemente largos, ya que en estas condiciones son más sensibles frente al ataque intergranular. Se cree que estos tratamientos térmicos favorecen la formación de pequeñas partículas de precipitados de carburo de cromo ($Cr_{23}C_6$) por reacción entre el cromo y el carbono en el acero inoxidable. Estas partículas, como se ilustra en la Figura 18.18, se forman a lo largo de los límites de grano. Tanto el cromo como el carbono difunden hacia los límites de grano para formar los precipitados y dejan regiones empobrecidas en cromo en las proximidades del límite de grano, es decir, regiones altamente susceptibles a la corrosión.

En la soldadura del acero inoxidable, la corrosión intergranular se convierte en un problema grave, denominado **sensibilización por soldadura**. En la Figura 18.19 se 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 las partículas de carburo de cromo, (2) disminuyendo el contenido de carbono por debajo del 0,03% en peso para minimizar la formación de carburos y (3) aleando el acero inoxidable con elementos, tales como niobio o titanio, que tengan mayor

sensibilización por soldadura

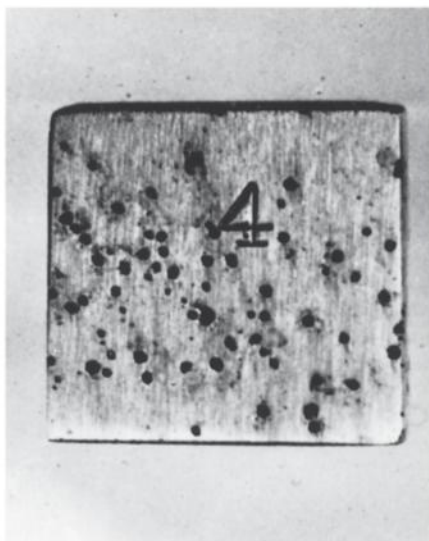


Figura 18.17 Picaduras (*pitting*) en una lámina de acero inoxidable 304 que ha estado sumergida en una disolución de ácido clorhídrico. (Cortesía de M. G. Fontana, *Corrosion Engineering*, 3ª edición. Copyright © 1986 por McGraw-Hill Book Company. Reproducción autorizada).

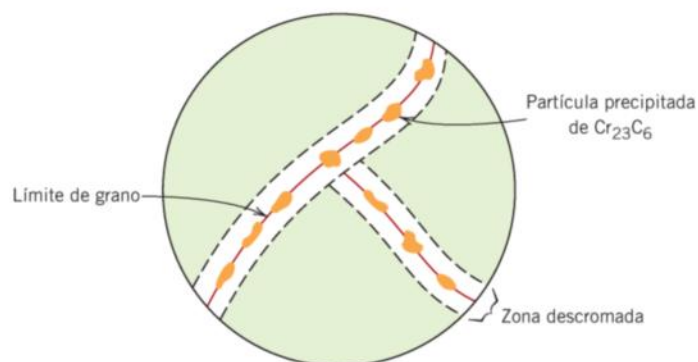


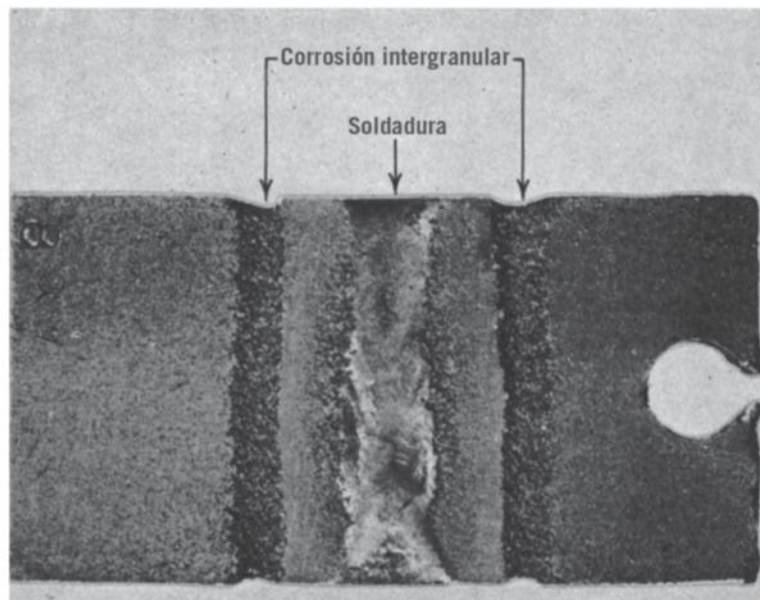
Figura 18.18 Ilustración esquemática de partículas de carburo de cromo precipitadas a lo largo de límites de grano del acero inoxidable y las zonas vecinas descromadas.

eliminación selectiva

Eliminación selectiva

La **eliminación selectiva**, o lixiviación, o disolución selectiva, se produce cuando se elimina preferentemente un elemento de una aleación sólida monofásica por un proceso corrosivo. El ejemplo más común es el descincado 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 descincada 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/lixiviación/disolución selectiva.

Figura 18.19 Zona afectada por el calor en un acero inoxidable. Paralelamente al cordón de soldadura se han formado surcos en el material sensibilizado por el calor de la soldadura. (De H. H. Uhlig y R. W. Revie, *Corrosion and Corrosion Control*, 3ª edición, Fig.2, pág. 307. Copyright © 1985 por John Wiley & Sons, Inc. Reproducción autorizada por John Wiley & Sons, Inc.).



corrosión por erosión**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 autoregenerarse continua y rápidamente, la corrosión puede ser severa. Los metales blandos, tales como cobre y plomo, también son susceptibles de corrosión por erosión. Habitualmente se identifica por la aparición de surcos y ondas, en la superficie metálica, 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, se incrementa el carácter erosivo de una disolución si ésta 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, que son posiciones en las que el fluido cambia de dirección y pueden aparecer turbulencias. Hélices, álabes de turbina, válvulas y bombas son susceptibles de experimentar este tipo de corrosión. En la Figura 18.20 se ilustra un ejemplo de 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 capacidad erosiva de la misma.

Corrosión bajo tensión**corrosión bajo tensión**

La acción combinada de un esfuerzo de tracción aplicado y de un ambiente corrosivo produce **corrosión bajo tensión**, a menudo conocida como *fisuración por corrosión bajo tensión* (*stress corrosion cracking*) ya que ambos factores son necesarios. Algunos materiales potencialmente inertes en un medio corrosivo particular son susceptibles a este tipo de corrosión cuando se someten a un esfuerzo aplicado. Se forman pequeñas grietas que luego se propagan en la dirección perpendicular al esfuerzo (Figura 18.21) y, como consecuencia, se puede producir un fallo. El comportamiento de este fallo tiene las mismas características que el que se produce en materiales frágiles, aunque la aleación metálica que lo experimenta 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 corrosión bajo tensión en determinados ambientes, especialmente ante niveles moderados de esfuerzo. Por ejemplo, la mayoría de los aceros inoxidables se corroen en disoluciones con cloruros, mientras que los latones son vulnerables al exponerlos en contacto con amoníaco. La Figura 18.22 muestra un ejemplo de corrosión intergranular bajo tensiones en un latón.

El esfuerzo que genera la corrosión bajo tensión no tiene por qué 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.

Probablemente, la mejor medida para eliminar total o parcialmente la corrosión bajo tensión consista en disminuir la magnitud del esfuerzo aplicado. Esto puede conseguirse disminuyendo la tensión externa o aumentando la sección transversal a la tensión aplicada. Otra opción es realizar un tratamiento térmico de recocido adecuado, para eliminar tensiones residuales.

Fragilización por hidrógeno

Diversas aleaciones metálicas, específicamente algunos aceros, experimentan una reducción significativa de ductilidad y de resistencia a la tracción cuando el hidrógeno atómico



Figura 18.20 Fallo en un codo que formaba parte de un sistema de condensación de vapor. (Cortesía de Mars G. Fontana. De M. G. Fontana, *Corrosion Engineering*, 3ª edición. Copyright © 1986 por McGraw-Hill Book Company. Reproducción autorizada).

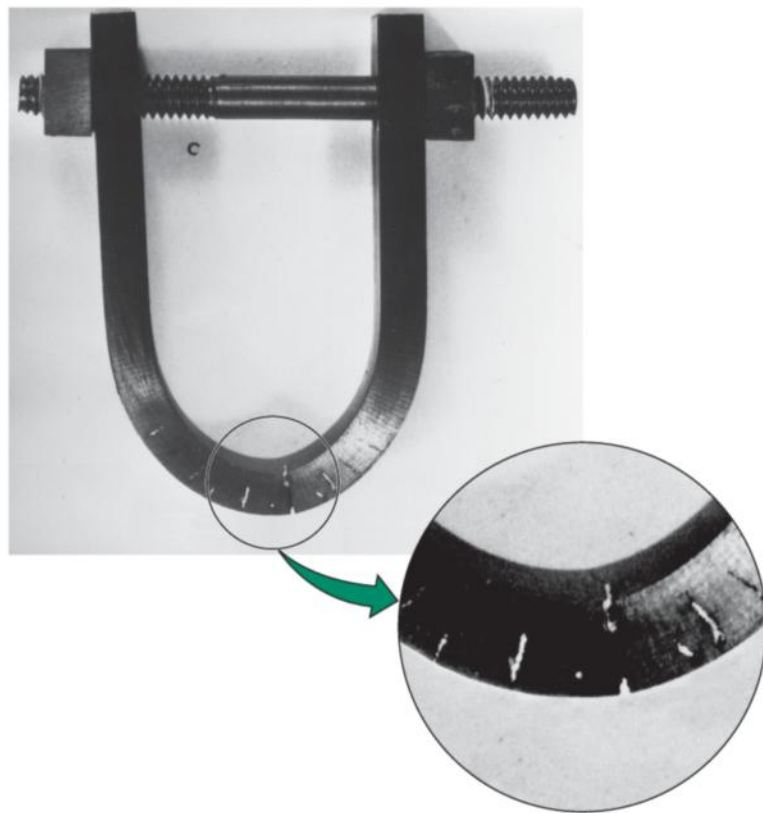


Figura 18.21 Una barra de acero doblada en forma de herradura utilizando un perno y dos tuercas. Sumergida en agua de mar, se evidencian las grietas de corrosión formadas a lo largo de la curva en las regiones en que las tensiones de tracción son mayores. (Cortesía de F. L. LaQue. De F. L. LaQue, *Marine Corrosion, Causes and Prevention*. Copyright © 1975 by John Wiley & Sons, Inc. Reproducción autorizada por John Wiley & Sons, Inc.).

fragilización por hidrógeno

(H) penetra en el material. Este fenómeno se denomina acertadamente **fragilización por hidrógeno**. En ocasiones se utilizan los términos *agrietamiento inducido por hidrógeno* y *agrietamiento por tensión de hidrógeno*. En sentido estricto, la fragilización por hidrógeno es un tipo de fallo; en respuesta a la tracción aplicada o a la acción de tensiones residuales, se produce fractura frágil de manera catastrófica a medida que las grietas crecen y se propagan rápidamente. El hidrógeno en su forma atómica (H, en contraposición a la forma molecular H_2) difunde intersticialmente a través de la red cristalina, y concentraciones tan reducidas como de varias partes por millón pueden conducir a la rotura. Por otra parte, las grietas inducidas por hidrógeno son casi siempre transgranulares, aunque la fractura intergranular sea la correspondiente a algunos sistemas de aleación. Se han propuesto diversos mecanismos para explicar la fragilización por hidrógeno, y la mayoría se basan en la interferencia del movimiento de las dislocaciones por el efecto del hidrógeno disuelto en la red.

La fragilización por hidrógeno es similar a la corrosión bajo tensión, en la que normalmente un metal dúctil experimenta fractura frágil cuando se expone simultáneamente a un esfuerzo de tracción y a un medio corrosivo. Sin embargo, estos dos fenómenos pueden distinguirse sobre la base de sus interacciones con corrientes eléctricas aplicadas. Considerando que la protección catódica (Sección 18.9) reduce o provoca un cese de la corrosión bajo tensión, se puede dar el caso de que favorezca la iniciación o aumente la velocidad de fragilización por hidrógeno.

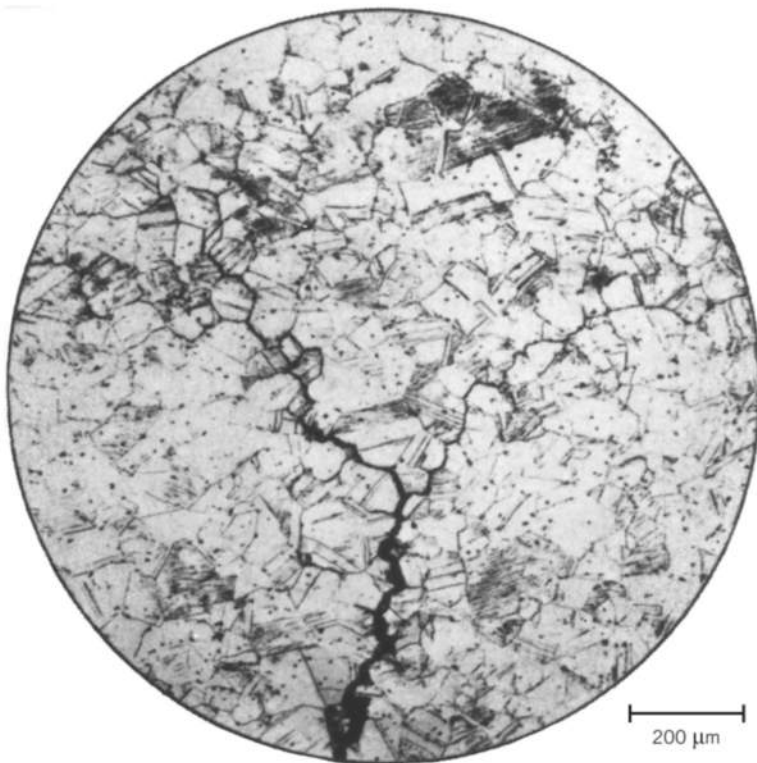


Figura 18.22 Fotomicrografía de un latón que presenta corrosión y fisuración intergranular bajo tensiones. (De H. H. Uhlig y R. W. Revie, *Corrosion and Corrosion Control*, 3ª edición, Fig. 5, p. 335. Copyright 1985 por John Wiley & Sons, Inc. Reproducción autorizada por John Wiley & Sons, Inc.).

Para que se produzca fragilización por hidrógeno, debe estar presente alguna fuente de hidrógeno, así como la posibilidad de que se formen sus especies atómicas. Situaciones en las que estas condiciones se cumplen son las siguientes: decapado³ de aceros en ácido sulfúrico, galvanoplastia y atmósferas que contengan hidrógeno o compuestos que lo puedan liberar (incluido el vapor de agua) a elevadas temperaturas, como tratamientos térmicos y soldaduras. Además, la presencia de los denominados *venenos*, como sulfuros (H_2S) y compuestos de arsénico, aceleran la fragilización por hidrógeno. Estas sustancias retardan la formación de hidrógeno molecular y, por tanto, aumentan el tiempo de residencia del hidrógeno atómico en la superficie de metal. El sulfuro de hidrógeno probablemente sea el veneno más agresivo, y se encuentra en los fluidos derivados del petróleo, gas natural, salmueras de pozos de petróleo y fluidos geotérmicos.

Los aceros de alta resistencia son susceptibles a la fragilización por hidrógeno y el aumento de resistencia tiende a aumentar la susceptibilidad del material. Los aceros martensíticos son especialmente vulnerables a este tipo de fallo; los bainíticos, ferríticos y esferoidíticos son más resistentes. Además, las aleaciones FCC (aceros inoxidables austeníticos y aleaciones de cobre, aluminio y níquel) son relativamente resistentes a la fragilización por hidrógeno, principalmente debido a sus inherentes altas ductilidades. Sin embargo, en las aleaciones endurecidas por deformación plástica, aumentan la susceptibilidad a la fragilización.

Entre las técnicas usadas habitualmente para reducir la probabilidad de fragilización por hidrógeno se incluyen la reducción de la resistencia a tracción de la aleación mediante tratamientos térmicos, la eliminación de la fuente de hidrógeno, el “horneado” de la aleación a una temperatura elevada para expulsar cualquier hidrógeno disuelto y la sustitución por una aleación más resistente a la fragilización.

³ El *decapado* es un procedimiento para eliminar óxido superficial de las piezas de acero por inmersión en un recipiente con ácido sulfúrico o clorhídrico diluido y caliente.

18.8 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 última posición pero no por ello menos corrosivo, el cuerpo humano. En tonelaje, la corrosión atmosférica es la que 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 utilizados habitualmente en aplicaciones atmosféricas son aleaciones de aluminio, de cobre y acero galvanizado.

El agua ambiental puede estar presente en diversas composiciones y características corrosivas. El agua potable contiene oxígeno disuelto y minerales que le dan dureza. El agua de mar contiene aproximadamente 3,5% de sal (principalmente cloruro sódico), así como algunos minerales y materia orgánica. El agua de mar generalmente es más corrosiva que la potable y con frecuencia produce picaduras y corrosión por aireación diferencial. Generalmente las fundiciones de hierro, los aceros, los aluminios, los cobres, los latones y algunos aceros inoxidables son adecuados para conducciones de agua potable, mientras que los titanios, los latones, 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, en cuanto a composición, del suelo incluyen el contenido de humedad, en oxígeno y sales, la alcalinidad, la acidez y la presencia de bacterias. Las fundiciones y los aceros al carbono laminado, con o sin recubrimientos protectores, constituyen las estructuras subterráneas más económicas.

Puesto que hay demasiados, en este texto no se tratan los ácidos, las bases y los disolventes orgánicos.

18.9 PREVENCIÓN DE LA CORROSIÓN

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

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

Modificar la agresividad del medio, si es posible, puede también influir significativamente en la corrosión. La disminución de la temperatura 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 tienen un efecto positivo como, por ejemplo, que el metal pueda pasivarse.

inhibidor

Los **inhibidores** son sustancias que, añadidas al medio en pequeñas concentraciones, disminuyen la agresividad. Un 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 (como el oxígeno disuelto) y las eliminan. Otros inhibidores contienen moléculas que atacan la superficie que se está corroyendo, interfiriendo en la reacción de oxidación o de reducción, o formando un recubrimiento protector muy delgado. Normalmente se utilizan inhibidores en los sistemas cerrados, como radiadores de automoción o intercambiadores de calor.

Se han comentado ya algunos aspectos relacionados con el diseño, especialmente en corrosión galvánica, corrosión por aireación diferencial y corrosión por erosión. Además,

en caso de que el funcionamiento de la instalación o del aparato se interrumpa durante un período prolongado de tiempo, el diseño debe permitir un completo drenaje y fácil lavado. Dado que el oxígeno disuelto puede aumentar la corrosividad de muchas disoluciones, el diseño debería facilitar, si es posible, la eliminación del aire.

La corrosión se puede paliar aplicando barreras físicas en forma de películas y recubrimientos superficiales. Existe una gran diversidad de materiales metálicos y no metálicos que se utilizan como recubrimientos, que deben mantener un alto grado de adherencia, lo que indudablemente requiere de algún pretratamiento de la superficie. Los recubrimientos deben ser inertes a los ambientes corrosivos y resistentes al deterioro mecánico. Se pueden utilizar recubrimientos de cualquiera de los tres tipos de materiales principales: metales, cerámicos y polímeros.

Protección catódica

protección catódica

La **protección catódica** constituye uno de los medios más efectivos para prevenir la corrosión y se puede utilizar en cualquiera de los tipos de corrosión anteriormente descritos (en algunos casos, impide completamente el desarrollo corrosivo). La oxidación o corrosión de un metal M ocurre según la reacción generalizada 18.1,

Reacción de oxidación
del metal M



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 determinado. 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 habitualmente como ánodos de sacrificio. Este tipo de protección catódica, aplicado a estructuras soterradas, se ilustra en la Figura 18.23a.

ánodo 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 (Figura 18.24). 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 forzada de electrones mediante el suministro de una fuente exterior de corriente, como se representa en la Figura 18.23b para un depósito soterrado. 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

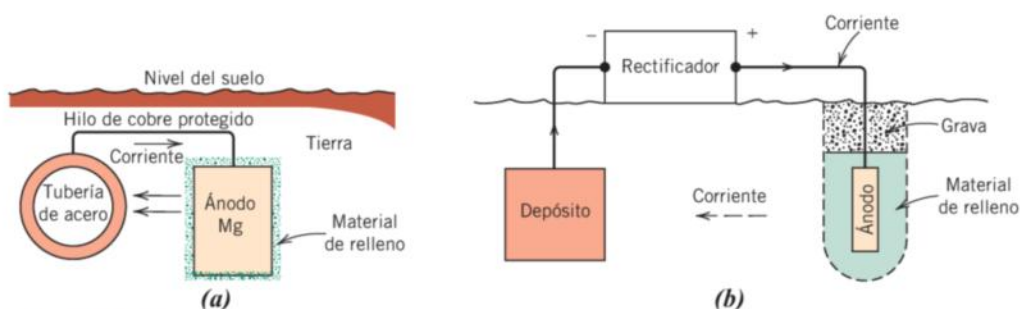
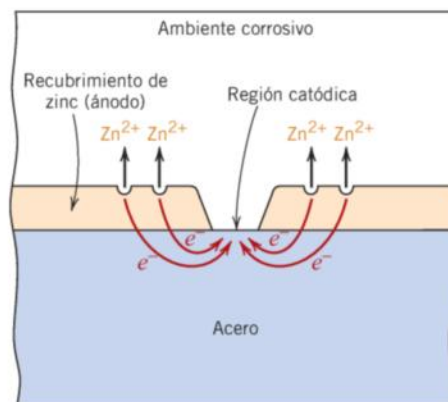


Figura 18.23 Protección catódica de (a) una tubería subterránea utilizando un ánodo de sacrificio de magnesio y (b) depósito subterráneo utilizando corriente aplicada. (De M. G. Fontana, *Corrosion Engineering*, 3a edición. Copyright © 1986 by McGraw-Hill Book Company. Reproducida con permiso).

Figura 18.24 Protección galvánica del acero mediante un recubrimiento de zinc.



ánodo y la tierra. El circuito eléctrico se completa porque existe circulación de corriente entre el cátodo y el ánodo a través de la tierra. La protección catódica es de gran utilidad en la protección de calentadores de agua, depósitos y tuberías enterradas, así como en instalaciones marinas.



Autoevaluación 18.7 Las latas de conserva se fabrican con acero recubierto de una delgada capa de estaño. El estaño protege al acero de la corrosión por parte de los productos alimenticios, así como de la corrosión atmosférica. Explicar brevemente cómo es posible esta protección catódica en las latas, considerando que el estaño es electroquímicamente menos activo que el acero en la serie galvánica (Tabla 18.2).

(Respuesta en www.reverte.com/microsites/callister2e).

18.10 OXIDACIÓN

En la Sección 18.2 se comenta la corrosión de los materiales metálicos en términos de las reacciones electroquímicas que tienen lugar en disoluciones acuosas. La oxidación de las aleaciones metálicas también es posible en atmósferas gaseosas, normalmente aire, al formarse capas o escamas de óxido en la superficie del metal. Este fenómeno frecuentemente se denomina *oxidación*, *deslustrado* o *corrosión seca*. En esta sección se comentan los posibles mecanismos de este tipo de corrosión, los tipos de capas de óxido formadas y la cinética de la formación de óxidos.

Mecanismos

Para un metal divalente M la formación de una capa de óxido, igual que en la corrosión acuosa, se puede expresar con la siguiente reacción:⁴



Esta reacción, además, consta de las semirreacciones de oxidación y de reducción. La oxidación con formación de iones metálicos,



ocurre en la intercara metal-óxido. La semirreacción de reducción genera iones de oxígeno, según



⁴ Para metales no divalentes esta reacción puede expresarse como



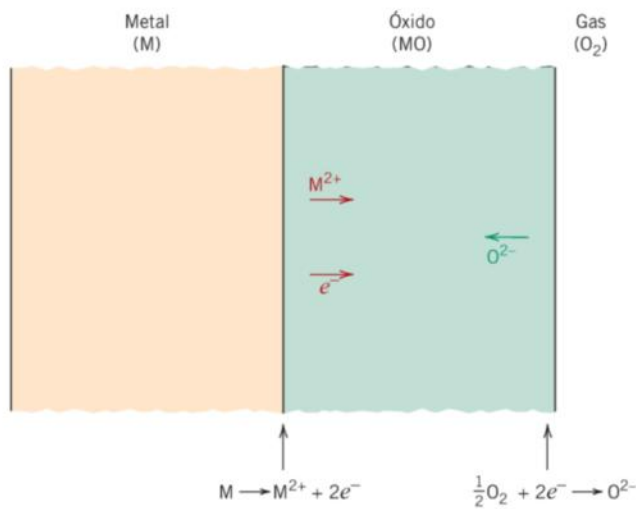


Figura 18.25 Representación esquemática de los procesos desarrollados en la oxidación gaseosa de una superficie metálica.

y tiene lugar en la intercara óxido-gas. En la Figura 18.25 se muestra un esquema del sistema metal-óxido-gas.

El crecimiento en espesor de la capa de óxido, según la Ecuación 18.28, requiere que los electrones lleguen a la intercara óxido-gas, donde tiene lugar la reacción de reducción. Además, los iones M^{2+} deben difundir hacia afuera de la intercara metal-óxido y los iones O^{2-} deben difundir hacia esta misma intercara (Figura 18.25).⁵ De este modo la capa de óxido actúa como un electrolito, a través del cual difunden los iones, y como un circuito eléctrico que deja pasar los electrones. Además, la capa de óxido, al actuar como barrera a la difusión iónica o a la conducción eléctrica, puede proteger el metal de una oxidación rápida. La mayoría de los óxidos metálicos son eléctricamente muy aislantes.

Tipos de óxido

La velocidad de oxidación (es decir, la velocidad de crecimiento del espesor de la película) y la tendencia de la película a proteger el metal de una posterior oxidación están relacionadas con el volumen relativo del óxido y del metal. La relación de estos volúmenes, denominada **relación de Pilling-Bedworth** (relación P-B), se determina mediante la siguiente expresión:⁶

$$\text{Relación P-B} = \frac{A_O \rho_M}{A_M \rho_O} \quad (18.32)$$

donde A_O es el peso molecular (o peso fórmula) del óxido, A_M es el peso atómico del metal y ρ_O y ρ_M son las densidades respectivas del óxido y del metal. En los metales que tienen una relación P-B inferior a la unidad, la película de óxido tiende a ser porosa y no protectora porque es insuficiente para cubrir la superficie del metal. Si la relación es mayor que

relación de Pilling-Bedworth

Relación de Pilling-Bedworth para un metal divalente, en función de las densidades y los pesos atómico/molecular del metal y el óxido

Relación de Pilling-Bedworth para un metal que no es divalente

⁵Alternativamente, en lugar de electrones y iones pueden difundir huecos electrónicos (Sección 19.10) y vacantes.

⁶Para los metales no divalentes, la Ecuación 18.32 se convierte en

$$\text{Relación P-B} = \frac{A_O \rho_M}{a A_M \rho_O} \quad (18.33)$$

donde a es el coeficiente de la especie metálica en la reacción total de oxidación descrita en la Ecuación 18.30.

Tabla 18.3

Relación de Pilling-Bedworth para algunos metales y sus óxidos^a

Protector			No protector		
Metal	Óxido	Relación P-B	Metal	Óxido	Relación P-B
Al	Al ₂ O ₃	1,29	K	K ₂ O	0,46
Cu	Cu ₂ O	1,68	Li	Li ₂ O	0,57
Ni	NiO	1,69	Na	Na ₂ O	0,58
Fe	FeO	1,69	Ca	CaO	0,65
Be	BeO	1,71	Ag	AgO	1,61
Co	CoO	1,75	Ti	TiO ₂	1,78
Mn	MnO	1,76	U	UO ₂	1,98
Cr	Cr ₂ O ₃	2,00	Mo	MoO ₂	2,10
Si	SiO ₂	2,14	W	WO ₂	2,10
			Ta	Ta ₂ O ₅	2,44
			Nb	Nb ₂ O ₅	2,67

^aDensidades de metales y óxidos extraídas de *Handbook of Chemistry and Physics*, 85ª edición (2004-2005).

la unidad, aparece un esfuerzo de compresión como consecuencia de la formación de la película. Si esta relación es mayor que 2, el recubrimiento continuo de óxido puede romperse y descohesionarse, dejando continuamente expuesta una superficie metálica nueva y desprotegida. La relación P-B ideal para la formación de una película de óxido protectora es la unidad. En la Tabla 18.3 se presentan relaciones P-B para metales que forman o no recubrimientos protectores. Debe destacarse que los metales que originan óxidos protectores tienen relaciones P-B comprendidas entre 1 y 2, mientras que los que forman óxidos no protectores tienen valores inferiores a 1 o superiores a 2. Además de la relación P-B, la resistencia a la oxidación ejercida por la película del óxido depende del grado de adherencia entre la película y el metal, de los coeficientes de dilatación térmica del metal y del óxido, de la relativamente elevada temperatura de fusión del óxido y de la buena plasticidad del óxido a elevada temperatura.

Existen varias técnicas que incrementan la resistencia a la oxidación del metal. Una de ellas es el recubrimiento con un material protector que sea resistente a la oxidación y que se adhiera bien al metal que ha de proteger. En algunos casos, la adición de elementos aleantes contribuirá a que forme una capa de óxido más adherente y protectora, generando una relación P-B más favorable o una mejora de las características de la capa.

Cinética

La velocidad de la reacción de oxidación constituye un aspecto muy importante de la oxidación metálica. Normalmente la velocidad de reacción se determina midiendo el incremento de peso por unidad de área en función del tiempo, dado que la capa de óxido producida por la reacción suele permanecer en la superficie.

Cuando se forman óxidos no porosos y adherentes, la velocidad de corrosión está controlada por difusión iónica en la superficie metálica. En estas condiciones se establece una relación *parabólica* entre el incremento de peso por unidad de área W y el tiempo t , del tipo

$$W^2 = K_1 t + K_2 \quad (18.34)$$

donde K_1 y K_2 son constantes independientes del tiempo, a una temperatura dada. La Figura 18.26 es una representación gráfica del incremento de peso en función del tiempo. La oxidación de hierro, cobre y cobalto cumplen esta expresión de velocidad.

Expresión de la velocidad parabólica para la oxidación del metal (dependencia del aumento de peso, por unidad de área, con el tiempo)

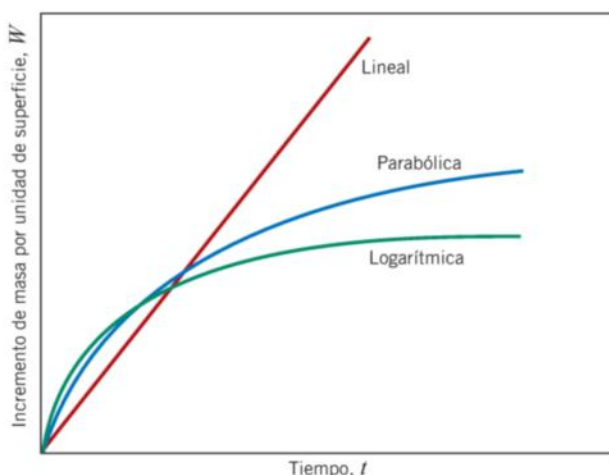


Figura 18.26 Curvas de velocidad de crecimiento de la película de oxidación para leyes lineal, parabólica y logarítmica.

La velocidad de oxidación de metales que forman óxidos porosos o exfoliables, como los que tienen una relación P-B menor que 1 o mayor que 2, cumple una ley *lineal*, es decir,

Expresión de la velocidad lineal para la oxidación de metales

$$W = K_3 t \quad (18.35)$$

donde K_3 es una constante. En estas condiciones, el oxígeno reacciona continuamente con una superficie metálica sin proteger, ya que el óxido no actúa como barrera. Sodio, potasio y tántalo se oxidan cumpliendo esta ley de velocidad y tienen relaciones P-B significativamente distintas de la unidad (Tabla 18.3). En la Figura 18.26 está representada también una velocidad de crecimiento lineal.

En las películas de óxido muy delgadas (generalmente con espesores inferiores a 100 nm) que se forman a temperaturas relativamente bajas se observa que se cumple una tercera ley cinética de velocidad de reacción. En estas condiciones el incremento de peso en función del tiempo es *logarítmico* y cumple la siguiente expresión

Expresión de la velocidad logarítmica para la oxidación de metales

$$W = K_4 \log(K_5 t + K_6) \quad (18.36)$$

De nuevo, las K son constantes. Este comportamiento a la oxidación, que también está representado en la Figura 18.26, se aprecia en aluminio, hierro y cobre a temperatura casi ambiente.

Corrosión en cerámicos

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

Generalmente se utilizan materiales cerámicos 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 y aislantes térmicos a altas temperaturas, sino que a menudo deben resistir el ataque, a elevadas temperaturas, de metales fundidos, sales, escorias y vidrios. 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 cerámicos suelen resistir mejor que los metales estas condiciones, sobre todo durante periodos de tiempo largos.

Degradación de polímeros

Los materiales poliméricos también experimentan deterioro por interacciones con el ambiente aunque, para hacer referencia a estas interacciones no deseadas, se utiliza el término degradación con preferencia al 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 de consecuencias adversas. Los polímeros se deterioran por hinchamiento y por disolución. La ruptura del enlace covalente (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 tanto como sería deseable.

Citando brevemente dos ejemplos de degradación de polímeros, se puede comentar el caso del polietileno expuesto a oxígeno atmosférico a elevada temperatura, que experimenta disminución de propiedades mecánicas y se fragiliza; otro caso sería el del poli(cloruro de vinilo) expuesto a altas temperaturas, que se colorea aunque sus propiedades mecánicas, en estas condiciones, no se vean modificadas.

18.11 HINCHAMIENTO Y DISOLUCIÓN

Cuando los polímeros son expuestos a la acción de determinados líquidos, pueden degradarse 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 y logran separarlas, dilatando o hinchando la muestra. Además, este incremento en la separación de las cadenas origina disminución de la fuerza de enlaces secundarios (enlaces intermoleculares) y, como consecuencia, el material se vuelve más blando y más dúctil. El soluto líquido también disminuye la temperatura de transición vítrea y, si ésta disminuye por debajo de la temperatura ambiente, el material que antes era fuerte, se convierte en gomoso y débil.

El hinchamiento se puede considerar como un proceso parcial de disolución 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 o disolución suele aumentar cuanto mayor es el parecido entre la estructura química del disolvente y la del polímero. Por ejemplo, muchas gomas (cauchos) de hidrocarburos absorben rápidamente hidrocarburos líquidos como la gasolina. Las Tablas 18.4 y 18.5 indican las respuestas de diversos materiales poliméricos frente a 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 incremento de los grados de entrecruzamiento y de cristalinidad y la disminución de la temperatura, reducen este proceso de deterioro.

En general, los polímeros son más resistentes que los metales a los ataques con disoluciones ácidas y alcalinas. Por ejemplo, el ácido fluorhídrico (HF) corroe muchos metales e incluso disuelve el vidrio, por este motivo se guarda en botellas de plástico. Las Tablas 18.4 y 18.5 también proporcionan comparaciones cualitativas del comportamiento de varios polímeros en estas disoluciones. El politetrafluoretileno (y otros fluorocarbonos) y el polietereter-cetona tienen una extraordinaria resistencia al ataque químico de ambos tipos de disoluciones.



Autoevaluación 18.8 Desde el punto de vista molecular, explicar por qué el aumento de la reticulación y la cristalinidad de un material polimérico mejoran su resistencia a la hinchazón y a la disolución. ¿Sería de esperar que la reticulación o la cristalinidad tuviesen mayor influencia? Justificar la respuesta. *Sugerencia:* Consultar las secciones 4.13 y 5.7.

(Respuesta en www.reverte.com/microsites/callister2e).

Tabla 18.4 Resistencia a la degradación para una selección de materiales plásticos en diversos ambientes^a

Material	Ácidos no oxidantes (20% H ₂ SO ₄)	Ácidos oxidantes (10% HNO ₃)	Solución salina acuosa (NaCl)	Álcalis acuosos (NaOH)	Disolventes polares (C ₂ H ₅ OH)	Disolventes no polares (C ₆ H ₆)	Agua
Politetrafluoretileno (PTFE)	S	S	S	S	S	S	S
Nylon 6,6	I	I	S	S	C	S	S
Polycarbonato (PC)	C	I	S	I	S	I	S
Poliéster (PS)	C	C	S	C	C	I	S
Polietereter-cetona (PEEK)	S	S	S	S	S	S	S
Poliétileno de baja densidad (LDPE)	S	C	S	—	S	C	S
Poliétileno de alta densidad (HDPE)	S	C	S	—	S	C	S
Poli(tereftalato de etileno) (PET)	S	C	S	S	S	S	S
Poli(óxido de fenileno) (PPE)	S	C	S	S	S	I	S
Polipropileno (PP)	S	C	S	S	S	C	S
Poliestireno (PS)	S	C	S	S	S	I	S
Poliuretano	C	I	S	C	I	C	S
Resina epoxi	S	I	S	S	S	S	S
Silicona	C	I	S	S	S	C	S

^aS = satisfactorio; C = cuestionable; I = insatisfactorio.**Fuente:** Adaptación de R. B. Seymour, *Polymers for Engineering Applications*, ASM International, Materials Park, OH, 1987.**Tabla 18.5** Resistencia a la degradación para una selección de materiales elastoméricos en diversos ambientes^a

Material	Envejecimiento a la luz del sol	Oxidación	Degradación por ozono	Álcali diluido/concentrado	Ácido diluido/concentrado	Desengrasantes, hidrocarburos clorados	Hidrocarburos alifáticos, queroseno, etc.	Grasas vegetales o animales
Poliisopreno (natural)	D	B	NR	A/C-B	A/C-B	NR	NR	D-B
Poliisopreno (sintético)	NR	B	NR	C-B/C-B	C-B/C-B	NR	NR	D-B
Butadieno	D	B	NR	C-B/C-B	C-B/C-B	NR	NR	D-B
Estireno-butadieno	D	C	NR	C-B/C-B	C-B/C-B	NR	NR	D-B
Neopreno	B	A	A	A/A	A/A	D	C	B
Nitrilo (alto)	D	B	C	B/B	B/B	C-B	A	B
Silicona (polisiloxano)	A	A	A	A/A	B/C	NR	D-C	A

^aA = excelente, B = bueno, C = razonable, D = usar con precaución, NR = no recomendable.**Fuente:** *Compound Selection and Service Guide*, Seals Eastern, Inc., Red Bank, NJ, 1977.

18.12 ROTURA DEL ENLACE

escisión

Los polímeros también se degradan por el proceso denominado **escisión** (separación o rotura de los enlaces de las cadenas moleculares). Esto origina una separación de los segmentos de las cadenas en el punto de escisión y una disminución del peso molecular. Algunas de las propiedades físicas y químicas de los polímeros se ven muy afectadas, de manera adversa, a causa de este tipo de degradación, ya que, como se comenta en el Capítulo 15, 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.

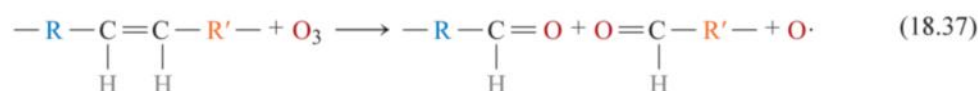
Efectos de la radiación

Algunos tipos de radiación (haz de electrones, rayos X, rayos β , rayos γ y radiación ultravioleta) poseen suficiente energía como 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 cargado positivamente. Como consecuencia, uno de los enlaces covalentes asociados con ese átomo específico se rompe y hay una redistribución de átomos o grupos de átomos en este punto. 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 (Sección 17.13). Actualmente, el mayor daño causado a los polímeros por radiación se debe a la irradiación ultravioleta (UV). Después de una exposición prolongada, la mayoría de los films poliméricos se vuelven frágiles, se decoloran, se fragilizan y se rompen. A modo de ejemplo, las tiendas de camping se rasgan, los cuadros de mando se agrietan y las ventanas de plástico se enturbian. Los problemas de radiación son más graves para determinadas aplicaciones como, por ejemplo, los polímeros de vehículos espaciales que deben resistir a la degradación después de la exposición prolongada a la radiación cósmica. Del mismo modo, los polímeros utilizados en reactores nucleares deben resistir altos niveles de radiación nuclear. El desarrollo de materiales poliméricos que pueden soportar estos ambientes extremos es un reto constante.

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, la radiación γ se utiliza industrialmente 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 originar o acelerar la escisión por reacción química. Este efecto es especialmente importante en el caucho vulcanizado, que tiene cadenas moleculares con átomos de carbono unidos mediante dobles enlaces, expuesto al ozono (O_3) atmosférico. La reacción de escisión se puede representar por



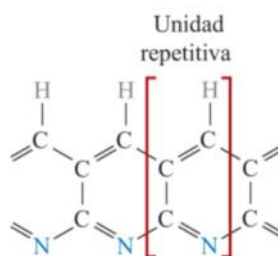
donde la cadena se ha separado por el doble enlace. R y R' representan grupos de átomos enlazados a la cadena que no han sido afectados durante la reacción. Si el caucho está en estado no tensionado, generalmente se forma una película superficial que protege el material de una posterior reacción. Sin 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. Éste es el motivo por el cual las paredes laterales de caucho de los neumáticos de bicicleta desarrollan grietas a medida que envejecen. Aparentemente estas grietas son el resultado de un gran número de escisiones inducidas por el ozono. La degradación química es un problema particular para los po-

límeros utilizados en zonas con altos niveles de contaminantes atmosféricos, tales como la contaminación (*smog*) y el ozono. Los elastómeros de la Tabla 18.5 están clasificados según su resistencia a la degradación por exposición al ozono. Muchas de estas reacciones de escisión de cadena implican grupos reactivos denominados *radicales libres*. Los estabilizantes (Sección 17.13) se pueden añadir a polímeros para protegerlos de la oxidación, ya que reaccionan con el ozono para consumirlo o bien reaccionan con los radicales libres para eliminarlos antes de que puedan infligir daño.

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 temperatura y 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 fluorocarbonos, que tienen enlaces C–F, figuran entre los materiales poliméricos de mayor resistencia térmica y pueden utilizarse a temperaturas relativamente elevadas. Sin embargo, debido al débil enlace C–Cl, cuando el poli(cloruro de vinilo) se calienta a 200 °C, aunque sea por unos minutos, se decolora y genera grandes cantidades de HCl que acelera la descomposición continuada. Los estabilizantes (Sección 17.13) como ZnO pueden reaccionar con HCl, proporcionando una mayor estabilidad térmica para el poli(cloruro de vinilo).

Algunos de los polímeros térmicamente más estables son los polímeros de escalera,⁷ que tienen estructuras del tipo



y son tan estables térmicamente que una tela tejida de un material de este tipo puede ser calentada directamente a la llama, sin degradación. Se utilizan polímeros de este tipo, en lugar de amianto, para fabricar guantes resistentes a alta temperatura.

18.13 DEGRADACIÓN POR EXPOSICIÓN A LA INTEMPERIE

Numerosos 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, lo que disminuye 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 a la intemperie, mientras que el poli(cloruro de vinilo) y el polietileno son susceptibles a este deterioro.

⁷La estructura de la cadena de un *polímero de escalera* consta de dos conjuntos de enlaces covalentes que están entrecruzados en toda su longitud.

**Autoevaluación 18.9**

Indicar tres diferencias entre corrosión metálica y cada uno de los siguientes términos:

- (a) corrosión de cerámicos
- (b) degradación de polímeros

(Respuesta en www.reverte.com/microsites/callister2e).

RESUMEN**Consideraciones electroquímicas**

- La corrosión metálica generalmente es electroquímica e implica reacciones de oxidación y de reducción.
La oxidación es la pérdida de electrones de valencia de un átomo de un metal y se produce en el ánodo; el metal se convierte en un ion y pasa a la disolución o forma un compuesto insoluble.
Durante la reducción (que se produce en el cátodo) los electrones se transfieren a otra especie química. El carácter de la corrosión ambiental determina las posibles reacciones de reducción.
- Los pares galvánicos indican que no todos los metales se oxidan con la misma facilidad.
En un electrolito, un metal (ánodo) se corroe, mientras en el otro metal (cátodo) ocurre una reacción de reducción.
La magnitud del potencial eléctrico generado entre ánodo y cátodo indica la fuerza impulsora de la reacción de corrosión.
- Las series fem estándar y galvánica son clasificaciones de los materiales metálicos en base a su tendencia a la corrosión cuando están unidos a otros metales.
La clasificación en la serie fem estándar se basa en la magnitud del voltaje cuando la pila normal de un metal se une con el electrodo normal de hidrógeno a 25 °C.
La serie galvánica indica la reactividad relativa de los metales y aleaciones en agua de mar.
- Los potenciales de las semipilas en las series de fem estándar son parámetros termodinámicos válidos sólo en el equilibrio. Los sistemas en corrosión no están en equilibrio. Además, las magnitudes de estos potenciales no proporcionan indicios de las velocidades de las reacciones de corrosión.

Velocidad de corrosión

- La velocidad de corrosión se puede expresar como la velocidad de penetración de la corrosión; es decir, la pérdida de espesor de material por unidad de tiempo (VPC) se determina empleando la Ecuación 18.23. Las unidades más empleadas para expresar este parámetro son milésimas de pulgada (*mils*) por año y milímetros por año.
- De modo alternativo, la velocidad de corrosión es proporcional a la densidad de corriente asociada con la reacción electroquímica, de acuerdo con la Ecuación 18.24.

Predicción de la velocidad de corrosión

- Los sistemas, cuando se corroen, experimentan polarización o desplazamiento del potencial de electrodo a partir del valor del equilibrio; la magnitud de este desplazamiento se denomina *sobrevoltaje*.
- La velocidad de corrosión de una reacción está limitada por la polarización, que puede ser de dos tipos: activación y concentración.
La polarización por activación se refiere a sistemas en los que se determina la velocidad de corrosión por la etapa donde la velocidad es más lenta. Para la polarización por activación, un gráfico de sobrevoltaje frente al logaritmo de la densidad de corriente aparecerá como se muestra en la Figura 18.7.
La polarización por concentración prevalece cuando la velocidad de corrosión está limitada por la difusión en la disolución. Cuando se representa gráficamente el sobrevoltaje frente al logaritmo de la densidad de corriente, aparecerá una curva como la que se muestra en la Figura 18.9a.

- La velocidad de corrosión de una reacción particular se calcula, utilizando la Ecuación 18.24, a partir de la densidad de corriente asociada al punto de intersección de las gráficas de polarización de la oxidación y de la reducción.

Pasividad

- Algunos metales y aleaciones se pasivan y pierden su reactividad química cuando se exponen a determinados ambientes. Se supone que este fenómeno implica la formación de una delgada película protectora de óxido. Los aceros inoxidables y las aleaciones de aluminio presentan este tipo de comportamiento.
- La gráfica en forma de S del potencial electroquímico frente al logaritmo de la densidad de corriente de las aleaciones (Figura 18.12) explica el comportamiento activo-pasivo. Las intersecciones de esta gráfica con las curvas de polarización de reducción en las regiones activa y pasiva, corresponden a velocidades de corrosión altas y bajas, respectivamente (Figura 18.13).

Tipos de corrosión

- La corrosión metálica se suele clasificar en nueve tipos diferentes:
 - Ataque uniforme. El grado de corrosión es aproximadamente uniforme sobre toda la superficie expuesta.
 - Galvánica. La corrosión se produce cuando dos metales o aleaciones diferentes están en contacto (eléctricamente) dentro de una disolución de electrolito.
 - Aireación diferencial. La corrosión se produce en grietas u otras áreas en las que se localiza el agotamiento de oxígeno.
 - Picadura. Es un tipo de corrosión localizada en la que los hoyos o agujeros se forman en la parte superior de superficies horizontales.
 - Corrosión intergranular. La corrosión se produce preferentemente a lo largo de los límites de grano de metales/aleaciones específicos (p. ej., algunos aceros inoxidables).
 - Eliminación selectiva. Situación en la que un elemento/constituyente de una aleación es eliminado selectivamente por acción corrosiva.
 - Erosión-corrosión. Acción combinada de ataque químico y desgaste mecánico como consecuencia del movimiento de un fluido.
 - Corrosión bajo tensión. Formación y propagación de grietas (y posible rotura) como resultado de los efectos combinados de corrosión y la aplicación de una tensión de tracción.
 - Fragilización por hidrógeno. Reducción significativa de la ductilidad asociada a la penetración de hidrógeno atómico en un metal/aleación.

Prevención de la corrosión

- Se pueden considerar diversas medidas para prevenir o paliar la corrosión. Estas incluyen selección de materiales, alteraciones ambientales, utilización de inhibidores, cambios de diseño, recubrimientos y protección catódica.
- La protección catódica implica convertir el metal a proteger en cátodo, mediante el suministro de electrones por una fuente externa.

Oxidación

- La oxidación de los materiales metálicos por acción electroquímica también es posible en seco, en atmósferas gaseosas.
- Si el volumen del metal consumido y el de la película de óxido son similares, se forma una película de óxido superficial que actúa a modo de barrera para una posterior oxidación; es decir, si la reacción de Pilling-Bedworth (Ecuaciones 18.32 y 18.33) es aproximadamente la unidad.
- La cinética de la formación de la película de óxido se adapta a una ley de velocidad parabólica (Ecuación 18.34), lineal (Ecuación 18.35) o logarítmica (Ecuación 18.36).

Corrosión en cerámicos

- Los materiales cerámicos, resistentes a la corrosión de manera inherente, se utilizan frecuentemente a elevadas temperaturas o en ambientes extremadamente corrosivos.

Degradación de polímeros

- Los materiales poliméricos se deterioran por procesos no corrosivos. Las largas exposiciones en líquidos originan degradación por hinchamiento y disolución.
 - En el hinchamiento las moléculas de soluto se introducen entre la estructura molecular del polímero.
 - La disolución tiene lugar cuando el polímero es completamente soluble en el líquido.

- La *escisión* o rotura de los enlaces de la cadena molecular puede ser inducida por radiación, reacción química o calor. De esta acción resulta una disminución de peso molecular y el deterioro de las propiedades físicas y químicas del polímero.

Términos y conceptos importantes

Ánodo	Electrolito	Polarización por concentración
Ánodo de sacrificio	Eliminación selectiva	Protección catódica
Cátodo	Escisión	Reducción
Corrosión	Fragilización por hidrógeno	Relación de Pilling-Bedworth
Corrosión bajo tensión	Inhibidor	Semipila estándar
Corrosión galvánica	Molaridad	Sensibilización por soldadura
Corrosión intergranular	Oxidación	Serie de fuerzas
Corrosión por aireación	Pasividad	electromotrices (fem)
diferencial	Picadura	Serie galvánica
Corrosión por erosión	Polarización	Velocidad de penetración de la
Degradación	Polarización por activación	corrosión (VPC)

REFERENCIAS

- ASM Handbook, Vol. 13A, *Corrosion: Fundamentals, Testing, and Protection*, ASM International, Materials Park, OH, 2003.
- ASM Handbook, Vol. 13B, *Corrosion: Materials*, ASM International, Materials Park, OH, 2005.
- ASM Handbook, Vol. 13C, *Corrosion: Environments and Industries*, ASM International, Materials Park, OH, 2006.
- Craig, B. D. y D. Anderson (Editors), *Handbook of Corrosion Data*, 2nd edition, ASM International, Materials Park, OH, 1995.
- Gibala, R. y R. F. Hehemann, *Hydrogen Embrittlement and Stress Corrosion Cracking*, ASM International, Materials Park, OH, 1984.
- Jones, D. A., *Principles and Prevention of Corrosion*, 2nd edition, Pearson Education, Upper Saddle River, NJ, 1996.
- Marcus, P. (Editor), *Corrosion Mechanisms in Theory and Practice*, 3rd edition, CRC Press, Boca Raton, FL, 2011.
- Revie, R. W. y H. H. Uhlig, *Corrosion and Corrosion Control*, 4th edition, Wiley, Hoboken, NJ, 2008.
- Revie, R. W., (Editor), *Uhlig's Corrosion Handbook*, 3rd edition, Wiley, Hoboken, NJ, 2011.
- Roberge, P. R., *Corrosion Engineering: Principles and Practice*, McGraw-Hill, New York, 2008.
- Roberge, P. R., *Handbook of Corrosion Engineering*, 2nd edition, McGraw-Hill, New York, 2012.
- Schweitzer, P. A., *Atmospheric Degradation and Corrosion Control*, CRC Press, Boca Raton, FL, 1999.
- Schweitzer, P. A. (Editor), *Corrosion Engineering Handbook*, 2nd edition, CRC Press, Boca Raton, FL, 2007. Three-volume set.
- Talbot, E. J. y D. R. Talbot, *Corrosion Science and Technology*, 2nd edition, CRC Press, Boca Raton, FL, 2007.

CUESTIONES Y PROBLEMAS

Consideraciones electroquímicas

- 18.1** (a) Explicar brevemente la diferencia entre reacciones electroquímicas de oxidación y reducción.
(b) ¿Qué reacción ocurre en el ánodo y cuál en el cátodo?
- 18.2** (a) Escribir las posibles semirreacciones de oxidación y de reducción que ocurren al sumergir magnesio en cada una de las siguientes disoluciones: (i) HCl, (ii) disolución de HCl con oxígeno disuelto, (iii) disolución de HCl con oxígeno y iones Fe^{2+} disueltos.

(b) ¿En cuál de estas disoluciones el magnesio se oxida más rápidamente? ¿Por qué?

18.3 Demostrar que

(a) el valor de \mathcal{F} en la Ecuación 18.19 es 96 500 C/mol y

(b) a 25 °C (298 K),

$$\frac{RT}{n\mathcal{F}} \ln x = \frac{0,0592}{n} \log x$$

18.4 (a) Calcular el voltaje de una pila electroquímica que consiste en cadmio puro sumergido en una disolución 2×10^{-3} M de iones Cd^{2+} y hierro puro en una disolución 0,5 M de iones Fe^{2+} a 30°C .

(b) Escribir las reacciones electroquímicas espontáneas.

18.5 Se utilizan electrodos de zinc puro para construir una pila de concentración Zn/Zn^{2+} . La concentración del Zn^{2+} de una semipila es de 1,0 M y la de la otra 10^{-2} M. ¿Cuál es el voltaje generado? ¿Qué electrodo se oxida? Si no se genera voltaje, explicar el resultado.

18.6 Una pila electroquímica está compuesta por electrodos de cobre y de plomo puros sumergidos en disoluciones de sus respectivos iones divalentes. Si en la concentración 0,6 M de Cu^{2+} , el plomo se oxida al potencial 0,508 V, calcular la concentración de iones Pb^{2+} a la temperatura de 30°C .

18.7 Se construye una pila de modo que el electrodo de Ni puro esté en contacto con una disolución que contiene iones Ni^{2+} a una concentración 5×10^{-3} M. La otra semipila consiste en un electrodo de Fe puro sumergido en una disolución de iones Fe^{2+} que tienen una concentración 0,3 M. ¿A qué temperatura se genera un potencial de +0,140 V?

18.8 Predecir la posibilidad de corrosión en los siguientes pares de aleaciones acoplados y sumergidos en agua de mar; si la corrosión es probable, indicar qué metal o aleación se corroe.

(a) Aluminio y magnesio

(b) Zinc y un acero bajo en carbono

(c) Latón (60% Cu-Zn 40% en peso) y Monel (70% Ni-30% en peso de Cu)

(d) Titanio y acero inoxidable 304

(e) Fundición y acero inoxidable 316

18.9 (a) A partir de la serie galvánica (Tabla 18.2), citar tres metales o aleaciones que protejan galvánicamente al acero inoxidable 304 en estado activo.

(b) A veces la protección contra la corrosión consiste en establecer un contacto eléctrico entre los dos metales del par y un tercer metal que actúa de ánodo. Utilizando la serie galvánica, nombrar un metal capaz de actuar de ánodo en el par cobre-aluminio, como se indica en el apartado (b) de la Autoevaluación 18.4.

Velocidad de corrosión

18.10 Demostrar que la constante K de la Ecuación 18.23 tiene valores de VPC de 87,6 en unidades mm/año.

18.11 Una lámina de unos $62,5\text{ cm}^2$ de un acero al carbono sumergida en agua de mar ha experimentado, debido a la corrosión, una pérdida de masa de 2,8 kg. Suponiendo una velocidad de penetración por la corrosión de 5,1 mm/año, calcular el tiempo de inmersión en años. La densidad del acero es de $7,9\text{ g/cm}^3$.

18.12 Una lámina gruesa de acero de 440 cm^2 expuesta al aire del mar durante un año ha perdido 880 g de masa debido a la corrosión. ¿Cuál es la velocidad de corrosión en mm/año?

18.13 Demostrar que la VPC se relaciona con la densidad de corriente i (A/cm^2) mediante la expresión

$$\text{VPC} = \frac{K A i}{n \rho} \quad (18.38)$$

donde K es una constante, A es el peso atómico del metal que se corroe, n es el número de electrones asociados con la ionización de cada átomo metálico y ρ es la densidad del metal.

Predicción de la velocidad de corrosión

18.14 (a) Indicar la principal diferencia entre polarizaciones de activación y por concentración

(b) ¿En qué condiciones la velocidad de corrosión está controlada por la polarización por activación?

(c) ¿En qué condiciones la velocidad de corrosión está controlada por la polarización por concentración?

18.15 (a) Describir el fenómeno de equilibrio dinámico y su aplicación a las reacciones electroquímicas de oxidación y de reducción.

(b) ¿Qué es la densidad de corriente de intercambio?

18.16 El plomo experimenta corrosión en disolución ácida según la siguiente reacción



Las velocidades de las semirreacciones de oxidación y de reducción están controladas por polarización por activación.

(a) Calcular la velocidad de oxidación del Pb (en $\text{mol/cm}^2\cdot\text{s}$) con los datos de polarización por activación siguientes: