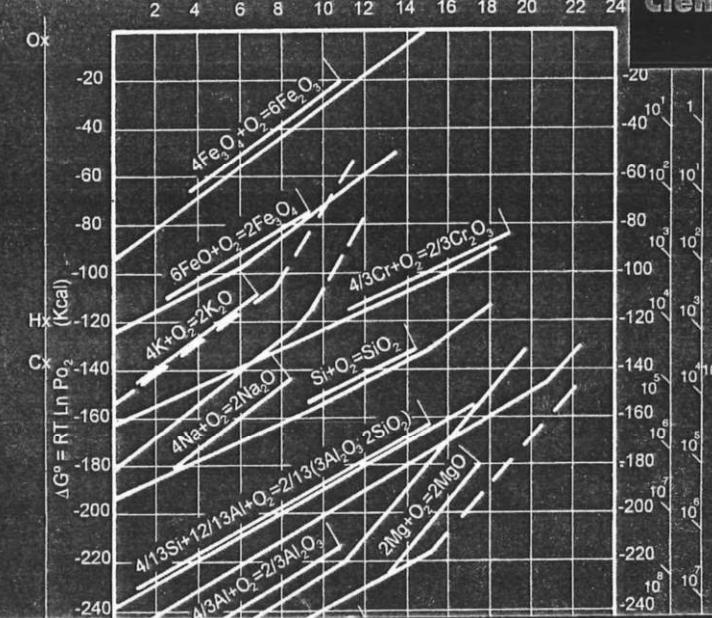


Relación H<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O  
Relación CO/CO<sub>2</sub>

P<sub>O<sub>2</sub></sub>  
10<sup>-2</sup>

Ciencias Químicas:  
Química Básica



Enrique Otero Huerta

# Corrosión y degradación de materiales

EDITORIAL  
SÍNTESIS



# **CORROSIÓN Y DEGRADACIÓN DE MATERIALES**



**Librería Técnica**  
Diestra Flores 161 • Loc. 7 • Paseo Sto. Coloma  
Tel/Fax: (15441) 7-476-3938 • 5000 Córdoba  
e-mail: libretor@mail.com.ar

PROYECTO EDITORIAL  
CIENCIAS QUÍMICAS

Director:  
*Guillermo Calleja Pardo*

Áreas de publicación:

QUÍMICA BÁSICA  
*Coordinador: Carlos Seoane Prado*

INGENIERIA QUÍMICA  
*Coordinador: José Luis Sotelo Sancho*

TECNOLOGÍA BIOQUÍMICA Y DE LOS ALIMENTOS  
*Coordinador: José Aguado Alonso*

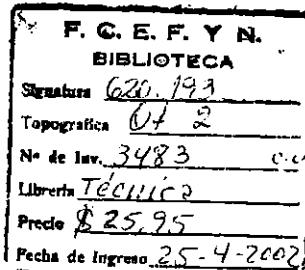
QUÍMICA AMBIENTAL Y CONTAMINACIÓN  
*Coordinador: Fernando Miranda Coronel*

# CORROSIÓN Y DEGRADACIÓN DE MATERIALES

Enrique Otero Huerta  
Catedrático de Ciencia de los Materiales  
e Ingeniería Metalúrgica de la UCM



# ÍNDICE



© Enrique Otero Huerta

© EDITORIAL SÍNTESIS, S.A.  
Vallehermoso, 34 - 28015 Madrid  
Teléf.: (91) 593 20 98  
<http://www.sintesis.com>

Depósito Legal: M. 31.605-1997  
ISBN: 84-7738-518-1

Impreso en España - Printed in Spain

Reservados todos los derechos. Está prohibido, bajo las sanciones penales y el resarcimiento civil previstos en las leyes, reproducir, registrar o transmitir esta publicación, íntegra o parcialmente por cualquier sistema de recuperación y por cualquier medio, sea mecánico, electrónico, magnético, electroóptico, por fotocopia o por cualquier otro, sin la autorización previa por escrito de Editorial Síntesis, S.A.

PRÓLOGO .....	13
PRESENTACIÓN .....	15
<b>1. EL PROBLEMA DE LA CORROSIÓN. CARACTERÍSTICAS Y CLASIFICACIÓN DE LOS PROCESOS DE CORROSIÓN .....</b>	<b>17</b>
1.1. Definición de corrosión .....	18
1.2. Pérdidas económicas originadas por la corrosión .....	18
1.3. Algunas reflexiones sobre la enseñanza de la corrosión y degradación de materiales .....	21
1.4. Un poco de historia .....	22
1.5. Clasificación y características de los distintos procesos de corrosión .....	23
1.5.1. Clasificación según la morfología del ataque .....	24
1.5.2. Clasificación según el mecanismo .....	27
Bibliografía del Capítulo 1 .....	30
<b>2. CORROSIÓN ELECTROQUÍMICA .....</b>	<b>31</b>
2.1. Introducción .....	32
2.2. Equivalencia entre un metal que sufre corrosión y una pila en cortocircuito .....	32
2.3. La reacción catódica .....	34
2.4. Mecanismo de corrosión en los metales ultrapuros .....	35
2.5. Aspectos termodinámicos de la corrosión electroquímica .....	36
2.5.1. Potenciales mixtos .....	39
2.6. Medida de potenciales .....	39
2.7. Electrodes de referencia .....	39
2.7.1. Electrodo de calomelano .....	39
2.7.2. Electrodo de plata-cloruro de plata .....	40
2.7.3. Electrodo de cobre-sulfato de cobre .....	40
2.8. Otros aspectos termodinámicos de la corrosión electroquímica. Diagramas de Pourbaix .....	41
Bibliografía del Capítulo 2 .....	44

3. PILAS DE CORROSIÓN .....	45
3.1. Introducción .....	46
3.2. Heterogeneidades en la fase metálica .....	46
3.2.1. Los límites de grano .....	46
3.2.2. Orientación de los granos .....	46
3.2.3. Dislocaciones emergentes .....	47
3.2.4. Regiones del metal deformado en frío .....	48
3.2.5. Regiones del metal bajo tensión externa .....	49
3.2.6. Segregaciones .....	49
3.2.7. Fases dispersas en la matriz metálica de diferente composición química que ésta .....	51
3.2.8. Partículas contaminantes de la superficie .....	51
3.2.9. Discontinuidades en películas que cubren el metal .....	51
3.2.10. Deformación en frío no homogénea por pulido de la superficie metálica .....	51
3.3. Heterogeneidades del medio .....	52
3.3.1. Pilas de concentración iónica o salina .....	52
3.3.2. Pilas de aireación diferencial .....	52
3.4. Heterogeneidades de las condiciones físicas .....	55
3.4.1. Diferencias de temperatura .....	55
3.4.2. Diferencias de potencial debidas a la presencia de un campo eléctrico externo actuando sobre el metal .....	55
Bibliografía del Capítulo 3 .....	55
4. CINÉTICA DE CORROSIÓN. FENÓMENOS DE POLARIZACIÓN .....	57
4.1. Introducción .....	58
4.2. Fenómenos de polarización .....	58
4.2.1. Polarización de concentración o difusión .....	61
4.2.2. Polarización de resistencia .....	63
4.2.3. Polarización de activación .....	63
4.3. Características generales de las curvas de polarización anódica en procesos de corrosión .....	65
4.4. Características generales de las curvas de polarización catódica en procesos de corrosión .....	66
4.4.1. Reacción de reducción de Oxígeno .....	67
4.4.2. Reacción de reducción de protones .....	69
4.5. Algunas precisiones sobre la obtención experimental de las curvas de polarización y sobre la medida de la $I_{corr}$ por métodos de corriente continua .....	70
Bibliografía del Capítulo 4 .....	72
5. DIAGRAMAS DE EVANS .....	73
5.1. Introducción .....	74
5.2. Influencia de distintas variables sobre la cinética de corrosión de materiales metálicos que operan en medios aireados a pH neutro o alcalino .....	76
5.2.1. Influencia de la velocidad de desplazamiento del electrólito sobre la superficie metálica .....	76
5.2.2. Influencia de la relación de áreas ánodo/cátodo .....	79
5.2.3. Influencia de la presencia de oxidantes más fuertes que el oxígeno .....	79
5.3. Influencia de distintas variables sobre la cinética de corrosión de metales que operan en medio ácido .....	80
5.3.1. Influencia del pH .....	80
5.3.2. Influencia de la sobretensión para la descarga de hidrógeno .....	81
5.3.3. Influencia de la presencia de aniones complejantes del catión .....	83
5.4. Influencia de distintos factores sobre la curva de polarización anódica .....	83
Bibliografía del Capítulo 5 .....	84

6. PASIVACIÓN .....	85
6.1. Introducción .....	86
6.2. Mecanismos de pasivación .....	87
6.3. Características de la curva de polarización anódica en materiales metálicos pasivos .....	88
6.4. Concepto de potencial de Flade ( $E_f$ ) .....	89
6.5. Pasivación en condiciones reales de operación. Selección de materiales metálicos resistentes a la corrosión .....	90
6.6. Influencia de determinadas variables sobre las características de las curvas de pasivación .....	91
6.7. Repasivación .....	93
6.8. Rotura local de la película pasiva .....	94
Bibliografía del Capítulo 6 .....	95
7. CORROSIÓN GALVÁNICA .....	97
7.1. Introducción .....	98
7.2. Extensión de la pila galvánica .....	99
7.3. Factores que influyen en la cinética de corrosión en fenómenos de corrosión galvánica .....	99
7.3.1. El nivel de polarización de la reacción catódica .....	100
7.3.2. La relación de áreas anodo-catódo .....	100
7.3.3. Posible presencia de películas estables de productos oxidados sobre las superficies de los metales anódico y/o catódico .....	101
7.4. Fenómenos de corrosión galvánica derivados de aspectos microestructurales .....	102
7.4.1. Aleaciones de aluminio endurecidas por precipitación .....	102
7.4.2. Fenómenos de "descincificación" en latones .....	103
7.4.3. Fenómenos de "grafitización" en fundiciones grises .....	104
7.4.4. Fenómenos de "cementización" en aceros al carbono .....	104
7.4.5. Ataque selectivo sobre la martensita en aceros al carbono .....	104
7.4.6. Ataque selectivo sobre la ferrita en microestructuras constituidas por austenita y ferrita presentes en el cordón de soldadura de aceros inoxidables austeníticos .....	105
7.4.7. Ataque en límite de grano en aceros inoxidables sensibilizados .....	105
7.5. Series galvánicas .....	106
7.6. Inversión de polaridad .....	107
Bibliografía del Capítulo 7 .....	108
8. CORROSIÓN EN RESQUICIO. CORROSIÓN FILIFORME .....	109
8.1. Introducción .....	110
8.2. Mecanismo de la corrosión en resquicio .....	110
8.3. Influencia de la geometría de la cavidad .....	112
8.4. Algunos casos típicos de corrosión en resquicio y sus consecuencias .....	112
8.4.1. Problemas de corrosión en resquicio en materiales metálicos expuestos a la atmósfera .....	112
8.4.2. Deformaciones originadas por los productos de corrosión .....	113
8.4.3. Corrosión de materiales pulvimetálicos .....	113
8.5. Corrosión filiforme .....	115
8.5.1. Introducción .....	115
8.5.2. Mecanismo de la corrosión filiforme .....	116
8.6. Evaluación de fenómenos de corrosión en resquicio .....	117
8.6.1. Descripción resumida de la norma .....	118
8.7. Prevención de fenómenos de corrosión en resquicio .....	119
Bibliografía del Capítulo 8 .....	120

<b>9. CORROSIÓN POR PICADURA .....</b>	121	<b>12. CORROSIÓN BAJO TENSIÓN .....</b>	167
9.1. Introducción .....	122	12.1. Introducción .....	168
9.2. Factores que propician el inicio o incubación de la picadura .....	122	12.2. Mecanismo del proceso de corrosión bajo tensión .....	168
9.2.1. Factores macroscópicos .....	122	12.2.1. Etapa de incubación de la grieta .....	169
9.2.2. Factores microscópicos .....	123	12.2.2. Etapa de desarrollo de la grieta .....	171
9.3. Mecanismo de progreso de la picadura .....	124	12.3. Fenómenos de agrietamiento por corrosión bajo tensión en aleaciones de interés industrial .....	176
9.4. Potencial de picadura .....	126	12.4. Métodos electroquímicos de valoración de la susceptibilidad a la corrosión bajo tensión .....	178
9.4.1. Factores que afectan al potencial de picadura .....	126	12.5. Procedimientos para reducir el riesgo de agrietamiento por corrosión bajo tensión .....	178
9.4.2. Concepto de potencial de picadura .....	128	Bibliografía del Capítulo 12 .....	179
9.5. Evaluación de la susceptibilidad a la corrosión por picadura .....	130	<b>13. CORROSIÓN-FATIGA .....</b>	181
9.5.1. Métodos químicos .....	130	13.1. Introducción .....	182
9.5.2. Métodos electroquímicos .....	131	13.2. Mecanismo del proceso de corrosión-fatiga .....	185
9.6. Desarrollo del concepto de potencial de picadura. Aplicación al caso de corrosión por picadura de aleaciones Al-Cu endurecidas por precipitación .....	132	13.3. Fenómenos de corrosión-fatiga térmica .....	185
9.7. Aplicación al caso de aceros inoxidables .....	135	13.4. Aspectos básicos para el diagnóstico de fenómenos de corrosión-fatiga .....	186
Bibliografía del Capítulo 9 .....	136	13.5. Medidas de prevención y protección contra fenómenos de corrosión-fatiga .....	187
<b>10. CORROSIÓN INTERGRANULAR .....</b>	137	13.5.1. Disminución del nivel tensional .....	187
10.1. Introducción .....	138	13.5.2. Modificación del medio agresivo .....	188
10.2. Teorías básicas sobre la sensibilización a la corrosión intergranular .....	138	13.5.3. Selección adecuada del material metálico .....	188
10.2.1. Zona empobrecida en cromo .....	138	13.5.4. Empleo de inhibidores o recubrimientos .....	188
10.2.2. Tensiones internas en la interfase .....	139	Bibliografía del Capítulo 13 .....	189
10.2.3. Efecto electroquímico .....	140	<b>14. FRAGILIZACIÓN POR HIDRÓGENO .....</b>	191
10.3. Factores que influyen en la cinética de precipitación de carburos .....	141	14.1. Introducción .....	192
10.4. Relación entre temperatura y tiempo para la sensibilización. Diagramas T-t-s .....	142	14.2. Mecanismo del fragilización por hidrógeno .....	192
10.5. Influencia de otras variables sobre la sensibilización a la corrosión intergranular .....	144	14.3. Aspectos a considerar para la identificación de fenómenos de fragilización por hidrógeno. Factores diferenciales respecto a procesos de corrosión bajo tensión .....	196
10.5.1. Influencia de la composición .....	144	Bibliografía del Capítulo 14 .....	196
10.5.2. Influencia del tamaño de grano austenítico .....	146	<b>15. CORROSIÓN EN CONTACTO CON LOS MEDIOS NATURALES .....</b>	197
10.5.3. Influencia del grado de acritud .....	147	15.1. Corrosión atmosférica. Introducción .....	198
10.5.4. Influencia de la estequiometría del carburo precipitado .....	149	15.1.1. Formación de la película húmeda .....	198
10.6. Procedimientos para reducir el riesgo de sensibilización a la corrosión intergranular .....	150	15.1.2. Mecanismo de la corrosión atmosférica .....	198
10.7. Ensayos para determinar la sensibilización a la corrosión intergranular en aceros inoxidables austeníticos .....	151	15.1.3. Influencia de distintos factores sobre la velocidad de corrosión de los materiales metálicos en contacto con la atmósfera .....	199
10.7.1. Comparación entre los ensayos químicos descritos .....	152	15.1.4. Predicción de datos de corrosión atmosférica .....	203
10.7.2. Ensayos electroquímicos .....	154	15.1.5. Métodos de protección contra la corrosión atmosférica .....	204
Bibliografía del Capítulo 10 .....	156	15.2. Corrosión en contacto con agua dulce .....	204
<b>11. ACCIÓN CONJUNTA DE FACTORES ELECTROQUÍMICOS Y MECÁNICOS. CORROSIÓN-FRICCIÓN, CORROSIÓN-EROSIÓN Y CORROSIÓN-CAVITACIÓN .....</b>	157	15.2.1. Introducción .....	204
11.1. Introducción .....	158	15.2.2. Factores que influyen en el nivel de agresividad del agua dulce .....	205
11.2. Corrosión-fricción .....	158	15.2.3. Recomendaciones para reducir el riesgo de corrosión de materiales metálicos en contacto con agua dulce .....	208
11.2.1. Mecanismo de la corrosión-fricción .....	158	15.3. Corrosión marina .....	208
11.2.2. Casos típicos en que aparece el fenómeno de corrosión-fricción .....	158	15.3.1. Introducción .....	208
11.2.3. Recomendaciones para la prevención de fenómenos de corrosión-fricción .....	160	15.3.2. Influencia de la profundidad en la corrosión marina .....	209
11.3. Corrosión-erosión .....	161	15.3.3. Incrustaciones .....	210
11.3.1. Recomendaciones para prevenir fenómenos de corrosión-erosión .....	164	15.4. Corrosión de materiales metálicos enterrados .....	210
11.4. Corrosión-cavitación .....	165	15.4.1. Introducción .....	210
11.4.1. Mecanismo de la corrosión-cavitación .....	165	15.4.2. Reacciones de corrosión en contacto con el suelo .....	211
11.4.2. Recomendaciones para la prevención de fenómenos de corrosión-cavitación .....	166		
Bibliografía del Capítulo 11 .....	166		

15.4.3. Características del suelo como medio agresivo .....	212	20. CORROSIÓN POR SALES FUNDIDAS .....	255
15.4.4. Mecanismo de corrosión por micro y por macropilas .....	213	20.1. Introducción .....	256
15.4.5. Fenómenos de corrosión originados por corrientes vagabundas o erráticas .....	213	20.2. Secuencia del proceso de corrosión catastrófica .....	258
15.4.6. Fenómenos de corrosión por picadura en estructuras metálicas enterradas .....	215	20.2.1. Etapa de iniciación .....	258
Bibliografía del Capítulo 15 .....	216	20.2.2. Etapa de propagación .....	260
<b>16. CORROSIÓN MICROBIOLÓGICA .....</b>	<b>217</b>	20.3. Corrosión catastrófica en procesos industriales .....	264
16.1. Introducción .....	218	20.3.1. Turbinas de gas y cámaras de combustión .....	264
16.2. Influencia del "biofouling" en los procesos de corrosión electroquímica .....	218	20.3.2. Incineradoras de residuos .....	266
16.3. Principales microorganismos que participan en los fenómenos de corrosión microbiológica .....	220	20.3.3. Pilas de combustible .....	267
16.3.1. Algas .....	220	20.4. Procedimientos para reducir el riesgo de corrosión en presencia de sales fundidas .....	268
16.3.2. Hongos .....	221	Bibliografía del Capítulo 20 .....	269
16.3.3. Bacterias .....	221		
16.4. Procedimientos de protección contra la corrosión microbiológica .....	223		
Bibliografía del Capítulo 16 .....	224		
<b>17. CORROSIÓN EN CONTACTO CON HORMIGÓN .....</b>	<b>225</b>	<b>21. PROBLEMAS DE CORROSIÓN A ALTA TEMPERATURA EN LA INDUSTRIA DE GENERACIÓN DE ENERGÍA .....</b>	<b>271</b>
17.1. Introducción .....	226	21.1. Introducción .....	272
17.2. Consecuencias de la corrosión de las armaduras del hormigón armado .....	227	21.2. Problemas de corrosión a alta temperatura en centrales térmicas .....	272
17.3. Factores desencadenantes de la corrosión de las armaduras de acero en contacto con hormigón .....	228	21.2.1. Corrosión por el exterior. Zonas a temperaturas moderadas .....	272
17.3.1. Carbonatación del hormigón .....	228	21.2.2. Corrosión por el exterior. Problemas de corrosión en contacto con los gases de combustión (zonas de alta temperatura) .....	273
17.3.2. Presencia de anión cloruro .....	229	21.2.3. Métodos de protección contra este tipo de corrosión .....	274
17.3.3. Formación de pilas de aireación diferencial .....	231	21.2.4. Corrosión por el interior .....	275
17.3.4. Presencia de corrientes vagabundas .....	231	21.2.5. Recomendaciones para el acondicionamiento de la instalación antes de su entrada en servicio .....	276
17.3.5. Otros factores aceleradores de la corrosión .....	231	21.2.6. Recomendaciones para evitar la corrosión durante las paradas de la instalación .....	276
17.4. Recomendaciones básicas para reducir el riesgo de deterioro por corrosión de estructuras de hormigón armado .....	232	21.2.7. Recomendaciones para reducir el riesgo de corrosión después de formada la capa de magnetita .....	277
Bibliografía del Capítulo 17 .....	234	21.3. Problemas de corrosión a alta temperatura de materiales metálicos empleados específicamente en la industria nuclear .....	278
<b>18. CORROSIÓN A ALTA TEMPERATURA .....</b>	<b>235</b>	21.3.1. Comportamiento frente a la corrosión del circonio .....	278
18.1. Introducción .....	236	21.3.2. Comportamiento frente a la corrosión de las aleaciones base circonio. Zircaloys .....	279
18.2. Aspectos termodinámicos .....	236	Bibliografía del Capítulo 21 .....	282
18.3. Mecanismo básico de formación del óxido .....	237		
18.4. Atmósferas constituidas por mezclas de gases .....	238		
Bibliografía del Capítulo 18 .....	240		
<b>19. CINÉTICA DE CORROSIÓN A ALTA TEMPERATURA .....</b>	<b>241</b>	<b>22. ALEACIONES RESISTENTES A LA CORROSIÓN .....</b>	<b>283</b>
19.1. Introducción .....	242	22.1. Introducción .....	284
19.2. Variables que influyen en la ley cinética .....	243	22.2. Aleaciones resistentes a la corrosión en torno al sistema ternario Fe-Cr-Ni .....	284
19.3. Influencia de la temperatura en la ley cinética .....	243	22.2.1. Aspectos microestructurales .....	284
19.4. Influencia de las características físico-mecánicas de la película de óxido en la ley cinética .....	251	22.2.2. Aceros inoxidables .....	292
19.5. Influencia de las características estequiométricas y electrónicas de la película de óxido en la ley cinética .....	251	22.2.3. Comportamiento de aleaciones en torno al sistema Fe-Cr-Ni a alta temperatura .....	302
19.5.1. Óxidos tipo p .....	251	22.3. Aleaciones base cobre resistentes a la corrosión .....	306
19.5.2. Óxidos tipo n .....	252	22.3.1. Cobre .....	306
19.6. Selección de materiales metálicos resistentes a la corrosión a temperatura elevada .....	253	22.3.2. Latones .....	306
Bibliografía del Capítulo 19 .....	254	22.3.3. Bronces .....	307
		22.3.4. Aleaciones Cu-Ni, Cu-Al y Cu-Be .....	308
		22.4. Aleaciones ligeras resistentes a la corrosión .....	309
		22.4.1. Aluminio y sus aleaciones .....	309
		22.4.2. Magnesio y sus aleaciones .....	310
		22.4.3. Titanio y sus aleaciones .....	312
		22.5. Materiales metálicos resistentes a la corrosión de última generación .....	314
		22.5.1. Aleaciones obtenidas por solidificación rápida. Vidrios metálicos .....	315
		22.5.2. Superalleaciones para alta temperatura .....	317

22.5.3. Recubrimientos para alta temperatura. Barreras térmicas .....	320
Bibliografía del Capítulo 22 .....	321
<b>23. DEGRADACIÓN DE MATERIALES POLÍMEROS .....</b>	<b>323</b>
23.1. Introducción .....	324
23.2. El polímero .....	324
23.3. Los agentes ambientales .....	324
23.3.1. Agentes químicos .....	324
23.3.2. Agentes o factores energéticos .....	325
23.4. Degradación termoxidativa o autoxidación .....	325
23.4.1. Mecanismo de la termoxidación o autoxidación .....	327
23.4.2. Principales factores que determinan la susceptibilidad de los polímeros a la autoxidación .....	328
23.5. Biodegradación .....	328
23.5.1. Principales agentes biológicos .....	329
23.5.2. Biodegradación de polímeros sintéticos .....	329
23.6. Degradación térmica .....	330
23.7. Fotodegradación o fotoxidación .....	330
23.7.1. Iniciación de la fotodegradación .....	330
23.7.2. Propagación de la fotodegradación .....	331
23.7.3. Terminación de la fotodegradación .....	331
23.7.4. Fotoestabilizantes .....	331
23.8. Degradación mecánica .....	332
23.8.1. Consecuencias del proceso de degradación mecánica de los materiales poliméricos .....	333
23.9. Resistencia a la degradación de distintos tipos de materiales poliméricos .....	334
23.9.1. Termoplásticos .....	335
23.9.2. Duropiálicos .....	338
23.9.3. Elastómeros .....	339
Bibliografía del Capítulo 23 .....	340
<b>24. DEGRADACIÓN DE MATERIALES CERÁMICOS .....</b>	<b>341</b>
24.1. Introducción .....	342
24.2. Consideraciones termodinámicas .....	343
24.2.1. Materiales cerámicos oxídicos para contener metales fundidos .....	343
24.2.2. Estabilidad en vacío y en atmósferas inertes .....	344
24.2.3. Estabilidad en diferentes atmósferas .....	345
24.3. Aplicación de los diagramas de equilibrio de fases a los problemas de degradación de materiales cerámicos .....	347
24.4. Aspectos cinéticos .....	350
24.4.1. Difusión molecular .....	352
24.4.2. Convección libre y forzada bajo condiciones de flujo laminar .....	353
24.4.3. Condiciones de flujo turbulento .....	359
24.5. Efecto de la transferencia de calor sobre la degradación de materiales cerámicos .....	360
24.6. Efecto de la atmósfera sobre la degradación de materiales cerámicos .....	360
24.7. Mecanismos de degradación .....	361
24.8. Efecto de modificaciones en las condiciones de los procesos con el tiempo .....	362
24.9. Ensayos de degradación o corrosión .....	362
24.9.1. Ensayo de reacción .....	363
24.9.2. Ensayos de ataque estático .....	363
24.9.3. Ensayos de ataque dinámicos .....	364
24.10. Consideraciones finales .....	365
Bibliografía del Capítulo 24 .....	365

## PRÓLOGO

Hace muchos años que la "corrosión" me hizo coincidir con el autor de este libro, mi querido amigo D. Enrique Otero, estudiante él entonces y profesor yo de la asignatura. Posteriormente me llenó de satisfacción que fuera él quien me relevara en la enseñanza de dicha materia, lo que supuso un aporte de entusiasmo, entrega y perfeccionamiento de las cosas antiguas con las nuevas.

Alguien se ha referido a mí, muy cordialmente, como el "padre de la corrosión en España", me imagino que por contarme entre los pioneros en nuestro país del estudio del deterioro metálico por causas químicas y electroquímicas. La verdad es que me contento con ser el abuelo y, así, ceder la paternidad, o paternidades, a una serie de entrañables amigos, impulsores cada uno por su lado, y con mucho mérito y acierto, de facetas diversas de la ciencia y tecnología de la corrosión y protección. Desde luego, entre ellos se encuentra el profesor Otero, destacado protagonista de la implantación de su estudio en la Universidad española. Eficaz educador, cuyas lecciones magistrales combinan claridad, sencillez, precisión y elegancia. Precisamente, estas cualidades el lector las verá reflejadas en el libro que ahora sale a la luz.

No es caso de que yo, aquí, en un prólogo, vaya a dar un resumen del libro. Voy sólo a permitirme algunos comentarios. En primer lugar, quiero hacer hincapié en la gran trascendencia del tema tratado, pues los problemas derivados de la degradación de los materiales están presentes en todas las ramas de la industria y su resolución tiene mucho que ver con la vida moderna y la marcha progresiva de la civilización. El vivo interés que de algunos años acá ha despertado la enseñanza de la corrosión, que se halla incluida en los planes de estudio de cada vez mayor número de carreras, justifica plenamente esta publicación, en la que el autor elabora y ordena los conocimientos sobre la materia en una forma eminentemente comprensiva, en un sentido perfecto de lo que debe ser un libro de texto. Para la enseñanza universitaria es una obra que llena una necesidad sentida en este país, en que no abundan obras del carácter de la presente, escrita directamente en buen castellano por un experto profesor de nuestra Universidad.

Siendo una síntesis del conocimiento actual en el campo de la corrosión y protección, el libro ofrece también información básica al personal técnico que no haya tenido la oportunidad de

adquirir una formación previa en este género de estudios. En la actualidad a muchos conviene tener una idea de lo que es la corrosión, para proceder con conocimiento de causa cuando se trata de resolver la multitud de problemas prácticos que por doquier y en todo momento pueden presentarse. En este sentido, aplaudo especialmente la inclusión en el libro de los capítulos dedicados a la degradación de polímeros y materiales cerámicos, de gran interés hoy en día, y que no suelen figurar en los manuales sobre la mate-

ria, que se circunscriben por lo común a los materiales metálicos.

Debido a los méritos del autor, creemos poder esperar que esta obra hallará, sobre todo en los lectores de habla hispana, una excelente acogida, y que también las personas ya iniciadas en el tema se complacerán hondamente en su lectura.

*Sebastián Feliú Matas*

## PRESENTACIÓN

Se estima que entre el 3 y el 4% del PIB de un país se pierde como consecuencia de los procesos de corrosión y degradación de los materiales. Esto supondría para España pérdidas anuales del orden del billón de pesetas. También está aceptado que entre el 20 y el 25% de estas pérdidas podrían evitarse aplicando lo que hoy se sabe sobre los mecanismos de la corrosión y degradación de los materiales y las técnicas para reducir sus efectos.

Con el presente libro se pretende suministrar a científicos y tecnólogos estos conocimientos básicos. Pensamos que la elaboración del libro es oportuna teniendo en cuenta que cada vez con mayor profusión la disciplina "Corrosión y degradación de materiales" forma parte de los currículos en los planes de estudios actualizados de titulaciones relacionadas con las Facultades de Ciencias y Escuelas de Ingeniería y Arquitectura y, por otra parte, no existen textos generales en lengua castellana adaptados a los correspondientes programas de estas titulaciones. Lo anterior no deja de ser una meta ambiciosa y arriesgada pero, quizás por ello, un reto fascinante y que uno aborda con enorme ilusión.

Cuando tomé contacto con la ciencia y la tecnología de la corrosión hace más de veinte años, debo confesar que quedé fascinado. Entendí en

seguida que se trataba de una disciplina que se adaptaba perfectamente a mi formación, como químico y como especialista en materiales metálicos, y, además, era algo con lo que uno se encontraba cada día y que hasta entonces había considerado como una especie de "inevitable maldición de la naturaleza".

Pronto comprendí que, alrededor de un fenómeno aparentemente tan sencillo y natural como la degradación de los materiales cuando son expuestos al medio que los rodea, existía toda una ciencia y tecnología organizada que permitía explicarlo, en sus distintas formas y mecanismos, y tal vez lo más importante, corregirlo.

Se trataba en definitiva de que los materiales "enferman", y si se es capaz de analizar los síntomas, y de comprender cuál es la razón de la enfermedad y cómo y por qué se produce, se estará en condiciones de proponer soluciones para corregir, al menos parcialmente, el mal o evitar que en otras ocasiones se produzca.

Durante estos años muchas personas, colegas y amigos, me han ayudado de forma inestimable a profundizar en esta disciplina hasta llegar a entenderla al menos de forma razonable. No quiero dejar pasar esta ocasión para hacer una referencia a alguno de ellos.

El profesor Feliú, mi maestro, junto con los profesores Calvo y Hernández, a través del cuál tuve el primer contacto con la corrosión cuando era estudiante de licenciatura. Aún recuerdo cuando "me obligó" a presentar mi primer trabajo científico en un congreso, salvando el pudor que me embargaba fruto de mi inexperiencia.

El profesor González, especialista de prestigio internacional en electroquímica aplicada a la corrosión; el profesor Morcillo, que siempre me ofreció su ayuda para introducirme en ambientes científicos internacionales relacionados con la corrosión; el profesor Raninguier, de quien aprendí a introducir criterios tecnológicos complementarios a mi formación, más decantada hacia aspectos científicos, y que fue capaz de despertar en mí el interés por las aleaciones que, sin duda, más representan el siglo XX, los aceros inoxidables. El profesor Eliñes, cuya altura científica siempre fue un estímulo que merecía la pena imitar; el profesor Espada y su equipo de la Universidad de Vigo; el profesor Guillén, amigo y colaborador durante tantos años; y, como no, el profesor Röuchle, coautor de unos apuntes precursores de este libro. Amigos todos ellos y compañeros en mil aventuras relacionadas con la corrosión y degradación de los materiales.

Mi agradecimiento también a la empresa de ingeniería SGS-Tecnos y a su personal, de cuyos archivos, relativos a informes técnicos sobre análisis de fallos, se han tomado algunas imágenes del texto que han sido cedidas altruistamente por sus responsables.

A Acerinox, S.A. y en concreto a su responsable de I+D, Jaime Botella, mi reconocimiento por su constante estímulo y sabias sugerencias.

Por último debo hacer referencia a todo el Departamento Universitario en el que desempeño mi actividad docente e investigadora y en concreto a mi equipo de investigación en el Departamento de Ciencia de los Materiales e Ingeniería Metalúrgica, de la Universidad Complutense de Madrid: los profesores Pardo y Pérez Trujillo y las profesoras Hierro, Merino y Gómez de Castro. ¿Qué más puede desear un maestro que, transcurrido el tiempo, poder aprender de sus discípulos? Ése es mi caso. Tuve la suerte de rodearme de personas de gran

altura humana y científica, y ése fue sin duda mi mayor acierto. A todos ellos va dedicada esta obra.

El libro que el lector tiene en sus manos recoge, por tanto, la experiencia de muchos años de docencia universitaria e investigación en los aspectos que en él se desarrollan y ésta debe ser su virtud si es que tiene alguna. Se trata de destacar y explicar, con el mayor detalle posible, los conceptos que consideramos básicos para comprender la corrosión y degradación de los materiales evitando, en lo posible, desarrollos matemáticos complejos y profundizando, sólo lo justo, en aspectos físico-químicos básicos. A cambio se ofrece un texto que hemos pretendido sea concreto y equilibrado en cuanto a contenidos científicos y tecnológicos, y de fácil lectura, que pueda ser utilizado como libro de cabecera por estudiantes que dispongan de los conocimientos básicos de química y materiales y que toman el primer contacto con esta ciencia y tecnología. Trata el texto de ajustarse, pues ésa es nuestra intención, a los programas que, referidos a la corrosión y degradación de materiales, aparecen tanto en los planes de estudio clásicos como en los de nueva creación de las Facultades de Ciencias y Escuelas de Ingeniería y Arquitectura en España y América Latina, con la que me unen lazos entrañables.

Se incluyen en el libro varios capítulos dedicados a la degradación de materiales no metálicos, concretamente polímeros y cerámicos, con enorme desarrollo en los últimos años. Concretamente, el capítulo dedicado a degradación de cerámicos ha sido elaborado por el Dr. A. H. de Aza y en los relativos a "degradación de polímeros", "corrosión por sales fundidas" y "corrosión microbiológica" han colaborado la Dra. Hernández Fuentes, el Dr. Pérez Trujillo y las Dras. González y Gómez de Castro respectivamente.

Ojalá el libro resulte útil. Toda crítica será bienvenida y cuenta por anticipado con mi agradecimiento. Si he contribuido, aunque sea modestamente, a la enseñanza de la corrosión y degradación de los materiales en lengua castellana, todo el esfuerzo habrá valido la pena.

## EL PROBLEMA DE LA CORROSIÓN. CARACTERÍSTICAS Y CLASIFICACIÓN DE LOS PROCESOS DE CORROSIÓN

- 1.1. Definición de corrosión
- 1.2. Pérdidas económicas originadas por la corrosión
- 1.3. Algunas reflexiones sobre la enseñanza de la corrosión y degradación de materiales
- 1.4. Un poco de historia
- 1.5. Clasificación y características de los distintos procesos de corrosión

### 1.1. Definición de corrosión

La corrosión puede definirse como la reacción química o electroquímica de un metal o aleación con su medio circundante con el consiguiente deterioro de sus propiedades.

La Federación Europea de Corrosión establece una precisión adicional y distingue entre corrosión con oxidación del metal y formación de cationes metálicos y la disolución de un metal en otros metales o sales fundidas. De acuerdo con esta definición básica problemas mecánicos como ruptura por sobrecarga de una pieza metálica, desgaste, erosión, cavitación o la hinchação de un plástico por transformaciones internas del polímero que lo constituye no caen dentro de la corrosión propiamente dicha. Cambios de fase como por ejemplo la transformación de estaño blanco en su variedad altotrópica gris (peste del estaño) tampoco pueden clasificarse como corrosión porque no interviene un medio agresivo circundante.

Sin embargo, sí se dan formas de corrosión en las cuales se sobreponen dos efectos, uno químico o electroquímico que constituye el de corrosión propiamente dicho y otro mecánico, por ejemplo, en el proceso de corrosión-erosión, o de corrosión bajo tensión.

Respecto a los materiales no metálicos como polímeros o cerámicos los mecanismos de deterioro difieren del de los metales; y en estos casos se habla en general de degradación. Por esta razón se dedica un capítulo aparte a cada uno de estos materiales de interés tecnológico y a los procesos a través de los cuales se lleva a cabo su deterioro.

La reacción básica de corrosión es por tanto:



De acuerdo con ello también es posible definir la corrosión desde un punto de vista más químico como el tránsito de un metal de su forma elemental a su forma iónica o combinada con cesión de electrones a un no metal como el oxígeno o el azufre, por ejemplo. Es decir, el metal,

a través de la corrosión, retorna a la forma combinada formando óxidos, sulfuros, hidróxidos, etc., que es como los metales se encuentran habitualmente en la naturaleza por tratarse de formas termodinámicamente más estables.

Desde el primer momento de su extracción, para lo cual es necesario cambiar las condiciones termodinámicas utilizando reductores, altas temperaturas, etc., el metal muestra una tendencia inherente a reaccionar con el medio ambiente (atmósfera, agua, suelo, etc.) retornando a la forma combinada. El proceso de corrosión es natural y espontáneo, y cuanto mayor es la energía gastada en la obtención del metal a partir del mineral, tanto más fácilmente el metal revierte al estado combinado, es decir, tanto más favorecida termodinámicamente está la reacción de corrosión.

Metalurgia extractiva y corrosión son, por tanto, procesos de acción opuesta. Se ha dicho que el beneficio de los minerales y producción de los metales constituye media batalla: la otra mitad es mantener estos metales en buen estado durante su vida en servicio. La corrosión ha sido descrita como una enorme industria al revés: todo son pérdidas sin jamás un beneficio.

### 1.2. Pérdidas económicas originadas por la corrosión

Las pérdidas económicas derivadas de la corrosión pueden clasificarse en directas e indirectas. Las pérdidas directas se relacionan con los costes necesarios para la reposición de estructuras, equipo, maquinaria o componentes que pueden quedar inservibles por efecto de la corrosión. Respecto a las pérdidas indirectas, más difíciles de establecer, pero sin duda mucho mayores que las directas, se pueden establecer a modo de ejemplo las siguientes:

a) Pérdidas por interrupciones de la producción: parada de una central térmica por problemas de corrosión en la caldera o en un intercambiador de calor, por ejemplo.

b) Pérdidas de producto: pérdidas de petróleo o gas con riesgo de accidente a través de oleoductos o tuberías corroídas.

c) Pérdidas por contaminación de productos: contaminación de alimentos por cationes metálicos procedentes de envases metálicos.

d) Pérdidas de rendimiento: formación de productos de corrosión en el interior de tuberías, lo que reduce los coeficientes de transmisión de calor cuando forman parte de un intercambiador o producen obstrucciones parciales que obligan a aumentar la capacidad de bombeo.

e) Pérdidas por sobredimensionado: teniendo en cuenta el espesor de pared que se prevé se va a perder por corrosión a lo largo de la vida de un equipo es habitual sobredimensionar reactores químicos, calderas, tubos de condensadores, tuberías enterradas, estructuras en contacto con el agua de mar, etc.

f) Pérdidas por accidentes derivados de la corrosión: las lesiones o la muerte de personas por la explosión de una tubería de gas como consecuencia de problemas de corrosión.

Se estima que la relación entre gastos directos e indirectos se sitúa entre 1:6 y 1:10.

En marzo de 1969 se constituyó en Inglaterra una comisión a petición del entonces Ministro de Tecnología, cuya tarea debía ser elaborar un estudio sobre la importancia económica del problema de la corrosión y de las posibilidades de su prevención.

La comisión fue presidida por el Dr. T. P. Hoar de la Universidad de Cambridge y, en total, participaron 21 especialistas de distintas ramas de la ciencia, la tecnología y la economía. Al iniciarse el año 1971 se publicó el informe que se refiere sólo a metales (prescinde de los daños en los sectores de hormigón armado o plásticos, por ejemplo).

El informe HOAR se ha convertido en un clásico a la hora de evaluar las pérdidas por corrosión por ser el primero elaborado con rigor. Los

resultados aportados por este informe son muy llamativos; así, por ejemplo, se estima que:

a) Los costes directos generados al año por la corrosión alcanzan alrededor de un 3,5% del producto interior bruto (PIB) de un país.

b) Si se sacara mayor provecho de la tecnología ya existente para el control de la corrosión se podría ahorrar entre el 20 y el 25% de estos costos.

La distribución de costes por sectores y de ahorro potencial sugeridos por el informe se describen en el Cuadro 1.1.

CUADRO 1.1.  
Distribución de costes de la corrosión por industrias o sectores y estimación de ahorros potenciales si se aplicaran adecuadamente los conocimientos y tecnologías conocidos para la protección contra la corrosión.

Industria o sector	Costes estimados (%)	Ahorro potencial
Vivienda y construcción	18	20
Alimentación	3	10
Ingeniería en general	8	30
Administración	4	40
Marina	20,5	20
Alfina de metales y semisalabordados	1	13
Petróleo y productos químicos	13	8
Energía	4	25
Transporte	25	25
Agua	2	15
Total 100%		Promedio 23%

Es preciso destacar que se trata de una estimación sobre costes directos, de manera que la inclusión de los indirectos, difíciles de evaluar como ya se ha comentado, elevaría considerablemente la cifra. Por otra parte, no se incluyen pérdidas relativas a la degradación de materiales no metálicos, de los cuales no existen actualmente datos precisos y fiables.

Teniendo en cuenta los datos de PIB y de ahorro posible, aplicando adecuadamente los conocimientos que actualmente se tienen sobre la ciencia y la tecnología de la corrosión, las estimaciones del informe HOAR aplicados a España se reflejan en la Figura 1.1, de manera que la estimación de pérdidas para el año 2000 sería del orden de 1,2 billones de pesetas, cantidad ésta quizás sorprendente, pero que sin duda merece una reflexión sobre la importancia de que licenciados en ciencias e ingeniería y técnicos en general dispongan de la formación adecuada en el campo de la corrosión que permita, en el desarrollo de su vida profesional, la necesaria reducción de esas pérdidas.

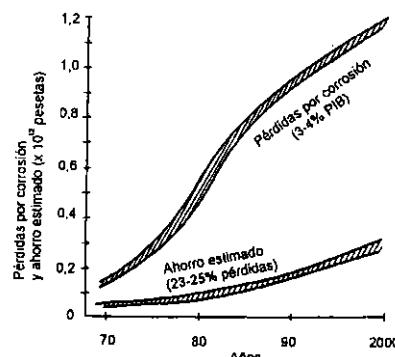


Figura 1.1. Estimación de pérdidas por corrosión en España aplicando los criterios utilizados en el informe Hoar.

Con el fin de que el lector disponga de otros datos de referencia sobre la magnitud de las pérdidas originadas por la corrosión, diremos que se estima que entre el 10 y el 12% de la producción mundial de acero se pierde completamente cada año a causa de la corrosión.

Por otra parte, cuanto mayor es el nivel de desarrollo de un país, y, por tanto, mayor es el número y más sofisticadas son sus instalaciones y procesos tecnológicos, mayores son las pérdi-

dades previstas. Así, un informe técnico solicitado por el Congreso de los EE.UU. en el año 1971 fija las pérdidas anuales en 70.000 millones de dólares, lo que equivale a casi el 4% del PIB de ese país en ese año.

Aunque mejoren con el tiempo los medios y técnicas de protección, las pérdidas no disminuyen, porque, simultáneamente, aumenta la agresividad de las atmósferas y los progresos tecnológicos imponen condiciones cada vez más severas. La tendencia en el desarrollo de la ingeniería es hacia el desarrollo de procesos en condiciones más críticas, con la aplicación de cargas mecánicas, presiones y temperaturas cada vez más elevadas, y la utilización de medios progresivamente más agresivos, flujiendo a mayor velocidad. La introducción de materiales de alta resistencia mecánica permite al ingeniero reducir el peso, empleando secciones transversales más delgadas; pero, a menos que la resistencia química de los nuevos materiales sea superior a la de los materiales que reemplazan, los riesgos de fallo por corrosión aumentan. La Figura 1.2 muestra una de las tendencias generales de incremento de la corrosión al aumentar la agresividad de las condiciones de proceso, en este caso la temperatura.

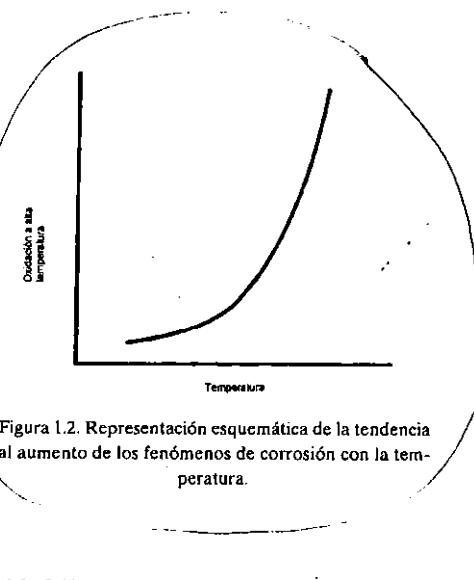


Figura 1.2. Representación esquemática de la tendencia al aumento de los fenómenos de corrosión con la temperatura.

### 1.3. Algunas reflexiones sobre la enseñanza de la corrosión y degradación de materiales

Después de haber justificado la gravedad del problema que nos ocupa, una pregunta surge inmediatamente: ¿qué medidas convendrá tomar para hacerle frente?

A este respecto, el acuerdo parece ser unánime en cuanto a la necesidad de que el personal técnico esté mejor formado y mejor informado sobre los mecanismos, formas y características de los distintos aspectos de la corrosión, degradación y protección contra estos fenómenos.

Es indudable que se conseguiría un ahorro sustancial en el capítulo de gastos de la corrosión y degradación mejorando, en cada país, la educación e información sobre los riesgos de la corrosión y degradación y aumentando los recursos disponibles para contrarrestarlos. Departamentos gubernamentales y organizaciones públicas e industriales de cada país debieran colaborar para mantener una vigilancia constante sobre este problema y en el planteamiento de soluciones.

Los ingenieros, químicos, metalurgistas y arquitectos no pueden ignorar los recursos puestos en sus manos por la ciencia y técnica relacionada con la lucha contra la corrosión y degradación en rápido desarrollo. Los daños causados por la corrosión y degradación de los materiales a particulares y a la economía de un país proporcionan importantes razones para afirmar que, hoy en día, la más apremiante necesidad en la lucha contra la corrosión y degradación es la de educar a todos los que operan en el campo específico de los metales y, en general, de los materiales o que tienen la responsabilidad del buen funcionamiento de las industrias y procesos, así como a la propia Administración, sobre los estragos provocados por estos fenómenos.

Se considera que uno de los pasos más positivos para combatir la corrosión y degradación es reconocer, por lo menos, la importancia del problema, para que el personal técnico, atento a sus manifestaciones, pueda desde el primer momento tratar de controlarlo, personalmente si es

posible o, si no, dirigiéndose a los centros y organizaciones apropiados en solicitud de información y dictamen. Las cifras sobre gastos parecen justificar el papel vital del ingeniero, licenciado o diplomado en corrosión y protección de materiales.

Desde hace unos treinta años, las actividades en el campo de la lucha contra la corrosión y degradación se han ido extendiendo rápidamente, sobre todo en los países de mayor desarrollo industrial, adquiriendo particular relieve los progresos realizados en materia de enseñanza. Actualmente quizás no sea la investigación y el desarrollo de nuevos materiales la principal contribución para combatir la corrosión y degradación, sino la educación que se imparte sobre los fundamentos del fenómeno y medios disponibles para evitarlo. Con toda seguridad, los cursos de corrosión y degradación impartidos regularmente a promociones sucesivas de estudiantes deben proporcionar enormes beneficios a un país.

Por otra parte, una de las características fundamentales de la enseñanza científica debe ser el mostrar la interdependencia entre el conocimiento y su puesta en práctica. La preocupación por aunar ambos conceptos debe conducir a ligar estrechamente la enseñanza de las ciencias con la enseñanza de la tecnología. Es una tendencia heredada la de establecer una discontinuidad entre la ciencia y su aplicación inmediata; esto la esteriliza en parte, y condiciona mucha de su eficacia como instrumento de educación.

En el caso de esta disciplina la propia naturaleza se encarga de aportar cada día, a nuestro alrededor, pruebas concluyentes que permiten establecer una concordancia constante entre los aspectos conceptual y tecnológico o de aplicación.

Disponer de este gran laboratorio natural es una ventaja con la que cuentan los especialistas dedicados a la enseñanza de la corrosión y degradación, pues suele motivar el interés temprano del alumno por aplicar un criterio científico a una serie de hechos que contempla habitualmente; es de alguna manera, y en frase de Evans, "descubrir cómo actúa la naturaleza" y las razones que justi-

fican su estudio son, desde luego, tanto intelectuales como marcadamente utilitarias.

En este momento de la historia tecnológica en que el deterioro de los materiales preocupa tan vivamente a los fabricantes y usuarios, y que la conservación de los recursos es un aspecto de suma transcendencia para las economías nacionales, los problemas que origina la corrosión y degradación tienen que ser infundidos en el ánimo de los profesionales de todas las disciplinas relacionadas con la ingeniería y las ciencias aplicadas.

La etapa que vivimos, de escasez de recursos, impone normas estrictas de conservación. Una de las actitudes más coherentes para lograr la conservación de los productos naturales es, sin duda, evitar en lo posible el deterioro de los manufacturados. El mantenimiento en buen uso, y por más tiempo, de los materiales, no es sólo un problema económico de gran magnitud, es además una necesidad importante que la humanidad debe plantearse a corto plazo si quiere mantener su ritmo de crecimiento.

El concepto "conservación" es sin duda uno de los que hoy poseen mayor vigencia. Se piden constantemente medidas para evitar la degradación del medio ambiente, de la naturaleza. ¿Por qué no clamar, simultáneamente, por conservar también todo aquello que ha sido obra del hombre y que le ha permitido alcanzar un nivel de desarrollo mayor en los últimos dos siglos que en las decenas de miles de años precedentes? En nuestra sociedad tecnificada el alargar la vida en servicio de los metales y, en general, de los materiales considerados como sólidos útiles, debe convertirse en algo prioritario. De nada servirá ahorrar energía o productos naturales, por ejemplo, si no se conserva todo aquello que con ello se produce.

La enseñanza de la corrosión y degradación de los materiales significa, en primer lugar, una mentalización del técnico, en el sentido de que éstos enferman, a menudo con rapidez, cuando entran en contacto con el medio ambiente que les rodea. Tomar conciencia de este hecho es el primer paso que puede ayudar a la conservación.

A continuación es preciso conocer cómo funciona y cuál es el mecanismo a través del cual el material se deteriora. Conociéndolo estaremos en condiciones de poder, al menos, controlarlo, y en algunos casos evitarlo.

Si aceptamos, pues, la necesidad de saber seleccionar y conservar los materiales, unida al acercamiento que se debe exigir por parte de las Universidades a los problemas científicos con aplicación tecnológica que el desarrollo científico-técnico impone, se comprenderá el interés que presenta la inclusión de esta disciplina en los programas de cualquier plan de estudios universitario con proyección de futuro.

#### 1.4. Un poco de historia

En los albores del hombre civilizado los metales utilizados eran fundamentalmente productos nativos: oro, plata, cobre; en estas condiciones la corrosión tenía pocas oportunidades de actuar. Sin embargo, desde los primeros tiempos de empleo de los metales "no nobles" se conoció que éstos reaccionaban con su medio ambiente. Plinio sugiere que el valor del oro es debido a su resistencia al fuego y a los elementos. Diodoro y Plutarco describieron un método para la preparación de espadas de hierro "de gran eficacia" basado en la destrucción parcial de la hoja por corrosión.

El hierro forjado español fue muy apreciado en Europa hasta el año 1500 aproximadamente, en que nació el hierro fundido; tal circunstancia se debía, en gran parte, a que el material producido en nuestro país "no se corroía" o "se corroía menos" debido a ciertas técnicas empíricas empleadas en su fabricación. Las rejas realizadas en hierro forjado de muchas catedrales europeas, incluida la de Notre Dame de París, fueron realizadas por forjadores catalanes. Carlo Magno, a raíz de su incursión contra los árabes, quedó impresionado por la forma en que se trabajaba el hierro en España.

El primer barco construido en hierro entró en servicio en el año 1822. El contacto de este material con un medio especialmente agresivo permitió comprender que el hecho, aceptado, de una

corrosión gradual del hierro, tenía mucha más importancia de lo previsto. Efectivamente, en determinadas condiciones de trabajo el hierro se pierde de forma irrecuperable a una velocidad alarmante.

En el siglo XVII se abandona la hipótesis de Platón en el sentido de que la corrosión es un fenómeno de "segregación de los componentes metálicos" y Georg D. Stahl afirma que la corrosión es una "quema o combustión lenta" del hierro, observándose (Robert Boyle) que el hierro oxidado pesa más que el hierro antes de su exposición al ambiente, lo que constituye el principio del concepto de fijación de oxígeno para la constitución del óxido, que introdujo precisamente Lavosier al caracterizar el oxígeno (generador de óxidos) como el elemento que causaba el aumento de peso del hierro tras su exposición a la atmósfera afirmando que cualquier corrosión es causada por el oxígeno, teoría que se acerca ya bastante a la realidad.

En 1905, A. S. Ushman observó que el alambre fabricado con acero Bessemer o Martín-Siemens sufría corrosión con mucha más rapidez que el hierro. A raíz de estos hechos, cundió la idea de que la resistencia a la corrosión era mayor en los metales puros. Esta afirmación empírica no aceptada, en general, hoy día encierra de alguna manera otra más general, según la cual los materiales que resisten mejor sollicitaciones mecánicas suelen presentar más problemas desde el punto de vista de la corrosión.

He aquí la importancia de que el especialista en materiales, acostumbrado a preocuparse fundamentalmente de los metales y aleaciones de interés industrial desde el punto de vista de su aplicación como elementos capaces de aportar resistencia (elementos estructurales), se ocupe simultáneamente de su comportamiento químico en cuanto a la posible reacción de su superficie con el medio que la rodea. Consideraciones similares deberían hacerse para los materiales no metálicos como polímeros, cerámicos materiales magnéticos o eléctricos, etc., donde además de considerar su calidad, en función de la propiedad que induce su aplicación, debería considerarse su com-

portamiento frente al medio que los rodea cuando operan en servicio, pues los procesos de degradación pueden, en el mejor de los casos, reducir a veces considerablemente su vida útil en servicio, y en el peor cambiar o anular la propiedad o propiedades que inicialmente les hacían útiles.

El primer trabajo científico sobre corrosión registrado por Vernon corresponde a D. Mushet y fue publicado en *Philosophical magazine* en el año 1835 con el título "Sobre la inmersión del cobre para pernos y recubrimiento de barcos, en ácido muriático, como ensayo de su estabilidad", y la primera información sobre la corrosión del hierro es la comunicación de R. Mallet a la *British Association* en el año 1838 con el título "Acción del agua natural y del mar a varias temperaturas sobre la fundición y el hierro forjado". La primera revista dedicada exclusivamente a corrosión apareció en Alemania en el año 1925 con el título *Korrosion und Metallschutz* y el primer curso universitario dedicado a la corrosión lo impartió, Evans desde el departamento de química de la Universidad de Cambridge en el año 1924.

En los últimos cincuenta años, los conocimientos sobre los mecanismos de corrosión y degradación de los materiales y los medios de prevención del fenómeno han aumentado con mayor rapidez que en todos los años anteriores; sin embargo, el desarrollo tecnológico impone cada día unas condiciones más severas para su utilización, lo que origina la necesidad constante de actualizar conocimientos y de conocer de antemano, mediante la investigación en el laboratorio, cuál va a ser el comportamiento de los materiales de última generación en las nuevas condiciones de empleo, generalmente más rigurosas.

#### 1.5. Clasificación y características de los distintos procesos de corrosión

Es posible clasificar los procesos de corrosión recurriendo a criterios muy variados. Por la morfología del ataque (ataque uniforme, ataque localizado, ataque intergranular, etc.); por el medio que lo produce (corrosión por ácidos, corrosión

por sales fundidas, corrosión atmosférica, corrosión de estructuras enterradas, etc.); por las condiciones físicas que lo motivan (corrosión por cavitación, por corrientes vagabundas, etc.).

Se comentará someramente la primera de estas posibles clasificaciones para centrarnos después en la más interesante de todas desde el punto de vista científico, aquella que diferencia los distintos procesos de corrosión en función del mecanismo a través del cual se producen.

#### 1.5.1. Clasificación según la morfología del ataque

*a) Corrosión uniforme, homogénea o generalizada.* El ataque se extiende, de forma homogénea, sobre toda la superficie metálica, y, por tanto, la penetración media es aproximadamente la misma en todos los puntos. Cuando la corrosión se presenta en esta forma existe una relación directa entre pérdida de material, reducción de espesor y magnitud o gravedad del fenómeno y, por consiguiente, es relativamente fácil estimar la vida útil en servicio de los materiales metálicos que lo sufren, una vez conocida la evolución del fenómeno en las primeras etapas. La Figura 1.3 muestra esquemáticamente este tipo de morfología.

*b) Corrosión en placas o selectiva.* El ataque no se distribuye de forma homogénea, localizándose, por el contrario, en determinadas zonas de la superficie metálica, como se muestra también en la Figura 1.3. Uno de los casos más característicos en que se da esta forma de corrosión es en aleaciones que presentan distintas fases con diferentes contenidos en los diversos metales de que están constituidas.

Estas fases, con diversa composición química, presentan también diferente comportamiento frente a la corrosión en determinados medios agresivos, originándose, en ocasiones, el ataque selectivo sobre alguna de ellas permaneciendo inalteradas otras. Sirva como ejemplo la micrografía de la Figura 1.4. Obtenida por microscopía electrónica de barrido, que corresponde a un acero hipoeutectoide, y mues-

tra ataque selectivo sobre la fase ferrita, tanto la proeutectoide como la del constituyente eutectoide (perlitita), permaneciendo la cementita inalterada, por lo que las láminas aparecen en un plano diferente al de la fase matriz.

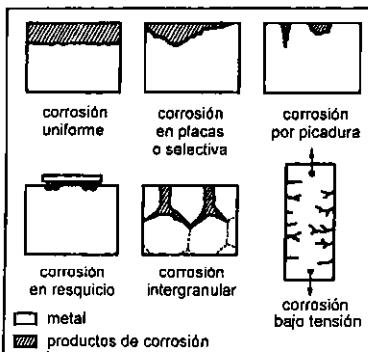


Figura 1.3. Representación esquemática de los distintos tipos de corrosión de acuerdo con la morfología del ataque  
(tomado de Galvele, J. R.: *Corrosión*).



Figura 1.4. Imagen obtenida mediante microscopía electrónica de barrido (MEB) mostrando el ataque selectivo sobre la ferrita en un acero hipoeutectoide.

El ataque en placas puede considerarse como un caso intermedio entre la corrosión uniforme y la corrosión por picadura, donde se produce la

máxima localización del fenómeno y que se describe en el próximo apartado.

*c) Corrosión por picaduras.* El ataque se localiza en zonas aisladas de la superficie que no suelen superar más de 1 ó 2 mm<sup>2</sup> por cada picadura y se propaga hacia el interior del metal formando pequeños túneles que avanzan habitualmente con bastante rapidez, ya que en las zonas afectadas la velocidad de corrosión suele ser alta.

Aunque esta forma de ataque se favorece cuando aparecen heterogeneidades superficiales, en general el fenómeno se da preferentemente en materiales metálicos pasivables, pues suele iniciarse como consecuencia de la rotura local de la película pasiva (estos conceptos de aclararán en capítulos posteriores).

La pérdida de material es pequeña debido a lo reducido de la superficie afectada, pero los inconvenientes que puede causar a menudo son importantes.

La forma de ataque se representa de nuevo esquemáticamente en la Figura 1.3 y en la 1.5, a modo de ejemplo, se observa una picadura en un acero al carbono en contacto con una atmósfera industrial contaminada.

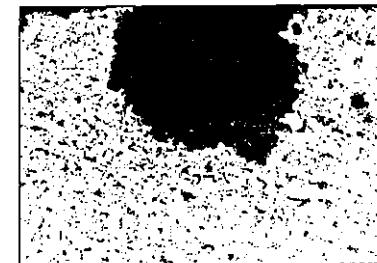


Figura 1.5. Corrosión por picadura en un acero al carbono.

*d) Corrosión en resquicio.* Se presenta en uniones, intersticios, zonas de solape, zonas roscadas, y en general en aquellas regiones mal aireadas o en las cuales la renovación del medio corrosivo

está condicionada por mecanismos de difusión y es, en general, difícil.

Muy a menudo el ataque en resquicio se debe a la formación de pilas de aireación diferencial originadas como consecuencia de la presencia de distintas presiones parciales de oxígeno en diferentes zonas de la superficie metálica y cuyo fundamento será expuesto en otro capítulo.

El ataque se localiza en las regiones mal aireadas, pobres en oxígeno, tal como se muestra en el esquema de la Figura 1.6, que representa dos láminas de acero unidas por un remache en contacto con un medio aireado (en presencia de oxígeno). La corrosión se localiza en la zona de solape, donde el oxígeno llega con dificultad. La formación de productos sólidos de corrosión dificulta con el tiempo, aún más, el acceso de oxígeno y contribuye a favorecer el fenómeno.

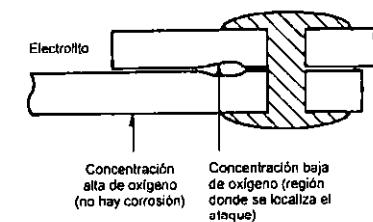


Figura 1.6. Ejemplo de corrosión en resquicio. Ataque en la zona de solape donde se da baja concentración de oxígeno.

*e) Corrosión intergranular.* Se habla de corrosión intergranular cuando el ataque se localiza en los límites de grano del material metálico. Como consecuencia de ello se pierde la coherencia entre granos y el material reduce significativamente los valores de sus características mecánicas habituales. La Figura 1.7 muestra un acero inoxidable sometido a ataque intergranular intenso en ácido nítrico caliente. Puede observarse cómo los distintos cristales aparecen casi individualizados al haber sido socavado el límite por ataque local.

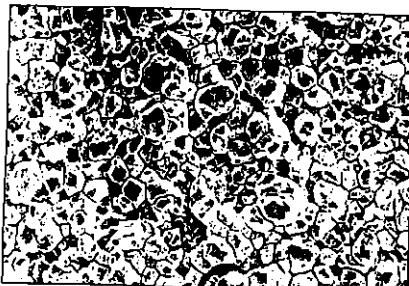


Figura 1.7. Corrosión intergranular en acero inoxidable austenítico en contacto con  $\text{HNO}_3$  caliente.

Es característica esta forma de corrosión en aleaciones de especial interés industrial como los aceros inoxidables, cuando aparecen sensibilizados (este aspecto será tratado con amplitud en capítulos posteriores), en las aleaciones Ni-Cr en las que el fenómeno se da a través del mismo mecanismo que en el caso de las anteriores o en las aleaciones de aluminio endurecidas por precipitación, fundamentalmente las que llevan cobre como elemento aleante. A modo de ejemplo se reproduce también en la Figura 1.8 el ataque intergranular (zonas oscuras) de una aleación Al-4% Cu, que presenta granos alargados como consecuencia de la laminación, en contacto con una atmósfera marina.



Figura 1.8. Corrosión intergranular (zonas oscuras) en una aleación Al-4% Cu laminada en contacto con agua de mar.

*f) Corrosión bajo tensión.* Se conoce también como corrosión fisurante y se da cuando la aleación (es muy poco habitual en metales puros), está sometida a tensión mecánica de tracción, bien sea aplicada o residual, y se encuentra en contacto con un medio agresivo que suele ser específico para cada material.

Se caracteriza por la aparición de grietas o fisuras que avanzan en la dirección normal a la de aplicación de la tensión a velocidades de propagación que pueden alcanzar (una vez superado el proceso de incubación que se describirá en el capítulo correspondiente) los 263 mm/hora.

El desplazamiento de la grieta puede ser a través del grano (transgranular) o a lo largo del límite de grano (intergranular), circunstancia que depende fundamentalmente de las características metalúrgicas de la aleación.

Las Figuras 1.9 y 1.10 muestran dos micrografías correspondientes a grieta transgranular



Figura 1.9. a) Grieta transgranular originada por corrosión bajo tensión en acero inoxidable austenítico. b) Detalle de la grieta anterior.

en acero inoxidable austenítico en contacto con  $\text{Ca}_2\text{Cl}$  a 100°C e intergranular en una aleación Cu-37% Zn en atmósfera contaminada con derivados hidrogenados del nitrógeno a temperatura ambiente.

Cuando la tensión aplicada es cíclica, el proceso se conoce como "corrosión-fatiga". En estas condiciones no se precisa de un medio agresivo específico y el fenómeno se caracteriza, de la misma manera que en el caso anterior, por la aparición de grietas que pueden originar la rotura del material en tiempos cortos.

En el mecanismo de los dos procesos descritos en el presente apartado participan simultáneamente factores de tipo mecánico y electroquímico.

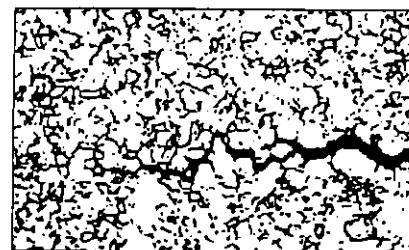


Figura 1.10. Grieta intergranular originada por corrosión bajo tensión en una aleación Cu-37% Zn.

### 1.5.2. Clasificación según el mecanismo

La clasificación según el mecanismo es, sin duda, la más importante desde el punto de vista científico.

Cualquier proceso de corrosión transcurre a través de uno u otro de los dos mecanismos que se analizan a continuación:

#### a) Corrosión electroquímica

La corrosión se debe a la actuación de pilas electroquímicas, en las que el metal sufre dis-

lución en las regiones anódicas. El proceso por tanto no afecta por igual a toda la superficie metálica, pues en las regiones catódicas no hay ataque.

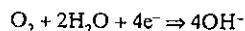
Está plenamente demostrado que los fenómenos electroquímicos contribuyen, en conjunto, en mucho mayor grado al fallo de los metales que la corrosión directa (el otro mecanismo que se describirá a continuación). Pero no debe interpretarse este hecho en el sentido de que en determinados casos la corrosión directa no pueda alcanzar una importancia decisiva y llegue a ser la verdadera responsable del deterioro del metal.

La corrosión electroquímica se da cuando los materiales metálicos se hallan en contacto con medios de conductividad电解质, en particular con el agua, soluciones salinas, o la simple humedad de la atmósfera y de los suelos. De acuerdo con esto, la presencia de moléculas de agua sobre la superficie es la condición necesaria para que ocurra corrosión electroquímica.

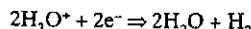
La unión eléctrica entre dos metales distintos, por ejemplo el cinc y el cobre sumergidos en una solución conductora, genera una corriente eléctrica debido a la diferencia entre los potenciales electroquímicos de ambos metales. El paso de carga a través del líquido (electrolito) consiste en el movimiento de aniones y cationes que la transportan hacia el ánodo y el cátodo, respectivamente. La superficie del metal con mayor tendencia a la disolución (zona anódica) es corroída en un proceso en que los átomos metálicos dejan sus electrones en el seno del metal pasando a la solución como ion positivo. Por otro lado, la superficie del metal con menor tendencia termodinámica a la disolución (catódica) permanece inmune al ataque. Ella recibe, a través de la masa metálica, los electrones liberados en el ánodo, que son suministrados a un captador (oxidante) presente en el electrolito en los procesos de reducción catódica.

Puede actuar como captador de electrones cualquier oxidante, pero en la mayoría de los casos actúa como tal el  $\text{O}_2$  disuelto, en el electrolito en medios neutros y alcalinos, o el  $\text{H}^+$  en medio ácido.

En estos casos, las reacciones en el cátodo son:



o bien



El conjunto del proceso queda representado en la Figura 1.11.

En realidad, la circulación de la corriente tiene lugar porque los metales están dotados de electrones de valencia móviles y con un relativamente elevado grado de libertad, lo que favorece su transferencia a otras sustancias que llegan a la superficie metálica con capacidad para fijarlos. El gradiente de energía necesario para separar un electrón, en la ionización de un átomo metálico, determina la mayor o menor afinidad del metal por el electrón y cambia de un metal a otro. Serán activos los metales de baja energía de ionización y nobles los que la posean alta. Cambia también esta energía al pasar de una a otra de las regiones, macro o microscópicamente diferenciadas, que integran cualquier superficie metálica, por lo que no es necesaria la presencia de dos metales distintos para que funcionen las pilas de corrosión.

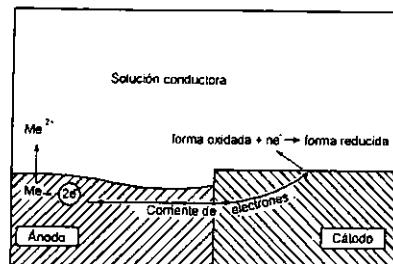
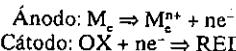


Figura 1.11. Representación esquemática del proceso de corrosión electroquímica para un metal divalente.

En el contacto entre metales o regiones metálicas de actividad diversa, las áreas más activas tie-

den a ser los ánodos de las pilas de corrosión. Sobre ellas se localiza, por tanto, el ataque electroquímico, que necesariamente ha de estar acompañado por un proceso de reducción en el cátodo. Así, las reacciones electroquímicas básicas son:



La Figura 1.12 muestra esquemáticamente la superficie de un material metálico indicando zonas con diferente potencial electroquímico. Las que presenten potencial de reducción mayor (más nobles) tendrán comportamiento catódico. Las de potencial de reducción menor (activas) serán ánodos y sobre ellas se localizará la corrosión.

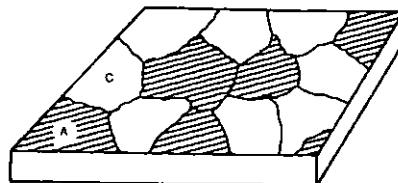


Figura 1.12. Representación esquemática de la superficie de un material metálico mostrando zonas con distinto potencial electroquímico (pilas de corrosión).

A la vista de lo anterior se pueden establecer las características básicas de un proceso de corrosión electroquímica:

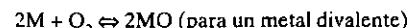
- Se da en presencia de electrolito.
- Se suele dar a temperaturas moderadas (inferiores a 100-150°C aproximadamente).
- Se localiza sobre las regiones de comportamiento anódico.
- La circulación de electrones tiene lugar desde el ánodo hasta el cátodo a través del propio metal.
- El circuito se cierra a través del electrolito mediante el transporte de carga por parte de los iones.

- Los productos primarios de corrosión más habituales (cuando la reacción catódica es la electronización del O<sub>2</sub>) son hidróxidos que se forman en el seno del electrolito aunque pueden, posteriormente, fijarse sobre la superficie metálica introduciendo un cierto efecto de barrera sólida entre el metal y el medio agresivo dificultando ligeramente la posterior reacción heterogénea metal-líquido (corrosión) en la interfase. Estos hidróxidos suelen posteriormente pasar a óxidos en presencia de más oxígeno.

### b) Corrosión directa

Se da fundamentalmente cuando el material metálico opera a alta temperatura y por tanto no existe la posibilidad de que aparezca una película de humedad sobre la superficie metálica. Este mecanismo es característico de materiales metálicos expuestos a gases y vapores calientes.

El mecanismo consiste en la reacción química heterogénea directa entre la superficie metálica y un gas agresivo que generalmente es el O<sub>2</sub>, con formación de películas de óxido, a través de reacciones del tipo:



La reacción tiene las mismas posibilidades de producirse sobre cualquier punto de la superficie, por lo que el fenómeno, desde el punto de vista morfológico, suele ser homogéneo o generalizado.

Los productos de corrosión están formados generalmente por óxidos que se originan "in situ" sobre la superficie metálica, de manera que si éstos no funden o volatilizan a la temperatura de operación del material, introducen un efecto barrera entre el metal y el gas agresivo dificultando en mayor o menor medida, pero siempre más que un mecanismo electroquímico, el contacto entre ambos y la correspondiente reacción de corrosión.

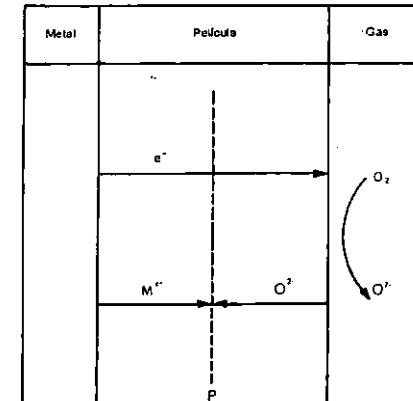


Figura 1.13. Esquema mostrando el mecanismo de corrosión a alta temperatura.

Analizando someramente el mecanismo descrito se pueden establecer las características básicas de un proceso de corrosión seca o directa de forma diferencial con las correspondientes a un fenómeno de corrosión electroquímica:

- Se da en ausencia de electrolito.
- Se trata de procesos de corrosión generalizados.

- Se da fundamentalmente a temperaturas altas.
  - La circulación de electrones tiene lugar a través de la película de óxido.
  - La circulación de iones se produce también a través de la película de óxido.
- 
- Los productos de corrosión más habituales son óxidos que se forman "in situ" sobre la superficie metálica dificultando, generalmente de forma importante, la posterior reacción de corrosión.

### Bibliografía del Capítulo 1

Galvele, J. R.: *Corrosión*. Serie de Química monografía nº 21. Secretaría General de la Organización de Estados Americanos. Programa Regional de Desarrollo Científico y Tecnológico. Washington C.C., 1979.

Jimeno, E.: *El problema de la corrosión metálica*. Ministerio de Marina. Instituto Español de Oceanografía. Madrid, 1974.

Jones, D. A.: *Principles and prevention of corrosion*. Macmillan Publishing Company. Nueva York, 1992.

*Metals Handbook*, volumen 13: "Corrosión". ASM International. Ohio, 1987.

Otero, E.: *Revista Europea de Protección y Mantenimiento*, nºs 1 y 2. Comarsa, Madrid, 1990.

## CORROSIÓN ELECTROQUÍMICA

- 2.1. Introducción
- 2.2. Equivalencia entre un metal que sufre corrosión y una pila en cortocircuito
- 2.3. La reacción catódica
- 2.4. Mecanismo de corrosión en los metales ultrapuros
- 2.5. Aspectos termodinámicos de la corrosión electroquímica
- 2.6. Medida de potenciales
- 2.7. Electrodes de referencia
- 2.8. Otros aspectos termodinámicos de la corrosión electroquímica. Diagramas de Pourbaix

## 2.1. Introducción

Según parece, el primer investigador que atribuyó la corrosión a un mecanismo electroquímico fue De la Rive (1830). Acababan de descubrirse las pilas galvánicas, y se conocía que en la pila  $Zn/H_2SO_4/Cu$  se disolvía el zinc y se desprendía gas hidrógeno sobre el cobre (que actuaba de cátodo). De la Rive comprobó diferencias en la velocidad de disolución del zinc en ácido sulfúrico según la pureza de este metal, y observó que el  $H_2$  se producía sólo sobre determinados puntos. Pensó que las impurezas ejercían el papel de pequeños cátodos y determinó en qué medida las adiciones de elementos aleantes aumentaban o disminuían la velocidad de corrosión del zinc. Fue unos años más tarde (1834-1840) cuando Faraday dio a conocer la relación cuantitativa entre corriente eléctrica y acción química, esto es, que 96.493 culombios (1 Faraday) transforman en oxidación o reducción un equivalente gramo, y observó que los procesos de corrosión se ajustaban a esta ley, lo que demostró la naturaleza electroquímica de la corrosión. Efectivamente, la coincidencia entre observaciones gravimétricas y eléctricas (medidas

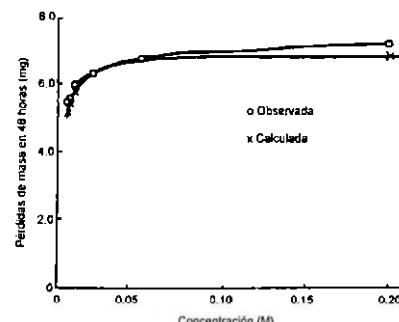


Figura 2.1. Equivalencia encontrada por Evans y Hoar (1932) entre la pérdida de masa experimental (o) y la calculada de acuerdo con la ley de Faraday (x) de hierro en contacto con distintas concentraciones de KCl durante 48 horas.

en función de la intensidad y el tiempo a través de la ley de Faraday) fue publicada por Evans y Hoar en el año 1932, mostrando experimentos llevados a cabo en placas de hierro sumergidas en solución de cloruro potásico. En la Figura 2.1 se reproducen estos resultados.

## 2.2. Equivalencia entre un metal que sufre corrosión y una pila en cortocircuito

La corrosión metálica, como ya se ha subrayado, se debe a las reacciones de transferencias de carga en la interfase entre un metal y el ambiente electrolítico que lo rodea. Se trata en definitiva de una reacción heterogénea sólido-líquido que transcurre por un mecanismo electroquímico. Para entender este mecanismo debe desarrollarse una relación conceptual entre las pilas electroquímicas y los metales que sufren corrosión en presencia de un medio líquido conductor (electrolito).

Supongamos que se sumergen un trozo de zinc y otro de cobre en un electrolito que contenga iones  $Zn^{2+}$  y  $Cu^{2+}$  (Figura 2.2). A consecuencia de ser el potencial de reducción del equilibrio:  $Zn^{2+} + 2 e^- \rightleftharpoons Zn$  negativo respecto al de la reacción  $Cu^{2+} + 2 e^- \rightleftharpoons Cu$ , lo cual quiere decir que la tendencia termodinámica hacia la forma reducida del segundo sistema es mayor que la del primero, el electrodo de zinc se disolverá.

Si se le proporciona un camino exterior mediante una conexión entre los electrodos de zinc y cobre a través de una resistencia externa,  $R$  los electrones que dejaron libres los cationes  $Zn^{2+}$  fluirán a través de este circuito externo gracias a la diferencia de potencial entre ambos electrodos desde el zinc al cobre.

Estos electrones serán captados por los iones  $Cu^{2+}$  reduciéndose sobre el electrodo de comportamiento catódico. Si los electrodos de zinc y cobre se ponen en contacto eléctrico o en cortocircuito, es decir, en condiciones de mínima caída óhmica entre ellos (Figura 2.3), el cobre se seguirá depositando y el zinc continuará disol-

viéndose circulando una cierta intensidad de corriente, pero casi se anulará la diferencia de potencial a través de la pila, ya que  $\Delta E = R \cdot I$  y  $\Delta E \rightarrow 0$  cuando  $R \rightarrow 0$ .

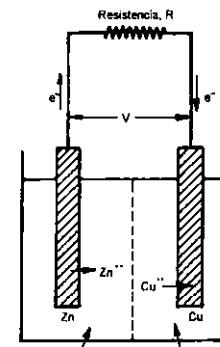


Figura 2.2. Esquema representativo de la pila Daniell. La tendencia termodinámica impone la disolución del zinc y la electronización del catión  $Cu^{2+}$  en el otro semilemento de la pila.

Este experimento imaginario o ideal equivale a lo que ocurre cuando se unen una barra de zinc y otra de cobre y se introducen en una solución electrolítica que contenga iones  $Cu^{2+}$  y  $Zn^{2+}$  (Figura 2.4). El zinc se disuelve y el cobre se deposita. De forma semejante, si, por ejemplo, el hierro se une con algún otro metal y se coloca en una disolución electrolítica, el que se disuelva o no dependerá de si su potencial de reducción en el equilibrio es más negativo o más positivo que el del otro metal.

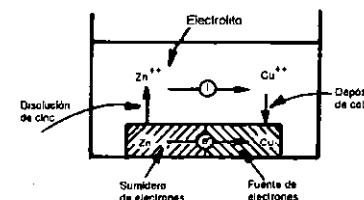


Figura 2.4. En la práctica, cuando cobre y zinc se encuentran en cortocircuito y en contacto con un medio líquido conductor contenido iones  $Zn^{2+}$  y  $Cu^{2+}$ , la pila de corrosión funciona exactamente igual a la pila Daniell representada en la Figura 2.3 (tomado de Bockris J. O. y Reddy A. K., *Electroquímica Moderna*).

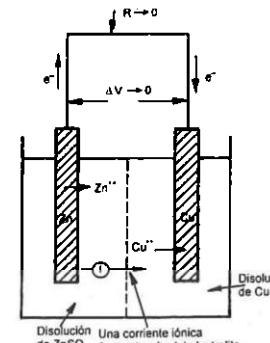


Figura 2.3. La máxima intensidad de corriente que puede pasar entre ánodo y cátodo se alcanza cuando  $R \rightarrow 0$ . En estas condiciones, es decir en cortocircuito,  $\Delta V \rightarrow 0$ .

El paso siguiente en el experimento ideal consiste en tomar gran número de tiras de cobre y zinc y unirlas de manera que existen tiras alteradas de los dos metales.

Si el conjunto se sumerge en una disolución que contenga iones  $Cu^{2+}$  y  $Zn^{2+}$ , en las tiras de cobre se depositará el cobre y en las tiras de zinc se producirá la deselectronización (disolución del Zn con pérdida de electrones).

Finalmente, supongamos una barra de zinc que presente impurezas de Cu, alguna fascia rica en Cu o una zona donde el cobre se ha segregado preferencialmente (Figura 2.5). Si se introduce esta barra en una disolución que contenga iones  $Cu^{2+}$ , el zinc se disolverá y el catión cobre se depositará (reducirá) sobre el cobre o las zonas ricas en cobre.

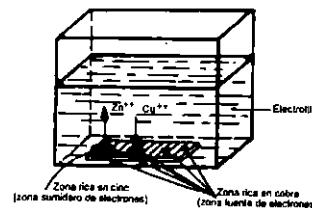


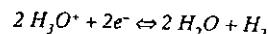
Figura 2.5. Una placa de zinc con zonas ricas en cobre (fase rica en cobre, zonas de segregación de cobre, etc.) sufre corrosión en presencia de un electrolito contenido en  $Zn^{2+}$  y  $Cu^{2+}$ , de la misma manera que si cobre y zinc estuvieran unidos eléctricamente tal y como se representó en la Figura 2.4 (tomado de Bockris J. O. y Reddy A. K., *Electroquímica Moderna*).

### 2.3. La reacción catódica

Sin embargo, en todos estos experimentos ideales, para que ocurra la disolución del zinc no es esencial que se produzca el depósito del catión cobre como reacción de reducción. Si la disolución acuosa (electrólito) no contuviera iones  $Cu^{2+}$  pero estuviera formada por una película de humedad iónicamente conductora, se podrían desarrollar otras reacciones de captación de electrones.

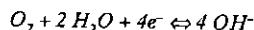
Teóricamente, la reacción catódica puede ser cualquiera que presente un potencial electroquímico de reducción más positivo que el correspondiente para la reacción de disolución del metal. En la práctica, es en general una reacción del tipo  $A + ne = D$ , en que  $A$  es una especie aceptora de electrones presente en el electrólito que se encuentra en contacto con el metal que experimenta la corrosión. En los electrólitos acuosos, los aceptores de electrones que invariablemente están presentes son los iones  $H_3O^+$  si el medio es ácido y el oxígeno disuelto, siendo las reacciones de electronización correspondientes:

- En disoluciones ácidas

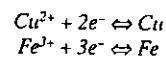


o bien

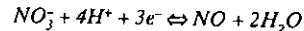
- En disoluciones neutras o alcalinas



El electrólito también puede, en determinados casos, contener otras especies oxidantes como los iones  $Cu^{2+}$ , ya comentado,  $Fe^{3+}$  o  $NO_3^-$ , en cuyo caso cabe que se desarrollen reacciones adicionales de electronización del tipo:



o bien



Si son posibles varias reacciones de electronización, es decir, si sus potenciales de equilibrio son positivos respecto al potencial de equilibrio de disociación del metal, por lo general, se adopta preferentemente la que es causa de la máxima corriente de corrosión, es decir, se reduce el oxidante más fuerte, aunque puede tener lugar la electronización simultánea de varios. Estos aspectos se discutirán en capítulos posteriores.

De manera que la reacción anódica queda perfectamente caracterizada: es la disolución del metal (reacción de corrosión propiamente dicha), mientras que la catódica será la reducción de algún oxidante presente en el electrólito y depende, por tanto, del medio en que opere el metal.

A partir de la familiar pila de Zn-Cu (pila Daniell), la discusión anterior ha demostrado que es posible llegar a comprender la corrosión de un material metálico. El sistema formado por un metal que se corroerá está constituido por una zona sumidero de electrones, en donde se produce la reacción de deseletronización (es decir, de disolución del metal), un conductor electrónico que lleva los electrones hasta la región fuente de electrones (lugar en que ocurre la electronización) y que está constituido por el propio metal, y un conductor iónico (electrólito) que mantiene el flujo de la corriente de iones y actúa como medio para que se desarrolle la reacción electródica (Figura 2.6).

A este modelo de corrosión se le llama frecuentemente teoría de la corrosión por pilas locales.

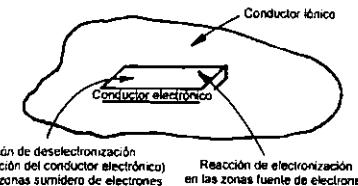


Figura 2.6. Representación esquemática general del proceso de corrosión electroquímica (tomado de Bockris J. O. y Reddy A. K., *Electroquímica Moderna*).

La Figura 2.7 muestra esquemáticamente el funcionamiento de una pila local de corrosión para el caso de que la reacción catódica sea la reducción de oxígeno (a), o bien, la reducción de protones (b).

En el Capítulo 3 se planteará que no es necesaria la presencia de dos metales disimilares en contacto eléctrico para que funcione el mecanismo electroquímico de la corrosión, sino que la presencia de múltiples heterogeneidades en el propio material metálico o en su entorno permiten la aparición de regiones con distinto potencial electroquímico y, en consecuencia, la aparición de pilas de corrosión.

### 2.4. Mecanismo de corrosión en los metales ultrapuros

De acuerdo con la teoría de las pilas locales, ya expuesta, cabría esperar que un metal ultrapuro, sin inclusiones ni impurezas ni límites de grano (monocristal) y monofásico, es decir, en el que aparentemente no existieran regiones con distinto potencial electroquímico, no sufriría corrosión electroquímica. En general, cuanto más puro es un metal, tanto más estable es en un ambiente acuoso. Pero incluso así, un metal ultrapuro también se corroerá.

Wagner y Traud sugirieron el mecanismo básico de la inestabilidad de los metales ultrapuros en un artículo, que ha llegado a ser clásico, publicado en 1938. Esencialmente, afirman en su teoría que para que se produzca corrosión no es necesario que existan zonas especialmente separadas que actúen como sumidero (ánodo) y como fuente (cátodo) de electrones, respectivamente, sobre el metal que se corroerá. Por tanto, las impurezas u otras heterogeneidades de la superficie no son indispensables para que tenga lugar la corrosión. La condición necesaria y suficiente para que ésta ocurra es que la reacción de disolución del metal y alguna reacción de electronización se desarrollen simultáneamente en la interfase metal-ambiente. Para que estos dos procesos ocurran simultáneamente, basta y es suficiente

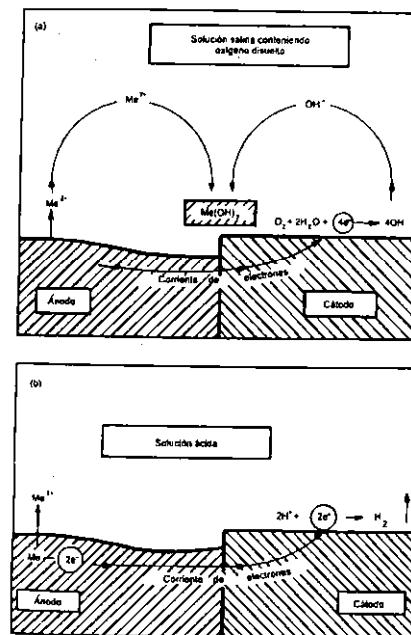


Figura 2.7. Esquema del funcionamiento de una pila local de corrosión. a) Reacción catódica de reducción de oxígeno. b) Reacción catódica de reducción de protones.

ciente con que la diferencia de potencial a través de la interfase de reacción sólido-líquido sea superior a la diferencia entre los potenciales para la reacción de electronización y deselectronización en la fuente y sumidero de electrones, respectivamente.

Por tanto, el punto de vista actual está unificado. Cuando las zonas sumidero y fuente de los electrones son diferentes en el espacio y en el tiempo como consecuencia de la presencia de heterogeneidades, el mecanismo es a través de pilas locales, en lo que constituye la teoría heterogénea de la corrosión (Figura 2.8a). Por otro lado, cuando las reacciones de disolución del metal y de electronización se producen al azar sobre la superficie, en cuanto al espacio y el tiempo, hablamos de la teoría homogénea de la corrosión de Wagner-Traud (Figura 2.8b).

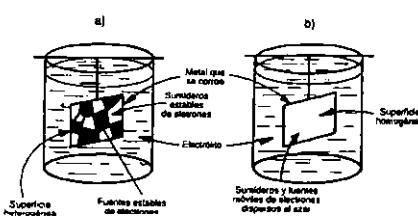


Figura 2.8. Un metal puede sufrir corrosión: a) por un mecanismo heterogéneo si aparecen sobre su superficie zonas con diferentes propiedades electrolíticas, o b) por un mecanismo homogéneo si la superficie fuera homogénea desde el punto de vista electroquímico (tomado de Bockris J. O. y Reddy A. K., *Electroquímica Moderna*).

El mecanismo de Wagner-Traud, con sus localizaciones distribuidas al azar y de forma dinámica, requiere una superficie metálica homogénea. Esto se debe a que las heterogeneidades tienden a fijar las reacciones de electronización y de deselectronización con formación de zonas de sumidero y fuente estable de electrones.

Sin embargo, en prácticamente todas las situaciones reales existen heterogeneidades de un tipo o de otro. Las impurezas son el tipo más obvio de heterogeneidades, pero hay otros tipos, como, por ejemplo, las diferentes fases de una aleación o bien un metal con una distribución no homogénea de tensiones o con un desigual acceso a los aceptores de electrones, como se describirá en el capítulo siguiente. De esta forma, la teoría de las pilas locales, o heterogénea de la corrosión, tiene un amplio campo de aplicabilidad. La teoría homogénea de la corrosión subraya que, independientemente de la presencia o ausencia de heterogeneidades, los metales se vuelven inestables a consecuencia de que se producen simultáneamente diferentes reacciones electródicas de transferencia de carga y en opuestas direcciones en su superficie.

## 2.5. Aspectos termodinámicos de la corrosión electroquímica

Las diferencias de potencial electroquímico son el origen de que unas regiones actúen anódicamente frente a otras que lo hacen catódicamente. El conocimiento del potencial de electrodo es, por tanto, de la mayor importancia para interpretar los mecanismos de corrosión electroquímica. Su medida permite establecer cuáles son las regiones anódicas (en las que el metal se ataca) y las catódicas en grandes estructuras, o entre metales diferentes en contacto y precisar la mayor o menor tendencia termodinámica a la disolución (corrosión) de cada metal o aleación.

El cambio de energía libre  $\Delta G$  para una reacción química, en general, puede expresarse en función del cambio de energía libre en condiciones normales  $\Delta G^\circ$ , de la constante de los gases  $R$ , de la temperatura  $T$  y de la constante de la ley de acción de masas a presión constante  $K$ , a través de la ecuación

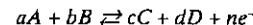
$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln K$$

Para una reacción electroquímica que no es más que un tipo particular de reacción química,

el cambio de energía libre se puede expresar en función del Faraday  $F$ , del número de electrones intercambiados  $n$  y del potencial al que tiene lugar el proceso  $E$ , de acuerdo con la expresión

$$\Delta G = -nFE$$

Se pueden por tanto igualar ambas expresiones, de manera que para una reacción general del tipo



$$\Delta G^\circ + RT \ln \left( \frac{(C)^c (D)^d}{(A)^a (B)^b} \right) = -nFE$$

y por tanto:

$$E = E^\circ - \frac{RT}{nF} \ln \left( \frac{(C)^c (D)^d}{(A)^a (B)^b} \right) \quad (1)$$

expresión en la que  $E^\circ$  representa el cambio de energía libre estándar para la reacción electroquímica en cuestión y se conoce como potencial normal o estándar.

Los diferentes metales presentan distintos potenciales de ionización, es decir, se requieren distintos valores de energía para que un átomo metálico abandone la red cristalina y pase al electrolito como ion metálico cediendo electrones. Cuanto menor sea esta energía más activo es el metal, y cuanto mayor sea el metal presentará mayor nobleza, en el sentido de que su tendencia a la corrosión (disolución) será menor, o bien, su tendencia termodinámica a aparecer en la forma reducida (elemental) será mayor. Según esto, como se verá a continuación, los metales con tendencia a la forma reducida presentarán potencial de reducción alto, mientras que aquéllos que presenten tendencia termodinámica a la forma oxidada (iónica) tendrán potenciales de reducción negativos.

Cuando un átomo metálico pasa a disolución como ion, al estar cargado, se genera una diferencia de potencial en la interfase metal-electrólito, que al ir creciendo a medida que pasan más iones a solución, se opone, cada vez con mayor fuerza, a la entrada en solución de nue-

vos iones, hasta que, para una diferencia de potencial específica para cada sistema metal-solución, se alcanza un equilibrio en el cual el intercambio entre átomos metálicos y sus iones se realiza a igual velocidad en ambos sentidos



Aplicando la ecuación (1) a la reacción electroquímica anterior, que representa por definición la reacción de corrosión, se obtiene:

$$E = E^\circ + \frac{RT}{nF} \ln (Me^{n+})$$

Teniendo en cuenta que la actividad de las sustancias puras, ( $Me$ ), se considera igual a la unidad. Este valor de potencial se conoce como potencial de equilibrio electroquímico. La ecuación se conoce como ecuación de Nernst y define el valor del potencial de electrodo en función de la actividad de sus iones en solución.

Es necesario precisar que la corrosión constituye una ciencia y/o tecnología práctica y muy aplicada, por lo que es habitual manejar concentraciones en lugar de actividades, puesto que aquéllas son mucho más fáciles de conocer, es decir, en la práctica se considera que en todos los casos el factor de actividad es igual a la unidad. Esta decisión, discutible científicamente, permite sin embargo obtener datos rápidos y con suficiente aproximación en situaciones reales. Siguiendo el mismo criterio, cuando se trata de gases se manejan presiones parciales en vez de fugacidades.

Cuando se alcanzan las condiciones de equilibrio en el sistema  $Me \rightleftharpoons Me^{n+} + ne^-$ , la variación de energía libre  $\Delta G$  es cero, por tanto

$$\Delta G = 0 = -nFE$$

como  $n \neq 0$  y  $F \neq 0$ , significa que  $E = 0$ , por lo tanto:

$$E = 0 = E^\circ + \frac{RT}{nF} \ln (Me^{n+})$$

de donde:

$$E^\circ = -\frac{RT}{nF} \ln (Me^{n+})$$

Para cada sistema  $Me \rightleftharpoons Me^{n+} + ne^-$ , se obtiene, en condiciones estándar, un valor de potencial, de manera que pueden establecerse series de potenciales en las que los distintos equilibrios aparecen ordenados en función de los valores que toma el potencial  $E^\circ$  o potencial normal. Si la concentración de catión en el equilibrio es baja, el valor de  $E^\circ$  es mayor, como corresponde a equilibrios propios de metales nobles con poca tendencia a disolverse. Por el contrario, si la  $(Me^{n+})$  en el equilibrio es elevada,  $E^\circ$  toma valores inferiores, lo que caracteriza a metales activos.

Cuando un metal se sitúa en contacto con una solución que contiene sus iones, una vez que se llega a condiciones estacionarias se alcanza un potencial común al sistema metal-electrólito conocido, como se ha indicado, como potencial de equilibrio, cuyo valor es:

$$E = E^\circ + (RT/nF) \ln (Me^{n+})$$

Si exteriormente imponemos al metal un potencial  $E' \neq E$ , el sistema evoluciona hasta que alcanza un potencial igual al impuesto. De acuerdo con esto, si  $E' > E$ ,  $E$  debe crecer, para lo cual es necesario que  $(Me^{n+})$  aumente. Es decir, imponiendo potenciales superiores al de equilibrio el sistema se desplaza en el sentido de la oxidación.

Por el contrario, si el potencial impuesto  $E' < E$ ,  $E$  debe disminuir a base de que disminuya  $(Me^{n+})$ ; obligamos, por tanto, a que el equilibrio  $Me \rightleftharpoons Me^{n+} + ne^-$  se desplace en el sentido de la reducción.

En el equilibrio, las velocidades de reacción en el sentido de la oxidación y en el de la reducción son iguales y de signo contrario, por lo que, experimentalmente, no es posible observar y medir corriente neta. Cuando se saca al sistema del equilibrio, imponiendo potenciales mayores o menores que el de equilibrio, ya pueden obtenerse corrientes netas medibles en oxidación o en reducción. Sobre estos aspectos se volverá a tratar cuando se discuta el fenómeno de polarización en el tema referido a cinética de corrosión.

Conviene también recordar, en relación con el concepto de potencial de equilibrio, que un

metal se vuelve más activo al tomar valores más negativos su potencial debido a una disminución de la concentración de sus cationes en el medio en su contacto, como consecuencia, por ejemplo, de la presencia de sustancias formadoras de complejos estables con el catión. Por el contrario, un metal se ennoblecen frente a soluciones contenidas altas concentraciones de sus iones, o bien cuando se forman películas sólidas estables de productos oxidados sobre su superficie, como se verá en el capítulo dedicado a pasivación.

Volvendo al concepto de potencial normal  $E^\circ$ , es preciso recordar que los potenciales normales se refieren al semielemento  $H^*/H_2$  constituido por una lámina de platino cubierta con negro de platino sumergida en una solución ácida de actividad igual a 1 y saturada con gas hidrógeno a la presión de 1 atmósfera; este potencial se toma como cero arbitrario de potenciales. El otro semielemento lo forman los diversos metales frente a soluciones de sus iones de actividad unidad. De este modo es posible clasificar los potenciales normales de los metales de mayor a menor actividad o, lo que es lo mismo, por el orden de menos a más noble (Cuadro 2.1).

CUADRO 2.1.  
Serie electroquímica de potenciales de reducción.

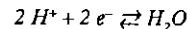
Potenciales normales de electrodos a 25 °C	
Equilibrio	Escala normal de hidrógeno (V)
$Au \leftrightarrow Au^{3+} + 3 e^-$	+1,5
$Ag \leftrightarrow Ag^+ + e^-$	+0,7991
$Cu \leftrightarrow Cu^{2+} + 2 e^-$	+0,337
$H_2 \leftrightarrow 2H^+ + 2 e^-$	0,000
$Pb \leftrightarrow Pb^{2+} + 2 e^-$	-0,126
$Sn \leftrightarrow Sn^{2+} + 2 e^-$	-0,136
$Ni \leftrightarrow Ni^{2+} + 2 e^-$	-0,250
$Cd \leftrightarrow Cd^{2+} + 2 e^-$	-0,403
$Fe \leftrightarrow Fe^{2+} + 2 e^-$	-0,440
$Zn \leftrightarrow Zn^{2+} + 2 e^-$	-0,763
$Al \leftrightarrow Al^{3+} + 3 e^-$	-1,66
$Mg \leftrightarrow Mg^{2+} + 2 e^-$	-2,37

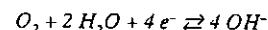
Electrodos de referencia	
$Ag/AgCl$ sólido en KCl 0,1 N	+0,288
$Cu/CuSO_4$ saturado	+0,316
$Hg/Hg_2Cl_2$ sólido en KCl 0,1 N	+0,334

### 2.5.1. Potenciales mixtos

El potencial de un metal en los medios habituales en la práctica raramente concuerda con su potencial normal de equilibrio. Incluso hallándose idealmente sumergido en una solución de sus iones de actividad unidad, podría diferir del potencial normal de equilibrio. A este respecto debe señalarse que para que un metal adquiera el potencial de equilibrio, es decir, el potencial reversible del sistema  $Me^{n+} + ze \rightleftharpoons Me$ , la magnitud de la corriente de intercambio de dicho sistema debe sobrepasar en gran medida la de cualquier otro equilibrio que pueda tener lugar simultáneamente, por ejemplo, los correspondientes a las reacciones:



o bien



En estas condiciones, el potencial medido sobre un metal en operación suele corresponder a un potencial mixto, resultante de la verificación simultánea de dos o más procesos en condiciones de no-equilibrio. Esto es, la liberación de electrones tiene lugar principalmente por un proceso y la captación de electrodos no por el mismo en sentido contrario, sino por otro: en un sentido predominante la disolución del metal y en otro, por ejemplo, la descarga de iones  $H^+$  o la reducción de  $O_2$  verificándose el mecanismo de corrosión ya visto en apartados anteriores.

Finalmente, conviene tener presente que fuera del equilibrio los potenciales de ánodo y cátodo pueden variar con el tiempo. Durante la disolución del metal, por ejemplo, la capa de líquido vecina al electrodo se enriquece en iones metálicos, siendo posible alcanzar un régimen estacionario en que la velocidad de difusión de los iones metálicos dentro de la solución, en su alejamiento del electrodo, iguale a la velocidad de disolución del metal; un razonamiento similar podría aplicarse a la especie que se reduce en el

cátodo, aunque entonces la velocidad de difusión hacia el electrodo debe igualar a la de reducción. Estas modificaciones de potencial derivadas del propio funcionamiento de la pila de corrosión (circulación de corriente entre ánodo y cátodo) se conocen como fenómenos de polarización y son sumamente importantes en cinética de corrosión, como se describirá en el capítulo correspondiente (Capítulo 4).

### 2.6. Medida de potenciales

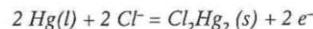
Las dificultades operatorias con un electrodo de gas hidrógeno han motivado el desarrollo de otros electrodos patrones o de referencia más prácticos y versátiles que cumplan la condición de mantener su potencial fijo respecto al de hidrógeno. En estas condiciones, el valor del potencial del electrodo que se desea medir se deduce de su comparación con el del electrodo escogido como referencia. Conociendo los potenciales fijos de los electrodos de referencia respecto al de hidrógeno, es muy simple pasar las medidas obtenidas con aquellos electrodos a la escala del electrodo de hidrógeno, si es que realmente interesa referirlas a este electrodo.

Son numerosos los electrodos patrones o de referencia utilizados en la práctica y se adaptan a las diferentes necesidades experimentales que surgen en el laboratorio y en el campo. A continuación se describen algunos de los más habitualmente utilizados.

### 2.7. Electrodos de referencia

#### 2.7.1. Electrodo de calomelanos

La semipila de calomelanos ha sido desde hace tiempo el electrodo de referencia normal para uso en el laboratorio. Se compone de mercurio en equilibrio con  $Hg_2^{2+}$ , estando determinada su actividad por la solubilidad del  $Cl_2Hg_2$  (cloruro mercurioso o calomelanos). La reacción de semipila es:

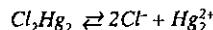


$$E^\theta = -0,268 \text{ V}$$

La reacción de intercambio electrónico es:



y la concentración de  $\text{Hg}_2^{2+}$  se establece a partir de:



$$P_s = (\text{Cl}^-)^2 (\text{Hg}_2^{2+})$$

$$(\text{Hg}_2^{2+}) = P_s / (\text{Cl}^-)^2$$

La actividad de  $\text{Hg}_2^{2+}$  depende de la concentración de  $\text{KCl}$  en el puente salino, ya que la mayor parte de los iones  $\text{Cl}^-$  los aporta esta sal soluble.

Los potenciales en la escala normal de hidrógeno para diferentes concentraciones de  $\text{KCl}$  son los siguientes:

CUADRO 2.2.

Potenciales normales, referidos al electrodo de hidrógeno, del electrodo de calomelanos para distintas concentraciones del  $\text{Cl}^-$ . E: de oxidación y Ø: de reducción.

Concentración de KCl	Voltios	
	E	Ø
0,1 N	-0,334	+0,334
1 N	-0,2800	+0,280
KCl saturado	-0,2415	+0,241

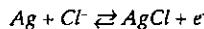
Es conveniente preparar el electrodo saturado de  $\text{KCl}$ , pues parece que el potencial reacciona más lentamente a los cambios de temperatura que con los electrodos con puente salino no saturado.

#### 2.7.2. Electrodo de plata-cloruro de plata

Este electrodo se prepara plateando, por electrólisis, un alambre de platino sellado en un tubo

de vidrio, empleando como electrolito cianuro de plata de alta pureza. Después, la capa de plata se convierte parcialmente en cloruro de plata haciendo que actúe como ánodo en  $\text{HCl}$  diluido. También se puede preparar un electrodo adecuado para medidas de corrosión partiendo de plata pura recocida, clorurada como se ha indicado.

El potencial del electrodo se debe contrastar con frecuencia con electrodos recién preparados o con el electrodo de calomelanos, debido a que, con el tiempo, se produce un cambio gradual en el potencial. Cuando el electrodo de plata se sumerge en una solución de cloruros se establece el siguiente equilibrio:



$$E^\theta = -0,222 \text{ V}$$

y el propio  $\text{AgCl}$ , sal muy insoluble, mantiene equilibrio con sus correspondientes iones:



Al igual que en la pila de calomelanos, el potencial es más activo cuando mayor es la concentración de  $\text{KCl}$  en el puente salino, puesto que la concentración de  $\text{Ag}^+$  libre depende de la concentración de  $\text{Cl}^-$ . En  $\text{KCl}$  0,1 N el valor es 0,288 V y se pueden obtener los potenciales a otras concentraciones de  $\text{KCl}$  sustituyendo en la ecuación de Nerst la correspondiente actividad o concentración del ion  $\text{Cl}^-$ .

#### 2.7.3. Electrodo de cobre-sulfato de cobre

Este electrodo se compone de cobre metálico sumergido en sulfato de cobre saturado. Su uso principal es el de las medidas en el campo, para lo que el electrodo debe ser resistente al choque y donde su usual tamaño grande reduce al mínimo los errores de polarización. La precisión de este electrodo es adecuada para la mayor parte de las medidas de corrosión en campo, aunque está algo por debajo de la que se obtiene con

los electrodos de calomelanos o de cloruro de plata, más propios de uso en el laboratorio. La reacción de semipila es la siguiente:



$$E^\theta = +0,340 \text{ V}$$

El potencial se hace más catódico con el aumento de temperatura aproximadamente en unos 0,7 mV/°C.

#### Resumen

#### 2.8. Otros aspectos termodinámicos de la corrosión electroquímica. Diagramas de Pourbaix

Existen una serie de hechos de tipo químico o electroquímico de los que informa la termodinámica y que resultan muy útiles en los estudios de corrosión. Así, por ejemplo, se sabe que un metal tendrá tendencia a pasar a la forma iónica por encima de un cierto valor de potencial, y que por debajo de ese valor umbral, la forma estable termodinámicamente es el metal en su estado elemental. Ese valor de potencial coincide con el de Nerst de equilibrio para el sistema correspondiente



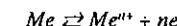
A partir de datos termodinámicos también es posible conocer en qué condiciones de pH y potencial se forman productos sólidos oxidados que pueden influir de manera relevante sobre la cinética de corrosión, al formar sobre la superficie metálica películas más o menos protectoras. También la termodinámica informa de las condiciones en que estos productos se disuelven.

De la misma manera, determinados metales catalogados como anfóteros pueden disolverse en medio fuertemente alcalino formando aniones solubles. Es el caso del Fe, Al, Zn y algunos otros.

El acierto del Prof. Pourbaix está en la brillante idea de recopilar todos estos datos y expornerlos gráficamente en los llamados diagramas

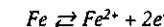
de Pourbaix, que establecen las distintas fases termodinámicamente estables para cada sistema metal-electrólito en función del pH y del potencial. En estos diagramas aparecen una serie de líneas que representan tránsitos entre distintas especies correspondientes a reacciones químicas o electroquímicas, cuyos equilibrios están influidos por el pH y/o por el potencial al que se lleva a cabo.

De acuerdo con ello, una reacción dependiente exclusivamente del potencial al que se lleva a cabo como



quedará representada por una línea horizontal, ya que el tránsito del metal de la forma elemental a la forma iónica o viceversa, se produce a un determinado valor de potencial, sea cual sea el grado de acidez del medio en que se lleva a cabo la reacción.

La Figura 2.9 representa el diagrama de Pourbaix para el hierro en contacto con el agua. La línea (a) correspondería al tránsito



y la ecuación de esa recta sería

$$E = E^\theta + RT/2F \lg (\text{Fe}^{2+})$$

para una T constante (25°C) y una ( $\text{Fe}^{2+}$ ) que se fija, en general, para la elaboración de los diagramas en  $10^{-6} \text{ M}$ , aunque en una situación determinada se debería considerar la actividad del cation correspondiente en las condiciones de exposición; la ecuación de la recta sería

$$E = cte$$

De la misma manera, una reacción como



en la que no se produce intercambio de carga (el hierro aparece con valencia 2+ a ambos lados de

la ecuación química), pero que si es sensible al pH como consecuencia de la aparición de  $H^+$  (la reacción se desplazaría a la derecha si se realiza en medio alcalino y a la izquierda si se lleva a cabo en medio ácido), quedaría representada en una diagrama de Pourbaix por una línea vertical, como la (b) de la Figura 2.9. En definitiva, el tránsito de la forma iónica del hierro a la precipitación del hidróxido tiene lugar a un determinada valor de pH, independientemente del potencial al que se lleve a cabo.

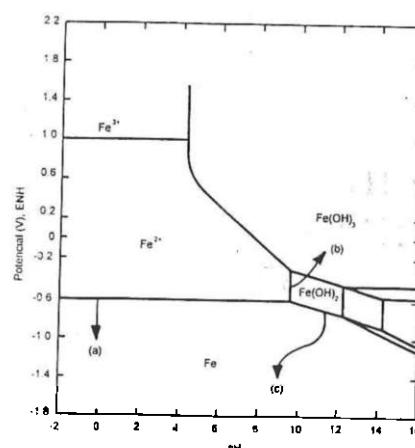


Figura 2.9. Diagrama de Pourbaix para el hierro.

La ecuación de la recta se obtendría aplicando conceptos relativos a la constante de equilibrio químico:

$$K' = \frac{(Fe(OH)_2)(H^+)^2}{(Fe^{2+})(H_2O)^2}$$

Al ser el  $Fe(OH)_2$  un sólido y el  $H_2O$  el disolvente

$$K' = \frac{(H^+)^2}{(Fe^{2+})}$$

$$\lg K' = 2 \lg (H^+) - \lg (Fe^{2+})$$

$$-\lg (H^+) = -\lg K' + \lg (Fe^{2+}) / 2$$

$pH = \text{cte}$  para una  $(Fe^{2+})$  determinada.

Las reacciones influenciadas tanto por el potencial como por el pH se reflejan en el diagrama de Pourbaix como rectas con distinta pendiente. Así, por ejemplo, la línea c corresponde al equilibrio

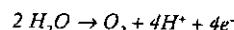


$$E = E^\circ + RT/2F \ln (H^+)^2$$

$$E = E^\circ - 0,059 \text{ pH} \text{ (para } T = 25^\circ\text{C)}$$

Desde el punto de vista de la corrosión lo más interesante es establecer, en función de las condiciones de pH y potencial, si la forma estable es el metal en su forma elemental, lo que indicará condiciones de inmunidad; el catión, sea cual fuese su estado de oxidación, lo que corresponderá a condiciones de corrosión; aniones complejos solubles del catión en medio alcalino en el caso de metales anfóteros, lo que se define como condiciones de corrosión alcalina, o bien productos sólidos estables como óxidos, óxidos básicos, hidróxidos, etc., lo que definirá zonas de pasividad en el diagrama. Ésta es la razón por la cual habitualmente, en los textos de corrosión, los diagramas de Pourbaix aparecen de forma simplificada mostrando las regiones descritas y sin precisar cuales son los productos estables en cada condición, tal y como se muestra en la Figura 2.10, correspondiente a los diagramas de Pourbaix para el aluminio y el hierro.

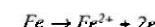
En ambos aparecen dos líneas de trazo que se señalan en los diagramas como (a) y (b), que definen las condiciones de oxidación y reducción del agua. Para condiciones de pH y E, por encima de la línea (a) (condiciones oxidantes), el agua se oxidaría con formación de  $O_2$



Difícilmente un material metálico se situará en contacto con medios tan oxidantes como para que trabaje a un potencial de corrosión que le sitúe por encima de la línea (a). Sin embargo, si suelen darse circunstancias que lo sitúen por debajo de (b), lo cual entraña riesgos derivados de la formación de hidrógeno atómico que se describirán en el Capítulo 14.

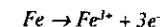
Por último, conviene precisar que los diagramas de Pourbaix resultan útiles porque permiten, conocer de forma rápida, desde el punto de vista termodinámico, si un material metálico en contacto con un medio agresivo determinado está en condiciones de inmunidad, corrosión o pasividad (formación de capas de productos sólidos sobre su superficie más o menos protectoras), pero no aportan ningún tipo de información sobre aspectos cinéticos, lo cual, supone una importante limitación y obliga a su empleo con prudencia.

A modo de ejemplo, si el acero se sitúa a pH = 0 en contacto con  $H_2SO_4$  y a un potencial de 0,2V respecto a  $H^+/H_2$ , la forma estable, termodinámicamente, sería el  $Fe^{2+}$  y, por tanto, debe producirse el tránsito (corrosión)



La cinética de este tránsito es relativamente rápida, de manera que una probeta de 1 mm de espesor se disolvería en unas 2 horas.

Si embargo, si se situara en un medio más oxidante, a  $E(H_2) = 1,4$  V, por ejemplo, y al mismo pH, el tránsito debería ser



Este tránsito es mucho más lento y la probeta tardaría unos 100 años en disolverse, es decir, el acero sería prácticamente inmune en esas circunstancias, a pesar de situarse en condiciones de corrosión según el diagrama de Pourbaix.

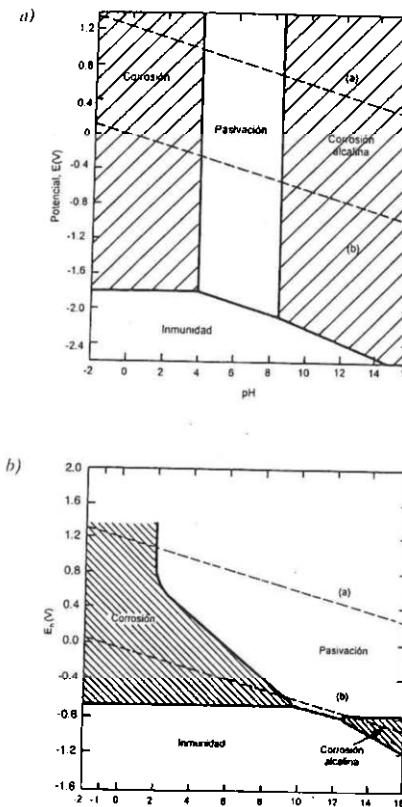


Figura 2.10. Diagramas de Pourbaix simplificados para a) aluminio y b) hierro.

### Bibliografía del Capítulo 2

- Bockris, J. O. y Reddy, A. K.: *Electroquímica moderna*. Volumen 2. Versión Castellana: Beltrán, J. Reverté, S. A., 1980.
- Fontana, M. G.: *Corrosion Engineering*. 3<sup>a</sup> edición. MacGraw-Hill. Nueva York, 1980.
- González, J. A.: *Control de la corrosión. Estudio y medida por técnicas electroquímicas*. CSIC. Madrid, 1989.
- Jones, D. A.: *Principles and prevention of corrosion*. Macmillan Publishing Company. Nueva York, 1992
- Pourbaix, M.: *lecciones de Corrosión Electroquímica*. (Versión castellana del Instituto Español de la Corrosión). Madrid, 1987.

- 3.1. Introducción
- 3.2. Heterogeneidades en la fase metálica
- 3.3. Heterogeneidades del medio
- 3.4. Heterogeneidades de las condiciones físicas

## PILAS DE CORROSIÓN

(Resumen)

### 3.1. Introducción

Como ya se ha establecido en el capítulo anterior, el mecanismo de corrosión a temperaturas convencionales es electroquímico y heterogéneo como consecuencia de la presencia de zonas anódicas y catódicas estables en el espacio y en el tiempo motivadas por diferencias de potencial electroquímico entre las diferentes partes de una superficie metálica. En el establecimiento de tales diferencias lo mismo participa el metal que el electrólito en contacto con él. De la misma manera, en ciertos casos pueden aparecer heterogeneidades de tipo físico.

Efectuando medidas de potencial a lo largo de una estructura metálica de grandes dimensiones es fácil detectar, en determinadas condiciones, fundamentalmente si el electrólito es de baja conductividad, potenciales dispares según el lugar de medida. En el caso de pequeñas piezas o probetas metálicas sería necesario recurrir a electrodos de referencia lo suficientemente pequeños (microelectrodos) para poner de manifiesto las pequeñas diferencias de potencial responsables del funcionamiento de las micropilas de corrosión.

Para comprender las circunstancias que justifican la formación y funcionamiento de las pilas de corrosión, es interesante destacar los diversos tipos de heterogeneidades del metal, del medio y de las condiciones físicas, capaces de crear, a su vez, las heterogeneidades electroquímicas (zonas de distinto potencial) que originan las pilas de corrosión.

En definitiva, se trata de justificar el hecho de que determinadas regiones de un metal requieren menor energía que otras para lograr que un átomo pierda electrones, abandone la red cristalina y pase al electrólito, es decir, presenten menor potencial de ionización. Estas regiones tendrán tendencia a comportarse anódicamente frente a sus vecinas, que actuarán como pequeños cátodos.

Posteriormente se analizará que, en ocasiones, la heterogeneidad del sistema que justifica la existencia de zonas con diferente potencial electroquímico se sitúa en el electrólito en contacto con el metal. Por último, la aparición de pilas de corrosión se puede deber a algún tipo de

heterogeneidad en las condiciones físicas del sistema. Se analizarán a continuación estas tres posibilidades por separado.

También se hace referencia a lo largo del presente capítulo a la diferencia entre micro y macropilas de corrosión, en función de que la extensión de las zonas anódica y catódica quede limitada a dimensiones microscópicas o se extienda más, de manera que ambas regiones puedan ser diferenciadas macroscópicamente.

### 3.2. Heterogeneidades de la fase metálica

Constituyen la causa más frecuente de corrosión electroquímica. Entre los muchos tipos existentes pueden enumerarse como más importantes:

#### 3.2.1. Los límites de grano

Los metales están constituidos por cristales (granos) separados por lo que se conoce como límites de grano (Figura 3.1).



Figura 3.1. Los materiales metálicos son policristalinos que, observados al microscopio tras una preparación adecuada de la superficie, presentan distinta tonalidad. Las fronteras entre cristales se conocen como límite de grano (tomado de Callister W. D., *Materials Science and Engineering. An Introduction*).

Estos cristales pueden tener la misma o distinta composición química y estructura cristalina, pero la zona de confluencia entre ellos, o sea, los límites, presentan siempre ciertas características singulares. Así, por ejemplo, existen irregularidades en el apilamiento atómico debido al encuentro de los diversos granos con direcciones de crecimiento distintas a las de los vecinos (Figura 3.2), lo que da origen a que el límite entre dos granos represente una región heterogénea comparada con el interior del grano; en esta región las distancias interatómicas son mayores y, por tanto, menor la energía de enlace. Como consecuencia de ello es más fácil que un átomo localizado en el límite abandone la red cristalina y pase a disolución, por lo que el borde de grano suele presentar comportamiento anódico respecto al interior del mismo.

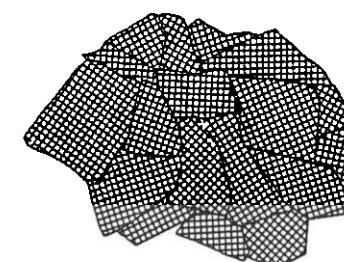


Figura 3.2. Representación esquemática de la distinta orientación atómica en cada cristal (grano) en un material metálico (tomado de Callister W. D., *Materials Science and Engineering. An Introduction*).

Por otra parte, cuando en el material tienen lugar transformaciones en estado sólido la nucleación de la segunda fase es fundamentalmente heterogénea, y una región preferente es el límite de grano.

La presencia de una fase de composición química distinta puede facilitar procesos de ataque localizado en el límite por fenómenos galvánicos o de otra naturaleza, de manera que, indirectamente, el límite de grano facilita la presencia de

regiones con distinto potencial electroquímico y, por tanto, la aparición de pilas locales de corrosión. La Figura 3.3 muestra esquemáticamente segregación de átomos de soluto en límite de grano y en la Figura 3.4 aparece una segunda fase precipitada (austenita) con morfología acicular en límites entre granos de ferrita en un acero inoxidable "dúplex".

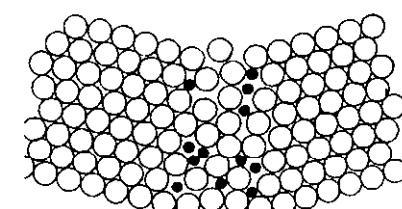


Figura 3.3. Representación esquemática de la segregación de átomos de soluto (puntos negros) en el límite entre los granos de una fase matriz.

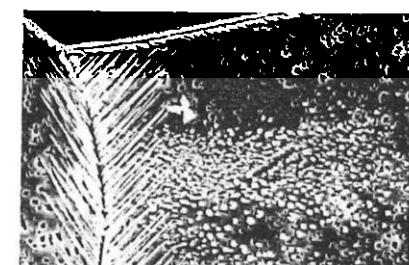


Figura 3.4. Imagen obtenida mediante MEB de un acero inoxidable dúplex mostrando austenita con morfología acicular en el límite entre granos de ferrita.

#### 3.2.2. Orientación de los granos

Los granos con los átomos orientados en diferentes direcciones exhiben diferentes potenciales por la distinta densidad atómica que muestran sus planos, puesto que es diferente la energía

necesaria para que un átomo abandone la red y pase a disolución. Al revelar una microestructura bajo el microscopio mediante un reactivo de ataque, se observan perfectamente distintos niveles de corrosión según el plano cristalino que emerge a la superficie. La cara más o menos atacada del cristal de un metal no siempre es la misma, sino que varía con el medio agresivo. Así, por ejemplo, el plano (110) del Cu es el que se corrode con mayor rapidez en mezclas HCl-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, aunque en mezclas HNO<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> los planos más reactivos son los (111) y (110). En ácido nítrico diluido el plano (100) es el menos reactivo.

### 3.2.3. Dislocaciones emergentes

La Figura 3.5 muestra un ejemplo de imperfección conocida como dislocación de arista o de borde (introducción de un semiplano adicional en el cristal o ausencia de parte de un plano atómico).

Cuando sobre un material metálico se aplica una solicitud mecánica tiene lugar la deformación a cargas inferiores a las teóricas. Esto es así gracias a la existencia y movimiento de defectos como la citada dislocación de borde. A través de este desplazamiento las dislocaciones pueden emerger a la superficie del metal formando escalones como se muestra en la Figura 3.6.

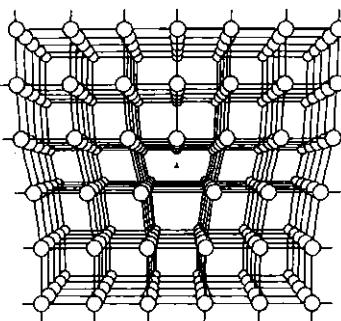


Figura 3.5. Dislocación de borde mostrando un plano incompleto de átomos en un cristal (tomado de Callister, W. D.: *Materials Science and Engineering. An Introduction*).

La presencia de dislocaciones y, concretamente, de las regiones que constituyen el vértice de la dislocación se traduce en líneas de átomos menos estrechamente enlazados con los vecinos que los restantes de la red metálica, y para ellos es más fácil abandonar la red (menor energía de enlace); por tanto, las zonas de acumulación de dislocaciones suelen presentar comportamiento anódico respecto a sus vecinas generándose micropolas de corrosión.

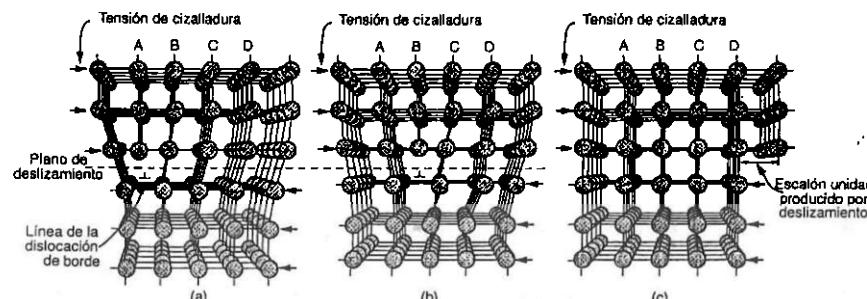


Figura 3.6. Formación de escalones por emergencia de dislocaciones a la superficie (tomado de Callister, W. D.: *Materials Science and Engineering. An Introduction*).

### 3.2.4. Regiones del metal deformado en frío

Cuando un material metálico se deforma en frío parte de la energía de deformación aportada se acumula en forma de defectos, fundamentalmente vacantes y dislocaciones. El resultado es una estructura altamente desorganizada con gran densidad de dislocaciones. Por tanto, y de acuerdo con lo expresado en el apartado anterior, son habitualmente regiones de comportamiento anódico respecto a la superficie metálica no deformada. Muchos fenómenos de corrosión empiezan en ellas (corrosión en la zona de metal doblado, corrosión en la cabeza de un clavo o remache, etc.).

Siempre que un material metálico se deforma a temperaturas inferiores a la de recristalización existe la posibilidad de formación de pilas locales de corrosión en las cuales las regiones más deformadas, en función de la geometría de la pieza, funcionarán anódicamente frente a las de comportamiento catódico, donde no hay deformación o ésta es menor.

### 3.2.5. Regiones de metal bajo tensión externa

Estas zonas sometidas a deformación elástica tienden a actuar anódicamente respecto a las sometidas a menor tensión o no tensadas debido, generalmente, a la rotura o agrietamiento de películas protectoras superficiales de productos de corrosión.

Por supuesto, no debe confundirse esta circunstancia con el efecto de agrietamiento del material en lo que se conoce como fenómenos de corrosión bajo tensión, donde participan simultáneamente fenómenos de tipo mecánico y electroquímico y al que se hará referencia al tratar específicamente estos procesos de corrosión de gran transcendencia en la práctica habitual de empleo de los materiales metálicos en determinados medios agresivos.

### 3.2.6. Segregaciones

#### a) Macrosegregaciones

Este fenómeno es importante en las piezas moldeadas y el resultado es una distribución de

elementos aleantes no uniforme en las distintas zonas de una pieza.

Estos fenómenos de macrosegregación aparecen como consecuencia de que el coeficiente de reparto de impurezas suele ser favorable a la fase líquida. Efectivamente, durante la solidificación del lingote, a medida que el metal fundido pierde calor a través de las paredes del molde y se va produciendo la solidificación, las impurezas (fósforo y azufre, por ejemplo, en el acero) se "segregan" acumulándose en la fase líquida, de manera que se concentran en el centro del lingote puesto que ésta es la parte que solidifica más tarde. La diferencia en la composición química entre la periferia y el centro del lingote genera regiones de distinto potencial y, por tanto, pilas de corrosión. Este efecto es especialmente notable cuando se trata de aleaciones formadas por ciertos elementos de actividad muy diferente.

Sirva el ejemplo esquematizado en la Figura 3.7, que representa la extracción de placas a partir de un lingote de acero.

Estas placas muestran, en un ensayo de exposición atmosférica, corrosión acentuada en el centro e incipiente en la zona periférica del lingote.

En concreto, para impurezas activas en lingote de acero como fósforo, azufre y carbono se analizaron composiciones en las partes interiores (núcleo) que mostraron un aumento de concentración para los tres elementos del siguiente orden:

- S: 300-400% más que en las partes externas.
- P: 200-300% más que en las partes externas.
- C: 100-200% más que en las partes externas.
- Mn: 50% más que en las partes externas.

Estas macrosegregaciones no se pueden hacer desaparecer a través de tratamientos térmicos de homogenización debido a las largas distancias que deberían recorrer los átomos por difusión para lograr la uniformidad del material. Por el contrario, las segregaciones a nivel de los cristales (macrosegregaciones) son más fáciles de subsanar, como se pone de manifiesto en el apartado siguiente.

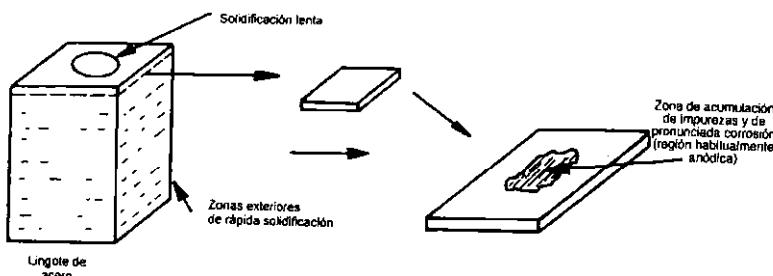


Figura 3.7. Representación esquemática de fenómenos de macrosegregación en un lingote.

#### b) Microsegregaciones

Una de las diferencias fundamentales entre un elemento metálico puro y una aleación es que el primero tiene una temperatura única y fija de cambio de estado líquido-sólido, mientras que la solidificación o fusión de una aleación se verifica a través de un intervalo de temperatura. En la Figura 3.8 se muestra un diagrama de fases para un sistema de aleación isomorfo (Sistema Ni-Cu). El Cu, por ejemplo, solidifica a 1.083 °C, sin embargo, cualquier aleación Cu-Ni lo hace en un intervalo de temperatura.

A continuación se considera el enfriamiento desde la fase líquida de una aleación 70% Cu-30% Ni. Por encima de la línea de "líquido" (1.230 °C) la aleación permanece fundida y a temperaturas inferiores a la línea de "solidus" (1.180 °C), la aleación habría solidificado totalmente. Sin embargo, entre ambas temperaturas coexisten líquido y sólido. En concreto, cuando se inicia la solidificación a 1.230 °C aproximadamente, coexisten un sólido de composición en peso 55% Cu-45% Ni y un líquido de 70% Cu y 30% Ni. A una temperatura intermedia, 1.200 °C por ejemplo, como se marca en la Figura 3.8, aparecen en equilibrio un sólido (punto a) de composición 62% Cu y un líquido (punto b) de composición 78% Cu y, por tanto, 22% Ni. Al final del proceso, el último sólido que se forma a partir del líquido, a 1.180 °C aproximadamente, contiene un 70% de Cu.

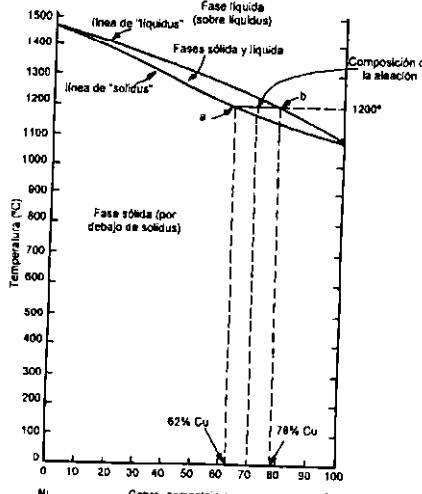


Figura 3.8. Diagrama de equilibrio termodinámico Ni-Cu mostrando las distintas composiciones de sólido y líquido en equilibrio en el intervalo de solidificación.

El sólido, por tanto, ha pasado de tener un 55% Cu-45% Ni a una composición 70% Cu-30% Ni, es decir, la composición química de cada grano que constituye el material policristalino es diferente en el centro (núcleo inicial del sólido) que en la per-

iferia (etapa final del crecimiento del núcleo inicial de sólido). Por tanto los cristales, que no solidificaron bajo condiciones de equilibrio, muestran una serie de "capas". El núcleo de estos cristales, A, presenta una composición rica en uno de los elementos y poco del otro elemento del sistema, mientras que las capas periféricas, B, muestran más abundancia del último elemento como se representa esquemáticamente en la Figura 3.9.

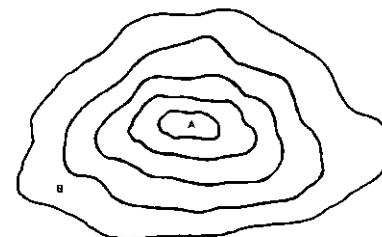


Figura 3.9. Como consecuencia de los fenómenos de microsegregación, la composición química del núcleo de un cristal (A) difiere de la correspondiente a la periferia (B) que solidificó a temperaturas inferiores.

Existen otros tipos y mecanismos de microsegregación aparte de la comentada, que se conoce como constitucional, pero simplemente el análisis de ésta permite entender la existencia de regiones, a nivel microscópico, con distinta composición química y por tanto una nueva justificación de que aparezcan pilas locales de corrosión en los sistemas de aleación.

#### 3.2.7. Fases dispersas en la matriz metálica de diferente composición química que ésta

Es el caso de los compuestos intermetálicos, como el compuesto  $\text{CuAl}_2$  en las aleaciones de aluminio; de ciertas fases metálicas dispersas de composición química diferente a la fase matriz, de las inclusiones no metálicas dotadas de conductividad eléctrica, como el grafito en la fundi-

ción de hierro, la cementita en los aceros, los carburos de cromo en el acero inoxidable, los sulfuros nitruros, óxidos, en éstas y otras aleaciones metálicas, etc. Muchos de estos compuestos, fases o inclusiones presentan comportamiento más noble y actúan de cátodo, promoviendo por tanto el ataque anódico del metal contiguo.

#### 3.2.8. Partículas contaminantes de la superficie

Es el caso de las superficies contaminadas durante el laminado a consecuencia de utilizar unos rodillos sucios, o por partículas metálicas durante el mecanizado debido a la acción de la fresa, lima, etc., o bien por el roce con herramientas de trabajo tales como destornilladores, llaves inglesas, etc., o por el contacto con otros metales durante el almacenamiento o transporte conjunto. Entre la partícula contaminante y el metal base se forman pilas de corrosión.

#### 3.2.9. Discontinuidades en películas que cubren el metal

Caso, por ejemplo, de una falta de uniformidad en la calamina o cascarilla de laminación sobre el acero. Lógicamente, y éste es el caso, las películas deben mostrar alguna conductividad eléctrica para el funcionamiento de pilas de corrosión entre zonas de metal desnudo y cubierto.

#### 3.2.10. Deformación en frío no homogénea por pulido de la superficie metálica

Realmente, la formación de pilas de corrosión se debe a fenómenos de "deformación en frío" no homogénea en la superficie. Estas zonas pulidas exhiben potenciales distintos, como se aprecia de los siguientes datos sobre valores de potencial de un mismo acero medidas en una solución NaCl al 10% y con referencia al electrodo de calomelanos, 0,1 N a 25 °C.

- a) Acero desbastado con lija 000 + 0,597 V.  
 b) Acero con pulido metalográfico (alumina) + 0,438 V.

### 3.3. Heterogeneidades del medio

Los cambios en la composición del medio en contacto con el metal dan lugar a diferencias de potencial entre distintas zonas del mismo, originando el funcionamiento de pilas de corrosión y, en consecuencia, la existencia de fenómenos de corrosión de naturaleza electroquímica.

Dos son los casos más frecuentes:

- Pilas de concentración iónica o salina.
- Pilas de aireación diferencial.

#### 3.3.1. Pilas de concentración iónica o salina

Se considera una pila formada por dos semielementos (Figura 3.10), uno constituido por una probeta de Cu introducida en un electrólito que contiene iones  $Cu^{2+}$  en una concentración 1M (semielemento 1) y otro que consta de una probeta de Cu de iguales dimensiones y composición que la anterior introducida en una solución conteniendo iones  $Cu^{2+}$  en una concentración 0,01M, es decir, 100 veces menor (semielemento 2).

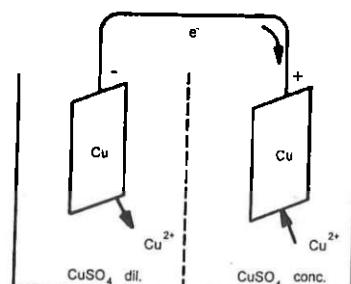


Figura 3.10. Representación esquemática de una pila de concentración.

Puesto que el potencial electroquímico de un metal depende de la actividad de sus iones en contacto con él, los potenciales de ambas probetas de Cu serán distintos, originándose entre ambas una diferencia de potencial que puede ser calculada a partir de la ecuación de Nernst:

— Potencial del semielemento 1:

$$E = E_0 + \frac{0,06}{2} \log a(Cu^{2+})$$

$$E = 0,337 + 0,03 \log 1$$

$$E: 0,337 \text{ V}$$

— Potencial del semielemento 2:

$$E = 0,337 + 0,03 \log 10^{-2}$$

$$E = 0,277 \text{ V}$$

De donde:

$$E = E_c - E_a = 0,337 - 0,277 = 0,06 \text{ V}$$

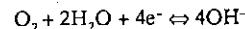
La probeta en contacto con una concentración menor de iones  $Cu^{2+}$  y, por tanto, con menor potencial de reducción funcionará anódicamente y sufrirá deterioro. Sobre la probeta en contacto con una concentración mayor se producirá la reducción del oxidante, en este caso los iones  $Cu^{2+}$  que se depositarán sobre la probeta metálica.

Este fenómeno se conoce con el nombre de pila de concentración y es típico de tuberías enterradas en suelos que presentan diferentes composición química en zonas distintas. También suele aparecer en plantas químicas, cuando se conducen fluidos cuya composición se modifica a lo largo del trayecto, por evaporación de parte del disolvente.

#### 3.3.2. Pilas de aireación diferencial

En medios aireados y, por supuesto, siempre que no existiera un oxidante más fuerte, la reacción catódica de corrosión consiste en la reduc-

ción del  $O_2$  disuelto en el electrólito, según la reacción general:



El potencial de equilibrio para esta reacción es:

$$E = E_0 + \frac{0,06}{2} \log \frac{(O_2)}{(OH^-)^4}$$

teniendo en cuenta que, desde el punto de vista práctico, en corrosión, es factible sustituir actividades por concentraciones (se consideran coeficientes de actividad unidad) y que cuando se trata de gases las concentraciones son asimilables a las presiones parciales:

$$E = E_0 + \frac{0,06}{4} \log \frac{P_{O_2}}{(OH^-)^4}$$

$$E = E_0 + \frac{0,06}{4} \log P_{O_2} - \frac{4 \times 0,06}{4} \log (OH^-) \quad (1)$$

teniendo en cuenta que  $(OH^-)(H^+) = 10^{-14}$  moles/l tomando logaritmos:

$$\log (OH^-) + \log (H^+) = -14$$

$$\log (OH^-) = pH - 14$$

sustituyendo en (1) y ordenando la ecuación resulta:

$$E = 0,439 + 0,015 \log P_{O_2} - 0,06 \text{ pH}$$

De acuerdo con esto, el potencial es función de la presión parcial de oxígeno y del pH, de tal manera que zonas de diferente presión de  $O_2$  conducen a diferencias de potencial en distintas zonas de un metal originando el funcionamiento de pilas de corrosión. La región en contacto con un bajo contenido en oxígeno tendrá menor potencial, actuará de ánodo y sobre ellas se producirá la reacción de corrosión. La zona más aireada presentará comportamiento catódico y sobre ellas, tendrá lugar la reacción de reducción, en este caso del  $O_2$ . Igual ocurrirá entre regiones con distinto pH, aunque

esta circunstancia no es objeto de discusión en el presente apartado.

Existen múltiples ejemplos de corrosión por aireación diferencial. A continuación describiremos alguno.

La carrocería de los automóviles se pinta para protegerla de la corrosión, pero con frecuencia existen pequeñas regiones en que el metal queda expuesto a la atmósfera porque la pintura se ha arañado o levantado. Se podría suponer, en principio, que el metal que ha quedado al descubierto en la zona desprovista de pintura es la que se corroerá. En realidad sucede que el metal que queda expuesto al contacto con el aire no es la zona sumidero de electrones en donde se producirá la disolución del metal o corrosión. Por el contrario, el metal que ha quedado sin pintura presenta mejor acceso al oxígeno que el recubierto, en la región próxima al levantamiento, y por ello es la zona fuente de electrones. Así, se corroerá el metal de las zonas inmediatas situadas bajo la capa de pintura (Figura 3.11) donde se generan productos de corrosión, lo que produce la lesión en la capa de pintura, y conduce, por tanto, a una propagación o extensión de la zona sometida a corrosión. Este fenómeno, de mucho interés en el campo de la protección con pinturas, se conoce como desprendimiento, levantamiento o descohesión catódica.

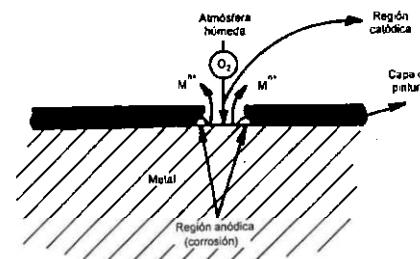


Figura 3.11. Ataque local por corrosión en la periferia de la atmósfera húmeda después del levantamiento local de una película de pintura (tomado de Bockris, J. O. y Reddy, A. K.: *Electroquímica Moderna*).

Otros ataques también característicos son los que se producen en los poros, pequeñas grietas o valles provenientes del mecanizado en un metal, pues en estas regiones escasea el O<sub>2</sub> tal como muestra la Figura 3.12.

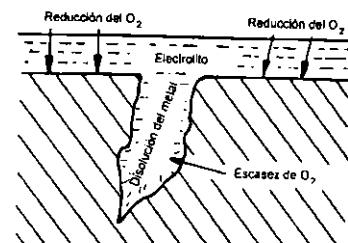


Figura 3.12. Ataque por aireación diferencial en el interior de un poro, grieta o valle de mecanizado (regiones pobres en oxígeno) (tomado de Bockris, J. O. y Reddy, A. K.: *Electroquímica Moderna*).

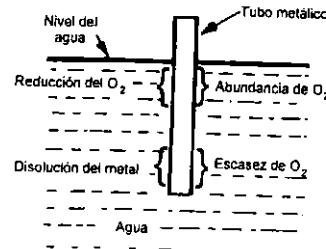


Figura 3.13. Zonas de ataque preferente en una pieza metálica parcialmente sumergida (tomado de Bockris, J. O. y Reddy, A. K.: *Electroquímica Moderna*).

En el caso de metales parcialmente sumergidos (Figura 3.13), la región próxima a la línea de inmersión proporciona un fácil acceso al oxígeno y con ello se convierte en una fuente de electrones respecto a la parte sumergida del metal, que pasa a ser un sumidero de electrones como consecuencia de la relativa escasez de oxígeno en la misma.

Una situación semejante se presenta cuando una parte del material metálico queda enterrada parcialmente en el terreno debajo del agua, caso de los pilares de un puente, por ejemplo, como se refleja en la Figura 3.14. Es justamente esta parte de la lámina metálica la que se disuelve a consecuencia de la relativa escasez de oxígeno respecto a la región en contacto con el agua.

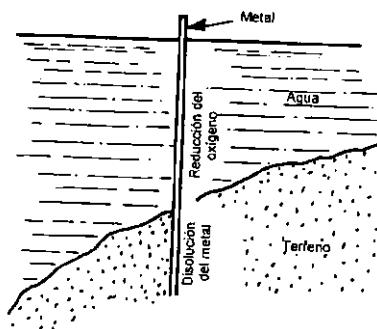


Figura 3.14. Zonas de ataque preferente en una pieza metálica sumergida y enterrada en el fondo (tomado de Bockris, J. O. y Reddy, A. K.: *Electroquímica Moderna*).

El principio de la aireación diferencial también puede apreciarse en el caso de la corrosión de una tubería de acero enterrada que pasa, en parte, a través de terreno arenoso con elevada permeabilidad al paso del oxígeno y, en parte, a través de un suelo arcilloso con baja permeabilidad para el mismo (Figura 3.15). La proporción del tubo que queda en la zona arcillosa se corroerá, mientras que la que permanece enterrada en contacto con la arena actúa catódicamente y no sufre deterioro.

Estas celdas de aireación diferencial en suelo se forman con facilidad siempre y cuando el terreno presente cierta conductividad. Entre un suelo bajo en oxígeno y otro aireado se ha medido, en una tubería de acero, una diferencia de potencial de 0,5 voltios.

### 3.4.2. Diferencias de potencial debidas a la presencia de un campo eléctrico externo actuando sobre el metal

Corresponde este caso fundamentalmente a la formación de áreas anódicas y catódicas en las estructuras enterradas o sumergidas con motivo de la presencia de corrientes vagabundas o erráticas (fugas de corriente). Sus efectos son a veces desastrosos, tal y como se analizará en capítulos posteriores.

Por otra parte, en general, cuando una estructura metálica se sitúa bajo el efecto de un campo eléctrico, al ser atravesada por distintas líneas equipotenciales será obligada a mostrar diferente potencial en diferentes regiones de su superficie, facilitándose, por tanto, la aparición de pilas de corrosión (Figura 3.16).

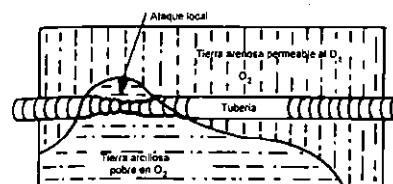


Figura 3.15. Ataque local en una tubería enterrada que atraviesa regiones con distinta permeabilidad al oxígeno (tomado de Bockris, J. O. y Reddy, A. K.: *Electroquímica Moderna*).

### 3.4. Heterogeneidades de las condiciones físicas

Por último, pueden surgir heterogeneidades electroquímicas, aun en el caso hipotético de metales y medios perfectamente homogéneos, si determinadas condiciones físicas experimentan variación de una a otra zona del objeto metálico. Dentro de este apartado cabe mencionar principalmente:

#### 3.4.1. Diferencias de temperatura

Sobre todo cuando estas diferencias son grandes. Las zonas más calientes generalmente tienden a actuar como anódicas frente a las de menor temperatura, que presentarían comportamiento catódico. Ejemplos para estas pilas son los intercambiadores de calor, calderas, etc.

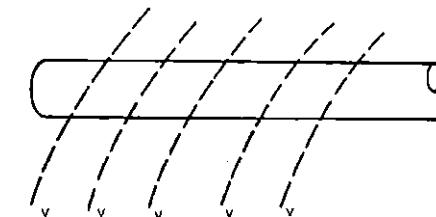


Figura 3.16. Estructura metálica cuya superficie presenta distintos valores de potencial al situarse en el seno de un campo eléctrico.

### Bibliografía del Capítulo 3

- Bockris, J. y Reddy, A.: *Electroquímica Moderna*, Vol II. Reverté S.A., Barcelona, 1980.  
Reed-Hill: *Principios de metalurgia Física*. Ed. Continental S.A., México, 1987.

- Ublig, H.: *Corrosión y control de corrosión*. Ed. Urmo, Bilbao, 1970.

## CINÉTICA DE CORROSIÓN. FENÓMENOS DE POLARIZACIÓN

Rev. 5.0

- 4.1. Introducción
- 4.2. Fenómenos de polarización
- 4.3. Características generales de las curvas de polarización anódica en procesos de corrosión
- 4.4. Características generales de las curvas de polarización catódica en procesos de corrosión
- 4.5. Algunas precisiones sobre la obtención experimental de las curvas de polarización y sobre la medida de la  $I_{corr}$  por métodos de corriente continua

#### 4.1. Introducción

Una vez establecido el mecanismo de la corrosión electroquímica, los aspectos termodinámicos en que se fundamenta y conocidos los múltiples factores que justifican la existencia de regiones con distinto potencial electroquímico sobre la superficie metálica, y, por tanto, el funcionamiento de las pilas de corrosión, es preciso considerar cómo se puede conocer la velocidad con que el proceso se lleva a cabo. La reflexión general sería la siguiente: "Si desde el punto de vista termodinámico el tránsito de un metal de la forma elemental a la forma combinada (corrosión) es un proceso espontáneo y favorecido, será importante conocer con qué rapidez se produce, para poner los medios conducentes a que el tránsito sea lo más lento posible".

Se establecerá a continuación que la velocidad de corrosión se puede medir indirectamente a partir de una variable experimental, concretamente la intensidad de corriente que circula por la pila de corrosión. Para ello basta con aplicar la ley fundamental de la electroquímica, la ley de Faraday:

para disolver un equivalente electroquímico de metal  $\frac{m}{96.500} \rightarrow 1$  Coulombios

para disolver X gramos  $\frac{X}{96.500} \rightarrow I t$  Coulombios

siendo I la intensidad de corriente que circula por la pila de corrosión y t el tiempo durante el cual funciona dicha pila. Los gramos de metal disueltos serán, por tanto:

$$X = \frac{Eq}{96.500} t$$

y los gramos disueltos en la unidad de tiempo (velocidad de corrosión) serán:

$$Vc = \frac{X}{t} = \frac{Eq}{96.500} I$$

Es decir, la velocidad de corrosión está directamente relacionada con la intensidad de corriente que circula por la pila de corrosión.

Sin embargo, conceptualmente es preciso manejar el criterio de velocidad de corrosión por unidad de superficie, puesto que una velocidad de corrosión de 1 gramo/día puede ser muy importante para una pieza metálica de 1 cm<sup>2</sup> de superficie, y prácticamente despreciable para una estructura de varios cientos de metros cuadrados. Dividiendo la ecuación anterior por la superficie expuesta:

$$\frac{Vc}{S} = K \frac{I}{S} = Ki$$

siendo i la densidad de corriente  $\left(\frac{I}{S}\right)$ .

Cuando la pila de corrosión entra en funcionamiento la intensidad de corriente (I) que circula por el ánodo y el cátodo es la misma. Sin embargo, las densidades de corriente anódica ( $i_a$ ) y catódica ( $i_c$ ) no tienen por qué serlo, puesto que las superficies de ánodo y cátodo generalmente no lo son.

#### 4.2. Fenómenos de polarización

Se trata a continuación de establecer cómo se puede conocer el valor de la intensidad de corriente que circula por la pila. Si  $E_c$  y  $E_a$  son los potenciales catódico y anódico y R la resistencia total del circuito eléctrico en una pila de corrosión, el valor de la intensidad sin más que aplicar la ley de Ohm vendrá dado por:

$$I = \frac{E_c - E_a}{R}$$

El valor de R es suma de una componente de resistencia electrónica consecuencia de la caída óhmica a través del metal cuando los electrones circulan desde el ánodo hasta el cátodo y otra originada por la correspondiente resistencia que el electrolito opone al movimiento de los portadores de carga (iones), conocida como resistencia iónica. Por lo general, la resistencia electrónica es muy pequeña, pues la conducción es fácil en el metal; en cambio, la resistencia iónica del electrolito en su contacto suele ser significativa-

mente mayor, determinando, a efectos prácticos, la magnitud de R.

$$I = \frac{E_c - E_a}{R_i}$$

siendo  $R_i$  la resistencia iónica.

La evaluación de R es relativamente simple, y, por tanto, la cuestión principal está en conocer la diferencia  $E_c - E_a$  para definir la intensidad que circula por la pila, lo que se analiza a continuación.

Un instante antes de que la pila comience a funcionar  $E_c$  y  $E_a$  serían los correspondientes potenciales de Nernst para las reacciones catódica y anódica, pero en el momento en que la pila entra en actividad y comienza a pasar corriente, debido a un fenómeno que se conoce como polarización y cuyo sentido conceptual se describirá más adelante, los potenciales de cátodo y ánodo cambian. Existe por tanto una relación entre los valores de corriente y potencial que quedan ligados por una determinada función matemática  $t(E, I) = 0$ . La representación gráfica de la citada función tomando como ejes de coordenadas E e I se conoce como curva de polarización.

En concreto, el potencial para la reacción catódica disminuye y el anódico aumenta hasta que ambos se estabilizan. A partir de los valores de potencial estabilizado es posible establecer el valor de la corriente y, por tanto, de la velocidad de corrosión.

De acuerdo con lo anterior, para interpretar cualitativa y cuantitativamente el funcionamiento de la pila de corrosión es necesario conocer el tipo de funciones matemáticas que relacionan la intensidad o la densidad de corriente y los potenciales de ánodo y cátodo. El resto del capítulo se dedicará a examinarlas para así, en el próximo, estar en condiciones de analizar la influencia de diversos factores en la intensidad de corrosión y, por tanto, en la velocidad de corrosión, aspecto éste muy interesante en la práctica.

En los valores de polarización intervienen varios factores individuales que se definen como:

- Polarización de resistencia ( $\eta_R$ ).
- Polarización de activación ( $\eta_A$ ).

Cada uno de estos componentes será analizado por separado más adelante con el fin de profundizar en el concepto de polarización. De momento, y para introducir el concepto, se analiza una pila formada por zinc en una solución de ZnSO<sub>4</sub> y cobre en una solución de CuSO<sub>4</sub> (pila Daniell), cuyos electrodos están conectados a una resistencia variable R, voltímetro V y amperímetro A (Figura 4.1). La diferencia de potencial (volt) entre los electrodos de Cu y de Zn de la pila antes de que comience el paso de corriente (en circuito abierto) es de alrededor de 1 V. Si se permite que fluya una pequeña corriente a través de la resistencia externa la diferencia de potencial cae por debajo de 1 V debido a que ambos electrodos se polarizan. La diferencia de potencial continúa descendiendo a medida que se incrementa la corriente. En cortocircuito completo, esto es, resistencia del circuito electroquímico muy pequeña, situación que coincidiría con la práctica real cuando cobre y zinc estuvieran unidos eléctricamente en contacto con un electrolito conductor, fluye el máximo de corriente y la diferencia de potencial entre los electrodos de Cu y Zn llega a ser muy próxima a cero.

$$E_c - E_a = RI \text{ para } R \Rightarrow 0 \quad E_c \approx E_a$$

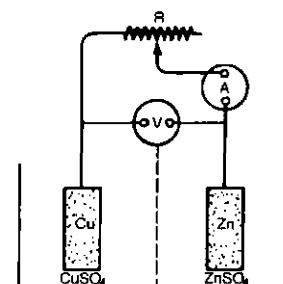


Figura 4.1. Representación esquemática de una pila Daniell.

Relacionando en un gráfico los potenciales,  $E$ , de los electrodos de Cu y Zn por separado, con la corriente total  $I$  como se muestra en la Figura 4.2, los denominados potenciales en circuito abierto (sin paso de corriente a través de la pila) estarían representados por  $E_{Zn}$  y  $E_{Cu}$ . El electrodo de zinc se polariza siguiendo la línea abc y el electrodo de cobre según def. Para un valor de intensidad que atraviese el circuito

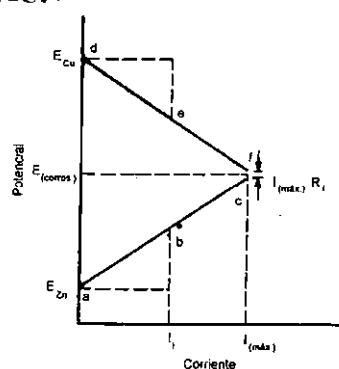


Figura 4.2. Representación gráfica de la relación entre potencial e intensidad (polarización) en una pila Daniell (tomado de Uhlig H., Corrosion and Corrosion Control).

igual a  $I_i$ , la polarización correspondiente a la reacción anódica  $Zn \Rightarrow Zn^{2+} + 2e$  viene dada por la diferencia entre el potencial real del Zn en el punto b y el valor en circuito abierto ( $E_{Zn}$ ). De la misma manera, la polarización para la reacción de reducción del  $Cu^{2+}$  se obtendría por la diferencia de potencial e-d. La diferencia de potencial de la pila (b-e) es igual a la intensidad  $I_i$  multiplicada por la resistencia total, esto es, la suma de la resistencia metálica externa  $R_e$  y de la resistencia electrolítica interna  $R_i$  en serie, o  $I_i (R_e + R_i)$ . Al cerrarse el circuito y teniendo en cuenta que  $R_i$  es muy pequeña si el electrolito es conductor y ánodo y cátodo están próximos la intensidad alcanza el valor máximo,  $I_{(máx.)}$  y la

diferencia de potencial de ambos electrodos decrece a un mínimo, igual a  $I_{(máx.)} R_i$ . En estas condiciones, y de acuerdo con la ley de Faraday, los gramos de zinc que se disuelven por segundo (velocidad de corrosión) serían:

$$V_c = \frac{65,38}{2} \times \frac{I_{(máx.)}}{F}$$

donde  $I_{(máx.)}$  se da en amperios, F es igual a 96.500 Q/equiv. y 65,38/2 es el equivalente electroquímico del Zn.

La reacción catódica corresponde a idénticos equivalentes químicos de  $Cu^{2+}$  depositados por segundo sobre el cátodo. La velocidad de corrosión del Zn puede ser mayor a la indicada sólo si cambian algunas variables tendentes a reducir la polarización de la reacción anódica, la catódica o ambas. De este modo se reduce la pendiente de abc o def, lo que conduce a que los extremos de estas líneas, que tienden a unirse como se ha visto si la caída óhmica en el electrolito es pequeña, alcancen el punto más próximo a la intersección a un mayor valor de  $I$ . De manera similar, cualquier factor que tienda a incrementar la polarización hará decrecer el paso de corriente por la pila y disminuirá la velocidad de corrosión del Zn. Es obvio que las curvas de polarización en la realidad nunca pueden llegar a juntarse, aunque sí pueden aproximarse mucho si los ánodos y cátodos están muy próximos y el metal está en contacto con un medio de conductividad alta. Siempre se producirá, por tanto, una diferencia de potencial finita acompañada de un flujo de corriente apreciable.

Las pilas electrolíticas responsables de la corrosión de los metales son análogas a la pila anterior en cortocircuito. El potencial al que trabaja un metal que está sufriendo corrosión es un potencial aproximadamente intermedio al correspondiente a ánodos y cátodos en circuito abierto, conocido como potencial de corrosión ( $E_{corr}$ ) o potencial mixto o potencial mixto de corrosión. El valor  $I_{(máx.)}$  se conoce como corriente de corrosión,  $I_{corr}$ . Según la ley de Faraday, la velocidad de corrosión de las áreas anódicas de una superficie metálica es proporcional a  $I_{corr}$  y de aquí que

la velocidad de corrosión por unidad de área se pueda expresar en todos los casos como densidad de corriente.

Con referencia a la Figura 4.2, es obvio que se puede calcular la velocidad de corrosión de un metal si se dispone de datos sobre los potenciales en circuito abierto para las reacciones anódica y catódica y de las correspondientes curvas de polarización. En general, también debería conocerse la relación entre las áreas relativas de ánodo y cátodo del metal que se corroe, ya que los datos de polarización se obtienen, por lo general, en la práctica bajo condiciones en las que la superficie del electrodo es todo ánodo o todo cátodo. El éxito de tales cálculos comparados con los valores de corrosión prácticos (ensayos gravimétricos) es uno de los pilares más fuertes en que se sustenta la teoría electroquímica de la corrosión.

De la discusión precedente parece que se desprenden algunas conclusiones que pudieran inducir a error y que deben aclararse. Así, por ejemplo:

- Parece que la relación entre  $E$  e  $I$  es siempre lineal.
- Parece que las pendientes de las curvas de polarización anódica y catódica son iguales o muy semejantes, aunque la anódica sea positiva y la catódica negativa, y, en consecuencia, el potencial de corrosión sería intermedio entre los potenciales en circuito abierto de ánodo y cátodo.
- Podría interpretarse también que, en cualquier situación de un metal que sufre corrosión, el potencial de corrosión queda bien definido, es decir, los potenciales de ánodo y cátodo casi convergen en un potencial común.

En relación con estos aspectos es necesario hacer las siguientes precisiones:

- La relación entre  $E$  e  $I$  no tiene por qué ser lineal. A lo largo de este capítulo y el siguiente se pondrá de manifiesto en qué casos se obtienen relaciones lineales y en cuáles no.

b) Las curvas de polarización anódica y catódica no tienen por qué presentar la misma pendiente y de hecho no la suelen presentar, por lo que el potencial de corrosión se puede situar cercano al del cátodo en circuito abierto, cuando el fenómeno de polarización es más acusado para la reacción anódica, cercano al del ánodo en circuito abierto cuando ocurre lo contrario, y sólo en algunos casos toma un valor intermedio entre ambos.

c) Cuando ánodo y cátodo de la pila de corrosión aparecen a cierta distancia y/o el electrolito es resistido los potenciales de ánodo y cátodo no alcanzan un valor casi común, y, por tanto, el potencial de corrosión no queda definido. Se dice entonces que el sistema está bajo control de resistencia.

El tipo de relación matemática que liga el potencial y la intensidad (polarización) viene determinado por varios factores relacionados con cambios de concentración de las substancias electroactivas en las proximidades de ánodo y cátodo de las pilas de corrosión (polarización de concentración o difusión) con la energía de activación requerida para que tenga lugar el intercambio electrónico (polarización de activación) y con factores que modifiquen la caída óhmica en el circuito electroquímico (polarización de resistencia) que a continuación se describen en sus aspectos básicos.

#### 4.2.1. Polarización de concentración o difusión

Representa la variación en el potencial de un electrodo como consecuencia de los cambios de concentración en la inmediata vecindad de su superficie y motivados por el flujo de corriente, que altera la composición del electrolito. Disminuye con una fuerte agitación u otras medidas que ayuden a uniformar la solución. Debe señalarse que el movimiento de los iones o especies hacia y desde un electrodo tiene lugar por alguno de los siguientes mecanismos: difusión, migra-

ción y convección. La difusión y la migración son procesos lentos; por el contrario, la convección natural o forzada suele ser mucho más efectiva. En la delgada capa de líquido contigua a la superficie metálica llamada capa de difusión, y cuyo espesor no sobrepasa, por lo general, los 0,2-0,4 mm, el transporte se realiza sólo por difusión. Más allá de ella, dentro de la masa de electrolito adquiere importancia el transporte por convección y migración si las partículas están cargadas. La velocidad de difusión en la capa estacionaria suele ser el factor controlante en la velocidad de llegada o alejamiento de las especies reaccionantes y de los productos de reacción y, por tanto, del trazado de las curvas de polarización y del valor de la  $I_{cor}$ .

A través de esta capa de difusión las sustancias electroactivas se mueven con una velocidad definida por la ley de Fick:

$$V = K_D \frac{\Delta C}{\delta}$$

Esta velocidad depende de varios factores. Entre los más destacables están los siguientes:

La Temperatura: cambios en la temperatura modifican el valor del coeficiente de difusión  $K_D$  correspondiente al transporte de un átomo, molécula o ión determinado. En general  $K_D$  crece al aumentar la temperatura.

El Nivel de Agitación: con la agitación se reduce el espesor de la capa límite  $\delta$  y aumenta la velocidad de transporte por difusión. También mejora el transporte por convección, lo que hace aumentar el gradiente de concentración  $\Delta C$  entre la superficie del metal y el final de la capa límite, lo que influye de nuevo sobre la velocidad de difusión. La agitación contribuye, por tanto, a mejorar la velocidad de transporte de substancias a o desde ánodo y cátodo de la pila de corrosión.

La Naturaleza de la Sustancia a Transportar, puesto que el  $K_D$  es distinto para cada una.

Si se analiza la zona catódica de una pila de corrosión se puede suponer que todo el oxidante que llega a la superficie se reduce; en estas condiciones la concentración de oxidante sobre la superficie catódica ( $C_s$ ) sería nula y se alcanza-

ría la máxima velocidad posible para el transporte por difusión o velocidad límite de difusión.

$$V = K_D \frac{\Delta C}{\delta} = K_D \frac{C_e - C_s}{\delta} \text{ para } C_s = 0 \quad V = K_D \frac{C_e}{\delta}$$

siendo  $C_e$  la concentración de oxidante en el electrolito (en concreto, en el límite de la capa límite de difusión).

En estas condiciones la reacción catódica queda controlada, no es posible reducir más oxidante que el que puede llegar al cátodo, y el máximo que puede llegar es el que permite la velocidad límite. La curva de polarización en estas condiciones toma la forma de la Figura 4.3, produciéndose un cambio brusco de pendiente. El trazado general mostraría, por tanto, una zona recta o de Tafel debida, como se verá más adelante, a fenómenos de polarización de activación y un cambio de pendiente originado por fenómenos de concentración o difusión.

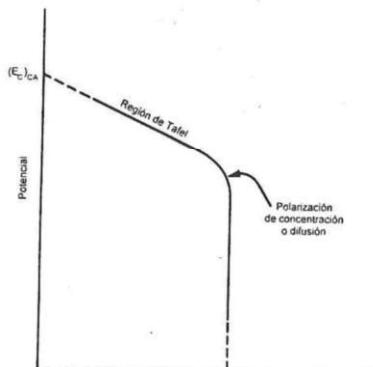


Figura 4.3. Cambio de pendiente de la curva de polarización catódica como consecuencia de la aparición de fenómenos de polarización de concentración.

Una elevada velocidad de reacción electroquímica con fuerte consumo (en el cátodo) o producción de iones (en el ánodo) impone cambios substanciales de concentración cerca de los elec-

trodos. La variación de potencial (polarización) originada como consecuencia de ello se deduce de la ecuación de Nernst:

$$\rightarrow E_{cor} = \frac{RT}{nF} \ln \frac{C_e}{C_s}$$

donde  $C_e$  y  $C_s$  representan, respectivamente, las concentraciones efectivas dentro de la masa de electrolito y en la inmediata vecindad de la superficie del electrodo de las especies que toman parte en la reacción.

De esta manera, un aumento de concentración debido, por ejemplo, a la disolución anódica del metal, ennoblecen al electrodo (aumentando el potencial), mientras que la reducción catódica del oxidante, al disminuir su concentración junto al electrodo, suscita el efecto contrario. Ésta es una de las razones por las cuales la curva de polarización anódica presenta pendiente positiva y la catódica negativa.

EXCELENTE

#### 4.2.2. Polarización de resistencia

También llamada polarización óhmica, se origina como consecuencia de cualquier caída óhmica (IR) en la inmediata vecindad del electrodo. Puede estar causada por la formación de películas o precipitados sobre la superficie metálica que se opongan en cierta medida al paso de corriente. Muchos electrodos se recubren de películas delgadas de relativamente elevada resistencia, por ejemplo, películas de óxido. En casos extremos, de formación de películas dieléctricas de óxido, esta componente de la polarización puede elevarse a varios centenares de voltios. También la capa de electrolito en la inmediata vecindad del electrodo puede presentar una considerable resistencia al flujo de corriente. La polarización óhmica se incrementa linealmente con la densidad de corriente.

Cuando aparecen problemas de polarización de resistencia el trazado de la curva de polarización se modifica ligeramente en la región de cambio de pendiente, originado fundamentalmente por fenómenos de polarización de concentración tal como muestra la Figura 4.4.

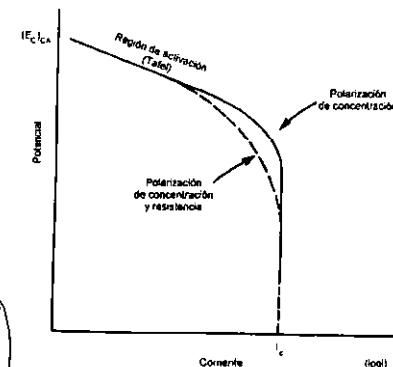


Figura 4.4. Curva de polarización catódica mostrando los cambios que experimenta su trazado en función de la aparición o no de los distintos tipos de polarización.

#### 4.2.3. Polarización de activación

Para describir de forma sencilla el fenómeno de polarización de activación, y teniendo en cuenta que la relación entre potencial e intensidad es biyectoria, se enfocará el fenómeno observando cómo se modifica la intensidad como consecuencia de cambios de potencial y no al revés, como se han interpretado los fenómenos de polarización de concentración o difusión y de resistencia.

La polarización de activación se relaciona con la energía de activación necesaria para que la reacción de electrodo se verifique a una velocidad determinada y aparece como consecuencia de la barrera de energía que debe salvar el electrón en el intercambio a través de la intercara electrodo/electrólito.

De acuerdo con los principios generales de la Cinética química, la velocidad de reacción es proporcional a la fracción de átomos, iones o moléculas cuyo contenido energético excede determinado valor ( $A$ ), conocido como energía de activación. Esta fracción ( $n$ ), de acuerdo con Maxwell y Boltzman y bajo determinadas hipótesis, es igual a:

$$n = e^{-A/RT} \quad (1)$$

donde R es la constante de los gases y T la temperatura absoluta. Para una reacción electroquímica hablar de velocidad de reacción equivale a hablar de velocidad de intercambio electrónico.

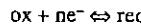
En el caso de una reacción electroquímica, el potencial del electrodo influye en la energía de activación, que cambia con el desplazamiento del potencial. De este modo, al polarizarse el electrodo (cambiar su potencial) puede cambiar la velocidad de reacción y, por tanto, la densidad de corriente. Se plantea, necesariamente, una interdependencia entre flujo de corriente y potencial, la cual se observa para cualquier proceso de electrodo típico de la corrosión como la liberación de hidrógeno o iones  $\text{OH}^-$  a partir del oxígeno, disolución del metal y, en general, cualquier reducción u oxidación electroquímica de especies disueltas. La polarización de activación, por tanto, siempre está presente en las reacciones de electrodo. Se analizan a continuación las razones por las cuales aumentos de potencial conducen a aumentos de intensidad en el caso de la reacción anódica y disminuciones de potencial inducen a aumentos de intensidad cuando se trata de la reacción catódica de reducción, es decir, porque la pendiente de la anódica es positiva y la de la curva católica negativa.

En el caso de la reacción anódica, un aumento de potencial induce al equilibrio:



a desplazarse en el sentido de la oxidación puesto que el sistema se modifica para igualar el potencial impuesto, es decir, aumenta la forma oxidada y disminuye la reducida, lo que conduce a un aumento del potencial de equilibrio del sistema, es decir, se reduce el valor de la energía de activación A para la oxidación, en consecuencia aumenta n de la ecuación (1) y, por tanto, aumenta I. Por ello, en el caso de la reacción anódica, crecimientos de E suponen crecimientos de I y la curva de polarización presenta pendiente positiva.

Para la reacción catódica, reducciones del potencial facilitan el desplazamiento del equilibrio:



en el sentido de la reducción, por la razón contraria a lo expuesto anteriormente, lo que significa una reducción de la energía de activación A para la reacción de electronización. Esto supone aumentos de n y, por tanto, de I. Para la reacción catódica reducciones en el potencial suponen, por tanto, aumentos en la intensidad y las curvas de polarización presentan pendientes negativas.

De ordinario, el fenómeno plantea una relación corriente-potencial lineal, en representación semilogarítmica descrita por Tafel en 1905, por medio de la ecuación:

$$\eta = a + b \log i$$

donde  $\eta$  es la polarización,  $i$  es la densidad de corriente y  $a$  y  $b$  son constantes. Esta relación es válida siempre que  $i$  no sea excesivamente pequeña; para  $i < 10^{-4} - 10^{-6} \text{ A/cm}^2$  la relación se vuelve lineal del tipo  $\eta = a + bi$ . Por tanto, no debe concluirse que para  $i = 0$  el potencial tenga que ser  $-\infty$ .

La región de activación o de Tafel en las curvas de polarización presenta, por tanto, tramos rectos en una representación semilogarítmica y en reacciones de corrosión en las que sólo se den fenómenos de polarización de activación (éstos siempre están presentes, pero pueden no aparecer los factores de concentración y resistencia) las curvas de polarización aparecerán como líneas rectas en representación semilogarítmica.

Se puede concluir, por tanto, que en fenómenos de corrosión en que no se establezcan gradientes apreciables de concentración entre la inmediata vecindad de ánodo y cátodo y el resto del electrólito y en que no aparezcan sobre la superficie productos sólidos de baja conductividad los fenómenos de polarización de concentración y resistencia serán insignificantes y las curvas de polarización serán líneas rectas. Por el

contrario, cuando alguna de estas circunstancias ocurra la curva tendrá una zona recta (zona de activación) y un cambio brusco de pendiente debido a fenómenos de concentración y/o de resistencia.

En definitiva, la intensidad de corrosión quedará determinada por los valores de potencial en circuito abierto para las reacciones anódica y catódica y por el trazado particular que presenten ambas curvas de polarización. Conocida la intensidad de corrosión se obtienen de forma inmediata los datos cinéticos de velocidad de corrosión.

Existen varios procedimientos electroquímicos para la medida en la práctica de la velocidad de corrosión basados en los conceptos básicos aquí expuestos. Los más interesantes son el método de "intersección" y el de "resistencia de polarización" basados en técnicas de corriente continua a la que nos referimos a lo largo del presente capítulo, el conocido como de espectroscopía de impedancia electroquímica utilizando técnicas de corriente alterna y el de "ruído electroquímico", todavía en proceso de desarrollo. Se recomienda al lector la consulta de textos especializados para el conocimiento de estas técnicas, puesto que en este texto sólo serán objeto de discusión, y de forma superficial, las de corriente continua.

### 4.3. Características generales de las curvas de polarización anódica en procesos de corrosión

Obsérvese la Figura 4.5. Cuando se alcanza el potencial de Nernst para el equilibrio,  $\text{Me} \leftrightarrow \text{Me}^{n+} + n\text{e}^-$ , al imponer al sistema potenciales superiores, el equilibrio se desplaza en oxidación y comienza a registrarse respuesta en intensidad (tramo A-B).

En general, con el aumento de la densidad de corriente, y si no sobreviene antes la pasivación (este concepto se describirá en el Capítulo 6), se llega a un punto en el que el proceso anódico queda restringido por la máxima velocidad de

difusión que permite a los cationes abandonar la superficie anódica y que puede estar condicionada por factores externos como la solubilidad de la sal formada entre los iones del metal y los presentes en el electrólito, por la velocidad de llegada de aniones formadores de complejos, o por la de moléculas de agua de hidratación en medios altamente anhídridos. El cambio de pendiente en la curva de polarización anódica se produce, por tanto, debido a la aparición de fenómenos de pasivación, o bien como consecuencia de haberse alcanzado la corriente límite de difusión.

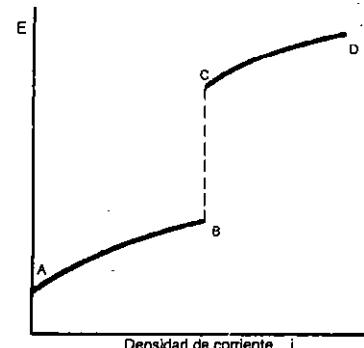
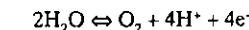


Figura 4.5. Trazado característico de las curvas de polarización anódica correspondientes a fenómenos de corrosión.

A potenciales superiores, si se alcanza el correspondiente a la oxidación del disolvente de acuerdo con el equilibrio



de nuevo se observará paso de corriente, ahora como consecuencia del intercambio de electrones correspondiente al equilibrio descrito (tramo C-D).

Si el metal estuviera pasivo al comenzar el trazado de la curva se registraría sólo el trazado correspondiente a la formación de óxigeno a par-

tir del agua una vez alcanzado el potencial para este equilibrio electroquímico (curva PQR de la Figura 4.6).

En cualquier caso, las corrientes son aditivas, de manera que el tramo MN de la Figura 4.6 (equivalente al C-D de la 4.5) registra los efectos combinados de la reacción de disolución del metal y de alguna otra reacción posible, ordinariamente, como se ha establecido, la de formación simultánea de oxígeno por oxidación del agua. La respuesta en intensidad es entonces reflejo del flujo electrónico correspondiente a los dos equilibrios electroquímicos, produciéndose simultáneamente.

Si la polarización a lo largo de los tramos AB y CD (Figura 4.5) es principalmente de activación, como ocurre cuando el electrólito posee una elevada conductividad y los cambios de concentración cerca del electrodo son de poca cuantía, debido, por ejemplo, a una fuerte agitación del electrólito o a que lo que se transporta presenta un alto coeficiente de difusión; al llevar los datos a una gráfica, cuyas coordenadas sean E y log i, aparecerán tramos rectos (líneas de Tafel).

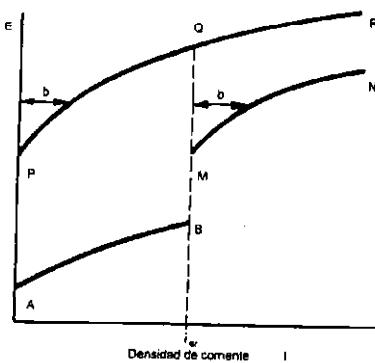


Figura 4.6. Curva de polarización anódica en la que se pone de manifiesto el carácter aditivo de las intensidades cuando tienen lugar varias reacciones de oxidación simultáneas.

#### 4.4. Características generales de las curvas de polarización catódica en procesos de corrosión

Como se ha comentado en capítulos anteriores, las reacciones catódicas más habituales son la reducción de  $O_2$  en medios aireados a pH neutro o alcalino y la reducción de  $H^+$  en fenómenos de corrosión en medio ácido. De las características de las curvas de polarización para estos dos equilibrios nos ocupamos a continuación.

En general las curvas de polarización catódica, al igual que las de polarización anódica, pueden mostrar componentes de polarización de activación, de concentración y de resistencia, y presentarán un trazado recto, al ser construidas semilogarítmicamente, en el caso de predominar el primero de dichos factores.

En la Figura 4.7 se ha representado el caso de que el oxidante más fuerte presente en el electrólito fuera el  $O_2$ . Cuando se alcanza la velocidad límite para este equilibrio cambia la pendiente de la curva a un trazado vertical (no se puede reducir más  $O_2$  en la unidad de tiempo porque no puede llegar a más velocidad). Aunque se reduzca el potencial no aumenta la respuesta en intensidad, ya que no es posible la captación de mayor número de electrones en la unidad de tiempo.

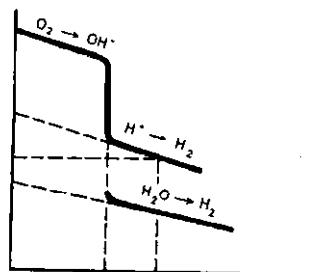


Figura 4.7. Forma general de la curva de polarización catódica mostrando la reducción de  $O_2$ , de protones o del disolvente a potenciales reductores.

A un potencial mayor en valor absoluto (más negativo) es posible el desplazamiento en reducción de otro equilibrio y, simultáneamente con la descarga catódica de oxígeno, puede tener lugar, por ejemplo, la descarga de protones por razones que se discutirán más adelante. En la curva de polarización catódica los cambios de pendiente no pueden deberse a fenómenos de pasivación, que son típicamente anódicos, de manera que los saltos obedecen exclusivamente a haberse alcanzado la corriente límite de difusión.

Para que se produzca la descarga de hidrógeno a partir de los protones, como se ha comentado en el apartado anterior, es necesario que el metal se encuentre en contacto con un medio ligeramente ácido si esta circunstancia no se produce sólo sería posible la reducción de algún oxidante si lo hubiera, y a potenciales suficientemente bajos, la reducción del disolvente de acuerdo con la reacción  $2H_2O + 2e^- \leftrightarrow H_2 + 2OH^-$ . La Figura 4.8 muestra esta circunstancia para un metal en contacto con un medio aireado a pH neutro o alcalino.

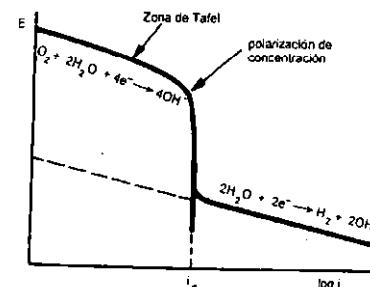
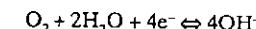


Figura 4.8. Trazado general de la curva de polarización catódica para un material metálico en contacto con un medio aireado a pH neutro o alcalino.

##### 4.4.1. Reacción de Reducción de Oxígeno

Constituye la reacción catódica típica de la corrosión metálica en medios acuosos expuestos

al aire y en contacto con la atmósfera. La reacción global es:



Esta reacción ocurre a través de una serie de pasos intermedios, los cuales no parecen estar totalmente definidos, a pesar de recibir la atención de gran número de investigadores. Parecen confirmadas, en cualquier caso, las etapas siguientes:

- a) Llegada por difusión del oxígeno hacia el catodo a través de la capa límite.
- b) Adsorción del oxígeno sobre la superficie del electrodo.
- c)  $O_2 + 2H^+ + 2e^- \leftrightarrow H_2O_2$
- d)  $H_2O_2 + 2e^- \leftrightarrow 2OH^-$

Conviene llamar la atención sobre los siguientes factores que justifican la aparición de fenómenos de polarización de difusión para la reacción de reducción de oxígeno, mientras que esta circunstancia no se da en el caso de la reducción de  $H^+$  como se verá en el próximo apartado.

- a) La concentración de oxígeno disuelto en el electrólito y disponible para la reacción de reducción es relativamente pequeña debido a la limitada solubilidad de este gas en agua.
- b) En la reacción de reducción de oxígeno la sustancia reaccionante, esto es, las moléculas neutras de oxígeno disuelto, son transportadas exclusivamente por difusión y convección, puesto que al no estar cargadas no son sensibles a un campo eléctrico y, por tanto, no pueden ser transportadas por migración. Por el contrario, la movilidad de los iones hidrógeno es mucho mayor, como resultado de la singularmente elevada velocidad de difusión (coeficiente de difusión alto para una temperatura determinada, ya que lo que se transporta tiene pequeño tamaño y pesa poco) y la migración en presencia de un campo eléctrico de estos iones.

- c) En la reducción del oxígeno, el alejamiento de los productos de reacción del cátodo (*iones OH<sup>-</sup>*) debe hacerse por difusión y, en su caso, por convección. Tratándose de la descarga de protones, el hidrógeno resultante puede eliminarse en forma de burbujas, lo que produce agitación del electrolito y contribuye a uniformarlo y a reducir el espesor de la capa límite de difusión.

Por todas estas razones, no es extraño que en la reducción catódica del oxígeno aparezcan pronto fenómenos de polarización de concentración o difusión, consecuencia de la lenta llegada de oxígeno al cátodo, lo que se traduce en un cambio brusco de pendiente de la curva de polarización catódica.

Este oxígeno, cuando proviene de la atmósfera, alcanza las áreas catódicas a través de los siguientes pasos:

- En primer lugar debe atravesar la superficie de separación aire/electrólito; esta etapa limita la llegada de oxígeno al cátodo sólo en el caso de que la superficie de líquido en contacto con la atmósfera sea considerablemente menor que la superficie catódica, caso poco corriente.
- Una segunda etapa supone el movimiento del oxígeno a través de la masa del electrólito como resultado de fenómenos exclusivamente de convección y/o difusión (la convección natural existe siempre por el enfriamiento de las capas más externas de la solución a causa de la evaporación de agua). Esta etapa tampoco restringe, de ordinario, la llegada de oxígeno hacia el cátodo, pero sí condiciona una baja concentración de oxígeno en el límite de la capa límite.
- Por último, las moléculas de oxígeno tienen que atravesar exclusivamente por difusión la delgada capa estacionaria de líquido adyacente al cátodo; esta etapa suele determinar la velocidad de llegada de oxígeno al cátodo, por lo que tiene una marcada participación en la polarización de concentración.

La polarización de concentración pierde importancia sólo cuando el proceso catódico procede a baja densidad de corriente y la velocidad de suministro de oxígeno es relativamente elevada. Bajo estas condiciones se cumple con bastante aproximación la mencionada ecuación de Tafel, característica de la polarización de activación, con una pendiente *b* que se acerca al valor de 0,12 y a unos valores de *a* que dependen de la concentración de oxígeno disuelto.

Al aumentar la densidad de corriente, aparece en la curva de polarización una zona de rápido crecimiento de la polarización de concentración hasta que se produce el salto de potencial representado en la Figura 4.8. Este salto corresponde a la corriente límite o máxima posible para el proceso de reducción de oxígeno. Su valor *i<sub>d</sub>* puede calcularse de modo sencillo a partir de las leyes de la difusión, y considerando que todo el oxidante que llega a la superficie catódica se reduce, y por tanto, el gradiente de concentración alcanzaría el valor máximo.

Si *C<sub>0</sub>* es la concentración de oxígeno disuelto en la masa de la solución (límite externo de la capa límite), *D* es el coeficiente de difusión, y se admite que la difusión ocurre a través de una delgada capa de electrólito de espesor efectivo, *δ*, adyacente a la superficie del cátodo, se puede establecer la siguiente igualdad:

$$\frac{\text{gramos de O}_2}{\text{unidad de tiempo}} = \frac{\text{gramos de O}_2 \text{ que llegan al electrodo}}{\text{velocidad límite}}$$

$$(Ley de Faraday) \quad \frac{i_d}{F} = \frac{DC_0}{\delta} \quad (Ley de Fick)$$

$$i_d = \frac{FDC_0}{Eq \delta}$$

siendo:

*F* = Faraday

*D* = Coeficiente de difusión para el oxígeno

*Eq* = Equivalente electroquímico (Peso molecular del O<sub>2</sub>/4)

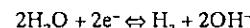
$$C_0 = \text{Concentración de oxígeno en el electrólito.}$$

*δ* = Espesor de la capa límite.

Cuando la densidad de corriente se acerca a *i<sub>d</sub>*, *C<sub>i</sub>* (concentración de oxígeno en la superficie del cátodo) tiende a cero (todo el O<sub>2</sub> que llega al cátodo se reduce formando OH<sup>-</sup>). En tales circunstancias, y en virtud de la fórmula de Nernst, que relaciona el potencial con la actividad de las especies reaccionantes, la polarización debe aumentar muy rápidamente (el potencial baja rápidamente) puesto que:

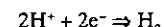
$$E = E_0 + \frac{RT}{nF} \log C_i$$

En realidad, el potencial no puede bajar de modo indefinido, ya que se presentarán nuevas reacciones de electrodo, siendo la más corriente la de formación de hidrógeno por reducción del agua según la reacción (Figura 4.8)



#### 4.4.2. Reacción de reducción de protones

Constituye la reacción catódica principal en el caso de metales más activos que el hidrógeno en contacto con soluciones ácidas. En estas condiciones el metal puede disolverse de manera que las reacciones anódica y catódica se den en el sentido:



como es necesario, desde el punto de vista termodinámico, para el funcionamiento de la pila de corrosión.

La reacción global para la descarga del ión hidrógeno  $2H^+ + 2e^- \leftrightarrow H_2$  comprende diversos pasos, no siempre perfectamente clarificados. Éstos parecen ser:

- a) Difusión de iones hidrógeno hidratados hacia el cátodo.

- b) Pérdida de moléculas de H<sub>2</sub>O.  
 c) Descarga de los iones hidrógeno (H<sup>+</sup> + e<sup>-</sup> → H adsorbido).  
 d) Recombinación de los átomos de hidrógeno adsorbidos sobre la superficie metálica para dar H<sub>2</sub>.  
 e) Difusión de las moléculas de hidrógeno alejándose del cátodo o formación y desprendimiento de burbujas de gas hidrógeno.

En medios ácidos la polarización de concentración resulta insignificante debido a la alta concentración de protones en estos medios, a la movilidad del ion hidrógeno como consecuencia de su pequeño tamaño y peso, lo que aumenta el coeficiente de difusión, y de su condición de partícula cargada, lo que la hace sensible a un campo eléctrico y permite su transporte por migración. Por otra parte, la circunstancia de que el producto de reacción sea un gas permite su separación de la superficie del cátodo en forma de burbujas y, por tanto, no necesita difundir para alejarse del electrodo. Además, la agitación del electrolito por estas burbujas ayuda al transporte de materia por convección y reduce el espesor de la capa límite de difusión. Por estas razones, los cambios de concentración junto al electrodo son de pequeña magnitud y en muchos casos despreciables.

Por el contrario, no hay forma de prescindir de la polarización de activación en las reacciones electroquímicas relacionadas con la energía de activación para el intercambio electrónico. Por ello, en medios de conductividad elevada, en los que la polarización de resistencia es también insignificante, circunstancia que se da normalmente, pues los productos de corrosión habituales suelen ser solubles en medio ácido, se cumple con bastante exactitud la relación semilogarítmica entre potencial y densidad de corriente propia de la polarización de activación.

Representando en una gráfica de coordenadas *η* y los log *i* las diferentes curvas de polarización para la reacción de formación de hidrógeno, sobre distintos metales de comportamiento catódico, se obtiene la Figura 4.9, formada por una

serie de tramos casi paralelos. Los valores de  $b$  son apreciablemente constantes (alrededor de 0.120 V), pero los de  $a$  potencial en circuito abierto difieren considerablemente de un metal a otro. Sólo en el caso de que los electrones se transviesen al protón desde el platino, el potencial de descarga coincide con el termodinámico (de Nernst). Si la descarga se produce sobre otros metales se requiere un exceso de potencial catódico (sobretensión) sobre el termodinámico para que tenga lugar la reducción. Las razones para que esto sea así tienen que ver con circunstancias relativas al salto energético necesario para que se produzca el trasvase del electrón y la formación del gas y el lector los podrá encontrar en textos de electroquímica básica.

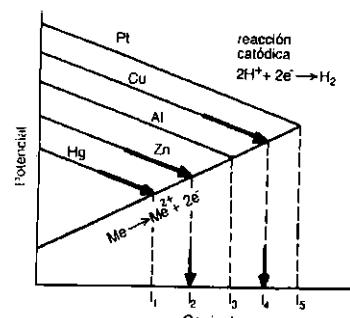


Figura 4.9. Cambios en la intensidad de corrosión en medio ácido como consecuencia de la distinta sobretensión para la descarga de hidrógeno de diferentes metales.

Como consecuencia de lo anterior, según el metal sobre el que se descargue el protón se obtienen rectas de Tafel (en representación semilogarítmica) de igual pendiente pero distinta ordenada en el origen. Si se imagina una única reacción anódica, en función del metal sobre el que tenga lugar la reacción catódica en medio ácido, la velocidad de disolución del metal o región del metal de comportamiento anódico cambiará, siendo tanto mayor cuanto menor sea la sobretensión para la descarga de hidrógeno del metal o región del metal que actúa catódicamente.

#### 4.5. Algunas precisiones sobre la obtención experimental de las curvas de polarización y sobre la medida de la $I_{corr}$ por métodos de corriente continua

Como consecuencia de la reacción anódica de corrosión se produce intercambio electrónico en el sentido de la oxidación, lo que da lugar a un determinado valor de intensidad anódica  $I_a$ . De la misma manera se produce una corriente catódica  $I_c$  igual y de signo contrario por intercambio electrónico en el sentido de la reducción en las regiones de comportamiento catódico.

En condiciones reales, cuando el metal se sitúa en el potencial de corrosión no existe corriente neta detectable, puesto que  $|I_a| = |I_c|$  pero ambas tienen distinto signo; por tanto:

$$I = I_a + I_c = 0$$

Para poder registrar la corriente que circula por la pila  $I_{corr} = I_a = |I_c|$  es preciso sacar al sistema del equilibrio, es decir, polarizar con un equipo instrumental adecuado al sistema desplazándolo del potencial de corrosión algunos milivoltios en oxidación o en reducción para obtener una corriente neta anódica o catódica, ya que en estas condiciones  $|I_a| \neq |I_c|$ .

Para el trazado en el laboratorio de las curvas de polarización se trabaja de esta manera; para la curva anódica se impone al metal en contacto con el medio en el que se pretende conocer las curvas de polarización, potenciales cada vez mayores a partir del potencial de corrosión y se registran las correspondientes respuestas del sistema en intensidad. De igual manera, para el trazado de la curva catódica se imponen potenciales inferiores al de corrosión y se registran datos de intensidad catódica neta que tendrán signo contrario a los correspondientes a la curva anódica, tal como se muestra en la Figura 4.10a. Siguiendo el procedimiento propuesto por Evans para visualizar mejor gráficamente los valores de  $E_{corr}$  e  $I_{corr}$  se puede abatir la curva catódica sobre el eje positivo de intensidades (Figura 4.10b). Por último, se

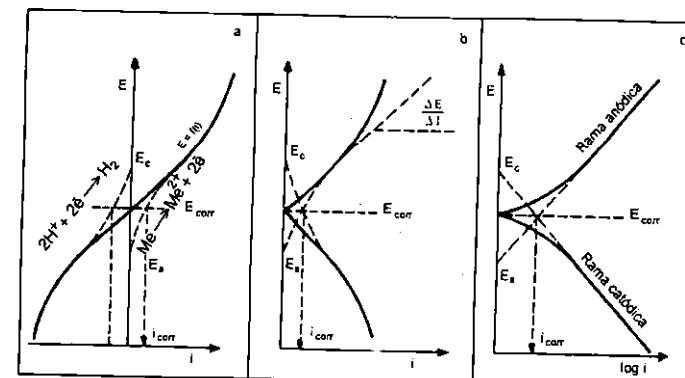


Figura 4.10. Representación de las curvas potencial-corriente para fenómenos de corrosión en los que sólo participan factores de polarización de activación. (a) Curva experimental en trazo continuo. En trazo discontinuo, las curvas correspondientes a los procesos anódico y catódico. (b) Forma de trazar el diagrama de Evans en coordenadas normales. (c) Diagrama de Evans en coordenadas semilogarítmicas ( $E$ -log  $i$ ) (tomado de González, J. A.: *Control de la Corrosión. Estudio y Medida por Técnicas Electroquímicas*).

puede establecer la representación anterior en función de  $E$  y  $\log i$ , con lo cual se obtendrán tramos rectos cuando el proceso de corrosión está controlado por fenómenos de polarización de activación (rectas de Tafel) tal como se muestra en la Figura 4.10c.

Las curvas obtenidas son experimentales y aparentes, pues no se ajustan exactamente al proceso de corrosión, teniendo en cuenta que se ha sacado al sistema del equilibrio. Se puede demostrar -y para ello se sugiere al lector que consulte textos de electroquímica aplicada a la corrosión- que los procesos reales de electrodo se ajustarían a un trazado como el mostrado en las Figuras 4.10 (b) y (c) en trazo discontinuo y ésa es la razón por la que en toda la exposición planteada en el presente capítulo los diagramas de polarización discutidos se presentaban esta forma.

Se observa en la Figura 4.10 (c) que, por encima y por debajo de los potenciales catódico y anódico en circuito abierto, las curvas anódica y catódica reales y aparentes coinciden.

El diagrama mostrado en la Figura 4.10 (c) permite además obtener gráficamente el valor

de la densidad de corriente de corrosión y, por tanto, de la velocidad de corrosión.

Puede demostrarse que es posible determinar  $I_{corr}$  sin más que observar el punto de corte de las tangentes a las curvas de polarización en la zona de activación. Este procedimiento se conoce como "de intersección".

El otro procedimiento clásico para la determinación de la  $I_{corr}$  mediante medidas en corriente continua conocido como "resistencia de polarización" se debe a Stern y Geary. Se basa en determinar experimentalmente el cociente  $\Delta V / \Delta I$  (resistencia de polarización) y las pendientes de las curvas de polarización en la región de activación.

Para ello se impone al sistema una polarización que debe ser de pequeña magnitud, habitualmente unos 10 mV, respecto al  $E_{corr}$ , con el fin de no alterarlo demasiado, sacándole de sus condiciones de operación reales que se dan cuando trabaja en el  $E_{corr}$ .

Para este valor de polarización  $\Delta V$  se registra la intensidad neta  $\Delta I$  con que el sistema responde. Conocido el cociente  $\Delta V / \Delta I$  y los valores de las pen-

dientes de las curvas de polarización anódica y catódica en la zona de activación  $\beta_a$  y  $\beta_c$ , puede demostrarse que el valor de la  $i_{corr}$  vendría dado por:

$$i_{corr} = \frac{b_a - b_c}{2.3(b_a + b_c)} \times \frac{\Delta I}{\Delta V}$$

$$i_{corr} = \frac{B}{R_p} \text{ siendo } B = \frac{b_a - b_c}{2.3(b_a + b_c)}$$

puesto que las pendientes de Tafel pueden considerarse contantes.

#### Bibliografía del Capítulo 4

- Evans, U. R.: *An introduction to metallic Corrosion*. De. Arnold Londres, 1981.  
 González, J. A.: *Control de la corrosión. Estudio y medida por técnicas electroquímicas*. CSIC. Madrid, 1989.  
 Jones, D. A.: *Principles and preventions of corrosion*. Macmillan Publishing Company Nueva York, 1992.

- Otero, E. y Räuchle, F.: *Lecciones de corrosión y protección de materiales metálicos* Apuntes Facultad de Químicas. Universidad Complutense de Madrid, 1994 (publicación interna).  
 Uhlig, H. H.: *Corrosión y control de corrosión* Urmo, Bilbao, 1970.

- 5.1. Introducción
- 5.2. Influencia de distintas variables sobre la cinética de corrosión de materiales metálicos que operan en medios aéreos a pH neutro o alcalino
- 5.3. Influencia de distintas variables sobre la cinética de corrosión de metales que operan en medio ácido
- 5.4. Influencia de distintos factores sobre la curva de polarización anódica

## DIAGRAMAS DE EVANS

### 5.1. Introducción

Una vez conocido el trazado que presentan las curvas de polarización y las razones que justifican este trazado, se dispone de una herramienta muy útil para estudiar la influencia de distintas variables sobre la velocidad de corrosión de un material metálico cuando se encuentra en contacto con un medio agresivo determinado. El procedimiento para analizar esta influencia sería establecer cómo cambia el trazado de la curva o las curvas de polarización anódica y catódica por efecto de la variable en cuestión. Las modificaciones en el trazado de las curvas de polarización cambiaría el valor de la intensidad de corrosión y, en consecuencia, modificaría la velocidad de corrosión directamente dependiente de ella.

Se debe a Evans este procedimiento de análisis en estudios sobre cinética de corrosión, y se conocen como diafragmas de Evans las representaciones de ambas curvas de polarización en coordenadas correspondientes a potencial e intensidad, concretamente al log I para obtener líneas rectas cuando se trata de fenómenos de activación. En este tipo de representaciones el eje de abcisas donde se representa el log I no comienza en  $I = 0$  para obviar el hecho, ya descrito, de que la ecuación de Tafel no se cumple para valores muy pequeños de I. Se parte, por tanto, de valores de I a partir de los que se cumple la ley de Tafel. Conviene precisar que deben representarse valores de intensidad y no de densidad de corriente, puesto que la intensidad que pasa por ánodo y cátodo como consecuencia del funcionamiento de la pila de corrosión es la misma. Sin embargo, al no ser habitualmente iguales las superficies anódica y catódica las densidades de corriente respectivas tampoco lo son.

Para el manejo de diagramas de Evans es preciso establecer previamente algunas simplificaciones, que facilitan el proceso de análisis, y algunos conceptos a los que se hará referencia posteriormente a lo largo del capítulo; concretamente nos referimos a qué se entiende por control catódico, anódico, mixto y de resistencia.

Cuando el mecanismo de la corrosión consiste en el funcionamiento de múltiples pequeñas

micropilas originadas como consecuencia de la presencia de distintos tipos de heterogeneidades a lo largo de la superficie del metal o en su entorno, se hará la abstracción de considerar el funcionamiento de una única región anódica de superficie  $S_A$ , resultado de la integración de todas las pequeñas regiones locales de comportamiento anódico. De igual manera se considerará una única región catódica de superficie  $S_C$  obtenida por integración de todas las zonas catódicas y, por tanto, equivalente a la acción conjunta de todos los cátodos locales distribuidos a lo largo de la superficie expuesta. Por supuesto,  $S_A$  y  $S_C$  no tienen por qué ser iguales y, de hecho, casi nunca lo son.

Con esta simplificación, es posible superponer gráficamente las dos curvas reales de polarización. Recordamos al lector que no es posible acceder experimentalmente de forma directa a estas curvas reales y que debe hacerse a partir del trazado de las curvas experimentales, tal y como se puso de manifiesto en el capítulo anterior.

a) **Control Catódico.** Correspondría a un sistema metal-medio para el cual las curvas de polarización presentan un trazado del tipo representado en la Figura 5.1a, en el cual la pendiente de la curva de polarización catódica correspondiente a la electronización del oxidante es significativamente mayor que la correspondiente a la curva anódica. Cualquier modificación en el sistema que cambie la pendiente de la curva anódica no modificaría de forma relevante el valor de la  $I_{corr}$  como se muestra en la Figura 5.1b. Sin embargo, la misma modificación en la curva catódica introduciría un cambio mucho más significativo en la  $I_{corr}$  (Figura 5.1c). Incluso, en algunos sistemas en que la reacción catódica aparece bajo fuerte control difusional podría ocurrir que cambios en la pendiente de la curva anódica entre ciertos márgenes no introdujeran modificación alguna en el valor de la  $I_{corr}$  como se aprecia en la Figura 5.2.

Cuando se dan estas circunstancias se dice que el sistema está bajo control catódico, y, curiosamente, para lograr reducciones signifi-

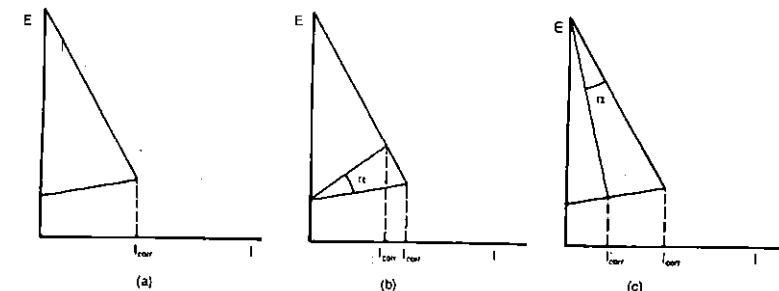


Figura 5.1. a) Curvas de polarización mostrando un sistema bajo control catódico. b) Cambio insignificante en la intensidad de corrosión cuando la pendiente de la curva de polarización anódica cambia en un ángulo  $\alpha$ . c) Cambio significativo en la intensidad de corrosión cuando la pendiente de la curva de polarización catódica cambia un ángulo  $\alpha$ .

cativas de la velocidad de disolución del metal en las regiones anódicas se debe actuar sobre la reacción catódica tratando de introducir factores que aumenten su grado de polarización puesto que, como se ha comentado, cambios en el trazado de la curva anódica no modifican apreciablemente la  $I_{corr}$ .

b) **Control Anódico.** El concepto de sistema bajo control anódico es similar al anterior pero al contrario, en el sentido de que se trataría de

sistemas en los que la pendiente de la curva de polarización anódica es apreciablemente mayor que la correspondiente a la curva catódica. En consecuencia, y siguiendo el mismo razonamiento que en el caso anterior, se puede concluir que sólo cambios en el trazado de la curva anódica introducirán modificaciones importantes en el valor de la  $I_{corr}$ .

c) **Control Mixto.** Cuando las pendientes de las curvas anódica y catódica son similares se dice que el sistema se encuentra bajo

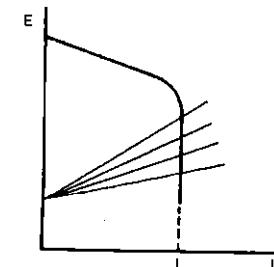


Figura 5.2. Sistema bajo fuerte control catódico por aparición de fenómenos de polarización de difusión. Cambios en la pendiente de la curva de polarización anódica no modifican el valor de  $I_{corr}$ .

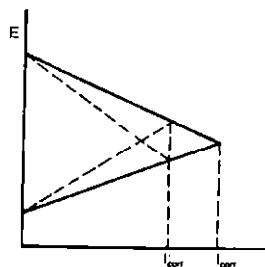


Figura 5.3. Sistema bajo control mixto. Los cambios de pendiente en las curvas de polarización anódica o catódica modifican por igual la  $I_{corr}$ .

control mixto. En estas condiciones cambios similares en el trazado de las curvas de polarización anódica o catódica conducirán a modificaciones similares en el valor de la  $I_{corr}$ , como se muestra esquemáticamente en la Figura 5.3.

d) **Control de Resistencia.** Cuando existen factores que introducen una fuerte caída óhmica en el circuito de corrosión, generalmente en el electrolito, al ser  $R \neq 0$   $E_C - E_A \neq 0$  y, por tanto, cuando ánodo y cátodo están en cortocircuito, es decir, cuando la pila de corrosión funciona en condiciones reales  $E_C \neq E_A$ . En estas condiciones el sistema no trabaja a un potencial "casi común" conocido como potencial de corrosión. El  $E_{corr}$ , por tanto, no quedaría definido, ánodos y cátodos presentarían potenciales perfectamente diferenciados, y, precisamente, el valor de  $R$  del circuito se constituye en el factor condicionante que controla la  $I_{corr}$ , como queda representado en la Figura 5.4.

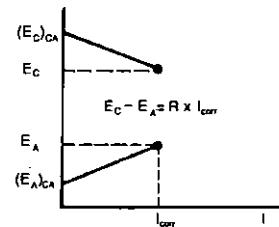


Figura 5.4. Sistema bajo control de resistencia.

Se puede conocer que un sistema se encuentra bajo control catódico observando que el potencial "común" al que trabaja el metal ( $E_{corr}$ ) en operación se sitúa próximo al potencial termodinámico definido por Nernst, correspondiente a la reacción anódica en circuito abierto. De igual manera se reconoce que un sistema está bajo control anódico si el  $E_{corr}$  se sitúa cerca-

no al potencial para la reacción catódica en circuito abierto.

Si el sistema está bajo control mixto, el  $E_{corr}$  sería aproximadamente intermedio a los valores de los potenciales anódico y catódico en circuito abierto, y, por último, si el sistema aparece bajo control de resistencia, al realizar, con un electrodo de referencia, medidas de potencial sobre la estructura metálica, se observarían fluctuaciones, dado que las regiones anódicas y catódicas de las pilas de corrosión no trabajan a un potencial común.

A lo largo de los siguientes apartados se verá, utilizando diagramas de Evans, el efecto de distintas variables sobre la velocidad de corrosión.

### 5.2. Influencia de distintas variables sobre la cinética de corrosión de materiales metálicos que operan en medios aireados a pH neutro o alcalino

En estas condiciones, habitualmente, la reacción catódica es la reducción de oxígeno.

#### 5.2.1. Influencia de la velocidad de desplazamiento del electrolito sobre la superficie metálica

La Figura 5.5 muestra el diagrama de Evans correspondiente a esta situación para el caso del hierro. Si el electrolito está en reposo ( $V = 0$ ) y teniendo en cuenta las dificultades que el oxígeno tiene para acceder a las regiones catódicas de las pilas de corrosión (ver Capítulo 4), el fenómeno de polarización de concentración o difusión aparece en seguida de manera que la zona de activación es corta y la intensidad de corrosión viene condicionada por el control difusional, siendo su valor pequeño, definido por a en la Figura 5.5. En estas condiciones, el fenómeno de corrosión aparece bajo un fuerte control catódico.

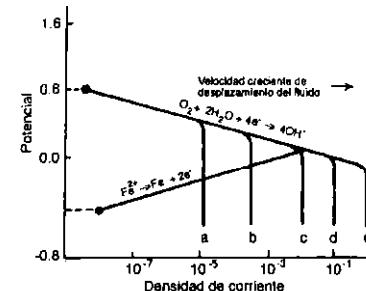


Figura 5.5. Efecto de la velocidad de circulación del fluido sobre el trazado de la curva de polarización catódica en sistemas bajo control difusional.

Si el electrolito comienza a moverse se generan corrientes de convección forzada, lo que favorece el acceso de oxígeno hasta el límite de la capa límite de difusión. Por otra parte, la etapa difusional controlante, que consiste en llevar el oxidante a través de la capa de difusión hasta la superficie catódica, también se mejora al aumentar el gradiente de concentración y disminuir el espesor de la capa límite.

Como consecuencia de todo ello llega mayor cantidad de oxígeno por unidad de tiempo a las regiones fuente de electrones, lo que motiva un aumento de la zona de Tafel de la curva de polarización catódica. El fenómeno de polarización de difusión caracterizado por el cambio brusco de pendiente aparece más tarde y la intensidad de corrosión aumenta hasta b. El sistema, de nuevo en estas condiciones, aparece bajo control catódico y, por tanto, sigue siendo muy sensible a lo que ocurre en el cátodo.

Un nuevo aumento de la velocidad de desplazamiento del electrolito y, debido a las mismas consideraciones anteriores, supondría un aumento de la  $I_{corr}$ , y, por tanto, de la velocidad de corrosión del metal correspondiente hasta c. A partir de este momento el sistema deja de estar bajo control catódico y pasa a estar bajo control mixto, lo que significa que la  $I_{corr}$  ya no es sensible sólo a lo que ocurre en el cátodo, sino que queda definida también

por el trazado que presente la curva de polarización anódica. Como consecuencia de ello, aumentos mayores de la velocidad de desplazamiento del electrolito (curvas d y e) no producen aumentos en la  $I_{corr}$ . La Figura 5.6 es complementaria de la anterior y muestra la variación de la velocidad de corrosión en función de la velocidad de desplazamiento del electrolito.

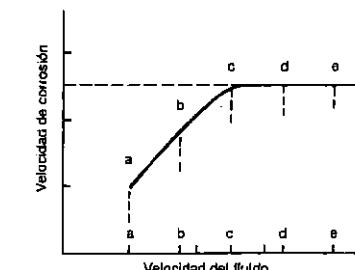


Figura 5.6. Efecto de la velocidad de circulación del fluido sobre la velocidad de corrosión en sistemas bajo control difusional (tomado de González, J. A.: Control de la Corrosión. Estudio y Medida por Técnicas Electroquímicas).

Los conceptos descritos se pueden generalizar en el sentido de que cualquier factor que facilite la llegada del oxidante al cátodo en fenómenos de corrosión bajo control catódico conducirá a aumentos de la velocidad de corrosión. De igual manera, cualquier aumento en la concentración del captador de electrones en el electrolito aumentará el valor del potencial catódico en circuito abierto (potencial de Nernst para la reacción catódica) e introducirá cambios en la curva de polarización catódica, aspecto éste que se tratará a continuación, provocando aumentos en la  $I_{corr}$ .

En línea con lo expuesto cualquier variable que modifique la solubilidad del oxígeno en el electrolito modificará también la cantidad de oxígeno disuelto, y la velocidad con que se llevan a cabo los fenómenos de su transporte, lo que permitirá la modificación del trazado de la curva de polarización catódica y cambiará, en definitiva, el valor

de la  $I_{corr}$ . A continuación se tratarán algunos ejemplos:

a) *Efecto de la temperatura.* La Figura 5.7 muestra los valores de solubilidad del oxígeno con la temperatura. La solubilidad crece hasta temperaturas de aproximadamente 70-80°C como es habitual en la mayoría de los fenómenos químicos de solubilidad, tanto de sólidos como de líquidos o gases. Por encima de esta temperatura, y debido a la aparición de fenómenos de arrastre de vapor, la solubilidad del oxígeno disminuye. La Figura 5.8 indica esquemáticamente las modificaciones que sufriría la curva de polarización catódica y el correspondiente diagrama de Evans considerando que el sistema trabaja a distintas temperaturas, por encima y por debajo del máximo de solubilidad. A medida que aumenta la solubilidad del oxígeno el fenómeno de polarización de difusión aparece más tarde, la zona de activación o de Tafel se alarga, la intensidad de corrosión aumenta y, en consecuencia, también lo hace la velocidad de corrosión.

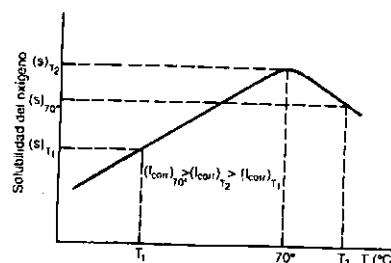


Figura 5.7. Cambio en los valores de solubilidad del oxígeno con la temperatura.

Debe tenerse presente que, aunque no se ha reflejado en el esquema, cambios de la temperatura también introducirán pequeñas modificaciones en el valor del potencial catódico en circuito abierto, teniendo en cuenta la participación de esta variable en la ecuación de Nernst.

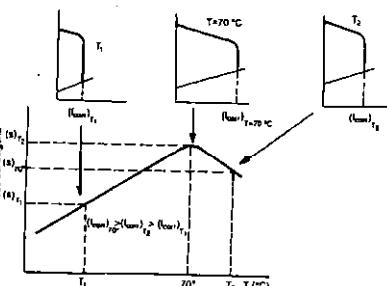


Figura 5.8. Influencia de la solubilidad del oxígeno sobre el trazado de la curva de polarización catódica e indirectamente sobre la intensidad de corrosión en medios aireados a pH neutro o alcalino.

b) *Influencia del contenido en sales del electrolito.* La solubilidad del oxígeno en agua depende también del tipo de sales presentes en el electrolito y de su concentración. En concreto, se analiza a continuación el caso del NaCl, situación de interés por su importancia teniendo en cuenta que es muy habitual que los materiales metálicos se encuentren en contacto con él (instalaciones portuarias, barcos, zonas costeras próximas al mar donde la atmósfera está contaminada por NaCl, etc.). Se observa en la Figura 5.9 que la solubilidad del O<sub>2</sub> alcanza un máximo para una concentración en NaCl del 3% en peso. Cuando la concentración del NaCl en el electrolito alcance este valor, se obtendrán las regiones de activación más largas en la curva de polarización catódica y, por tanto, los valores mayores de  $I_{corr}$  considerando exclusivamente esta variable.

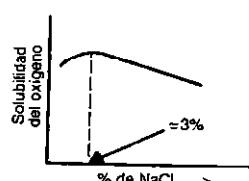


Figura 5.9. Influencia de la concentración de NaCl sobre la solubilidad del oxígeno en agua.

Concentraciones de la sal superiores o inferiores al 3% darán lugar a velocidades de corrosión menores. Desafortunadamente, la concentración de NaCl en agua de mar es precisamente próxima al 3%.

La influencia es tan marcada, que la representación de la velocidad de corrosión en función de la concentración de NaCl en el electrolito mostrada en la Figura 5.10 presenta un trazado casi idéntico al correspondiente a la Figura 5.9. En definitiva, en fenómenos de corrosión en que la reacción catódica es la electronización del oxígeno la velocidad de corrosión del metal varía por efecto de distintas variables igual que lo hace la solubilidad del oxígeno en función del valor que tomen esas variables.

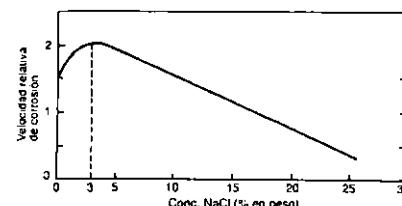


Figura 5.10. Relación entre velocidad de corrosión y concentración de NaCl en el electrolito cuando la reacción catódica es la reducción del oxígeno (tomado de Uhlig, H.: *Corrosion and Corrosion Control*).

### 5.2.2. Influencia de la relación de áreas ánodo/cátodo

A medida que la superficie catódica aumenta respecto a la superficie anódica, mayor cantidad de oxígeno llega a las regiones fuente de electrones en la unidad de tiempo, lo que se traduce en aumentos en el potencial catódico en circuito abierto y en un retraso en la aparición del fenómeno de polarización de concentración.

La Figura 5.11 muestra este efecto para el hierro aislado y para el par bimetalico Fe/Pt. Si ambos metales están en contacto, el Pt, con potencial de reducción superior, actuará catódicamente y el Fe lo hará anódicamente.

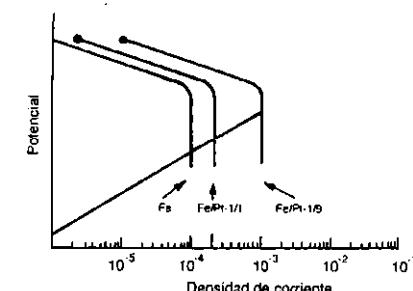


Figura 5.11. Efecto de la relación de áreas sobre la intensidad de corrosión en el par bimetalico Fe/Pt en contacto con medios aireados a pH neutro o alcalino (tomado de González, J. A.: *Control de la Corrosión. Estudio y Medida por Técnicas Electroquímicas*).

Si se trata de hierro aislado se puede considerar que si es S la superficie expuesta S/2 sería área anódica y S/2 área catódica en un fenómeno de corrosión por micropilas. Si a la superficie S de hierro expuesta se une en cortocircuito una superficie S de platino, la superficie catódica estaría constituida por todo el Pt expuesto, es decir, S que es el doble de la superficie catódica expuesta en el caso de tener sólo el hierro aislado.

En estas condiciones, como se observa en la Figura 5.11, para una relación de áreas 1/1 se duplicaría la  $I_{corr}$  y aumentaría la velocidad de corrosión del hierro. Si la relación de áreas fuera 1/9 se produciría un aumento de un orden de magnitud en la velocidad de corrosión.

En general, es norma de buena práctica y de la máxima importancia que si es preciso situar metales disimilares en contacto eléctrico, al menos debe procurarse que la relación de áreas sea siempre favorable al metal de comportamiento anódico y no al revés.

### 5.2.3. Influencia de la presencia de oxidantes más fuertes que el oxígeno

Como ya se ha enunciado reiteradamente, en fenómenos de corrosión electroquímica la reac-

ción catódica es la reducción del oxidante más fuerte presente en el electrolito. En consecuencia, si apareciera disuelto un captador de electrones más fuerte que el oxígeno como el  $\text{Cu}^{2+}$ , por ejemplo (este caso ha sido estudiado al describir la pila Daniell) sería éste el que fijara los electrones procedentes de la reacción anódica.

La Figura 5.12 representa el efecto sobre la  $I_{\text{corr}}$  que ejercerá la presencia de oxidantes más fuertes que el oxígeno, como el catión  $\text{Fe}^{3+}$  o el anión  $\text{NO}_3^-$ .

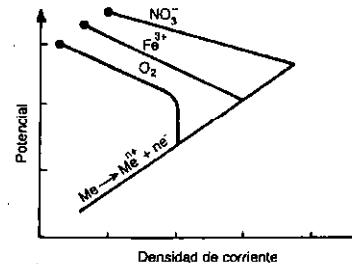


Figura 5.12. Aumento de la  $I_{\text{corr}}$  como consecuencia de la despolarización catódica ejercida por oxidantes más fuertes que el oxígeno, como el  $\text{NO}_3^-$  y el  $\text{Fe}^{3+}$ .

En ambos casos la curva de polarización catódica comenzaría a potenciales en circuito abierto superiores, al tratarse de oxidantes más fuertes y además el fenómeno de polarización de difusión no aparecería, o lo haría más tarde, teniendo en cuenta la previsible mayor abundancia de estas especies en el electrolito respecto al oxígeno, de muy baja solubilidad, y a una mayor facilidad en su transporte (podrían ser transportadas por migración). La consecuencia inmediata sería un aumento de la velocidad de corrosión del metal correspondiente que se disolvería, en general, a través de una reacción del tipo:

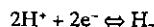


a la que correspondería una curva de polarización anódica como la representada en la Figura 5.12.

Es preciso llamar la atención sobre el hecho de que, en presencia de oxidantes fuertes, puede darse un fenómeno nuevo conocido como "pasivación" si el metal expuesto es capaz de formar capas pasivas, en cuyo caso la  $I_{\text{corr}}$  y la correspondiente velocidad de corrosión pueden disminuir incluso de forma muy relevante. Estas circunstancias serán descritas en el Capítulo 6 dedicado a pasivación.

### 5.3. Influencia de distintas variables sobre la cinética de corrosión de metales que opera en medio ácido

En estas condiciones, y siempre que se trate de metales más activos que el sistema correspondiente a la reducción de protones, y, por supuesto, en ausencia de oxidantes más fuertes, la reacción catódica es la formación de gas hidrógeno:



#### 5.3.1. Influencia del pH

Como ya se ha descrito, la reacción de reducción de protones no presenta fenómenos de polarización de difusión y, por tanto, las curvas de polarización catódica correspondientes muestran un trazo recto de Tafel correspondiente a la existencia exclusivamente de fenómenos de polarización de activación.

A medida que crece la concentración de protones aumenta el potencial en circuito abierto para la reacción de reducción de protones, de manera que la curva de polarización catódica correspondiente se situaría paralela, teniendo en cuenta que la pendiente de Tafel se mantiene prácticamente constante y aproximadamente igual a 0,12 V y por encima de la correspondiente para concentraciones inferiores de protones.

En consecuencia, la  $I_{\text{corr}}$  aumentaría al disminuir el pH del electrolito en contacto con el metal desde  $I_{\text{corr}}$  a  $I'_{\text{corr}}$ , como se observa en la Figura 5.13 para el caso del hierro operando en contacto

con un medio ácido a distintos pH, siendo  $(\text{pH}_1) > (\text{pH}_2)$ .

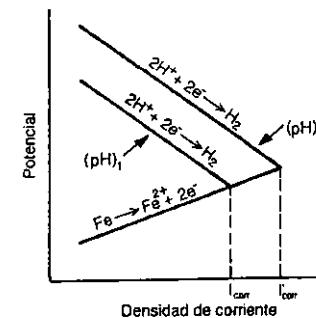


Figura 5.13. Influencia del pH sobre la velocidad de corrosión en fenómenos de corrosión en medio ácido.

#### 5.3.2. Influencia de la sobretensión para la descarga de hidrógeno

Como ya se ha expuesto, el hidrógeno, como ocurre con la mayoría de los gases, sólo se descarga al potencial termodinámico marcado por la ecuación de Nernst cuando los electrones son suministrados al protón a partir del platino. Si la descarga se lleva a cabo sobre otro metal se requiere un sobrepotencial catódico para que tenga lugar el intercambio electrónico y se lleve a cabo la descarga.

De acuerdo con lo anterior, para una determinada actividad o concentración de protones se obtienen familias de rectas de aproximadamente igual pendiente y distinta ordenada en el origen en función del metal sobre el que se produce la electronización del protón, como queda representado en la Figura 5.14.

Se puede observar el comportamiento de metal zinc de alta pureza en contacto con un medio ácido. El mecanismo de corrosión será por microporos con reacción anódica:

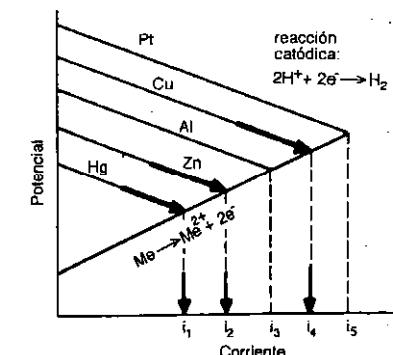
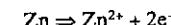
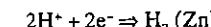


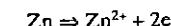
Figura 5.14. Efecto de la sobretensión para la descarga de hidrógeno del metal aleante o impureza de comportamiento catódico sobre la velocidad de corrosión ácida del zinc.

y reacción catódica correspondiente a la descarga de hidrógeno sobre Zn:

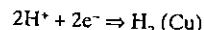


Si en lugar de zinc puro se tratara de una aleación base zinc o de un zinc con impurezas de otros elementos metálicos, microestructuralmente en el material aparecerían distintas fases, unas ricas en el metal base y otras u otras más Enriquecidas en el elemento o elementos aleantes, o bien una única fase en la que el elemento aleante no se distribuiría homogéneamente debido a fenómenos de segregación.

Si el elemento aleante o impureza fuera cobre por ejemplo, la fase o región más activa y, por tanto, el ánodo de la pila de corrosión estaría constituido por la fase o zona más rica en zinc y las zonas catódicas se localizarían sobre la fase o regiones con mayor contenido en cobre. De acuerdo con esto, la reacción anódica sería igual que en el caso anterior:



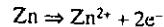
Por el contrario, la reacción de electronización correspondería, en este caso, a la reducción de protones sobre la fase o región rica en cobre.



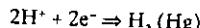
En el primer caso la velocidad de corrosión de la aleación vendría dada por  $I_a$ . En el segundo, por  $I_c$ .

Se puede concluir, generalizando el caso anterior, que la presencia como elemento aleante o impureza de metales que presentan menor sobretensión para la descarga de hidrógeno aumenta la velocidad de corrosión ácida del metal base.

Si el elemento aleante o impureza presenta mayor sobretensión que el metal base, caso, por ejemplo, de una amalgama Zn-Hg, de nuevo la reacción anódica se localizaría sobre las regiones ricas en zinc, y será la misma que en el caso anterior.



La reacción catódica corresponderá a la reducción de protones sobre la fase o región rica en mercurio



La intersección de las correspondientes curvas de polarización define ahora una  $I_a$  inferior, lo que permite generalizar en el sentido de que la presencia de impurezas o elementos aleantes de alta sobretensión para la descarga de hidrógeno reduce la velocidad de corrosión ácida del metal base.

Se debe advertir que, en los ejemplos anteriores, en todos los casos, el elemento aleante o impureza analizada (cobre y mercurio) presentan comportamiento catódico respecto al metal base zinc. Por lo tanto, la descarga de hidrógeno se lleva a cabo siempre sobre la fase o región rica en el elemento de adición, lo que permite que se deje sentir el efecto de las diferentes sobretensiones. Si el elemento añadido fuera más activo que el metal base, la reacción catódica siempre tendría lugar sobre el mismo metal (zinc o fase rica en zinc) y, en consecuencia, no se apreciarían cambios en la velocidad de corrosión por efecto de la sobretensión.

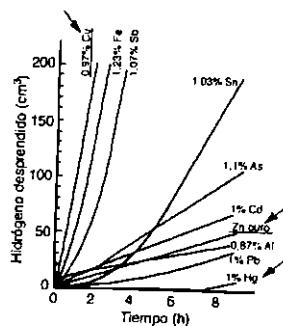
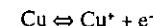


Figura 5.15. Efecto de la presencia como alcantes del zinc de diferentes metales con distinta sobretensión para la descarga de hidrógeno sobre la cantidad de metal disuelto, medida a través de la cantidad de hidrógeno desprendido en la reacción catódica (tomado de Scully, J. C.: *The Fundamentals of Corrosion*).

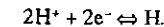
La Figura 5.15 proporciona datos experimentales que muestran lo expuesto en el presente apartado. En ella se representa la cantidad de gas hidrógeno desprendido (que es una medida indirecta de la cantidad de metal disuelto, puesto que, para el caso del zinc analizado, por cada molécula de hidrógeno formada un átomo de zinc para la solución) respecto al tiempo de exposición para zinc de alta pureza y para aleaciones de zinc con metales que presentan distinta sobretensión para la descarga de hidrógeno. Se observa cómo, para un tiempo de exposición determinando, la cantidad de hidrógeno desprendido, y por tanto, la cantidad de metal disuelto, es muy pequeña para aleaciones Zn-1% Hg, mayor para zinc puro y mucho más significativa para aleaciones Zn-0,97% Cu.

### 5.3.3. Influencia de la presencia de aniones acompañantes del catión

El cobre sería inerte a la corrosión ácida si en el medio no existiera más oxidante que el protón. Sin embargo, el potencial para el sistema

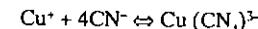


puede disminuir apreciablemente cuando la actividad del catión  $\text{Cu}^+$  en el medio es muy baja, y situarse por debajo del potencial para el sistema



En estas condiciones sí sería termodinámicamente posible la corrosión del cobre con reacción catódica de reducción de protones.

Esta situación puede darse cuando en el medio aparece un complejante del catión  $\text{Cu}^+$ , por ejemplo  $\text{CN}^-$ . En presencia de exceso de  $\text{CN}^-$  se forma el complejo tetracianurado de cobre, que presenta una alta constante de estabilidad:



$$K = \frac{[\text{Cu}(\text{CN})_4^{3-}]}{[\text{Cu}^+] [\text{CN}^-]^4}$$

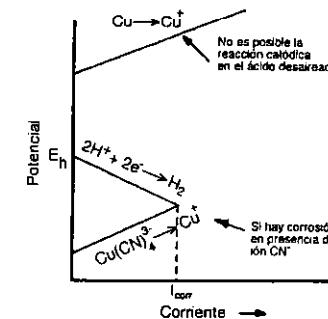


Figura 5.16. Diagrama de Evans mostrando el efecto de un complejante del cobre en la corrosión de este metal en medio ácido. En ausencia de  $\text{CN}^-$  no se da corrosión del cobre. En presencia de  $\text{CN}^-$ , el cobre se corroerá con una velocidad equivalente a  $I_{corr}$  (tomado de Scully, J. C.: *The Fundamentals of Corrosion*).

Como consecuencia de ello, la cantidad de  $\text{Cu}^+$  libre en presencia de cianuro es sumamente baja (del orden de  $10^{-21}$  iones gramo/litro para una concentración de  $\text{CN}^- 0,1\text{M}$ ). En estas condiciones el potencial para el sistema  $\text{Cu} \rightleftharpoons \text{Cu}^+ + e^-$  toma el valor

$$E = 0,52 + RT/F \lg 10^{-21}$$

$$E = -0,72\text{V para } T = 25^\circ\text{C}$$

El sistema se hace más activo que el correspondiente a la formación de  $\text{H}_2$  a partir de  $\text{H}^+$  y tiene lugar la corrosión ácida del cobre. Las dos situaciones analizadas quedan reflejadas en el diagrama de Evans representado en la Figura 5.16.

### 5.4. Influencia de distintos factores sobre la curva de polarización anódica

Cualquier circunstancia que modifique el potencial en circuito abierto o la pendiente de la curva de polarización anódica, influirá sobre el valor de la  $I_{corr}$ .

Es típico el caso de que aparezca en el medio un anión capaz de formar un complejo estable con el catión metálico. El potencial en circuito abierto para la reacción anódica definido por la ecuación de Nernst disminuirá al disminuir la ( $\text{Me}^{n+}$ ) en solución:



$$E = E^0 + 0,059/n \log (\text{Me}^{n+})$$

y, por tanto, aumentará la  $I_{corr}$  desde  $I_{corr1}$  a  $I_{corr2}$  como se refleja esquemáticamente en la Figura 5.17.

El efecto es el mismo cuando, independientemente de cambios en el potencial en circuito abierto, se producen modificaciones en el trazo de la curva de polarización anódica.

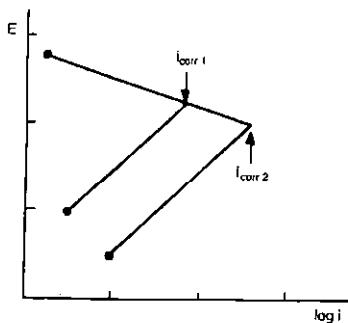


Figura 5.17. Cambio en la velocidad de corrosión como consecuencia de cambios en el potencial en circuito abierto para la reacción anódica derivada de la presencia de un complejante.

Un caso típico de despolarización anódica de importancia práctica es el causado por las bacterias sulfatoreductoras en tuberías enterradas en suelos donde aparezcan simultáneamente sulfatos y estos microorganismos. Al reducir los sulfatos a sulfuros, las bacterias provocan la sustitución de posibles capas protectoras de hidróxido ferroso por otras de sulfuro que no lo son, disminuyendo el efecto de polarización de resistencia introducido por esas capas protectoras. Teniendo en cuenta que las bacterias utilizan el hidrógeno para reducir los sulfato-

tos a sulfuros, se puede producir simultáneamente una despolarización de la semirreacción catódica de reducción de protones al desplazarse hacia la derecha la reacción  $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \leftrightarrow \text{H}_2$ . El fenómeno se refleja en el diagrama de Evans de la Figura 5.18.

La implicación en fenómenos de corrosión de microorganismos de éste y otros tipos se tratará con mayor profundidad en el capítulo dedicado a corrosión microbiológica.

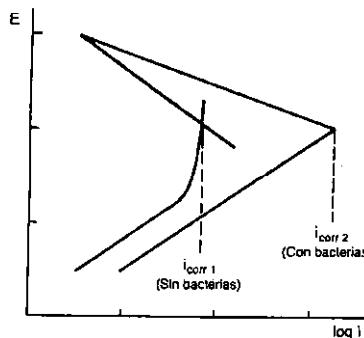


Figura 5.18. Diagrama de Evans mostrando el efecto sobre las curvas de polarización y sobre la  $i_{\text{corr}}$  de la presencia de bacterias sulfatoreductoras (tomado de González, J. A.: *Control de la Corrosión. Estudio y Medida por Técnicas Electroquímicas*).

## Bibliografía del Capítulo 5

- Evans, U. R.: *An introduction to Metallic Corrosion*. Arnold, Londres, 1981.  
 González, J. A.: *Control de la corrosión. Estudio y medida por técnicas electroquímicas*. CSIC. Madrid, 1989.  
 Jones, D. A.: *Principles and preventions of corrosion*. Macmillan Publishing Company, Nueva York, 1992.

- Otero, E. y Rauchle, F.: *Lecciones de corrosión y protección de materiales metálicos*. Apuntes Facultad de Química. Universidad Complutense de Madrid, 1994 (publicación interna).  
 Pouraix, M.: *Lecciones de corrosión electroquímica* (versión castellana). Instituto Español de la Corrosión. Madrid, 1987.

## PASIVACIÓN

- 6.1. Introducción
- 6.2. Mecanismos de pasivación
- 6.3. Características de la curva de polarización anódica en materiales metálicos pasivos
- 6.4. Concepto de potencial de Flade ( $E_f$ )
- 6.5. Pasivación en condiciones reales de operación. Selección de materiales metálicos resistentes a la corrosión
- 6.6. Influencia de determinadas variables sobre las características de las curvas de pasivación
- 6.7. Repasivación
- 6.8. Rotura local de la película pasiva

## 6.1. Introducción

Se entiende por pasividad la propiedad que presentaron determinados metales y aleaciones de permanecer prácticamente inertes en determinados medios en los cuales, de acuerdo con la termodinámica, deberían comportarse como metales activos y por tanto disolverse con velocidades altas a través de mecanismos de corrosión electroquímica.

Aunque parece que las primeras informaciones sobre el fenómeno datan de mediados del siglo XVIII fue Schönbein, casi un siglo después, en 1836, el que publicó los primeros resultados de experimentos relacionados con estos hechos. Concretamente, se describe cómo el hierro sufre ataque violento, como es previsible, en contacto con  $\text{HNO}_3$  diluido por mecanismos de corrosión ácida, con desprendimiento de  $\text{H}_2$  como reacción catódica, y, sin embargo, sumergido en  $\text{HNO}_3$  concentrado no se produce ataque, o éste ocurre con muy pequeña intensidad. También se observa que si el hierro entra en contacto con  $\text{HNO}_3$  concentrado, y a continuación se sitúa en presencia de  $\text{HNO}_3$  diluido tampoco hay ataque (ver esquema de la Figura 6.1). Parece que el  $\text{HNO}_3$  concentrado es capaz de producir ciertas transformaciones en la superficie del hierro que le permiten comportarse como lo haría un metal noble. Schönbein definió este estado del hierro como pasivo, y al fenómeno le dio el nombre de pasivación o pasividad.

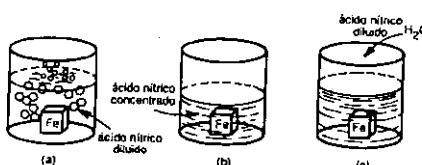


Figura 6.1. Experimento de Schönbein. (a) Corrosión ácida del hierro en contacto con  $\text{HNO}_3$  diluido. (b) El hierro permanece prácticamente inerte en contacto con  $\text{HNO}_3$  concentrado. (c) La inercia se mantiene al añadir agua (tomado de Jones, D. A.: *Principles and Prevention of Corrosion*).

Faraday comprobó más tarde que una pila formada por platino y hierro en  $\text{HNO}_3$  concentrado prácticamente no producía corriente, lo que significa que en este medio el hierro presenta alto potencial de reducción, es decir, se comporta como si fuera un metal noble. De acuerdo con este concepto, Faraday sugirió que el criterio para establecer si existe o no pasividad debería basarse en la magnitud de la corriente generada cuando el material forma pila con el platino.

La pasividad del hierro también puede inducirse por polarización anódica, es decir, obligando al material a trabajar por encima de un determinado valor de potencial. De acuerdo con esto Wagner introduce una nueva definición del fenómeno de pasivación, en el sentido de que un metal o aleación se considera pasivable si al incrementar el potencial de corrosión hacia valores más nobles (condiciones más oxidantes) la velocidad de disolución en un medio agresivo determinado es menor que la registrada a potenciales inferiores. Esta definición podría generalizarse en el sentido de que un material metálico se considera pasivable cuando al aumentar la concentración de un agente oxidante (aumento del potencial en circuito abierto para la reacción catódica, y consiguiente aumento del potencial de corrosión del material) la velocidad de corrosión es inferior a la registrada a concentraciones más bajas de oxidante. Todos estos aspectos se comprenderán mejor al analizar los conceptos electroquímicos ligados al fenómeno que se describirán en los siguientes apartados de este capítulo.

Esta propiedad de algunos metales y aleaciones es de la máxima importancia, pues permite el empleo de metales activos de precio más o menos moderado como el aluminio o el cromo en medios de alta agresividad, en los que se comportan como si fueran metales nobles.

El caso quizás más relevante por su interés industrial es el de los aceros inoxidables. El cromo es un metal capaz de pasivarse simplemente en contacto con la atmósfera a pesar de que en estas circunstancias el potencial de corrosión no es muy alto. Cuando el cromo se aleja con el hierro y entra en una concentración superior al 12%

en peso (aceros inoxidables) es capaz de transferir este comportamiento a la aleación. Estas propiedades de pasividad en aleaciones Fe-Cr fueron descritas por primera vez por Monnartz en 1911 y hoy día constituyen, sin duda, el grupo de aleaciones resistentes a la corrosión más interesantes por sus múltiples aplicaciones industriales (alimentación, energía, química, transporte, ingeniería civil, arquitectura, etc.) y por su buena relación prestaciones-precio. La Figura 6.2 muestra, sobre un diagrama de Pourbaix para el hierro, la extensión de la zona en que los aceros inoxidables muestran pasividad por formación de una capa de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  (comparar con la zona pasiva para el hierro en la Figura 2.10).

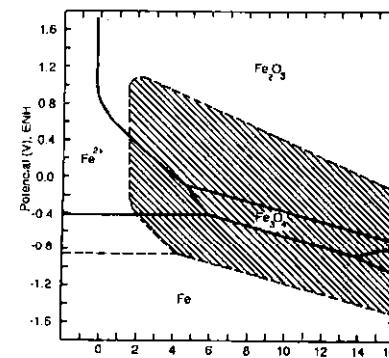


Figura 6.2. Extensión de la zona de pasividad superpuesta al diagrama de Pourbaix para el hierro en aceros inoxidables, y, en general, para aleaciones que basan esta propiedad en la formación de capas pasivas de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  (tomado de Jones, D. A.: *Principles and Prevention of Corrosion*).

## 6.2. Mecanismos de pasivación

Aunque durante mucho tiempo se mantuvo una disparidad de criterios en cuanto a cuál es la razón de la pasividad, hoy se sabe que el fenómeno puede ser consecuencia de: a) la formación de una capa de productos oxidados de muy pequeño

espesor pero compacta: adherente y de muy baja porosidad que prácticamente aísla al metal del medio. Éste es el caso más habitual. O bien, b) la presencia de capas monoatómicas, generalmente de oxígeno, absorbidas sobre la superficie metálica. Este caso es bastante menos común.

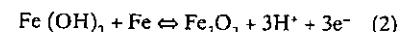
A continuación se describe el mecanismo, dedicando atención al que se basa en la formación de la película de óxido.

En muchos casos se sabe que inicialmente se forman pequeños núcleos del producto oxidado pasivante que crecen extendiéndose posteriormente a lo largo de toda la superficie. En otros, como ocurre para el caso de las aleaciones de mayor interés tecnológico, como los aceros inoxidables, el proceso transcurre a través de la formación de una monocapa de óxido que se genera simultáneamente a lo largo de toda la superficie expuesta. El mecanismo químico para el caso del hierro puede ser el siguiente:

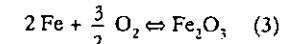
Si existen cationes metálicos en el electrolito provenientes de la reacción anódica y en presencia de  $\text{OH}^-$  provenientes de la reacción de reducción catódica de  $\text{O}_2$ :



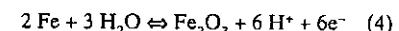
posteriormente:



Si inicialmente no existen cationes metálicos en solución, es decir, si se forma el óxido antes de que comience la reacción electroquímica de corrosión éste se puede producir por reacción química entre el metal y el oxígeno absorbido sobre su superficie:



o bien mediante la reacción:



Estas reacciones requieren para poder llevarse a cabo condiciones oxidantes –casos (1) (2) (4)– o

bien presencia de oxígeno absorbido (3) y además, en muchos casos, las reacciones dependen del nivel de acidez del medio. Se requieren por tanto condiciones electroquímicas adecuadas en cuanto a pH y potencial para que la película pueda formarse.

Además de éstos, otros factores, entre ellos especialmente la presencia de agua, condicionan a menudo el que se forme o no la película pasiva. El mecanismo de actuación de estos factores no siempre se conoce bien.

Por ejemplo, como describe el profesor Galvele, el circonio presenta una gran resistencia a la corrosión en presencia de medios ácidos no oxidantes con cloruros incluso a alta temperatura; sin embargo, si el medio es anhídrico su resistencia es muy baja, pues en ausencia de agua no es posible la formación de la capa pasiva.

Una vez formada la capa pasiva inicial constituida por una capa de óxido mono o diatómico, el crecimiento en espesor de la misma se lleva a cabo fundamentalmente como consecuencia de fenómenos de migración iónica a su través propiciados por el fuerte campo eléctrico generado entre sus extremos, teniendo en cuenta la diferencia de potencial generada entre la intercara metal-película rica en catión y, por tanto, cargada positivamente y a la intercara película-electrólito rica en anión y cargada negativamente que puede ser cercana a 1 V.

Para espesores de película del orden de Ams-troms el campo que se genera toma valores comprendidos entre  $10^6$ - $10^7$  V/cm, lo que justifica el transporte iónico por migración. A medida que la película crece el campo disminuye hasta alcanzarse un estado estacionario en el cual la velocidad de formación de la película se iguala a la velocidad de disolución de la misma en el medio.

El espesor de la película pasiva se mide por métodos elipsométricos que relacionan el espesor con el grado de alteración que sufre la luz polarizada al reflejarse sobre la superficie, o eléctricos (coulombimetría), que relaciona el espesor con el número de columpios necesarios para reducir eléctrolíticamente la película pasiva. Los espesores de las películas pasivas determinados por estos procedimientos son del orden de  $10^{-9}$  m.

### 6.3. Características de la curva de polarización anódica en materiales metálicos pasivables

Cuando se registran datos de intensidad para distintos valores de potencial anódico impuestos a un material metálico pasivable mediante un montaje potencióstático, se obtiene en general un registro como el que se muestra en la Figura 6.3 y que se expone a continuación.

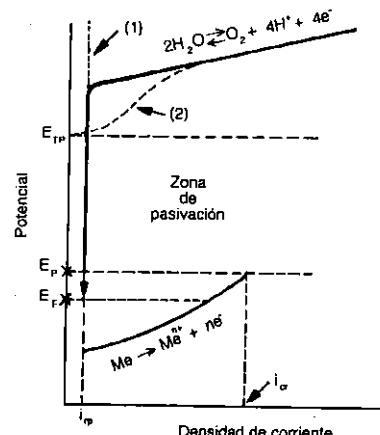


Figura 6.3. Curva de polarización anódica característica cuando se obtiene sobre un material metálico pasivable.

Cuando se imponen potenciales superiores al de Nerst para el equilibrio  $\text{Me} \leftrightarrow \text{Me}^{2+} + \text{ne}^-$  se produce el desplazamiento del mismo en oxidación, obteniéndose registros en intensidad que crecen al aumentar el potencial de forma similar a lo descrito en el Capítulo 4, referido al trazado general de las curvas de polarización anódica para materiales convencionales. Sin embargo, si el material es pasivable, para un determinado valor de potencial, conocido como potencial de pasificación ( $E_p$ ), y antes de que el sistema alcan-

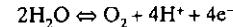
ce la corriente límite de difusión, se produce una caída significativa de la respuesta en intensidad hasta un valor conocido como densidad de corriente residual de pasificación ( $i_{rp}$ ). La disminución de la intensidad se debe a la aparición del fenómeno de pasificación originado fundamentalmente por la aparición de una capa pasiva de productos oxidados.

El valor máximo de corriente que se registra justo al situar el material al potencial de pasificación se conoce como densidad de corriente crítica de pasificación ( $i_{rc}$ ). Para tener una idea real de la importancia del fenómeno obsérvese que, por ejemplo, en el caso del hierro, en contacto con un medio ligeramente ácido una chapa de 1 mm de espesor por la que circulara una  $i_{cor}$  que podría ser del orden de  $10^{-2}$  A/cm<sup>2</sup>, tardaría en perforarse unas 50 horas. En cambio, si el hierro trabaja a un potencial superior a  $E_p$ , y en consecuencia está pasivo y la corriente que circula ( $i_{rp}$ ) tiene un valor del orden de  $10^{-5}$  A/cm<sup>2</sup>, tardaría en perforarse más de 8 años. En las mismas condiciones, el acero inoxidable duraría más de 1.000 años.

La película pasiva se mantiene estable en un margen de potenciales para los cuales la respuesta en intensidad es  $i_{rp}$ . Este intervalo de potenciales define la zona de pasificación.

Si la película pasiva es conductora de electrones, a potenciales suficientemente altos se puede desplazar en oxidación otro equilibrio de oxido-reducción distinto al correspondiente a la oxidación del metal como ya se ha comentado en capítulos anteriores. Concretamente, se producirá la oxidación del agua puesto que, en prácticamente todos los casos, este compuesto estará presente sobre la superficie metálica. Cuando se alcanza, por tanto, el potencial de oxidación del agua se produce el transvase de los electrones correspondientes a este nuevo equilibrio y comienza otra vez a registrarse un aumento en la respuesta en intensidad.

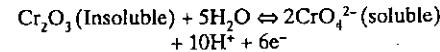
Si la capa pasiva no fuera conductora, la reacción



no podría tener lugar. En estas condiciones, y teniendo en cuenta el alto valor del campo eléctrico generado entre los extremos de la película ( $10^6$  V/cm según lo descrito en apartados anteriores), se produce la migración iónica a través de la película, con el consiguiente crecimiento en espesor de la misma. Esta circunstancia se utiliza industrialmente, en determinados casos, para general películas protectoras de espesor controlado que mejoren la resistencia a la corrosión de determinados metales o aleaciones. Es el caso del anodizado del aluminio. Es estas condiciones la parte alta de la curva toma el trazado (1) en la Figura 6.3.

Antes de que se alcance el potencial de oxidación del agua, puede ocurrir que comiencen a registrarse aumentos en el valor de la intensidad, de manera que la curva de polarización anódica (conocida como curva de pasificación cuando corresponde a un material metálico pasivable) toma el trazado (2) en la Figura 6.3. Este fenómeno recibe el nombre de transpasificación y tiene lugar en determinadas situaciones, que dependen de la composición de la capa pasiva a esos valores altos de potencial y del medio en que se encuentre el material metálico.

En concreto, se da el fenómeno cuando inicialmente, a potenciales más bajos, la capa pasiva está constituida por productos oxidados de muy baja o nula solubilidad en el medio y, por tanto, es estable, pero en condiciones más oxidantes se forman productos de oxidación distintos solubles en el medio. Es el caso del cromo y de los aceros inoxidables en contacto con medios acuosos. En estos metales el tránsito consiste en:



El metal pasa entonces de la zona pasiva, en la que la corrosión es despreciable, a la zona transpasiva en la que la corrosión vuelve a ser relevante, similar a la correspondiente a la zona activa. Este fenómeno se da fundamentalmente, además de en el cromo, en el manganeso y en el vanadio.

#### 6.4. Concepto de potencial de Flade ( $E_f$ )

Si se lleva a cabo el trazado de la curva de retorno, es decir, si después de completar el trazado de la curva de pasivación se van imponiendo potenciales cada vez más bajos, al llegar al potencial de pasivación y superarlo no se produce un aumento brusco de intensidad como sería previsible si la curva de retorno coincidiera en la original. Sólo hasta alcanzar un potencial muy próximo, pero algo inferior a  $E_p$ , se produce el aumento en el registro de intensidad. A este potencial de reactivación se le conoce como potencial de Flade ( $E_f$ ) (Figura 6.3). La diferencia entre  $E_p$  y  $E_f$  se debe a impedimentos cinéticos en el proceso de disolución de la película pasiva que están muy ligados a las características de la propia capa pasiva y del medio agresivo en su contacto, fundamentalmente en lo que se refiere a su acidez o basicidad. Por ello no sorprende que se haya relacionado el  $E_f$  con el pH del medio a través de ecuaciones del tipo (Frank y Vetter):

$$E_f = E_o - 0.056 \text{ pH}$$

siendo  $E_o$  el potencial de Flade a pH = 0.

Por tanto, la película pasiva, una vez formada, se mantiene estable en el intervalo de potenciales comprendido entre  $E_{tp}$  y  $E_f$ .

Potenciales de Flade positivos, como ocurre en el caso del cromo y los aceros inoxidables, denotan condiciones favorables para la formación de la capa pasiva y estabilidad de la misma, mientras que valores negativos, como ocurre en el caso del hierro o acero al carbono, indican poca estabilidad de la película.

#### 6.5. Pasivación en condiciones reales de operación. Selección de materiales metálicos resistentes a la corrosión

Como ya se ha dicho reiteradamente un material metálico en contacto con un medio agresivo determinado se sitúa a un potencial conocido

como potencial de corrosión, que viene definido por la "semiintersección" de las curvas de polarización anódica y catódica en un diagrama de Evans. De acuerdo con ello, se discute a continuación la idoneidad de una aleación pasivable determinada para operar en distintos medios. Consideremos una aleación con una curva de pasivación como la representada en la Figura 6.4. Si este material se sitúa en contacto con un medio agresivo para el cual la curva de polarización catódica, cuyo trazado depende del tipo de oxidante presente y de su concentración, corresponde a (1) en la figura, la aleación trabajará a un potencial de corrosión inferior al de pasivación; en consecuencia, no se formará la capa pasiva, y la velocidad de corrosión será la correspondiente a  $I_1$ .

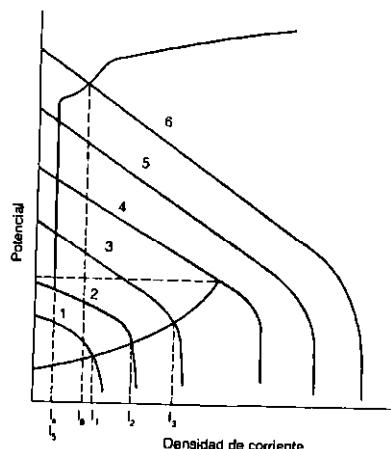


Figura 6.4. Comportamiento a la corrosión de un material metálico pasivable en contacto con medios de distinto carácter oxidante.

Si el medio es más oxidante, y la curva de polarización catódica fuera la (2) la aleación seguiría activa y la velocidad de corrosión correspondería a  $I_2$ . La situación correspondiente al medio (3)

será analizada al final de la exposición. La aleación será idónea para operar en el medio (4), pues en estas condiciones, al situarse su potencial de corrosión entre el de pasivación y el de transpasivación, la capa pasiva se formará y se mantendrá estable, y la velocidad de corrosión es despreciable, pues corresponde a la corriente residual de pasivación  $I_p$ . En un medio tan oxidante como el (6) el potencial de corrosión es superior al de transpasivación y, por tanto, en este medio la capa pasiva se disolverá, lo que se traducirá en un aumento de la velocidad de corrosión hasta el valor correspondiente a  $I_6$ .

Por lo que respecta al caso (3), se observa que la curva catódica corta a la anódica en la zona de pasivación y en la de actividad. Conceptualmente esta situación debe interpretarse de la siguiente manera: si el material metálico entra en contacto con el medio ya pasivo, ha de considerarse la interacción entre la curva catódica y la anódica en la zona de pasivación y, por tanto, la velocidad de corrosión sería la correspondiente a  $I_{tp}$ . Es decir, la película pasiva se mantiene estable en ese medio. Por el contrario, si la aleación entra en contacto con el medio (3) activa, en ese medio no podría formarse la capa pasiva y, en consecuencia, debería considerarse la interacción con la región activa de la curva anódica y la velocidad de corrosión vendría dada por  $I_3$ .

A partir de la exposición anterior pueden hacerse las siguientes reflexiones:

- La velocidad de corrosión de una aleación pasivable puede ser menor en un medio más oxidante que en uno menos oxidante.
- Para que una aleación pasivable opere en condiciones satisfactorias debe utilizarse en contacto con medios para los cuales la curva de polarización catódica presente un trazado tal que defina un potencial de corrosión situado entre el de pasivación y el de transpasivación.

En realidad, en la práctica, el proceso de selección del material idóneo se lleva a cabo analizando, entre varios con distintas curvas de pasi-

vación, y teniendo en cuenta la curva catódica correspondiente al medio agresivo donde se pretende que opere, cuál trabajarla a un potencial de corrosión situado entre sus potenciales de pasivación y transpasivación. Si existen varios que cumplen este requisito, se elegirá aquél que presente valores más bajos de  $I_p$ . Éste es el planteamiento científico, al margen de consideraciones de tipo económico relacionadas con el precio de los distintos materiales disponibles.

#### 6.6. Influencia de determinadas variables sobre las características de las curvas de pasivación

La Figura 6.5 muestra la tendencia general de los cambios que se observan en el trazado de la curva de pasivación para un material determinado cuando aumenta la concentración de  $H^+$ , de  $Cl^-$  o la temperatura. De acuerdo con ello se puede concluir que:

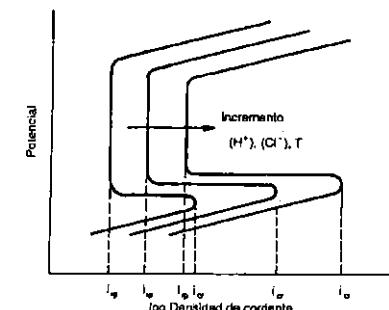


Figura 6.5. Modificaciones en la curva de pasivación al cambiar las concentraciones de protones, cloruros o la temperatura de operación.

- Se produce un aumento de la intensidad o densidad de corriente crítica de pasivación ( $i_{cr}$ ), lo que significa que se pueden producir aumentos en la velocidad de corrosión

- de la aleación cuando trabaja en la zona activa.
- Aumenta el potencial de pasivación y disminuye el de transpasivación, es decir, disminuye el intervalo de potenciales para los cuales la capa pasiva es estable y por tanto el número de medios agresivos en los que el material puede operar con garantía.
  - Aumenta la densidad de corriente residual de pasivación ( $i_{rp}$ ), es decir, que la velocidad de corrosión generalizada del material, cuando éste opera en condiciones idóneas, o sea, con capa pasiva estable, aumentará.

Es importante destacar que la presencia de anión  $\text{Cl}^-$  además de producir aumentos en la corrosión generalizada puede provocar roturas locales de la película pasiva y, como consecuencia de ello, fenómenos de ataque localizado a través de mecanismos que serán descritos en el Capítulo 9, relativo a corrosión por picadura.

Con respecto a la influencia del nivel de acidez (concentración de  $\text{H}^+$ ) independientemente del aumento de la  $i_{rp}$  al aumentar su concentración, resulta ilustrativo ver el efecto de la sobretensión para la descarga de hidrógeno en la estabilidad de la capa pasiva, puesto que, en fenómenos de corrosión con reacción catódica de reducción de  $\text{H}^+$ , el potencial de corrosión al que trabaja la aleación depende de la sobretensión para la descarga de hidrógeno. Como se muestra en la Figura 6.6, el material metálico permanecerá pasivo en contacto con un medio ácido si las regiones catódicas sobre las que se descarga el hidrógeno presentan baja sobretensión de hidrógeno, la capa pasiva sería inestable si la sobretensión es intermedia y se mantendría activa si la sobretensión es alta. A continuación se describen dos ejemplos ilustrativos:

- La cementita, que actúa catódicamente respecto a la ferrita, presenta baja sobretensión para la descarga de hidrógeno, por eso las mezclas de ácido sulfúrico y nítrico se

almacenan y transportan en depósitos fabricados con acero del más alto contenido en carbono compatible con las propiedades mecánicas necesarias. En estas condiciones la estabilidad de la capa pasiva del acero es mayor que si se utiliza un acero de bajo carbono.

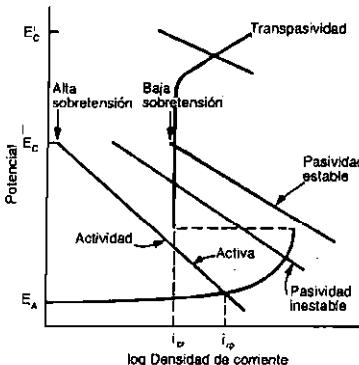


Figura 6.6. Diagrama de polarización de Evans para un material metálico pasivable que trabaja en medio ácido en función de la sobretensión para la descarga de hidrógeno que presentan las regiones catódicas (tomado de Uhlig, H.: *Corrosion and Corrosion Control*).

- Los aceros inoxidables presentan pasividad inestable en contacto con  $\text{H}_2\text{SO}_4$  diluido. Sin embargo, si se alejan con elementos metálicos nobles que presenten baja sobretensión para la descarga de hidrógeno, como el paladio o el cobre, la descarga de hidrógeno se produce sobre las regiones ricas en estos elementos (fases o zonas preferentes de segregación) y la estabilidad de la capa pasiva aumenta significativamente. La Figura 6.7 muestra valores de velocidad de corrosión en función del % de ácido sulfúrico para acero inoxidable 18/8; 18/8 + 1,2% Cu y 18/8 + 1,2% Cu + 0,9% Pd.

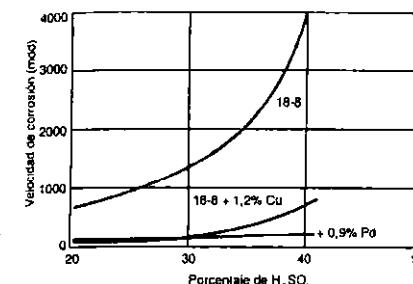


Figura 6.7. Velocidades de corrosión a temperatura ambiente de acero inoxidable AISI 304, aleado con elementos nobles que presentan distinta sobretensión para la descarga de hidrógeno en contacto con distintas concentraciones de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (tomado de Uhlig, H.: *Corrosion and Corrosion Control*).

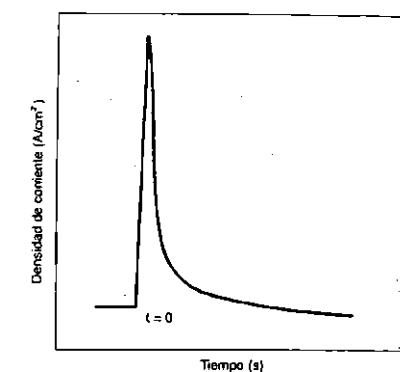


Figura 6.8. Respuesta del sistema en densidad de corriente frente a tiempo cuando se produce la destrucción de la película pasiva y su posterior reformación (repasificación) (tomado de González, J. A.: *Control de la Corrosión. Estudio y Medida por Técnicas Electroquímicas*).

## 6.7. Repasificación

Si un material pasivable se encuentra operando a un potencial comprendido entre el de pasivación y el de transpasivación mantendrá estable sobre su superficie la capa pasiva. Si en estas condiciones se daña mecánicamente la película pasiva el metal quedará desnudo expuesto al medio agresivo. Si se registra la respuesta en corriente del sistema, cuando se lleva a cabo la destrucción de la película se observa una señal similar a la mostrada en la Figura 6.8. A partir de  $t = 0$ , momento en que se elimina la película, la densidad de corriente crece, al quedar el metal desnudo y, de nuevo, comienza a decrecer a medida que se regenera la capa pasiva (repasificación). El fenómeno de repasificación (relación entre valores de densidad de corriente y tiempo) se ajusta en general a un modelo hiperbólico del tipo:

$$i = A t^b$$

siendo:

- $i$ : densidad de corriente en  $\text{A}/\text{cm}^2$ .
- $t$ : tiempo de segundos.
- $A$  y  $b$  constantes.

$$i = A t^b$$

$$\log i = \lg A + b \lg t$$

Representando  $\log i$  frente a  $\lg t$  la pendiente de la recta se corresponde con el valor de  $b$  tal

y como se describe en la Figura 6.9, en la que se observan pendientes con valores  $b = -1$  (repasificación rápida) y  $b = -0.5$  (repasificación lenta).

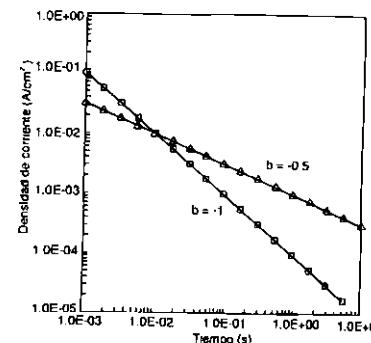


Figura 6.9. Representación gráfica de  $\log i$  frente a  $\log t$  para la determinación de la pendiente  $b$  de las rectas obtenidas en fenómenos de repasificación (tomado de González, J. A.: *Control de la Corrosión. Estudio y Medida por Técnicas Electroquímicas*).

Para que aparezcan picaduras se requieren valores de  $b$  próximos a  $-0.5$ . Para que aparezca agrietamiento por corrosión bajo tensión es condición necesaria, aunque no suficiente, de nuevo, un valor de  $b$  próximo a  $-0.5$ . Además, de acuerdo con la teoría de la movilidad superficial que se describirá en el Capítulo 12, es necesario que los productos oxidados que constituyen la capa pasiva presenten una alta movilidad superficial.

#### 6.8. Rotura local de la película pasiva

Ciertos aniones, conocidos habitualmente como aniones agresivos, fundamentalmente los

halogenuros  $F^-$ ,  $Cl^-$ ,  $Br^-$ ,  $I^-$  y algún otro como el tiosulfato o el perclorato, son capaces de romper localmente películas pasivas gracias a su gran elasticidad, lo que les permite deformarse y penetrar a través de la red reticular de óxido que constituye la capa pasiva, en zonas en que ésta presenta alguna irregularidad o defecto estructural. Estos defectos pueden provenir simplemente de la aparición sobre la superficie de la aleación de una inclusión no metálica, lo que impide un crecimiento coherente de la capa pasiva en esa zona.

La entrada del anión agresivo en la red reticular del óxido la distorsiona y establece canales de comunicación entre la superficie del material metálico y el medio agresivo. Surge entonces lo que se conoce como una pila activa-pasiva entre la región, de superficie muy restringida, carente de película pasiva y el resto de la superficie sobre la que se sitúa una capa pasiva estable. Las diferencias de potencial entre las zonas con capa y sin capa pasiva son importantes, del orden de 600-700 mV. Por otra parte, la densidad de corriente anódica es elevada, del orden de  $A/cm^2$ , al ser pequeña la superficie activa. Ambas circunstancias conducen a un ataque severo muy localizado conocido como corrosión por picadura.

Entre todos los aniones agresivos, el más importante es, sin duda, el  $Cl^-$  por su abundancia en la naturaleza (estructuras metálicas cercanas al mar o en su contacto, como instalaciones portuarias, barcos, etc.). Habitualmente, sin embargo el resto de los aniones agresivos sólo aparecerán en contacto con el metal en determinados procesos de la industria química.

Para que se produzca el fenómeno de ataque por picadura se requiere, además de un anión agresivo que rompa localmente la película pasiva, tal y como se ha descrito, que el material opere por encima de un cierto valor de potencial conocido como potencial de picadura. Este concepto se desarrolla en el Capítulo 9.

#### Bibliografía del Capítulo 6

- Fontana, M. G.: *Corrosión Engineering*, 3<sup>a</sup> edición, Mc Graw-Hill, Nueva York, 1986.  
 Galvele, J. R.: *Corrosión* Secretaría General de la Organización de Estados Americanos, Programa Regional de Desarrollo Científico y Tecnológico, Washington D. C., 1979.  
 Galvele, J. R.: *Corrosión y Protección Metálicas Vol I, Cap. 3*, Consejo Superior de Investigaciones Científicas, Madrid, 1991.
- Uhlig, H. H.: *Corrosión y control de corrosión*, Versión Castellana de Eduardo Agustar, URMO, Bilbao, 1970.  
 West, J. M.: *Corrosión y Oxidación, Fundamentos*, Versión en Español de Gutiérrez E. Ed. LIMUSA, S.A., México, 1986.



## CORROSIÓN GALVÁNICA

- 7.1. Introducción
- 7.2. Extensión de la pila galvánica
- 7.3. Factores que influyen en la cinética de corrosión en fenómenos de corrosión galvánica
- 7.4. Fenómenos de corrosión galvánica derivados de aspectos microestructurales
- 7.5. Series galvánicas
- 7.6. Inversión de polaridad

## 7.1. Introducción

La llamada corrosión galvánica o corrosión bimetálica tiene lugar cuando dos metales disímiles aparecen en contacto eléctrico entre sí y en contacto con un medio agresivo en el que pueda tener lugar el mecanismo electroquímico de la corrosión. También se incluye bajo este concepto el ataque preferente que sufrirá la fase activa respecto a otra más noble presente en una aleación cuando ésta aparece en contacto con un medio agresivo.

En estas condiciones el metal o fase activa sufre corrosión más rápidamente que si estuviera aislado, mientras que el metal o fase de comportamiento más noble sufre menos ataque que si estuviera aislado. El Cuadro 7.1 muestra este efecto, reflejando el incremento o disminución de la corrosión que sufre el acero al carbono en contacto con una atmósfera marina cuando se acopla eléctricamente con una serie de aleaciones suponiendo áreas expuestas iguales para el acero y la aleación con la que forma galvánico. Si el material metálico acoplado presenta potencial de reducción mayor que el acero (comportamiento catódico respecto al acero), el factor de incremento es mayor que uno. Por el contrario, si el material acoplado es más activo que el acero el factor es inferior a uno. Materiales con potenciales similares al del acero no modifican apreciablemente la corrosión de éste. Se consideran necesarias diferencias de potencial mínimas del orden de los 100-130 mV para que el fenómeno galvánico sea importante.

Otro aspecto que conviene recordar es que la magnitud de la corriente resultante del par galvánico, directamente relacionada con la velocidad de disolución del metal o fase activa, no se puede predecir a partir de la diferencia entre los potenciales correspondientes a las reacciones anódica y catódica, puesto que es necesario tener en cuenta las pendientes de las curvas de polarización para ambas reacciones, de manera que, incluso, se pueden dar intensidades de corrosión superiores para diferencias de potencial en circuito abierto para las reacciones anódica y catódica inferiores, tal y como se refleja esquemáticamente en la Figura 7.1.

CUADRO 7.1.  
Datos de corrosión del hierro formada por galvánico con distintos metales en contacto con una solución de NaCl al 1% en peso.

Corrosión de hierro [mg]	Segundo metal	Corrosión del segundo metal [mg]
183,1	Cobre	0,0
181,1	Níquel	0,2
171,1	Estatío	2,5
183,2	Plomo	3,6
176,0	Tungsteno	5,2
153,1	Antimonio	13,8
9,8	Aluminio	105,9
0,4	Cadmio	307,9
0,4	Cinc	688,0
0,0	Manganoso	3104,3

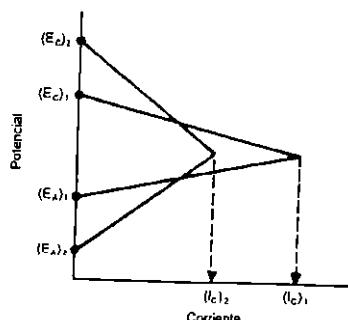


Figura 7.1. Influencia de las pendientes de las curvas de polarización sobre la intensidad de corrosión en fenómenos de corrosión galvánica.

Para reacciones de corrosión bajo fuerte control catódico, como es el caso de sistemas en los que la reacción de electronización es la reducción de oxígeno y suponiendo condiciones similares en cuanto a relación superficie catódica-superficie anódica, la intensidad de corrosión puede ser la misma independientemente de cuáles sean los materiales que constituyan la pila bimetálica tal y como se representa en la Figura 7.2.

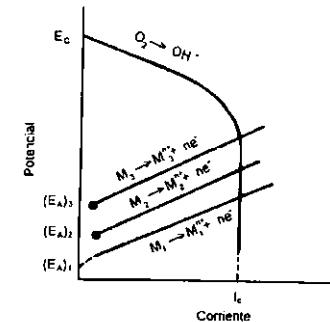
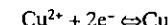


Figura 7.2. En sistemas bajo control catódico el tipo de par galvánico no influye de forma relevante en la intensidad de corrosión y, por tanto, en la velocidad de corrosión del metal de comportamiento anódico.

Es importante también destacar que se pueden producir fenómenos de corrosión galvánica aunque en principio ambos metales no se encuentren en contacto. Un ejemplo clásico es el siguiente: cuando un dispositivo fabricado en cobre o aleación base cobre entra en contacto con aguas blandas o ricas en ácido carbónico conocidas como "cuprosolventes", pueden pasar a disolución cationes  $Cu^{2+}$  como consecuencia de fenómenos de corrosión en esta zona de la instalación. Si más adelante estas aguas entran en contacto con cinc o acero galvanizado (acero recubierto con cinc) el  $Cu^{2+}$  actúa como un oxidante más fuerte que el propio  $O_2$  o el  $H^+$  y se reduce en las regiones de comportamiento catódico del Cinc a través de reacciones



formándose pequeñas regiones de cobre metálico en contacto eléctrico con el cinc. A partir de ese momento, y una vez que se agota el  $Cu^{2+}$  en solución, comienzan a funcionar fenómenos de corrosión galvánica con disolución severa del cinc como metal anódico en las regiones próximas a los depósitos de cobre y reducción de  $O_2$  o de otro oxidante sobre estos depósitos de cobre. El

ataque desde el punto de vista morfológico se presenta la mayoría de las veces en forma de picadura.

## 7.2. Extensión de la pila galvánica

La pila galvánica se extiende, a partir de la intercara de contacto, tanto más cuanto mayor es la diferencia de potencial entre ambos metales y cuanto mayor es la conductividad del electrólito. En definitiva, para que la macropila galvánica funcione es necesario que se cierre el circuito electroquímico entre sus extremos, de manera que si la diferencia de potencial entre los metales que conforman el par es pequeña o el electrólito es muy resistivo, la pila sólo puede extenderse hasta distancias cortas a partir de la zona de unión. El resto de metal expuesto fuera de la zona de influencia de la pila bimetálica, tanto en lo que se refiere al de comportamiento anódico como al de comportamiento catódico, sufrirán corrosión por actuación de micropolas.

De acuerdo con esto, para un par bimetálico determinado en contacto con medios conductores como el agua de mar, la región de ataque más severo por efecto de corrosión galvánica se localiza sobre una zona amplia del metal anódico a partir de la intercara de contacto, mientras que en medios más resistentes, como el agua dulce o la atmósfera, el ataque se localiza preferentemente en una zona restringida del metal activo situada en la proximidad de la intercara. De la misma manera quedará protegida una superficie tanto mayor de metal de comportamiento catódico cuanto más conductor sea el electrólito.

## 7.3. Factores que influyen en la cinética de corrosión en fenómenos de corrosión galvánica

Fundamentalmente, tres variables determinan los valores de intensidad de corrosión en fenómenos de corrosión galvánica. Estas variables son las siguientes:

### 7.3.1. El nivel de polarización de la reacción catódica

En procesos de corrosión en los que la reacción de electronización es la reducción de oxígeno, la cinética de corrosión del metal anódico viene determinada, en muchos casos casi exclusivamente, por el trazado de la curva de polarización catódica, y en concreto por la extensión relativa de las zonas de activación y difusión que presente, de manera que, en muchos casos, la  $i_{corr}$  es la misma independientemente del par bimetálico considerado, tal y como se puso de manifiesto en el diagrama de Evans de la Figura 7.2.

Cuando se trata de fenómenos de corrosión ácida es factor determinante cual sea el metal de comportamiento catódico debido al distinto valor que cada material presenta respecto a la sobretensión para la descarga de gas hidrógeno. La Figura 7.3 muestra los distintos valores de  $i_{corr}$  para el zinc en medio ácido cuando forma par galvánico con metales de nula sobretensión (Pt), baja sobretensión (Au) y alta sobretensión (Cu).

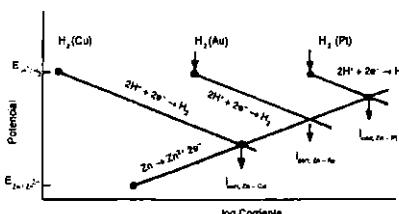


Figura 7.3. Efecto sobre la velocidad de corrosión ácida del zinc en el acoplamiento de este metal con otros de comportamiento catódico respecto a él y distinta sobretensión para la descarga de hidrógeno (tomado de Jones, D. A.: *Principles and Prevention of Corrosion*).

Se observa que la velocidad de corrosión del metal anódico crece al unirse con metales de baja sobretensión para la descarga de hidrógeno.

### 7.3.2. La relación de áreas ánodo-cátodo

Un factor fundamental en corrosión galvánica es la relación de áreas. La unión eléctrica de un ánodo de pequeña superficie con un cátodo de gran área conduciría velocidades de disolución anódica elevadas como consecuencia de una alta densidad de corriente anódica. La Figura 7.4 muestra este efecto. Se trata de representar, mediante un diagrama de Evans, los cambios en la cinética de corrosión del zinc en medio ácido cuando está aislado, cuando aparece en contacto con un área de platino igual a la del zinc expuesto, y cuando se une a un área de platino diez veces mayor.

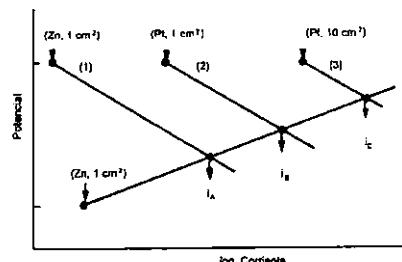


Figura 7.4. Efecto de la relación de áreas ánodo-cátodo en fenómenos de corrosión galvánica sobre la cinética de corrosión (tomado de Jones, D. A.: *Principles and Prevention of Corrosion*).

En el primer caso se debe considerar la curva catódica (1) correspondiente a la reducción de  $H^+$  sobre un área de Zn de aproximadamente la mitad del área expuesta, es decir,  $0,5 \text{ cm}^2$  si el área total de zinc en contacto con el medio agresivo fuera de  $1 \text{ cm}^2$  (el resto sería área anódica). En estas condiciones la  $i_{corr}$  del Zinc sería  $i_A$ . Si se sitúa en contacto con un área de un  $\text{cm}^2$  de zinc y un  $\text{cm}^2$  de platino, el área catódica pasa a ser el doble, la cantidad de protones que acceden a la región catódica en la unidad de tiempo aumenta y, en consecuencia, la reacción catódica se despolariza (curva de polarización (2)) aumentando la velocidad de

corrosión del zinc hasta la correspondiente a  $i_B$ . Este efecto es independiente del derivado de las distintas sobretensiones de hidrógeno.

Si el área catódica fuera de  $10 \text{ cm}^2$  la velocidad de corrosión del metal anódico pasaría a estar definida por  $i_C$  (curva catódica (3)).

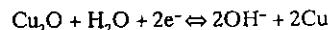
Para procesos de corrosión en los que la reacción catódica es la reducción de  $O_2$  el efecto es similar. El aumento de la superficie catódica prolonga la zona recta de la curva de polarización correspondiente a fenómenos de polarización de activación, y el cambio de pendiente relacionado con procesos de polarización de concentración aparece para corrientes mayores, lo que origina aumentos en la velocidad de corrosión del metal de comportamiento anódico. Este efecto se muestra en la Figura 7.5, correspondiente al par galvánico acero-latón en contacto con soluciones aireadas de NaCl al 2% en peso a temperatura ambiente. Las curvas catódicas corresponden a superficies de metal catódico (latón) expuestas que van de la décima parte de la superficie anódica (acero) hasta 10.000 veces la superficie anódica (obsérvese como curiosidad que el sistema pasa de control catódico a control mixto a partir de una relación de áreas de 1:10.000).

res debe cuidarse que la relación de áreas sea siempre favorable el ánodo y no al revés, como ya se ha indicado en apartados anteriores.

Así, sería razonable unir chapas de acero con remaches de cobre o aleaciones base cobre, pero no unir chapas de estos últimos materiales con remaches de acero, pues la corrosión del remache sería muy severa.

### 7.3.3. Posible presencia de películas estables de productos oxidados sobre las superficies de los metales anódico y/o catódico

La Figura 7.6 (a) muestra el diagrama de Evans correspondiente a los pares galvánicos Zn-Cu y Zn-Al en contacto con medios aireados a pH neutro o alcalino. En ambos casos el Zn sería el metal de comportamiento anódico. Sobre el cobre no es previsible la formación de capas oxidadas estables, pues si llegaran a formarse se reducirían con facilidad, debido al carácter noble del cobre, a través de reacciones del tipo:



originando iones hidroxilo, que es en realidad el producto primario originado en la reacción de reducción catódica. Por el contrario, sobre el aluminio sí se formaría una capa de óxido estable, concretamente de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  de forma espontánea en el momento en que el aluminio entrara en contacto con el aire

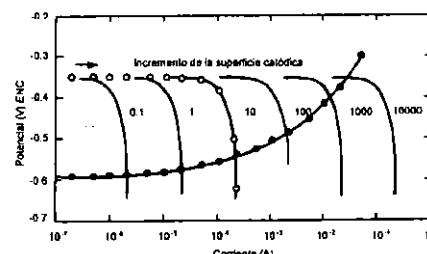
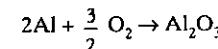


Figura 7.5. Efecto de la relación de áreas sobre la cinética de corrosión en fenómenos de corrosión con reacción catódica de reducción de oxígeno (tomado de Jones, D. A.: *Principles and Prevention of Corrosion*).

De acuerdo con lo expuesto, siempre que sea inevitable el situar en contacto metales disimila-

res, debe cuidarse que la relación de áreas sea siempre favorable el ánodo y no al revés, como ya se ha indicado en apartados anteriores.

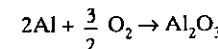
Así, sería razonable unir chapas de acero con remaches de cobre o aleaciones base cobre, pero no unir chapas de estos últimos materiales con remaches de acero, pues la corrosión del remache sería muy severa.

7.3.3. Posible presencia de películas estables de productos oxidados sobre las superficies de los metales anódico y/o catódico

La Figura 7.6 (a) muestra el diagrama de Evans correspondiente a los pares galvánicos Zn-Cu y Zn-Al en contacto con medios aireados a pH neutro o alcalino. En ambos casos el Zn sería el metal de comportamiento anódico. Sobre el cobre no es previsible la formación de capas oxidadas estables, pues si llegaran a formarse se reducirían con facilidad, debido al carácter noble del cobre, a través de reacciones del tipo:

$$\text{Cu}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \leftrightarrow 2\text{OH}^- + 2\text{Cu}$$

originando iones hidroxilo, que es en realidad el producto primario originado en la reacción de reducción catódica. Por el contrario, sobre el aluminio sí se formaría una capa de óxido estable, concretamente de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  de forma espontánea en el momento en que el aluminio entrara en contacto con el aire



La capa de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , poco conductora, introduce fenómenos de polarización de difusión en la reacción de electronización del oxígeno, reduciéndose la velocidad de corrosión del zinc desde ( $I_1$ ) a ( $I_2$ ). Independientemente de este efecto, la presencia de la capa de aluminio originaria también fenómenos de polarización de resistencia al introducir mayor caída óhmica en el circuito electroquímico.

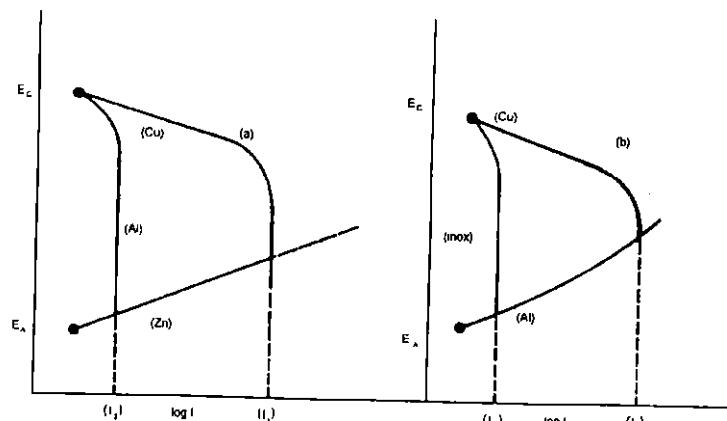


Figura 7.6. Influencia de la posible formación de capas estables de productos oxidados sobre la superficie en fenómenos de corrosión galvánica. (a) Pares galvánicos Zn-Cu y Zn-Al. (b) Pares galvánicos Al-Cu y Al-acero inoxidable.

Otro ejemplo clásico lo constituyen los pares galvánicos Al-Cu y Al-acero inoxidable con comportamiento anódico en ambos del aluminio. En el segundo caso, la presencia de una película pasiva de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  sobre el acero inoxidable juega el mismo papel que la de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  en el caso anterior, de manera que la velocidad de corrosión del aluminio es mucho menor formando par galvánico con el acero inoxidable que con el cobre (Figura 7.6. (b)).

#### 7.4. Fenómenos de corrosión galvánica derivados de aspectos microestructurales

Cuando en una aleación metálica aparece más de una fase y presenta ésta composición química distinta pueden aparecer problemas de corrosión galvánica con ataque selectivo sobre la fase más activa.

En general, si se trata de una fase precipitada por transformación de fase en estado sólido a partir de una fase matriz, el ataque tiene lugar preferencialmente en la proximidad de la interfase, y es más severo si se trata de interfaces coherentes

debido a las tensiones internas derivadas de la distorsión reticular que sufre la fase matriz para adaptarse a la retícula de la fase precipitada. Ejemplos clásicos de estas situaciones son los siguientes:

##### 7.4.1. Aleaciones de aluminio endurecidas por precipitación

En el caso de las aleaciones Al-Cu (duraluminios), el  $\text{Al}_2\text{Cu}$  coherente con la matriz de fase  $\alpha$  constituida por una solución sólida de Cu en Al presenta, al ser más rico en cobre, comportamiento catódico respecto a la matriz, lo que origina ataque local en su proximidad. Como el  $\text{Al}_2\text{Cu}$  después del tratamiento de endurecimiento por precipitación suele crecer más en límite de grano por facilitarse en esas zonas de nucleación heterogénea de la fase que precipitada, el ataque se localiza preferencialmente en la proximidad del límite de grano. Si la aleación estuviera sobrevejecida, es decir, si los precipitados de  $\text{Al}_2\text{Cu}$  crecen y pierden coherencia con la matriz el ataque es menos severo.

De igual forma, en aleaciones Al-Mg-Zn, tanto los precipitados de  $\text{MgZn}_2$  como los de  $\text{Mg}_2\text{Al}_3$

son en este caso más activos electroquímicamente que la fase matriz rica en Al a partir de la cual precipitan, lo que origina su disolución selectiva y rápida al constituir pequeños ánodos en el seno de un cátodo de mucha mayor superficie. Esta circunstancia puede propiciar la incubación de picaduras.

##### 7.4.2. Fenómenos de "descincificación" en latones

En determinadas circunstancias las aleaciones Cu-Zn (latones) sufren un proceso "aparente" de pérdida selectiva del metal activo (Zn) a partir de la solución sólida.

La Figura 7.7 muestra el diagrama de equilibrio para el sistema Cu-Zn. La mayoría de latones con aplicación industrial con latones  $\alpha$  presenta estructuras constituidas por una solución sólida de Zn en Cu; sin embargo, en algunas apli-

caciones puede resultar de interés el empleo de latones bifásicos  $\alpha/\beta$  con contenidos en Zn del orden del 40%. Es también relativamente común que latones que se pretende que sean monofásicos  $\alpha$ , por problemas en el proceso de preparación de la aleación presenten una pequeña cantidad de fase  $\beta$ , pues en el intervalo de solidificación el líquido puede enriquecerse mucho en Zn.

Cuando estos latones  $\alpha/\beta$  entran en contacto con agua contenido cloro a temperatura cercana a los 100°C (situación característica en la distribución de agua caliente sanitaria) o bien con algunos otros medios menos habituales, tiene lugar el proceso de descincificación de la fase  $\beta$ , que consiste en la pérdida superficial de zinc. El frente de descincificación avanza con el tiempo de manera que la fase  $\beta$  puede llegar a estar constituida exclusivamente por cobre. El proceso transcurre en dos etapas.

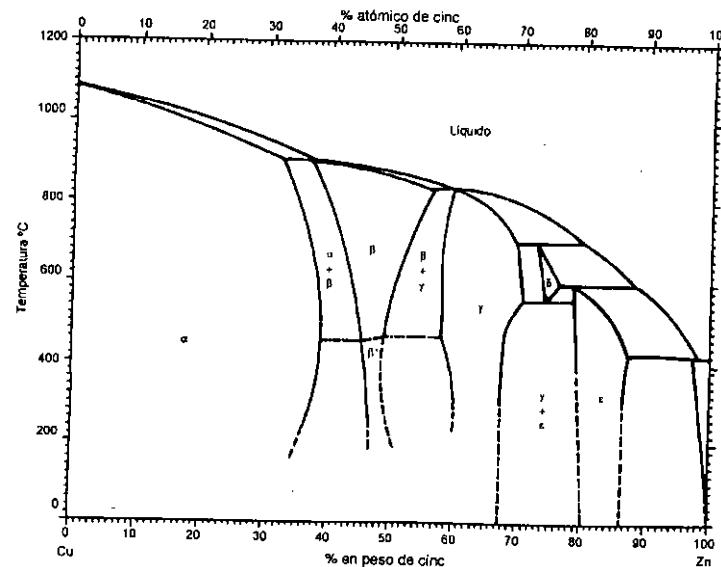


Figura 7.7. Diagrama de equilibrio termodinámico del sistema Cu-Zn.

En la primera tiene lugar la disolución de la fase  $\beta$  que presenta comportamiento anódico respecto a la fase  $\alpha$ .

En una segunda etapa de cobre disuelto como  $Cu^{2+}$  proveniente de la fase  $\beta$  actúa como oxidante, reduciéndose a través de la reacción catódica de corrosión. Al tratarse de un cobre de cementación la superficie de la aleación toma color rojizo y presenta un aspecto muy poroso.

El fenómeno de descincificación se agudiza cuando participan simultáneamente procesos de aireación diferencial como consecuencia, por ejemplo, de la aparición de sedimentos sólidos o lodos o resquicios.

En general, se puede establecer que la descincificación es una forma de ataque común para latones no inhibidos en contacto con aguas estancadas o que se mueven a muy baja velocidad. El fenómeno se acelera con la temperatura y a medida que el agua es más rica en  $O_2$ . Aguas levemente ácidas, de baja concentración en sales y a temperatura ambiente producen preferentemente una capa de descincificación uniforme, mientras que las aguas neutras o alcalinas y a temperaturas por encima de la ambiente dan lugar a ataque del tipo "plug" más localizado.

Se ha demostrado que el arsénico inhibe la descincificación del latón. También se ha señalado que el Mn y el Fe son particularmente perjudiciales y que, por tanto, su composición en el latón debe mantenerse lo más baja posible, aunque podría tolerarse una cierta proporción si se incrementa el contenido en As. Se ha demostrado también que pequeñas cantidades de Fe, Ni y Mn incrementan el requerimiento de As necesario para inhibir la descincificación. Los latones son inhibidos si tienen 0,025% de As como mínimo en ausencia de Fe y Mn, pero si la cantidad total de Fe + Mn es del orden del 0,025% el As debe estar presente como mínimo en un 0,08% para asegurar su efecto inhibitorio.

También se ha descrito que la presencia de Mg en el latón propicia la formación de intermetálicos de estequiométría  $Mg_3As_2$ , lo que reduce la cantidad de As útil para la inhibición, por lo que especifican que el contenido en Mg en el

latón no debe superar el 0,005% o, en caso contrario es preciso aumentar el contenido en As si se quiere evitar la descincificación.

#### 7.4.3. Fenómenos de "grafitización" en fundiciones grises

En las fundiciones grises el grafito actúa catódicamente respecto a la ferrita, lo que puede originar, en determinados medios agresivos, la disolución selectiva de la ferrita quedando únicamente en la aleación, después del ataque, un armazón constituido por las hojuelas de grafito. Las fundiciones blancas o con grafito nodular no presentan este fenómeno.

#### 7.4.4. Fenómenos de "cementización" en aceros al carbono

El proceso es similar al descrito para las fundiciones grises, pero se produce sólo frente a determinados medios químicos muy específicos. Consiste en la disolución selectiva de la ferrita primaria y de la ferrita del constituyente perlítico del eutectoide que actúa anódicamente frente a la cementita. Esta situación se utilizó en el Capítulo 1 para describir la morfología del ataque selectivo o ataque en placas (Figura 1.4).

#### 7.4.5. Ataque selectivo sobre la martensita en aceros al carbono

Cuando aparecen martensitas nada o poco revenidas formando parte de la microestructura de un acero al carbono, y el material se sitúa en contacto con un medio ácido, la martensita puede de actuar anódicamente frente a otras fases como ferrita o cementita y sufrir ataque selectivo. Esta situación es típica en uniones soldadas cerca del baño de fusión, de aceros de media o alta templanibilidad y debe suprimirse mediante un tratamiento térmico adecuado para evitar, además del posible problema de corrosión descrito, la fragilidad de la unión soldada.

#### 7.4.6. Ataque selectivo sobre la ferrita en microestructuras constituidas por austenita y ferrita presentes en el cordón de soldadura de aceros inoxidables austeníticos

El material de aporte en la soldadura de aceros inoxidables austeníticos debe tener una composición ajustada que permita, después de la soldadura, la aparición de una microestructura dúplex formada por una matriz austenítica conteniendo, en su seno, una cierta cantidad de ferrita. El motivo es evitar el riesgo de agrietamiento en caliente que se produciría si la microestructura del material de aporte fuera exclusivamente austenítica como el material base.

Desde el punto de vista del comportamiento frente a la corrosión del cordón, cuando la aleación soldada debe operar en medios especialmente agresivos ha de cuidarse, ajustando adecuadamente la composición, que el contenido en ferrita no supere el 5% en volumen aproximadamente, pues en estas condiciones la ferrita aparece formando núcleos aislados en el seno de la austenita.

Como en estos medios la ferrita actúa anódicamente frente a la austenita, se producirá la disolución selectiva de los núcleos de ferrita que aparezcan en la superficie expuesta y, transcurrido el tiempo, el material presentará al medio agresivo una microestructura totalmente austenítica de elevada resistencia a la corrosión.

Sin embargo, si el contenido en ferrita supera el 5% aproximadamente, no aparece en forma de nódulos aislados, sino formando una red continua. En estas condiciones el ataque progresaría hacia el interior del material pudiéndose producir un deterioro severo del cordón. Ambas situaciones (ferrita nodular y formando una red continua) se reflejan esquemáticamente en la Figura 7.8 (a) y (b) respectivamente.

#### 7.4.7. Ataque en límite de grano en aceros inoxidables sensibilizados

Este proceso será tratado con detalle en el Capítulo 10, dedicado a "corrosión intergranular". No obstante, en este apartado es preciso adelantar que cuando en un acero inoxidable (aleaciones Fe-Cr con más del 12% en peso de cromo) aparecen carburos de cromo ( $Cr_2C_6$ ) en límite de grano, es decir, cuando el acero está sensibilizado a la corrosión intergranular pueden aparecer fenómenos de corrosión galvánica como consecuencia de la diferencia de potencial electroquímico que se establece entre el carburo, de comportamiento catódico, y la matriz austenítica pobre en cromo en la proximidad del límite de grano de potencial más activo. Este efecto galvánico contribuiría, aunque no es el factor fundamental, al ataque intergranular que se produce cuando el acero in-

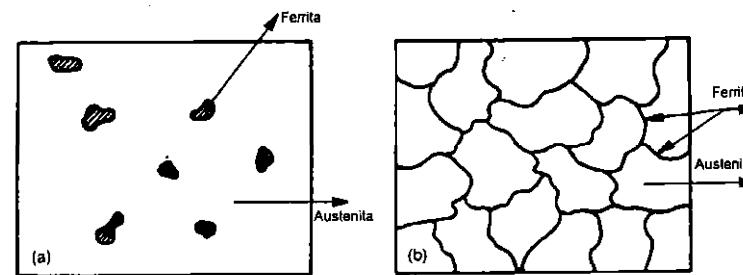


Figura 7.8. Representación esquemática de ferrita formando nódulos aislados en el seno de la austenita (a) y formando una red continua (b).

xidable entra en contacto con medios agresivos fundamentalmente de carácter ácido. Otros factores, que tienen que ver con la formación de pilas activas-pasivas y que serán descritos también en el Capítulo 10, contribuyen de forma más determinante al fenómeno de corrosión intergranular en estos materiales.

### 7.5. Series galvánicas

A lo largo del presente capítulo se ha puesto de manifiesto la importancia del conocimiento del potencial electroquímico para cada sistema metal/catión en fenómenos de corrosión galvánica, teniendo en cuenta que al constituirse el par bimetálico, el metal con potencial de reducción inferior actuará total o parcialmente como ánodo de la pila y sobre él se localizará el deterioro, mientras que el que presente potencial superior quedará total o parcialmente protegido.

Es, por tanto, interesante disponer de tablas en las que aparezcan los distintos materiales metálicos ordenados de mayor a menor potencial bien de reducción (mayor o menor tendencia termodinámica a aparecer en la forma reducida, es decir, en la forma elemental) o de oxidación (mayor o menos tendencia termodinámica a aparecer en la forma oxidada).

Es habitual encontrar en los textos básicos de electroquímica lo que se conoce como series electroquímicas de potenciales normales (cuadro 7.2), entendiendo por tal la ordenación de los distintos sistemas de equilibrio Metal/Catión de acuerdo con sus tendencias a la reducción o a la oxidación. Los valores relativos de potencial para cada sistema que figura en el Cuadro 7.2 se otorgan suponiendo una actividad unidad del catión en el medio y referidos al sistema  $H^+/H_2$ , que se toma como referencia, otorgándose a este sistema para una presión de  $H_2$  de una atmósfera y  $25^\circ C$  de temperatura el valor cero de potencial.

Estas series, sin embargo, son poco útiles cuando se trata de resolver problemas prácticos de corrosión, fundamentalmente por tres razones:

- Diffícilmente el metal aparecerá en contacto con un electrolito que contenga sus iones a una actividad unidad.
- Industrialmente lo habitual es utilizar aleaciones y no metales puros.
- Conviene disponer de valores de potencial tanto de materiales metálicos que presenten su superficie limpia, como cuando aparecen pasivos.

CUADRO 7.2  
Serie electroquímica de potenciales normales de reducción para algunos sistemas metal/catión a  $25^\circ C$ .

Equilibrio	Escala normal de hidrógeno (M)
$Au \leftrightarrow Au^{3+} + 3e^-$	+1,5
$Ag \leftrightarrow Ag^+ + e^-$	+0,7991
$Cu \leftrightarrow Cu^{2+} + 2e^-$	+0,337
$H_2 \leftrightarrow 2H^+ + 2e^-$	0,000
$Pb \leftrightarrow Pb^{2+} + 2e^-$	-0,126
$Sn \leftrightarrow Sn^{2+} + 2e^-$	-0,136
$Ni \leftrightarrow Ni^{2+} + 2e^-$	-0,250
$Cd \leftrightarrow Cd^{2+} + 2e^-$	-0,403
$Fe \leftrightarrow Fe^{2+} + 2e^-$	-0,440
$Zn \leftrightarrow Zn^{2+} + 2e^-$	-0,763
$Al \leftrightarrow Al^{3+} + 3e^-$	-1,66
$Mg \leftrightarrow Mg^{2+} + 2e^-$	-2,37

Como consecuencia de ello es habitual el manejo de "series galvánicas" que, aunque presentan cierta imprecisión desde el punto de vista científico, son muy útiles para conocer el comportamiento anódico o catódico de los materiales metálicos cuando forman par galvánico y se sitúan en contacto con algún medio agresivo real.

El Cuadro 7.3 muestra una serie galvánica en agua de mar y en ella se ofrecen ordenados, de acuerdo con su tendencia mayor o menor a la disolución o a mantenerse en la forma reducida, distintos materiales metálicos de interés tecnológico. Obsérvese que, por ejemplo, el acero inoxidable austenítico tipo 304 ocupa posiciones muy diferentes en la tabla en función de que aparezca o no sobre su superficie una capa pasiva.

CUADRO 7.3  
Serie galvánica en agua de mar.

Mayor actividad ↓	Magnesio
	Aleaciones de magnesio
	Cinc
	Aluminio 52-SH
	Aluminio 4-S
	Aluminio 3-S
	Aluminio 2-S
	Aluminio 53-S-T
	Alclad
	Cadmio
	Aluminio 17-S-T
	Aluminio 17-S-T
	Aluminio 24-S-T
	Acaro dulce
	Hierro forjado
	Fundición
	Ni-resist
	Acero inoxidable 13% cromo, tipo 410 (activo)
	Soldadura 50-50 plomo-estaño
	Acero inoxidable 18-8, tipo 304 (activo)
	Acero inoxidable 18-8,3% Mo, tipo 316 (activo)
	Plomo
	Estaño
	Metal Muntz
	Bronce al manganeso
	Bronce naval
	Níquel (activo)
	76% Ni-16% Cr-7% Fe (Inconel) (activo)
	Latón amarillo
	Bronce al silicio
	Cobre
	5% Zn-20% Ni-resist Cu (Ambrac)
	70% Cu-30% Ni
	88% Cu-3% Zn-10% Sn (composición bronce G)
	88% Cu-2% Zn-6,5% Sn-1,5% Pb (composición bronce M)
	Níquel (pasivo)
	76% Ni-16% Cr-7% Fe (Inconel) (pasivo)
	Acero inoxidable 18-8, tipo 304 (pasivo)
	Acero inoxidable 18-8,3% Mo, tipo 316 (pasivo)

Conviene precisar que las series galvánicas sólo permiten hacer previsiones sin excesivo

rigor. Téngase en cuenta que cambios en la composición del agua de mar, por ejemplo, según la zona geográfica o de su temperatura pueden introducir ciertas alteraciones en la ordenación. Sin embargo, estas limitaciones no evitan que su prudente manejo resulte, en muchos casos, muy útil.

### 7.6. Inversión de polaridad

La diferencia de potencial entre dos materiales metálicos puede cambiar no sólo de magnitud, sino hasta de dirección (inversión de polaridad de la pila galvánica), debido a una modificación de las condiciones de trabajo (composición del medio, temperatura, etc.). Un ejemplo claro lo constituye el par Zn-Fe típico en tubería galvanizada. El cinc es normalmente anódico respecto al hierro. La corrosión del Zn en disolución acuosa a temperatura ambiente origiza  $Zn(OH)_2$ , florenciente y suelto, que no altera el proceso anódico. Sin embargo, a temperaturas superiores a los  $60^\circ C$ , aproximadamente, tiende a formarse sobre el cinc una película compacta de  $ZnO$ , eléctricamente conductora y catódica frente al Fe. Entonces, el hierro sufre ataque acelerado debido a su comportamiento anódico respecto al cinc.

Otro ejemplo de importancia práctica es el del par Fe-Sn característico de las latas de conserva. Por lo regular el estaño es catódico respecto al acero, por lo que la corrosión del acero base en los poros de la hojalata viene agravada por la acción galvánica entre ambos metales. Sin embargo, frente a determinados medios, como zumos de frutas, leche, productos vegetales, etc., el estaño puede convertirse en anódico frente al acero, ya que ciertos ácidos orgánicos presentes en los productos alimenticios, capaces de dar complejos con los iones estaño, rebajan la actividad de estos iones, llevando el potencial del estaño hasta valores más activos que el del hierro.

### Bibliografía del Capítulo 7

- Evans, U. R.: *An introduction to Metallic Corrosion*, Ed. Arnold, Londres, 1981.
- Jones, D. A.: *Principles and Prevention of Corrosion*, Macmillan Publishing Company, Nueva York, 1992.
- Scully, J. C.: *Fundamentos de la corrosión* (traducción al castellano Feliu S.), Editorial Alhambra, S. A., Madrid, 1968.
- Thethewey, K. R. y Chamberlain, J.: *Corrosion for Science and Engineering*, Longman Scientific-Technical, Londres, 1995.
- West, J. M.: *Corrosión y Oxidación* (traducción al Castellano Gutiérrez Miravete E.), Fundamentos Editorial Limusa, S. A., Mexico, 1986.

- 8.1. Introducción
- 8.2. Mecanismo de la corrosión en resquicio
- 8.3. Influencia de la geometría de la cavidad
- 8.4. Algunos casos típicos de corrosión en resquicio y sus consecuencias
- 8.5. Corrosión filiforme
- 8.6. Evaluación de fenómenos de corrosión en resquicio
- 8.7. Prevención de fenómenos de corrosión en resquicio

## CORROSIÓN EN RESQUICIO

## 8.1. Introducción

Cuando aparecen resquicios o rendijas como zonas de solape, o roscadas, regiones debajo de depósitos sólidos, grietas, hendiduras próximas a un cordón de soldadura, etc., entre componentes metálicos o metal-no metal, se puede producir la disolución de la zona del material de comportamiento anódico localizada en dicho resquicio o rendija. Evidentemente, el comportamiento frente a la corrosión será distinto para cada sistema medio-material. La forma que adopta este tipo de corrosión es función de la susceptibilidad de la aleación y de la agresividad de la disolución; mientras que el grado de ataque dependerá de la geometría del resquicio, de sus dimensiones y de factores puramente electroquímicos como es la diferencia de potencial establecida entre un material y otro, si es que son electroquímicamente distintos.

En el caso de aleaciones pasivables como los aceros inoxidables, por ejemplo, hay una mayor tendencia a sufrir corrosión en resquicio que en el caso de las aleaciones que tienen un comportamiento más activo. La Figura 8.1 muestra la morfología del ataque en resquicio localizado en una arandela situada debajo de la cabeza de un

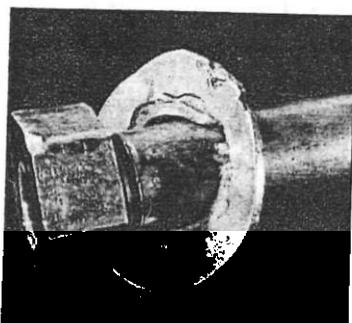


Figura 8.1. Morfología de corrosión en el resquicio localizado en una arandela situada debajo de la cabeza de un tornillo de acero inoxidable austenítico tipo AISI 304 (tomado de *Metals Handbook*, vol. 13).

tornillo de acero inoxidable austenítico tipo 304. En el caso de que el medio sea especialmente agresivo, y se den condiciones de no estabilidad de la capa pasiva, la corrosión generalizada se impondrá a la localizada al no existir capa pasiva.

Respecto a otras aleaciones de interés tecnológico e industrial como son las de titanio y aluminio, las primeras presentan una alta resistencia a este tipo de corrosión, pero se vuelven susceptibles en un medio ácido clorurado a alta temperatura, mientras que las segundas muestran, habitualmente, alta resistencia a este tipo de corrosión.

CUADRO 8.1.

Factores fundamentales que afectan a la corrosión en resquicio.

- De tipo geométrico
  - Tipo de resquicio:
    - metal-metal
    - metal-no metal
    - relación de áreas entre el interior y el exterior del resquicio
- El medio agresivo
  - Contenido en oxígeno
  - pH
  - Presencia o no de Cl<sup>-</sup>
  - Temperatura
  - Nivel de agitación del electrólito [participación o no de fenómenos de transporte por convección natural o forzada, por migración y por difusión]
  - Tendencia del catión metálico a la hidrólisis.
  - Posibles factores microbiológicos.
- Las reacciones electroquímicas
  - Metal que se disuelve anódicamente
  - Tipo de reacción catódica
- Factores metalúrgicos
  - Composición de la aleación [elemento mayoritario, elementos minoritarios, impurezas, etc.]
  - Características de la película pasiva.

## 8.2. Mecanismo de la corrosión en resquicio

El factor común de aparición y progreso del fenómeno en todos los materiales es la creación y desarrollo de medios localizados distintos al medio general. La grieta o hendidura favorece la

aparición de celdas de aireación diferencial y de concentración diferencial de cloruros. En el resquicio se llega a consumir el oxígeno, mientras que las zonas aireadas de la superficie tienen acceso inmediato al oxígeno, convirtiéndose pues en zonas catódicas. Por tanto, se forma una celda electroatómica en donde el potencial en el interior de la grieta o resquicio es más activo.

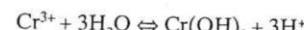
Por otra parte, en la zona aireada fuera del resquicio el potencial de corrosión puede ser superior al de pasivación y, en consecuencia, la capa pasiva permanecerá estable. Dentro, por el contrario, se pueden dar condiciones de actividad formándose pilas activas-pasivas.

En el Cuadro 8.1 aparecen reflejados los factores metalúrgicos, geométricos y medioambientales que afectan tanto al inicio como a la propagación de la corrosión en resquicio.

Desde el punto de vista del mecanismo, el inicio de la corrosión en resquicio en aleaciones pasivables se produce por la liberación de iones metálicos, principalmente de cromo, puesto que este elemento es típico de aleaciones pasivables de alta resistencia a la corrosión, que genera unas condiciones de acidificación en la fisura como resultado de reacciones de hidrólisis del tipo:



para el caso del cromo:



Cuando hay un exceso de protones, para que exista electroneutralidad los iones cloruro migran y se concentran desde el exterior hacia el interior de la grieta. Cuando la concentración de protones y cloruros es suficientemente alta como para romper la capa pasiva, da comienzo la corrosión en el resquicio. El mecanismo se representa de forma esquemática en la Figura 8.2.

Como ejemplo puede servir el hecho comprobado experimentalmente de que en agua de mar natural, el pH es normalmente de 8 y la concentración en cloruros de 0,5M, mientras que en el interior del resquicio se alcanza un pH = 1 o menor y una concentración de cloruro de 5-6 M.

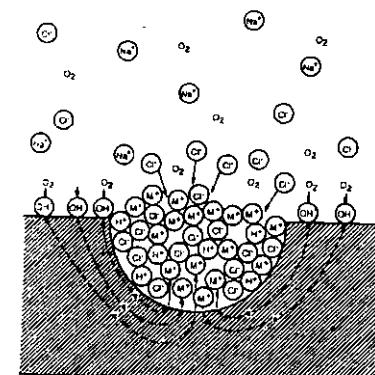


Figura 8.2. Representación esquemática mostrando la concentración localizada de catión metálico, protones y anión cloruro en el interior del resquicio (tomado de *Metals Handbook*, vol. 13).

Cuando se trata de corrosión en rendija de las aleaciones de cobre, el mecanismo se identifica a menudo como una corrosión por concentración diferencial. Para este tipo de aleaciones se proponen un par de teorías con el fin de explicar su mecanismo de corrosión. La primera de ellas defiende una etapa previa de reducción de oxígeno como reacción catódica. Una vez iniciado el proceso de corrosión, la boca de entrada del resquicio se convierte en zona catódica, puesto que aumenta la concentración de cationes cobre, mientras que el extremo del resquicio permanece con comportamiento anódico, esto es, con disolución de cobre metal. A medida que el metal se va disolviendo, las zonas catódicas avanzan hacia el interior del material haciendo así el área anódica. La reacción catódica en esta segunda etapa consiste en la reducción de catión cobre a cobre metálico debido al carácter fuertemente oxidante de este ion. Este hecho se ha confirmado al encontrarse electrodepositos de cobre en el interior de la grieta.

La segunda teoría defiende que el ataque es simplemente una variación del mecanismo de aireación diferencial. Independientemente del meca-

nismo que provoque el ataque en las aleaciones de cobre, lo que sí es cierto es que su morfología se puede diferenciar habitualmente de la de un acero inoxidable.

### 8.3. Influencia de la geometría de la cavidad

La geometría del resquicio es, en la mayoría de las ocasiones, el factor controlante que gobierna la resistencia a este tipo de corrosión.

Las grietas o resquicios pueden clasificarse según el grado de estrechamiento (abertura) y la profundidad. En el caso de un acero inoxidable en medio clorurado, por ejemplo, si la rendija es muy estrecha se reduce el volumen de electrolito que se ha de desoxigenar y acidificar, por lo que el inicio del ataque se hace más rápido. Además, habitualmente las grietas de menor abertura se dan cuando aparecen en contacto un componente metálico y un componente no metálico, pero si las dimensiones fuesen iguales que entre metal-metal, la iniciación sería rápida en el último caso, puesto que se produce disolución desde ambas superficies metálicas como se muestra esquemáticamente en la Figura 8.3.

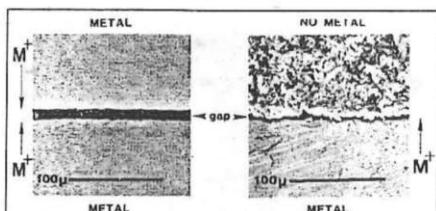


Figura 8.3. Distinta extensión de la zona corroída por efecto de resquicio en función de que se trate de una región de solape metal-metal o metal-no metal (tomado de *Metals Handbook*, vol. 13).

Como ya se ha comentado una disminución de la abertura del resquicio acelera el inicio del ataque; sin embargo, en ocasiones, cuando la rendija

dura o grieta alcanza cierta profundidad las condiciones de acidez derivadas de la hidrólisis ácida y la alta concentración de cloruros en el fondo pueden propiciar una activación del potencial en esa zona que podría situarle por debajo del de tránsito  $\text{Me} \leftrightarrow \text{Me}^{++} + \text{ne}^-$ , lo que llevaría a esa región a la zona de inminidad del diagrama de Pourbaix con el consiguiente colapso del proceso de propagación del ataque. Esta circunstancia será tratada con más detalle en el capítulo referido a corrosión por picadura, puesto que, en definitiva, una picadura no es más que un pequeño resquicio.

### 8.4. Algunos casos típicos de corrosión en resquicio y sus consecuencias

Este tipo de corrosión se puede presentar inicialmente en contacto con medios poco agresivos (sin cloruros) siempre y cuando en la rendija se forme algún tipo de electrolito corrosivo por efecto de hidrólisis. Puede incluso que no se produzca el mecanismo citado anteriormente de hidrólisis ácida, si bien éste es el que produce ataque con mayor severidad. En estos casos, se va a presentar una corrosión uniforme o un ataque parcialmente generalizado dentro de la grieta, puesto que el medio en el interior es homogéneo; el ataque puede de ser más o menos grave en función de la tenacidad o fragilidad de los materiales, así, en los materiales frágiles los productos de corrosión que se acumulan en el interior de la grieta pueden provocar ciertas distorsiones que afectarán de un modo inofensivo (estético) al material, o bien de forma grave en la estructura pudiéndose generar grietas. Si, por el contrario, los materiales son tenaces, la presencia de productos de corrosión suele resultar inofensiva.

#### 8.4.1. Problemas de corrosión en resquicio en materiales metálicos expuestos a la atmósfera

En metales expuestos a la atmósfera las rendijas retienen a menudo agua con distintos contami-

nantes, mientras que las superficies más externas se lavan y se secan relativamente tras un período de humedad. Como consecuencia de ello las superficies internas de la rendija quedan expuestas a un medio agresivo durante más tiempo y sufren un grado de ataque mayor que las zonas externas.

Se han desarrollado algunos aceros de baja aleación y de especial resistencia a la corrosión atmosférica añadiendo pequeñas cantidades de Cu (aceros patinables), Cr, Ni y Si (con porcentajes variables entre 0,2 y 1,2%), que forman una capa de óxidos protectores que mejoran la resistencia a la corrosión atmosférica siempre y cuando las superficies puedan secar periódicamente estando en servicio. En el caso de los aceros patinables la capa protectora toma color rojizo, lo que da a la superficie un aspecto con una estética interesante para aplicaciones en arquitectura.

#### 8.4.2. Deformaciones originadas por los productos de corrosión generados en el resquicio

Es característico el caso de las tuberías de intercambiadores de calor fabricadas con aleaciones de base níquel, utilizados en reactores nucleares de agua a presión que sufren abolladuras por la acumulación de los productos de corrosión en la rendija entre la tubería y las chapas soporte de acero al carbono.

A pesar de que en todos los generadores de vapor se utiliza prácticamente el mismo proceso para generar vapor, las abolladuras aparecen sólo en las plantas nucleares que emplean agua de mar o, en general, aguas que contienen cloruros para refrigerar los condensadores.

Estas abolladuras incontroladas pueden tener consecuencias tales como la rotura de los tubos, fugas de agua primaria radiactiva hacia el sistema secundario de refrigeración, deformaciones, pérdidas de estabilidad dimensional en el montaje de las tuberías y reducción del coeficiente de transferencia de calor.

El mecanismo que se propone es la formación de una célula situada en la rendija entre la cha-

pa-soporte de acero al carbono y la aleación de base níquel. Las impurezas de cloruros quedan concentradas en la rendija por migración con el fin de neutralizar los cationes producidos en la disolución del metal (ver apartado 8.2 Mecanismo). El ánodo de acero al carbono produce abundantes productos oxidados insolubles que al acumularse en la rendija generan la presión suficiente como para abollar las tuberías de la aleación de base níquel.

Con el fin de mitigar las abolladuras se ha mejorado el control de la química del agua del secundario. Se opina además que la adición de ácido bórico tampona la solución ácida de cloruros en la rendija. También, en los generadores de vapor nuevos o cuando se produce una sustitución se han instalado chapas que dejan un área de contacto menos estrecha con las tuberías y/o se ha sustituido el acero al carbono por aceros más resistentes del tipo 405 ó 409.

#### 8.4.3. Corrosión de materiales pulvimetálgicos

Los productos pulvimetálgicos, obtenidos por compactación y posterior sinterización de polvos metálicos, presentan cierto grado de porosidad que depende fundamentalmente de las características del polvo utilizado y del proceso de conformación.

La resistencia a la corrosión de estos materiales es, en general, inferior a la de los correspondientes productos de colada, pues, a menudo, el ataque penetra desde la superficie hacia el interior del producto sinterizado, originando sobre todo en determinados medios de alta agresividad la disgregación del material.

E. Otero y col., han propuesto un mecanismo para justificar este tipo de ataque en el caso de materiales pasivables (sinterizados obtenidos a partir de polvos de metales o aleaciones pasivables) que se basa fundamentalmente en fenómenos de corrosión en el resquicio formado por los poros que emergen a la superficie en contacto con el medio agresivo. La magnitud del ataque es función de la susceptibilidad de la alea-

ción, en relación con el medio agresivo, de la geometría y dimensiones del resquicio, y de factores electroquímicos específicos.

Como es habitual, la nucleación y propagación de este fenómeno está asociada con la formación de soluciones localizadas en el interior del poro (resquicio) de composición diferente a la solución que constituye el electrolito.

La presencia del poro permite el establecimiento de regiones de aireación diferencial y concentración de protones diferencial, como se ha descrito en el presente capítulo. En estas condiciones, en la zona aireada el potencial de corrosión se mantiene superior al de pasivación y en consecuencia la capa pasiva permanece estable. Por el contrario, dentro del poro se dan condiciones de actividad, lo que propicia el funcionamiento de pilas activas-pasivas.

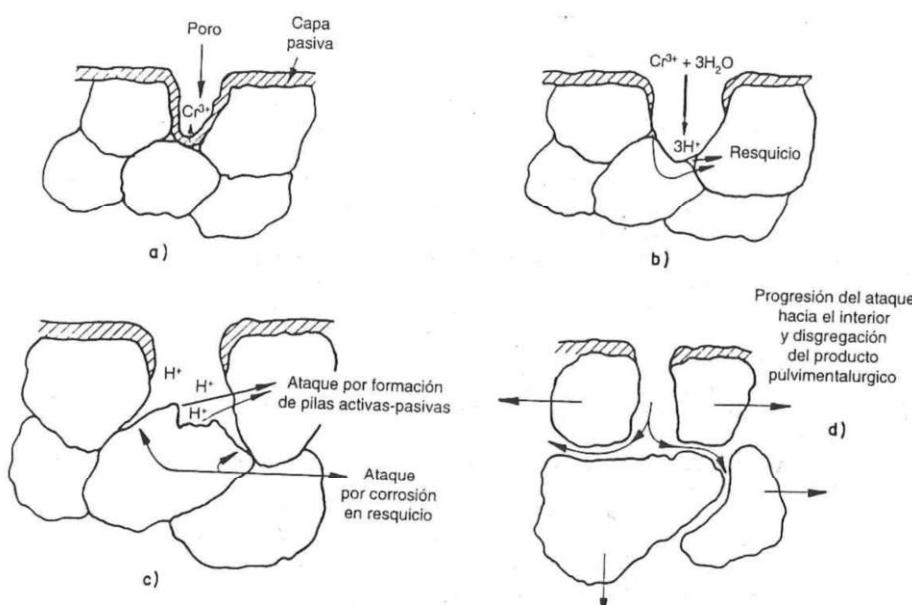
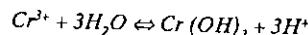


Figura 8.4. Mecanismo de corrosión propuesto para productos pulvimentalúrgicos pasivos en contacto con medios agresivos.

El interior de la cavidad (poro) actúa, por tanto, anódicamente y allí tiene lugar la incorporación de iones metálicos, habitualmente  $\text{Cr}^{3+}$ , lo que conduce a condiciones de acidificación local como resultado de la reacción de hidrólisis:



En el caso de un material pulvimentalúrgico, el resquicio (poro) es muy estrecho y, por tanto, el volumen de electrolito desoxigenado y acidificado es reducido, lo que permite que el ataque sea rápido y severo.

Cuando la concentración de  $\text{H}^+$  es suficientemente alta para colocar al material dentro de la zona de corrosión de su diagrama de Pourbaix, la capa pasiva se disuelve y se produce el ataque hacia el interior del poro, tal y como se

muestra esquemáticamente en la Figura 8.4(a) y la Figura 8.4(b).

En las regiones de contacto entre las partículas del polvo original se generan resquicios, de manera que la siguiente etapa del mecanismo consiste en la formación de nuevas pilas activas-pasivas entre las regiones de resquicio mal aireadas y de bajo pH situada en los laterales y la parte central de la partícula de polvo donde se regenera la película pasiva, al mostrar mayor nivel de aireación y mayor pH. Se trata, por tanto, de un mecanismo de corrosión en resquicio (Figura 8.4(c)).

El resultado final es la desgregación del material como resultado del ataque selectivo a través de los resquicios situados en las regiones de unión por soldadura en fase sólida entre las partículas de polvo, como muestra la Figura 8.4(d).

## 8.5. Corrosión filiforme

### 8.5.1. Introducción

La corrosión filiforme es un tipo particular de corrosión en resquicio y se produce en metales que presentan una superficie cubierta de un fina película orgánica, habitualmente una pintura anticorrosiva, normalmente del orden de 0,1 mm de espesor. Es una manifestación de corrosión en resquicio por un mecanismo de aireación diferencial.

La morfología del ataque se caracteriza por la aparición de finos filamentos emanando desde una o más fuentes, en direcciones semialeatorias. El ataque se inicia normalmente en un defecto o rasguño mecánico en el recubrimiento. Los filamentos son finas galerías compuestas de productos de corrosión que aparecen debajo del recubrimiento. Las grietas filiformes se muestran como finas estrías en forma de tentáculos o brazos de araña.

La grieta filiforme crece perpendicular a la ralladura. La anchura de la grieta está comprendida entre 0,05 mm y 3 mm. Esta anchura depende del tipo de recubrimiento y del ambiente corrosivo. La profundidad más común oscila entorno a los 8  $\mu\text{m}$ .

La corrosión filiforme a menudo se confunde, dándole un origen biológico a causa de su apariencia agusanada.

Como se ha indicado, la corrosión filiforme se inicia normalmente en arañazos u otros defectos del recubrimiento. En cualquier caso, son imprescindibles ambientes húmedos y zonas aireadas para que se produzca este tipo de ataque, que sólo aparece cuando la humedad relativa del aire se encuentra entre el 55% y el 90% en la mayoría de los casos.

La grieta filiforme está caracterizada por una "cabeza" de avance y una "cola" donde se acumulan los productos de corrosión como se muestra en la imagen de la Figura 8.5, correspondiente a aluminio con un recubrimiento de PVC. Puede concluirse que como consecuencia del avance y progreso de la grieta se produce un ampolillamiento y despegue de la capa protectora (pérdida de adherencia).

El dióxido de carbono puede también, en determinados casos, favorecer la corrosión fili-

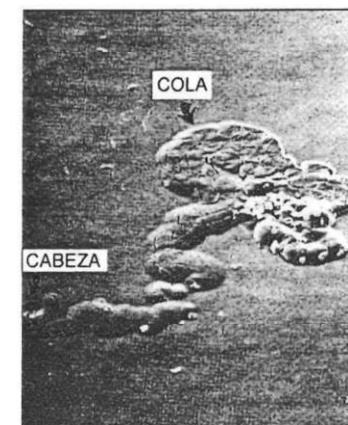


Figura 8.5. Imagen obtenida por MEB mostrando la cabeza y cola de una región de ataque por corrosión filiforme de aluminio con un recubrimiento de policloruro de vinilo (PVC). El aspecto de los productos de corrosión es gelatinoso (tomado de *Metals Handbook*, vol. 13).

forme al disolverse en el agua y formar ácido carbónico. También se acentúa el fenómeno en presencia de ciertos aniones como cloruros, sulfatos o sulfuros.

La composición y permeabilidad del recubrimiento tienen poco o ningún efecto en la iniciación y desarrollo característico de la grieta filiforme.

Puede esquemizarse el fenómeno de corrosión como un ánodo acidificado en la cabeza del filamento y un cátodo alcalino, alimentado por agua y oxígeno, situado en la cola del filamento.

Para prevenir la corrosión generalizada se aplican recubrimientos protectores a aceros cuando el ambiente de trabajo es húmedo. La corrosión filiforme se ha observado en aceros lacados, barnizados o cubiertos de cualquier otro tipo de recubrimiento orgánico. El curado y secado del recubrimiento es desigual en su espesor, incluso puede quedar disolvente aprisionado si el curado ha sido insuficiente. Por otra parte, los recubrimientos orgánicos son semipermeables al agua y pueden tener numerosas grietas debido a la mala aplicación, lo que facilita la aparición de fenómenos de corrosión filiforme. La cabeza de la grieta filiforme permanecerá activa en tanto en cuanto el recubrimiento continúe expandiéndose y resquebrajándose si la humedad y el oxígeno están disponibles.

#### 8.5.2. Mecanismo de la corrosión filiforme

##### A) Aceros al carbono

Los aceros con recubrimientos orgánicos protectores tienen muchos defectos superficiales, donde el aire y el vapor de agua condensan y pueden penetrar hasta el metal. Si la condensación atmosférica es tal que haya abundantes sales en el condensado, el medio se convierte en un poderoso electrolito al ser muy conductor. En estas condiciones el hierro puede disolverse. La actividad de la cabeza comienza cuando el pH y la concentración de oxígeno son menores que en la cola (aireación diferencial). Las sales disueltas

en el electrólito pueden cambiar la solubilidad del oxígeno respecto a zonas alejadas. Además, concentraciones elevadas de sales pueden producir acidificación local en la zona de cabeza llevándola hasta pH entre 1 y 4. Por el contrario, la zona de cola está mejor aireada, y presenta pHs alcalinos debido a la reacción catódica de reducción de oxígeno.

Las medidas de potencial efectuadas en la cabeza y la cola de la grieta filiforme concluyen en que existe, entre ambas zonas, una diferencia de potencial entre 0,1 V y 0,2 V.

Se supone que son los productos de corrosión los causantes de la pérdida de adherencia y el levantamiento del recubrimiento, debido a la expansión que éstos presentan. Las distintas condiciones químicas en la cabeza y en la cola afectan pues a la capa protectora y favorecen su ampollamiento. El abombamiento puede ser en ocasiones bastante grande, incluso puede llegar a la rotura de la película iniciándose así una nueva cabeza de grieta.

En la zona de cabeza es donde se produce la disolución electroquímica del hierro y los productos de corrosión son arrastrados hacia la cola como se representa esquemáticamente en la Figura 8.6. La solución de la cabeza de la grieta filiforme es especialmente ácida y en ocasiones provoca que la reacción catódica que se produzca en regiones próximas sea la reducción de protones.

El tamaño de la grieta está aparentemente relacionado con el tamaño del defecto original y con la flexibilidad de la película protectora. La textura superficial del material y la naturaleza del recubrimiento también determinan la forma y extensión del ataque filiforme.

Los iones ferrosos que se forman en la cabeza de la grieta por disolución anódica pueden ser transportados a la cola para formar hidróxido ferroso o férrico. Los iones hidroxilo necesarios son suministrados por reducción de oxígeno en la cola, que es la región catódica.

Los productos de corrosión se expanden y permiten el paso de mayor cantidad de humedad y oxígeno a la zona de cola. En algunos recubrimientos la zona de cola puede ser muy pequeña y romperse en muy poco tiempo.

Sellando la zona de cola con alguna resina epoxi se puede detener el proceso de avance de la grieta, pues con ello se impide la entrada de los reactivos que causan el fenómeno.

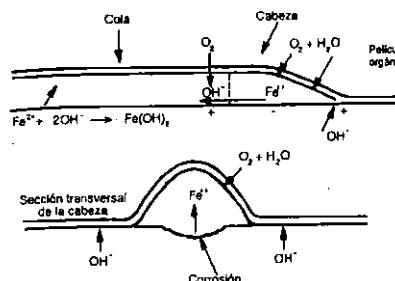


Figura 8.6. Representación esquemática del mecanismo de corrosión filiforme del hierro con un recubrimiento orgánico (tomado de Jones, D. A.: *Principles and Prevention of Corrosion*).

##### B) Aluminio y Magnesio

En estos metales se observa, igual que en los aceros, corrosión filiforme. En este caso los productos de corrosión son gelatinosos y de color blanquecino. En el caso del aluminio, las velocidades de crecimiento de la grieta filiforme son similares a las del acero; sin embargo, para el caso del magnesio las velocidades son mayores.

El ataque filiforme en estos metales es especialmente severo en zonas costeras y tropicales o en zonas industriales altamente contaminadas. El contenido de iones cloruro, bromuro, sulfato, carbonato y nitrato estimulan el crecimiento de la grieta filiforme.

En este caso la corrosión es electroquímica por aireación diferencial, como en el caso de los aceros. El mecanismo de cabeza y cola es el mismo con la variación, claro está, de los productos de corrosión que se forman en cada caso.

De cualquier manera, en contraposición con el acero, aluminio y magnesio han mostrado ma-

yor tendencia a formar ampollas en medios ácidos, con formación de hidrógeno gas. Los productos de corrosión en la cola son el hidróxido de aluminio y el hidróxido de magnesio respectivamente.

Un caso clásico de corrosión filiforme en estos materiales se da en la industria aeronáutica. Los aviones son pintados para protegerlos de la corrosión, reducir la resistencia aerodinámica y para su identificación.

Al trabajar en regiones calientes y ambientales salinos con alta concentración de cloruros, como puede ocurrir al volar sobre océanos o repostar en aeropuertos costeros, aumenta el peligro de corrosión. Se observa corrosión filiforme en las series 2.024 y 7.000 de aleaciones de aluminio recubiertas con poliuretano y otros recubrimientos empleados habitualmente en la industria aeronáutica. Es importante el tratamiento de la superficie antes de pintar, pues cuanto más rugosa quede después de la limpieza el ataque será mucho más severo. El tipo de vehículo de la pintura, el aplicar una doble capa de pintura en lugar de una sola capa y el que las superficies estén cromatadas anodizadas o que tengan un recubrimiento de conversión de cromato-fosfato aumenta la resistencia a la corrosión filiforme. Si ésta se produce de modo severo puede dar lugar a ataques locales en los que pueden incubarse grietas de corrosión bajo tensión o corrosión-fatiga que afecten gravemente a la estructura.

#### 8.6. Evaluación de fenómenos de corrosión en resquicio

El procedimiento de evaluación más habitual se basa en la norma ASTM G-48-76 y es común en su mayor parte al correspondiente a la evaluación de corrosión por picadura que se describirá en el capítulo correspondiente. Se aplica fundamentalmente a aceros inoxidables y aleaciones base aluminio, níquel y cromo. A continuación se describen a modo de anexo los aspectos generales del método establecido por la norma.

### 8.6.1. Descripción resumida de la norma

La norma que se debe aplicar es la siguiente:

a) **Solución de cloruro férrico.** Disolver 100 g de cloruro férrico  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , en 900 ml de agua destilada. Retirar las partículas insolubles con un filtro de lana de vidrio o papel de filtro.

b) **Probetas de ensayo.** Se recomiendan probetas estándar de  $25 \times 50$  mm, aunque pueden ser utilizadas otras de distintas formas y tamaños. Se debe cumplir siempre que todas las probetas para ensayar tengan el mismo tamaño.

c) Medir el área de la probeta que va a ser expuesta.

d) Pesar cada probeta con una precisión de 0,001 g o más y colocarlas en un desecador hasta la realización del ensayo.

e) **Aparatos.** Dos bloques de TFE-fluorocarbono para cada muestra, de 12,7 mm de diámetro y 12,7 mm de altura, con dos ranuras perpendiculares de 1,6 mm de profundidad en la parte de arriba de cada cilindro para retener las gomas de caucho (Figura 8.7 (a)).

Dos gomas de caucho para cada muestra. Los "orings" deben tener 1,75 mm de sección transversal, uno con diámetro interior de 20 mm y otro de 30 mm. Las gomas han de ser del N° 12 (38 cm de longitud) una y otra del N° 14 (51 cm de longitud).

Un tubo de ensayo de 38 mm de diámetro y 300 mm de longitud.

Un tapón de caucho del N° 8, con un agujero central para insertar un tubo largo de cristal de 6,4 mm de diámetro y 102 mm de longitud.

Baño de agua o aceite termostatizado.

f) **Procedimiento.** Se añaden 150 ml de solución de cloruro férrico en cada tubo de ensayo, se inserta el tapón de caucho y se coloca en el baño hasta alcanzar la temperatura deseada.

Se sujetan los dos bloques a la muestra con "orings" o gomas de caucho, según se muestra

en la Figura 8.7 (b). Durante esta operación usar guantes de plástico para evitar el contacto con la superficie metálica.

Después que la solución ha alcanzado la temperatura deseada, inclinar el tubo unos  $45^\circ$  y deslizar la muestra hacia la parte inferior, colocar el tapón y devolver el tubo al baño. Se mantiene el ensayo durante 72 horas, aunque se pueden realizar inspecciones de la muestra a ciertos intervalos de tiempo.

Una vez que el ensayo se ha completado se extraen las muestras, limpiando con agua y en acetona o metanol en baño de ultrasonidos para eliminar los productos de corrosión.

Una vez bien seca se pesa con una precisión de 0,001 g o más y se guarda para un examen posterior.

g) **Examen y evaluación.** Se puede realizar un examen visual y fotográfico de las probetas, a bajos aumentos 20X, por ejemplo. Para determinar el ataque por resquicio hay que medir la profundidad del ataque de las áreas en contacto con el *oring* o las gomas de caucho usando un microscopio con ocular calibrado. La medida de la profundidad del ataque bajo los bloques es similar a la usada para determinar la profundidad de las picaduras, en el ensayo correspondiente a la evaluación de este tipo de corrosión que se describirá en su momento.

h) **Informe final.** El informe final debe constar de:

- Procedimiento usado, tamaño de muestra, preparación de la superficie, tiempo y temperatura de ensayo.
- Pérdida de peso en gramos por metro cuadrado.
- Profundidad promedio del resquicio en micrómetros. La Figura 8.7 (c) muestra el aspecto que suele presentar el resquicio.

Conviene añadir, como comentario final que, en ocasiones, los fenómenos de corrosión en resquicio y por picadura son difíciles de discriminar para ser evaluados por separado cuando, en condiciones de operación, pueden darse ambos. Cuando se descri-

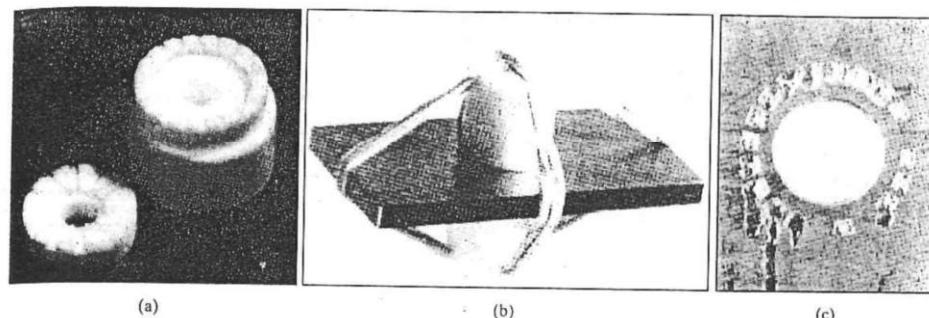


Figura 8.7. (a) Aspecto de los bloques de TFE-fluorocarbono mostrando la región que debe apoyar en la muestra para generar el resquicio. (b) Montaje y sujeción con gomas de caucho de los bloques sobre la muestra metálica. (c) Aspecto del ataque por corrosión en los resquicios generados, mediante el montaje descrito (tomado de Jones, D. A.: *Principles and Prevention of Corrosion*).

ban los procedimientos electroquímicos de evaluación de corrosión por picadura en el Capítulo 9 se hará, de nuevo, referencia a esto y se analizarán los procedimientos más recomendables para discriminar ambos fenómenos, fundamentalmente a partir del uso de la llamada "celda Avesta".

Por otra parte, el uso de inhibidores puede resultar de gran ayuda si éstos se emplean con precaución, sobre todo si se trata de inhibidores anódicos oxidantes, puesto que un contenido insuficiente de inhibidor sobre algunas zonas puede agravar el proceso de corrosión.

Los sistemas de protección catódica han resultado adecuados en la prevención de este tipo de corrosión en aplicaciones marinas.

Habitualmente, las aleaciones que son resistentes a la corrosión por picadura también lo son frente a la corrosión en rendija; así, por ejemplo, para aumentar la resistencia de los aceros inoxidables a estos tipos de corrosión, se los alea con cromo, níquel, molibdeno y nitrógeno (aceros superanosteníticos y dúplex). Normalmente las impurezas de C y S son perjudiciales para la resistencia de las aleaciones inoxidables de base níquel y de base hierro. Las aleaciones de titanio resisten la corrosión por picadura mientras que son susceptibles de ataque en resquicio en disoluciones con haluros por encima de  $70^\circ\text{C}$ . En el diseño de equipos se ha de disminuir el número de resquicios posibles, por lo que las juntas soldadas son normalmente mejores que remachadas o atornilladas. También es mejor que las juntas estén impermeabilizadas y no presenten porosidad.

Respecto al caso concreto de la corrosión filiforme es recomendable la reducción de la humedad relativa por debajo del 55% mediante el empleo de ventiladores, adición de desecantes, o recubrimientos plásticos si técnicamente es posible.

Por otra parte, como ya se ha indicado, la corrosión filiforme disminuye en el caso del acero, cuando el sustrato ha recibido un tratamiento de conversión está galvanizado o lleva pinturas ricas en cinc como recubrimiento de imprimación, y en el caso del aluminio se aplica un cromatado o un anodizado.

Es también recomendable la aplicación de más de una capa de pintura y partir de superficies de baja rugosidad.

En cuanto a la selección del material metálico, el acero, el aluminio y el magnesio son químicamente activos, y por tanto su sustitución por materiales más resistentes como cobre, aceros inoxidables austeníticos o titanio puede ser interesante, aunque siempre deben considerarse los aspectos estructurales y económicos que inciden en la posible sustitución.

### Bibliografía del Capítulo 8

Budinski, K. G.: *Engineering Materials. Properties and selection*, Prentice Hall Inc., New Jersey, 1996.  
 Jones, D. A.: *Principles and Prevention of Corrosion*, Macmillan Publishing Company, Nueva York, 1992. Libro Metals Handbook. Volumen 13 "Corrosion" ASM International, Ohio, 1987.

Tretheweg, K. R. y Chamberlain: *Corrosion for Science and Engineering*, Longman Group Limited, Essex, 1995.  
 Wranglen, G.: *An introduction to corrosion and protection of metals*. Chapman an Hall, Nueva York, 1985.

- 9.1. Introducción
- 9.2. Factores que propician el inicio o incubación de la picadura
- 9.3. Mecanismo de progreso de la picadura
- 9.4. Potencial de picadura
- 9.5. Evaluación de la susceptibilidad a la corrosión por picadura
- 9.6. Desarrollo del concepto de potencial de picadura. Aplicación al caso de corrosión por picadura de aleaciones Al-Cu endurecidas por precipitación
- 9.7. Aplicación al caso de aceros inoxidables

## CORROSIÓN POR PICADURA

## 9.1. Introducción

El fenómeno de corrosión por picadura constituye el caso límite en cuanto a localización del fenómeno de corrosión. El ataque se centra en un área muy reducida respecto a la superficie total expuesta. En ocasiones la zona afectada no constituye más allá del 1% de la superficie libre.

Sin embargo, lo anterior no resta gravedad a este tipo de corrosión, pues, en general, el ataque profundiza con mucha mayor rapidez que en el caso de procesos de corrosión uniforme como consecuencia de circunstancias que se discutirán más adelante. De nada sirve que el 98% de la superficie de una tubería que conduce gas permanezca inalterada si alguna de las picaduras que se localizan en el 2% restante avanza lo suficiente como para atravesar la pared y provocar un escape de gas con riesgo de explosión.

En general, los fenómenos de ataque localizado y en particular los relativos a la corrosión por picadura aparecen como consecuencia de una heterogeneidad, bien en la superficie del metal o bien en el electrólito en su contacto, que origina diferencias de potencial en la superficie, pero con la particularidad de que la región de bajo potencial de reducción que actuará como sumidero de electrones presenta una superficie muy reducida respecto a la correspondiente zona que constituye el cátodo de la pila de corrosión. Estas heterogeneidades pueden ser de tipo macroscópico o microscópico y facilitan el inicio o incubación de la picadura.

## 9.2. Factores que propician el inicio o incubación de la picadura

### 9.2.1. Factores macroscópicos

Entre los factores macroscópicos uno de los más importantes por su incidencia estadística en el proceso lo constituye, en el caso de que la reacción catódica sea la electronización del oxígeno, situación relativamente habitual, la posible for-

mación de pilas de aireación diferencial con zona pobre en oxígeno de área muy reducida respecto a la superficie aireada.

De acuerdo con lo expuesto en el Capítulo 3, la región mal aireada (zona de solape, resquicio o región localizada debajo de un depósito sólido o como consecuencia del levantamiento parcial de un recubrimiento) se constituye en ánodo de la pila de corrosión. Si la relación de áreas es muy favorable al cátodo, las densidades de corriente anódicas son elevadas y, en consecuencia, las velocidades de disolución del metal en estas zonas también lo son.

También puede iniciarse la picadura como consecuencia de la disolución selectiva de una fase activa minoritaria en el material metálico.

Efectivamente, si aparecen en superficie regiones que ocupan una parte muy limitada constituidas por una fase que, como consecuencia de su composición química, presenta comportamiento anódico respecto a la fase mayoritaria con potencial de reducción superior, se producirá la disolución selectiva de la fase minoritaria y la correspondiente formación de la cavidad.

La Figura 9.1 representa el diagrama de equilibrio para aleaciones Cu-Zn (latones). Si la composición de la aleación fuera la indicada, es posible que la transformación  $\alpha + \beta \rightarrow \alpha$  que debería producirse durante el enfriamiento no se completara por problemas cinéticos. Esta circunstancia originaría la presencia, a temperatura ambiente, de un latón  $\alpha + \beta$  con contenidos minoritarios de base  $\beta$  rica en Zn y, por tanto, de comportamiento previsiblemente anódico respecto a la fase  $\alpha$  (más rica en Cu), mayoritaria.

La picadura podría iniciarse como consecuencia de la disolución selectiva de la fase  $\beta$ .

Otro ejemplo característico lo constituye la disolución selectiva, en determinados medios agresivos, de las inclusiones no metálicas, fundamentalmente MnS, en los aceros estructurales de bajo carbono. Esta fase suele presentar comportamiento más activo que la matriz constituida fundamentalmente por ferrita (solución sólida de carbono en hierro cúbico centrado en el cuerpo).

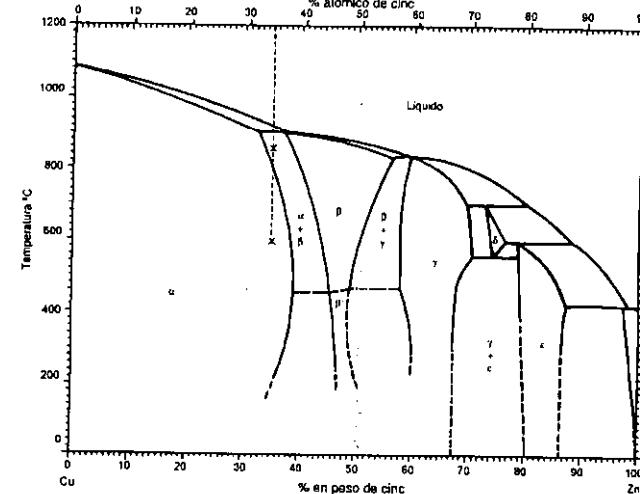


Figura 9.1. Diagrama de equilibrio termodinámico Cu-Zn.

### 9.2.2. Factores microscópicos

Determinados materiales, curiosamente casi siempre aleaciones caracterizadas por su, en general, elevada resistencia a la corrosión, (aleaciones pasivas) presentan a menudo ataque por picadura a pesar de que su superficie no presenta aparentemente ningún tipo de heterogeneidad, ni tampoco se detecta heterogeneidad en el medio que las rodea.

Se observa también que el riesgo de que esto ocurra es mayor en soluciones a pH cercano a la neutralidad, y, en general, en condiciones electroquímicas que sitúan al material en la zona de estabilidad de películas pasivas de acuerdo con el correspondiente diagrama de Pourbaix.

La segunda circunstancia que tienen en común estos fenómenos de ataque localizado en superficies aparentemente homogéneas es la presencia de determinados aniones en el electrólito, fundamentalmente halógenos ( $\text{Cl}^-$ ,  $\text{F}^-$ ,  $\text{I}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ) aunque pueden ser otros como el perchlorato;

precisamente por esta razón a estos aniones se les conoce como agresivos, y, de ellos, el más importante por su abundancia en la naturaleza es el  $\text{Cl}^-$ .

En estas condiciones el mecanismo consiste en la rotura local de la película pasiva por efecto del anión agresivo. Parece que estos aniones son fácilmente deformables y son capaces de penetrar a través de la estructura reticular de los productos oxidados que constituyen la capa pasiva, distorsionada la red y creando pequeños canales de comunicación entre la superficie de la aleación y el medio agresivo. En estas condiciones se genera lo que se conoce como pila activa-pasiva entre la zona "desnuda" con menor valor de potencial de reducción y que, por tanto, actúa como región de deselectrónización, y la región con capa pasiva estable, que actúa como zona de electronegación.

La relación de áreas, muy favorable al cátodo, permite justificar las altas velocidades de disolución observadas en el interior de la cavidad. La

Figura 9.2 muestra la morfología de una picadura en tubería de acero galvanizado.



Figura 9.2. Picadura en tubería de acero galvanizado.

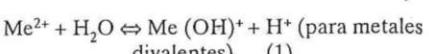
### 9.3. Mecanismo de progreso de la picadura

Una vez iniciada la cavidad, en el interior de la misma se dan condiciones electroquímicas que difieren de las correspondientes en la superficie libre del material y que facilitan el progreso del ataque hacia el interior, de manera que el proceso se convierte en autocatalítico. Cuanto más se produce más se facilitan las condiciones para que se siga produciendo.

Efectivamente: la región desprovista de capa pasiva se constituye en ánodo de la pila de corrosión generándose la cavidad. Los cationes que salen de la red metálica incorporándose al electrolito en el interior de la cavidad a través de la reacción anódica de corrosión



son, en general, fácilmente hidrolizables, de manera que, tras una etapa inicial de hidratación en la cual el cation se rodea de moléculas polares de agua que orientan sus polos negativos hacia el cation, se produce la hidrólisis a través de reacciones del tipo:



La reacción anterior puede continuar, de manera que el ion  $\text{Me(OH)}^+$  reaccionaría con otra molécula de  $\text{H}_2\text{O}$  formando  $\text{Me(OH)}_{(2n-m)}^+$  y nuevos protones. Por razones de simplicidad sólo se considerará la reacción (1).

El resultado de la hidrólisis del cation es la acidificación local en la cavidad (este concepto ya se desarrolló en el capítulo anterior), lo que sitúa esta región fuera de la zona de pasividad del diagrama de Pourbaix para la aleación, concretamente en la zona de corrosión ácida como se muestra esquemáticamente en la Figura 9.3 para el caso del aluminio. Como consecuencia de ello, aunque las condiciones electroquímicas en la superficie del material permitieran la regeneración de la película pasiva, en el interior de la cavidad, iniciada por rotura local de película pasiva por el anión agresivo, no es posible la reposición de la citada capa pasiva y, por tanto, el proceso de corrosión una vez iniciado prosigue hacia el interior.

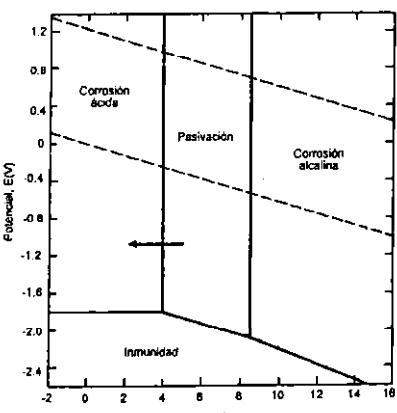
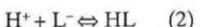


Figura 9.3. Diagrama de Pourbaix para el aluminio mostrando el tránsito de la zona de pasivación a la de corrosión ácida por acidificación local en el interior de la cavidad.

La presencia simultánea en el electrolito de otros aniones distintos al agresivo puede inhibir o favorecer el proceso. Así ocurre, en general, con los aniones provenientes de ácidos débiles, con tendencia a fijar protones a través de reacciones del tipo



desplazadas hacia la derecha. De esta manera se reduciría el nivel de acidez y podría regenerarse la película pasiva. Éste es el motivo de que en determinadas circunstancias estos aniones puedan actuar como inhibidores de la corrosión por picadura. Tal es el caso de los iones cromato, dicromato, carbonato o borato. La Figura 9.4 muestra, a modo de ejemplo, el aumento del potencial por regeneración de la película pasiva del aluminio de alta pureza en el interior de picaduras formadas en presencia de  $\text{NaCl}$  en función de las concentraciones en el medio de  $\text{K}_2\text{CrO}_4$  y  $\text{NaCl}$  (se muestran sobre las curvas).

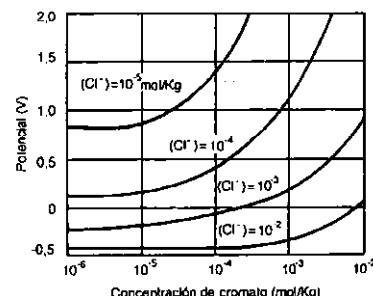
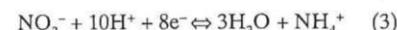


Figura 9.4. Aumento del potencial en el interior de picaduras generadas en aluminio de alta pureza en contacto con cloruros por regeneración de la película pasiva propiciada por la presencia de un anión de ácido débil (ácido cromático).

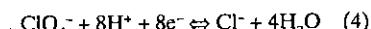
Los aniones provenientes de ácidos fuertes ejercen el efecto contrario, es decir, no inhiben e incluso pueden aumentar el riesgo de ataque por picadura.

Sin embargo pueden darse excepciones como ocurre con el anión  $\text{NO}_3^-$ , anión de ácido fuerte pero que puede reducirse en el medio ácido originado en la picadura de acuerdo con la reacción



reacción que consume gran cantidad de protones y que justifica, por tanto, el papel inhibidor del anión  $\text{NO}_3^-$  en fenómenos de corrosión por picadura del acero al carbono, acero inoxidable y del aluminio en presencia de cloruros. Otros aniones que juegan un papel similar son los cromatos en el caso del aluminio, los sulfatos y percloratos en el caso del acero.

La reacción (3) y otras como la correspondiente al perclorato:



son, en definitiva, reacciones de reducción y en consecuencia sólo se producen por debajo de un cierto valor de potencial, de manera que si el medio es muy oxidante y, por ello, el metal trabaja a un potencial de corrosión elevado (por encima de un cierto valor crítico) no tendrán lugar, y en consecuencia los aniones  $\text{NO}_3^-$  ó  $\text{ClO}_4^-$  actuarán simplemente como aniones provenientes de ácido fuerte y no ejercerán ningún papel inhibidor. Así, por ejemplo, el  $\text{NO}_3^-$  actúa como inhibidor en la corrosión por picadura del aluminio cuando éste trabaja a potenciales del orden de  $-0,5\text{V}$  y sin embargo favorecía la formación de picaduras a potenciales del orden de  $1,7\text{V}$ .

En la Figura 9.5 se muestra esquemáticamente el mecanismo de corrosión por picadura en el acero. La reacción catódica de reducción de  $\text{O}_2$  se produce en la superficie, en las regiones próximas a la picadura. A partir de los iones  $\text{OH}^-$  formados y del cation  $\text{Fe}^{2+}$  originado en el interior de la cavidad como consecuencia de la reacción anódica de corrosión se forma  $\text{Fe(OH)}_2$ , que cubrirá la salida de la picadura con una capa porosa de productos sólidos, dejando parcialmente aislado el interior de la cavidad donde se

está originando acidificación local como consecuencia de la hidrólisis de parte del catión  $\text{Fe}^{2+}$ .

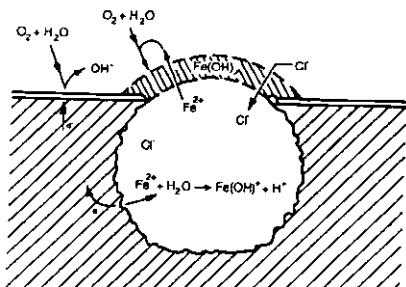


Figura 9.5. Representación esquemática del mecanismo de corrosión por picadura en el acero (tomado de Jones, D. A.: *Principles and Prevention of Corrosion*).

#### 9.4. Potencial de picadura

Hasta ahora se ha establecido la presencia de anión agresivo, su efecto de rotura local de la película pasiva y la posterior acidificación local por hidrólisis del interior de la cavidad como circunstancias necesarias para que se origine y avance la picadura. Sin embargo, siendo estas circunstancias necesarias, no son suficientes para que la picadura se mantenga activa, es decir, para que siga profundizando.

Efectivamente, se requiere además que el material metálico opere a un potencial (potencial de corrosión) superior a un cierto valor crítico que se conoce como potencial de picadura ( $E_p^*$ ). Por debajo de este potencial la picadura pierde su actividad. Este potencial depende de varios factores que pasaremos a analizar.

##### 9.4.1. Factores que afectan al potencial de picadura

a) *El tipo de anión agresivo.* La Figura 9.6 muestra el aumento del valor de densidad de

corriente en el trazado de la curva de polarización anódica para el circonio en soluciones ácidas que contienen distintos aniones agresivos, concretamente  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$  y  $\text{I}^-$ . Se observa que el potencial al que se inicia la picadura, lo que se pone de manifiesto por un aumento en el registro de intensidad, tiene lugar a 0,40, 0,65 y 0,95V respectivamente para los tres aniones considerados.

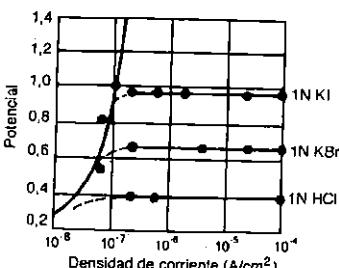


Figura 9.6. Cambio en el potencial de inicio de picadura en circonio en contacto con soluciones ácidas conteniendo distintos halógenos.

b) *la concentración de anión agresivo.* La Figura 9.7 muestra cómo la concentración de cloruros influye de manera clara en el valor del potencial de picadura del acero inoxidable. En general el potencial disminuye al aumentar la concentración de anión agresivo. La relación matemática aceptada que relaciona el valor de potencial de picadura y la concentración de anión agresivo es la siguiente:

$$E_p = A - B \log C_{\text{anión}}$$

A y B son constantes que dependen de las otras dos variables que influyen en el proceso, el tipo de anión agresivo y, como se analiza a continuación, la composición del material expuesto. Es preciso hacer constar, de acuerdo con lo ya expuesto, que los valores de  $E_p^*$  descritos en los dos últimos apartados (Figuras. 9.6 y 9.7) cambiarían si la medida se llevara a cabo en presen-

cia de otros aniones que podrían inhibir o acelerar el avance de la picadura.

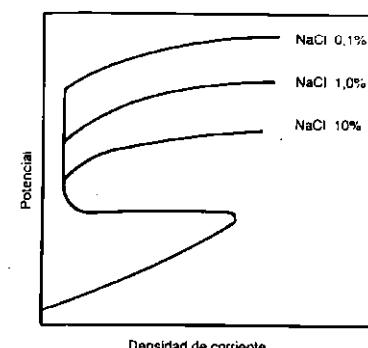


Figura 9.7. Cambio en el potencial de picadura del acero inoxidable austenítico al modificar la concentración del anión agresivo ( $\text{Cl}^-$ ).

Mo es el acero inoxidable austenítico más utilizado en medios contenido cloruros. La Figura 9.8 muestra la variación del  $E_p^*$  en función del contenido en aleantes de un acero inoxidable austenítico. En ella se observa el papel beneficioso del Mo ya descrito y del cromo.

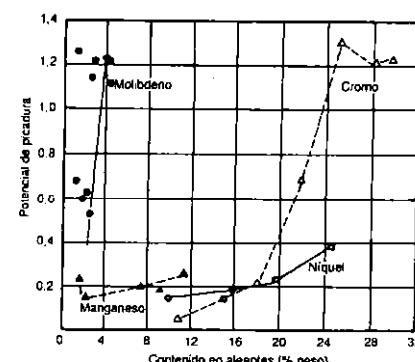


Figura 9.8. Variación del potencial de picadura del acero inoxidable austenítico en función de los aleantes presentes y de su contenido (tomado de Jones, D. A.: *Principles and Prevention of Corrosion*).

c) *La composición del material metálico.* La composición de la aleación afecta de forma significativa al valor del potencial de picadura. Las aleaciones Fe-Cr, por ejemplo, presentan potenciales de picadura en presencia de cloruros que van de 0,2 a 0,9V al aumentar la concentración de cromo del 20 al 40% en peso. Como reflexión relacionada con esta afirmación, y teniendo en cuenta que la reacción catódica de reducción de  $\text{O}_2$  en soluciones neutras se inicia (potencial en circuito abierto) a 0,81V, se puede establecer que el potencial de corrosión de las aleaciones Fe-40% Cr en soluciones neutras conteniendo cloruros será siempre inferior al de picadura (0,9V), y por tanto no tendrán riesgo de ataque por picadura en estos medios.

La adición de 2,4% en peso de Mo a un acero inoxidable austenítico aumenta el potencial de picadura de 0,28V hasta 0,73V. Esto explica que sea el Mo el elemento aleante típico cuando se pretende utilizar el inoxidable en medios donde exista riesgo de ataque por picadura. Así el AISI 316 de composición 18% Cr-8% Ni-2,4%

d) *El pH, la temperatura y la geometría de la superficie.* Otros factores que afectan al potencial de picadura son el pH del medio, que puede condicionar el nivel de acidificación local en la entalla, la temperatura, que influye en la estabilidad de la capa pasiva y en los propios valores de potencial a través de la ley de Nernst y la presencia de irregularidades geométricas en la superficie del material metálico, que pueden propiciar la concentración local de anión agresivo.

Vista la existencia de un potencial mínimo al que debe operar el metal para que la picadura progrese, y los factores que afectan a este valor de potencial, se trata a continuación de describir, conceptualmente, el cómo y porqué de la existencia de este potencial.

#### 9.4.2. Concepto de potencial de picadura

Se ha descrito que la reacción de hidrólisis del catión genera acidificación local en el interior de la cavidad. Además de la circunstancia anterior, pueden darse otras que contribuyen a acelerar la corrosión en esa zona; así, cuando el metal trabaja en contacto con derivados del azufre se pueden formar sulfuros como productos de corrosión sobre la superficie. En el interior de la cavidad, a pH ácido, estos sulfuros pueden dar lugar a  $H_2S$ , producto muy agresivo desde el punto de vista de la corrosión, a través de reacciones del tipo:

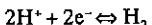


Este es el motivo de la adición de pequeñas cantidades de cobre a los aceros (aceros patinables) para mejorar su comportamiento en contacto con atmósferas contaminadas por compuestos oxidados del azufre (atmósferas industriales y urbanas) debido a que los sulfuros de cobre son muy insolubles y requieren de muy bajo pH para generar ácido sulfídrico.

Además, en el interior de la cavidad crece la concentración de cloruros que se desplazan hasta esa región por migración como consecuencia de la elevada concentración de partículas (cationes) con carga positiva como se ha descrito en el capítulo anterior. Experimentalmente se ha comprobado esta circunstancia congelando el electrolito presente en picaduras de un acero AISI 316 en contacto con un medio ácido ( $H_2SO_4$  0,1M). El análisis del anolito mostró una concentración de cloruros 12M, es decir, la concentración aumentó 24 veces.

La alta concentración en cloruros en el interior de la picadura reduce la solubilidad del oxígeno, que se hace menor para valores superiores al 3% en peso de  $Cl^-$ . Esta circunstancia contribuye a la no repasivación del metal del interior de la cavidad, donde, a la vista de lo expuesto, el pH y la concentración de oxígeno son menores y la concentración de cloruros mayor que en la superficie libre expuesta al electrolito.

El hecho de que se del pH ácido hace cambiar la reacción de electronización en la vecindad del vértice de la picadura, donde se localiza el ánodo de la pila de corrosión, que pasa a ser



Esta reacción se produce con mayor intensidad cuanto menor sea el potencial, pues se trata de una reacción de reducción. Por el contrario, la de oxidación (disolución del metal) y posterior hidrólisis se potencia tanto más cuanto mayor es el potencial, de manera que, por encima de un cierto valor de potencial la reacción de disolución del cátion y posterior hidrólisis es prioritaria, se produce acidificación local y la picadura avanza. Por debajo de ese valor de potencial, la reacción de consumo de protones es prioritaria, no se dan condiciones de acidificación local, se regenera la película pasiva y la picadura deja de ser activa. Este potencial de tránsito es, conceptualmente, lo que se conoce como potencial de picadura, aunque, como se discutirá más adelante, muchos autores lo definen como potencial de protección ( $E_p$ ).

Pero es preciso profundizar más en este concepto. La Figura 9.9 muestra, a través de datos expe-

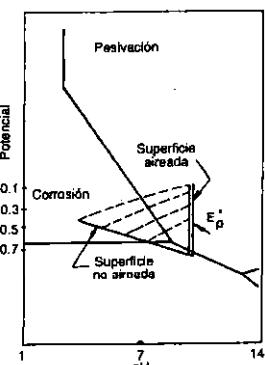


Figura 9.9. Correspondencia entre los valores de pH y potencial en la superficie y en el interior de una picadura en un acero al carbono.

rimentales reales, la correspondencia entre las condiciones electroquímicas definidas por los valores de pH y potencial en la superficie de un acero en contacto con un medio a pH aproximadamente 10 y en presencia de cloruros y en el interior de la cavidad donde la acidez es mayor y el potencial menor al no existir capa pasiva estable.

Se observa que cuando el potencial de corrosión de la aleación se sitúa por debajo de  $E_p^*$  (potencial de picadura), en el interior de la cavidad se dan condiciones de neutralidad y además el potencial de trabajo se sitúa en la zona de inmunidad del diagrama de Pourbaix, es decir, termodinámicamente no es posible la disolución del metal.

De acuerdo con lo anterior, de la misma manera que si el material metálico pasivable trabajando en ausencia de anión agresivo debe operar a un potencial de corrosión situado entre los de pasivación y transpasivación, si lo hace en presencia de anión agresivo debe hacerlo a un potencial situado entre el de pasivación y el de picadura, tal como se muestra en la Figura 9.10, puesto que por encima del de picadura, la capa pasiva permanecerá estable en la mayor parte de la superficie, pero en algunas zonas se producirá rotura local de la misma y avance de las picaduras. A esta zona comprendida entre los potenciales de pasivación y picadura se la conoce como zona de seguridad.

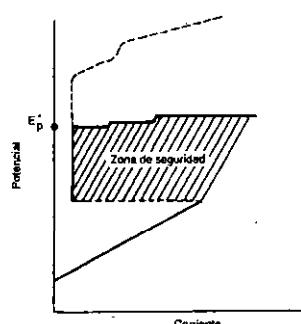


Figura 9.10. Zona de seguridad limitada por los potenciales de pasivación y picadura en materiales metálicos pasivos en contacto con anión agresivo.

Es interesante también observar que, cumpliéndose la condición de que el potencial de corrosión se sitúe por encima del de picadura, el número de picaduras por unidad de superficie suele crecer al disminuir el potencial de trabajo del material como consecuencia de que la capa pasiva presenta menor espesor a potenciales bajos y el riesgo de rotura local por efecto del anión agresivo crece. La Figura 9.11 muestra lo descrito para el caso del hierro en contacto con soluciones ácidas conteniendo cloruros.

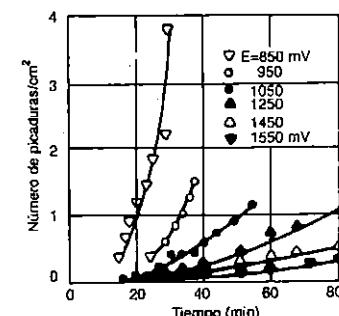


Figura 9.11. Número de picaduras aparecidas en hierro en contacto con un medio ácido sulfúrico-clorhídrico en función del tiempo y del potencial al que se sitúa el material.

También debe destacarse que en medios fuertemente ácidos la capa pasiva no suele ser estable debido a que el potencial de corrosión se sitúa por debajo del de pasivación, como muestra esquemáticamente la Figura 9.12 (a) y (b). En estas condiciones, lógicamente, se dará ataque generalizado y no ataque local por picadura.

Por otra parte, como ya se puso de manifiesto en el capítulo dedicado a fenómenos de pasivación, la presencia de anión agresivo, en medios no ácidos, origina un aumento de la densidad de corriente residual de pasivación, y en consecuencia de la velocidad de corrosión generalizada. Por lo tanto, si el material opera por encima del potencial de picadura se darán simultánea-

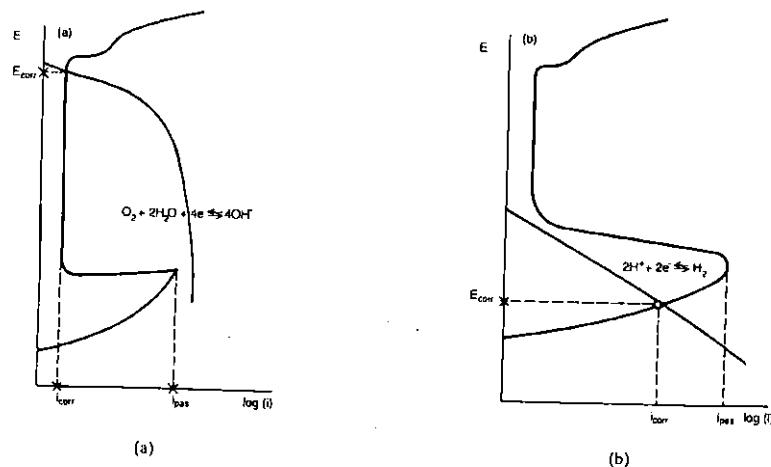


Figura 9.12. Diagrama de Evans para un material metálico pasivable trabajando en medio neutro o alcalino (a) y en medio ácido (b).

mente fenómenos de corrosión uniforme y local por picadura más severos. Para establecer una relación entre la magnitud de ambos fenómenos se define el "factor de picadura" como el cociente entre la profundidad de la picadura más profunda ("p" en la Figura 9.13) y la pérdida en espesor por corrosión generalizada "d":

$$\text{factor de picadura} = \frac{p}{d}$$

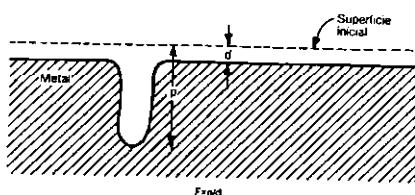


Figura 9.13. Factor de picadura (tomado de Jones, D. A.: *Principles and Prevention of Corrosion*).

## 9.5. Evaluación de la susceptibilidad a la corrosión por picadura

### 9.5.1. Métodos químicos

La norma más habitual es la ASTM G-48 de aplicación fundamentalmente a aceros inoxidables, que utiliza como reactivo para la generación rápida de picaduras una solución de FeCl<sub>3</sub> 6H<sub>2</sub>O al 6% en peso en agua destilada durante 72 horas. Deben ponerse 20 cc por cada cm<sup>2</sup> de área de muestra expuesta. Las temperaturas recomendadas son 22 ± 2 °C o bien 50 ± 2 °C para hacer el ensayo más agresivo. El método operativo consiste, de forma resumida, en lo siguiente:

Se pesa la probeta con fiabilidad de 0,1 mgr. Después del ensayo (la probeta debe situarse colgada y totalmente sumergida en la solución) se lava en baño de ultrasonidos con acetona o metanol y se vuelve a pesar con el fin de suministrar el dato gravimétrico de pérdida de peso por unidad de superficie. Además se procede a la ins-

pección visual a 20X midiendo la profundidad de la picadura más profunda y una media de las 10 picaduras más profundas, despreciando las situadas en la periferia. Estos datos también han de aportarse en el informe.

### 9.5.2. Métodos electroquímicos

Brennert fue el primero en establecer que la susceptibilidad de un material metálico a la corrosión por picadura en medios donde es previsible que se produzca este tipo de corrosión se puede establecer a través de la medida de potenciales críticos cuya significación se establece a continuación.

**Potencial de ruptura:** también conocido como potencial de nucleación de picaduras (E<sub>r</sub> ó E<sub>np</sub>), que representa el límite de potencial por encima del cual se nuclean las picaduras, es decir, comienza la formación de picaduras.

**Potencial de protección (E<sub>pr</sub>)** o potencial de picadura (E<sub>p</sub>) de acuerdo con la descripción hecha en el presente capítulo, en el sentido de que por debajo de este valor de potencial el pH en la cavidad sube lo suficiente como para que se produzca la repasivación, o bien la cavidad se sitúa en condiciones de inmunidad termodinámica según las características del sistema. En cualquier caso la picadura dejaría de ser activa.

Si el material trabaja a un potencial situado entre E<sub>r</sub> y E<sub>pr</sub> no se formarán nuevas picaduras, pero progresarán las ya existentes.

La determinación de estos potenciales puede hacerse de varias formas, por procedimientos tanto potencioestáticos como intensiostáticos, pero el más habitual y recomendable consiste en el trazado de la curva potenciacinética cíclica, que consiste en imponer una variación continua de potenciales con una determinada velocidad de barrido (ir aumentando una serie de mV por segundo a partir del potencial de corrosión), hasta alcanzar, y por tanto caracterizar, el E<sub>r</sub> que se detecta por un aumento de la densidad de corriente a pesar de estar situados en la zona de pasivación, tal y como se muestra en la Figura 9.14 (par-

te a de la curva) y posteriormente completar el trazado con la curva de retorno hacia el potencial de corrosión (parte b de la curva). Esta curva de retorno cortará a la curva inicial a un valor de potencial superior o inferior al de corrosión. El punto de corte define el potencial de protección o picadura.

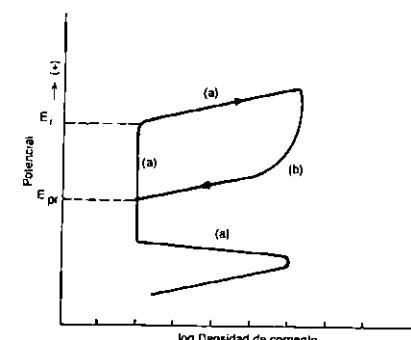


Figura 9.14. Curva potenciacinética cíclica para la determinación de E<sub>r</sub> y E<sub>pr</sub> (tomado de Jones, D. A.: *Principles and Prevention of Corrosion*).

Cuanto mayor sea la diferencia entre E<sub>r</sub> y el E<sub>corr</sub>, mayor será la resistencia a la corrosión por picadura del material metálico. En definitiva, será menos probable la aparición de picaduras.

Si E<sub>pr</sub> se sitúa por encima de E<sub>corr</sub>, tal como hemos venido diciendo, el metal tendrá capacidad para regenerar la capa pasiva ante una posible ruptura local de la misma por efecto del anión agresivo. La repasivación, y por tanto la pérdida de actividad de las picaduras será tanto más fácil cuanto mayor sea la diferencia entre E<sub>pr</sub> y E<sub>corr</sub>.

Si E<sub>pr</sub> es inferior al E<sub>corr</sub>, la cavidad no regenerará la capa pasiva y, en consecuencia, las picaduras avanzarán.

Teniendo en cuenta lo anterior se puede concluir que deberán seleccionarse, para reducir el riesgo de corrosión por picadura, materiales con E<sub>r</sub> y E<sub>pr</sub> lo más altos posible en relación con el

$E_{corr}$  en el medio donde se pretenda que operen y con una histéresis anódica ( $E_r - E_{pr}$ ) lo más pequeña posible.

El conocimiento de  $E_r$  y  $E_{pr}$  permite por tanto evaluar la susceptibilidad a la corrosión por picadura de un material metálico determinado, pero es necesario, para no correr riesgos, disponer periódicamente de datos sobre el valor del  $E_{corr}$  de ese material en el medio donde esté operando. Efectivamente, inicialmente  $E_r$  y  $E_{pr}$  pueden ser superiores al  $E_{corr}$ , por lo que no se producirá el ataque (ni se formarán nuevas picaduras ni progresarán las ya existentes si es que las hay) pero, si aparece en el medio un oxidante o aumenta la concentración del ya existente cambiaría el trazado de la curva de polarización catódica y aumentaría el  $E_{corr}$ , que podría llegar a situarse por encima de  $E_{pr}$  e incluso superar el  $E_r$ .

Por otra parte, se ha establecido que  $E_{pr}$  y  $E_r$  dependen de ciertas variables independientemente de la propia aleación como el tipo de anión agresivo, su concentración, la temperatura, etc.; de manera que si cambian las condiciones a lo largo del tiempo podrían invertirse los valores de potencial de forma que  $E_{corr} > E_r$  o  $E_{pr}$  y por tanto formarse picadura o progresar las presentes en la aleación si es que existieran.

Es preciso también tener en cuenta que la velocidad de barrido en el procedimiento potenciocinético puede influir en el valor obtenido de  $E_r$  y/o  $E_{pr}$ .

Conviene por último precisar que la posible aparición de resquicios en el montaje experimental para la determinación de  $E_r$  y/o  $E_{pr}$  como, por ejemplo, la periferia de la ventana establecida en el electrodo de trabajo para dejar una superficie libre determinada, recubriendo el resto con una resina (ver Figura 9.15), enmascara los resultados del ensayo de corrosión por picadura, al aparecer fenómenos simultáneos de corrosión en resquicio.

En los últimos años se han sugerido diversas soluciones experimentales para tratar de evitar este problema. Quizás la más aceptada se basa en el empleo de la celda Avesta, que incluye un dispositivo muy original que permite la dilución

de la solución agresiva confinada en el resquicio durante todo el tiempo en el que se desarrolla el experimento para la determinación de  $E_r$  y/o  $E_{pr}$ , con lo que se garantiza que los resultados obtenidos corresponden exclusivamente a datos de ataque por picadura obviando la posible aparición de fenómenos de corrosión en resquicio. El esquema detallado de la celda Avesta se representa en la Figura 9.16.

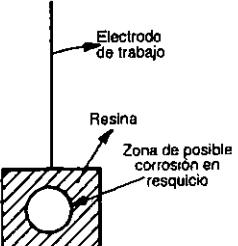


Figura 9.15. Montaje del electrodo de trabajo mostrando zonas en las que pueden aparecer fenómenos de corrosión en resquicio.

### 9.6. Desarrollo del concepto de potencial de picadura. Aplicación al caso de corrosión por picadura de aleaciones Al-Cu endurecidas por precipitación

Se trata con el presente ejemplo de proporcionar un método de análisis para la discusión general de posibles problemas de corrosión por picadura, teniendo en cuenta aspectos microestructurales relacionados con el propio material metálico y de tipo electroquímico, destacando fundamentalmente el concepto de potencial de picadura.

Las aleaciones Al-Cu conocidas como "duraluminios" tienen importancia tecnológica porque, perteneciendo al grupo de aleaciones ligeras (de baja densidad), pueden presentar buenas propiedades de resistencia mecánica gracias a su respuesta a tratamientos térmicos de endurecimiento.

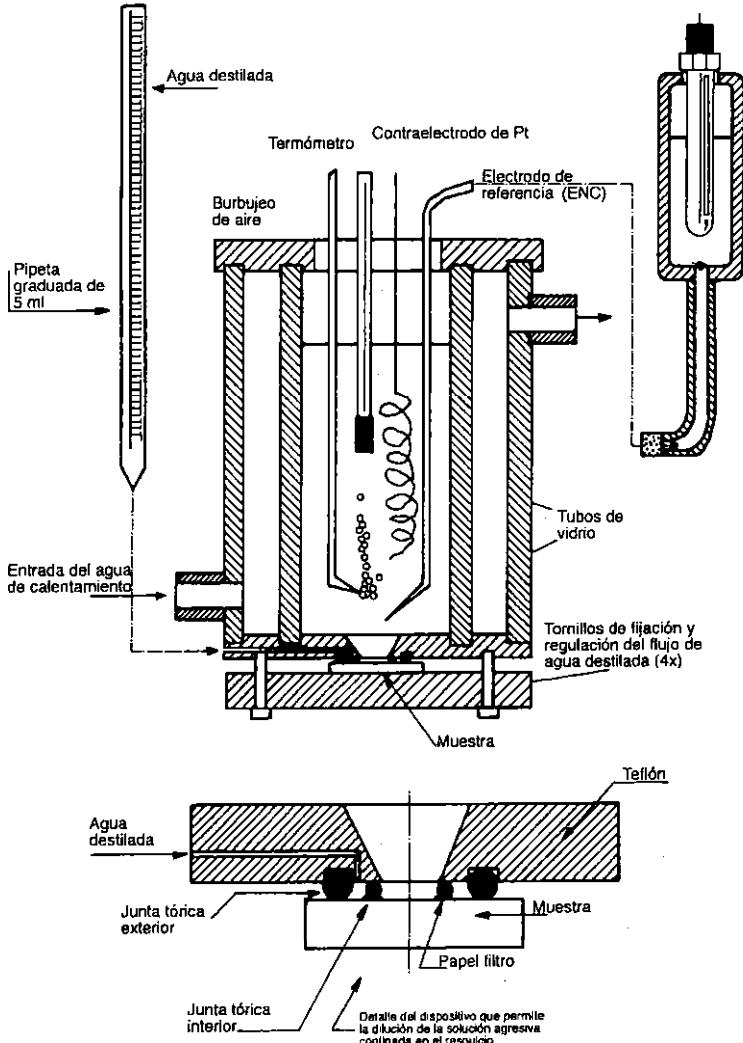


Figura 9.16. Esquema para el montaje de la celda Avesta.

miento por precipitación. Además, su comportamiento frente a la corrosión es, en general, satisfactorio, aunque, como se verá a continuación, presentan algunas limitaciones cuando trabajan en presencia de anión agresivo.

El diagrama de equilibrio Al-Cu de la Figura 9.17 muestra que aleaciones con aproximadamente un 4% en peso de cobre presentarán una única fase  $\alpha$  constituida por solución sólida de Cu en Al cuando se mantienen a una temperatura de 550°C. El diagrama muestra también una reducción marcada de la solubilidad del Cu en Al a medida que disminuye la temperatura, condición ésta para que puedan ser aplicados tratamientos de endurecimiento por precipitación.

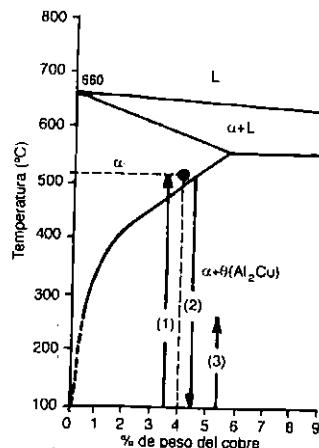


Figura 9.17. Zona rica en aluminio del diagrama de equilibrio Al-Cu mostrando las tres etapas del tratamiento de endurecimiento por precipitación: (1) Solubilización, (2) temple y (3) maduración.

Si la aleación solubilizada a 550°C se enfría lentamente, de manera que se cumplan condiciones de equilibrio, pronto se produciría la transformación de fase en estado sólido que conduciría a la precipitación, en el seno de la fase  $\alpha$ , de

una fase rica en cobre que retiraría el exceso de Cu de la solución sólida matriz, concretamente se trata del intermetalíco  $\text{Al}_2\text{Cu}$ . La microestructura resultante se muestra esquemáticamente en la Figura 9.18 (a) y estaría formada por partículas de  $\text{Al}_2\text{Cu}$  en una matriz de fase  $\alpha$ .

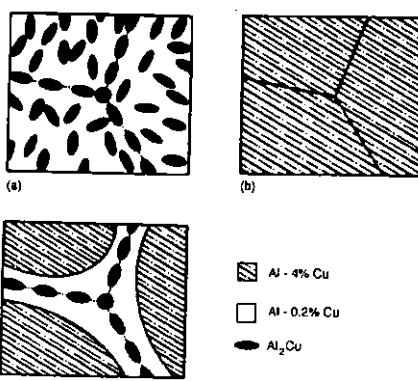


Fig. 9.18. Representación esquemática de la microestructura de aleaciones Al-Cu en distintas condiciones: (a) Enfriamiento lento desde la fase  $\alpha$ , (b) temple desde la fase  $\alpha$  y (c) con tratamiento completo de endurecimiento por precipitación (ligeramente sobrevejecida) (tomado de Galvete, J. R.: Corrosión).

El material en estas condiciones no presenta propiedades mecánicas muy superiores a las del aluminio comercial, y por tanto no tiene interés industrial.

Sin embargo, un enfriamiento rápido mediante temple desde los 550°C impediría cinéticamente la transformación obteniéndose, a temperatura ambiente, una estructura metaestable constituida por solución sólida de cobre en aluminio sobresaturada de cobre que se muestra esquemáticamente en la Figura 9.18 (b).

Si posteriormente se lleva a cabo un calentamiento controlado de manera que se permita únicamente la formación de pequeños núcleos de

$\text{Al}_2\text{Cu}$  que mantengan coherencia con la matriz  $\alpha$  se logra la distorsión de la red de la fase matriz en la proximidad de cada una de las submicroscópicas partículas de  $\text{Al}_2\text{Cu}$ , lo que dificulta el movimiento de desplazamientos y, en consecuencia, endurece el material (dificulta su deformación). Este tratamiento constituido por tres etapas, solubilización, temple y maduración, se conoce como tratamiento de endurecimiento por precipitación y es muy utilizado industrialmente es éstas y otras aleaciones.

Como los núcleos de  $\text{Al}_2\text{Cu}$  se forman por nucleación heterogénea inicialmente en los límites de grano y otras regiones activas de la fase  $\alpha$ , para lograr que lleguen a aparecer en el interior del grano es inevitable su crecimiento casi hasta condiciones de equilibrio en los límites entre granos.

De acuerdo con lo anterior, un duraluminio tratado térmicamente presentará una microestructura como la representada esquemáticamente en la Figura 9.18 (c) constituida por:

- Granos de fase  $\alpha$  (Al-4% Cu) con pequeñas partículas no visibles al microscopio óptico de  $\text{Al}_2\text{Cu}$  que prácticamente no han retirado Cu de la matriz.
- Límites de grano con partículas de  $\text{Al}_2\text{Cu}$  y una región límitrofe constituida por Al-0,2% Cu consecuencia de la pérdida de Cu de la matriz, hasta alcanzar total o parcialmente las condiciones de equilibrio a temperatura ambiente.

Los potenciales de picadura para estas fases son:

- Fases ricas en cobre (Al-4% Cu y  $\text{Al}_2\text{Cu}$ ) = -0,4 V.
- Fases pobres en cobre (Al-0,2% Cu) = -0,5 V.

Un duraluminio en contacto con agua de mar trabaja a un potencial de corrosión de aproximadamente -0,44 V.

Como consecuencia de lo expuesto habría riesgo de ataque por picadura ( $E_{corr} > E_p$ ) en las fases pobres en cobre, es decir, en la proximidad del límite de grano en la aleación comercial.

A modo de ejercicio intelectual, aunque raramente podría darse en la práctica, se puede concluir que si la aleación estuviera en contacto con agua de mar desaireada (muy pobre en  $\text{O}_2$ ) su potencial de corrosión bajaría hasta unos -0,55 V y, por tanto, no habría riesgo de ataque por picadura en ninguna de las fases.

## 9.7. Aplicación al caso de aceros inoxidables

Se ha comentado en el presente capítulo que el potencial de picadura depende de la composición de la aleación. Concretamente, en el caso de aceros inoxidables el contenido en Cr influye de forma determinante en el valor de  $E_p^*$ .

Para contenidos en Cr del 25% el potencial de picadura se sitúa en 0,2V, y aumenta hasta 0,9V para aleaciones con el 40% de Cr.

En contacto con soluciones neutras conteniendo cloruros (agua de mar por ejemplo) el potencial en circuito abierto para la reacción de reducción de  $\text{O}_2$  se sitúa en 0,81V aproximadamente. En consecuencia, aleaciones Fe-Cr conteniendo el 40% o más de Cr serían inmunes a la corrosión por picadura en estos medios.

Se ha comentado también el papel del Mo como elemento específico en la lucha contra la corrosión por picadura teniendo en cuenta su efecto de aumentar el valor de este potencial. Concretamente, en aceros inoxidables austeníticos con 18% Cr y 8% Ni la presencia de 2,4% de Mo levanta el potencial de picadura desde 0,18 hasta 0,73V. Aunque ambos aspectos ya han sido tratados resulta interesante volverlos a recordar una vez aclarado el concepto de potencial de picadura.

### Bibliografía del Capítulo 9

- González, J. A.: *Control de la corrosión. Estudio y medida por técnicas electroquímicas*, CSIC, Madrid, 1989.
- Jones, D. A.: *Principles and prevention of corrosion*, Macmillan Publishing Company, Nueva York, 1992.
- Kain, R. M.: *Corrosion, Metals Handbook*, vol 13, 9<sup>a</sup> edición, ASM International, Ohio, 1987.
- Otero, E. y Räuchle, F.: *Lecciones de corrosión y Protección de Materiales Metálicos*, Apuntes. Facultad de Química. Universidad Complutense, Madrid, 1994 (Publicación interna).
- Pourbaix, M.: *Lecciones de Corrosión Electroquímica*, versión castellana del Instituto Español de la Corrosión, Madrid, 1987.

10

## CORROSIÓN INTERGRANULAR

- 10.1. Introducción
- 10.2. Teorías básicas sobre la sensibilización a la corrosión intergranular
- 10.3. Factores que influyen en la cinética de precipitación de carburos
- 10.4. Relación entre temperatura y tiempo para la sensibilización. Diagramas T-t-s
- 10.5. Influencia de otras variables sobre la sensibilización a la corrosión intergranular
- 10.6. Procedimientos para reducir el riesgo de sensibilización a la corrosión intergranular
- 10.7. Ensayos para determinar la sensibilización a la corrosión intergranular en aceros inoxidables austeníticos

## 10.1. Introducción

Se entiende por corrosión intergranular el ataque selectivo en límites de grano que tiene lugar en aleaciones Fe-Cr, o Ni-Cr cuando presentan determinadas características microestructurales y se sitúan en contacto con medios especialmente agresivos, fundamentalmente de tipo ácido. El fenómeno se ha estudiado fundamentalmente en aceros inoxidables austeníticos (aleaciones Fe-Cr-Ni). Las características metalúrgicas y de resistencia a la corrosión de estas aleaciones se describirán en el Capítulo 2.2 correspondiente a aleaciones resistentes a la corrosión.

El ataque es particularmente importante en los aceros que han sufrido un tratamiento térmico (sensibilización) a temperaturas comprendidas entre los 450 y 900 °C, y los medios más característicos en los que aparece el ataque son los de carácter ácido.

El grado de corrosión depende fundamentalmente del tiempo previo de mantenimiento a la temperatura de sensibilización y de la composición del acero, aunque otras variables, menos estudiadas, contribuyen también en algunos casos de forma significativa a establecer el nivel de sensibilización y, por tanto, del ataque posterior por corrosión para una determinada composición de la aleación y tratamiento térmico. Estas variables son fundamentalmente el tamaño de grano austenítico y grado de acritud del acero.

Mientras que se acepta de manera general por la comunidad científica que la corrosión intergranular se debe a la precipitación previa de carburos ricos en cromo ( $\text{Cr}_{23}\text{C}_6$ ) en los límites de grano austeníticos, el mecanismo preciso por el que este fenómeno tiene lugar es todavía objeto de discusión. Así, la corrosión intergranular ha sido atribuida al empobrecimiento en cromo de la matriz austenítica en la zona próxima a la interfase de los carburos; sin embargo, esta hipótesis, básicamente aceptada, no permite explicar algunos fenómenos observados experimentalmente, como se discutirá en apartados posteriores. Otros dos mecanismos propuestos por diferentes autores completan la teoría fundamental de la región

empobrecida en cromo y permiten entender alguno de estos fenómenos. De acuerdo con esto, las tres hipótesis, en parte complementarias, son:

- Zona empobrecida en cromo.
- Tensiones en la interfase matriz-carburo.
- Efecto electroquímico.

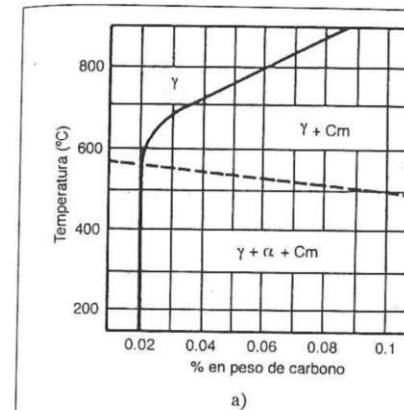
## 10.2. Teorías básicas sobre la sensibilización a la corrosión intergranular

### 10.2.1. Zona empobrecida en cromo

La Figura 10.1a corresponde al diagrama de equilibrio temperatura-% en peso de C para el acero inoxidable austenítico más común, conocido como 304 con un 18% de Cr y un 8% de peso de níquel. A pesar de que se trata de un sistema de aleación cuaternaria Fe-C-Cr-Ni, al fijar las composiciones en Cr y Ni, es posible observar las fases en equilibrio sobre un diagrama binario. Para una composición en carbono del 0,06%, habitual en estos materiales, durante el enfriamiento desde la fase líquida para la obtención de la aleación y hasta temperaturas por encima de los 800 °C aparece un sólido monofásico constituido por fase  $\gamma$  cúbica centrada en las caras (austenita). Por debajo de esta temperatura, a partir de la fase  $\gamma$  original precipitan, según el diagrama de equilibrio termodinámico, carburos metálicos. Por ser el carburo de cromo el más estable respecto al de hierro o níquel es éste el que aparece en el seno de la fase  $\gamma$ .

La precipitación es heterogénea y tiene lugar preferencialmente en zonas activas como límites de grano o límites de macla. La Figura 10.1b muestra la fase austenítica matriz y los carburos precipitados en sus límites de grano.

El porcentaje de Cr en el carburo precipitado cuya estequiometría es básicamente  $\text{Cr}_{23}\text{C}_6$  puede llegar al 94%, lo que supone un significativo empobrecimiento en Cr de la matriz y inmediatamente adyacente al carburo precipitado. Estas zonas austeníticas pierden el carácter de la inoxidabilidad al tener porcentajes de Cr inferiores



a)



b)

Figura 10.1. a) Diagrama de equilibrio temperatura-% en peso de carbono para aceros inoxidables austeníticos con 18% de Cr y 8% de Ni. b) Carburos de cromo precipitados en el límite de grano de la austenita en acero inoxidable 18/8.

iores al 12% (mínimo requerido para la pasivación), siendo, las mismas por tanto susceptibles a la corrosión por constituir la región anódica de pilas activas-pasivas.

La Figura 10.2a muestra esquemáticamente la precipitación del carburo y la aparición de la zona empobrecida en cromo y la 10.2b la demostración experimental de cómo la región del límite de grano queda con un porcentaje en cromo inferior al 12% en peso.

Para evitar la precipitación de carburos ricos en cromo en límite de grano y, por tanto, la sensibilización del acero a la corrosión intergranular el fabricante realiza un enfriamiento rápido (temple) desde aproximadamente los 1.000 °C, lo que evita cinéticamente la precipitación de la segunda fase sólida, cuyo crecimiento, basado en la difusión de cromo y carbono desde la matriz austenítica hasta el núcleo inicial de carburo, requiere de temperatura y tiempo. El material suministrado al usuario, microstructuralmente, está constituido exclusivamente por fase  $\gamma$  metastable sobresaturada en carbono.

Si por alguna circunstancia el acero inoxidable es calentado en servicio, o bien como conse-

cuencia de una unión soldada, el sistema se acercará a las condiciones de equilibrio, precipitarán carburos de cromo y el material quedará sensibilizado a la corrosión intergranular.

Sin embargo, manejando exclusivamente la hipótesis de la zona empobrecida en cromo descrita sería difícil explicar la susceptibilidad a la corrosión intergranular en la zona afectada por el calor de soldadura (ZAC) de las uniones soldadas, pues los tiempos de calentamiento son excesivamente cortos, y tampoco quedarían explicados fenómenos como el ataque en "hoja de cuchillo", únicamente a un lado del carburo, como se describirá más adelante. Parece necesario, por tanto, aceptar que participan algunas circunstancias adicionales aparte del funcionamiento de pilas activas-pasivas.

### 10.2.2. Tensiones internas en la interfase

Se ha observado que, en determinadas condiciones de operación, la corrosión intergranular de los aceros inoxidables austeníticos sensibilizados da lugar al ataque denominado en hoja

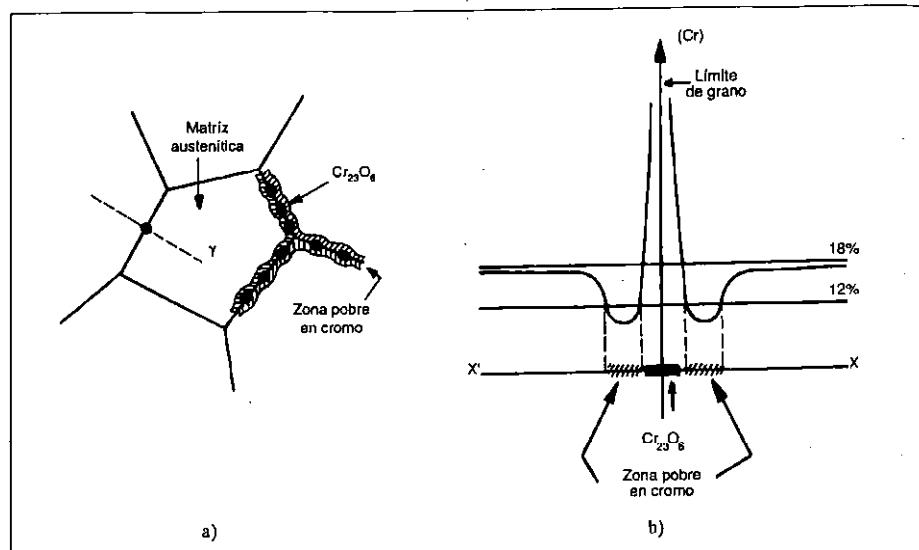


Figura 10.2. a) Representación esquemática de la precipitación de carburos en límite de grano. b) Perfil de concentración de cromo en la zona próxima al carburo.

de cuchillo, localizado a un lado de la interfase carburo/austenita. Esta observación no puede explicarse por la teoría de la zona empobrecida en Cr, que predice un ataque uniforme a ambos lados del carburo precipitado en el límite de grano. Por ello, se propuso un efecto adicional basado en la influencia de la presencia de tensiones internas en la intercara. De acuerdo con ello la severidad del ataque es proporcional a la falta de acoplamiento atómico en la interfase, de manera que, según la orientación relativa de los átomos en los granos austeníticos que conforman el límite, se produce o no la aparición de tensiones en la interfase. Así, si constituyen límites de bajo ángulo habrá coherencia entre ambos lados del carburo, distorsión de ambas redes y aparición de tensiones internas a ambos lados y, por tanto, ataque convencional. Por el contrario, si se dan límites de gran ángulo sólo habrá coherencia entre las redes de austenita y carburo con

uno de los granos y ataque en hoja de cuchillo, exclusivamente en la región tensionada por la distorsión de la red, es decir, en aquella en la que se da coherencia entre las redes reticulares de carburo y fase matriz.

#### 10.2.3. Efecto electroquímico

En enfriamientos rápidos como ocurre en la zona afectada por el calor de soldadura (ZAC) el efecto incompleto de pérdida de cromo se complementaría con un efecto electroquímico, al ser el potencial de reducción del  $\text{Cr}_{23}\text{C}_6$  superior al correspondiente a la matriz austenítica próxima. Para ello sería necesario el establecimiento de una banda continua pobre en Cr derivada de la presencia de partículas de carburo intercomunicadas, condición ésta que debe darse para catalogar el material como sensibilizado cuando se

llevan a cabo la mayoría de los correspondientes ensayos normalizados.

En definitiva, la región del límite de grano próximo al carburo presentaría comportamiento anódico respecto a este y sobre ella se localizaría el ataque.

A la vista de las tres hipótesis puede establecerse que, independientemente de la mayor o menor contribución de cada uno de los mecanismos descritos, todos aceptan la precipitación de carburos o de otras fases como nitruros o carbonitruros ricos en cromo como factor desencadenante de la sensibilización.

#### 10.3. Factores que influyen en la cinética de la precipitación de los carburos

Desde el punto de vista termodinámico la precipitación del carburo se produce como consecuencia de la sobresaturación existente en el % de carbono en la matriz austenítica, ya que el % en el equilibrio a temperaturas inferiores a los 600°C es aproximadamente un 0,02% (revisar Figura 10.1) y el acero inoxidable contiene entre un 0,06 y un 0,08% en peso. Así pues, el acero presenta una estructura metaestable constituida por una solución sólida sobresaturada de carbono en hierro y.

Esta estructura evolucionará hacia el equilibrio mediante la precipitación de la fase estable (carburo) con reducción de la energía libre del sistema. En este tránsito pueden distinguirse dos etapas: nucleación y crecimiento.

**Nucleación:** heterogénea preferentemente en límites de grano y en menor grado en límites de macla y determinados planos de deslizamiento. El factor controlante es el subenfriamiento, y la diferencia entre la concentración de equilibrio y la real a cada temperatura, aunque se requiere una temperatura mínima para el movimiento atómico. Experimentalmente se observa que es máxima alrededor de los 750°C.

**Crecimiento:** depende del desplazamiento de átomos a través de la matriz de austenita, aspecto éste ligado a la temperatura y a la energía necesaria

para el tránsito matriz austenítica/núcleo de carburo. La velocidad de tránsito en la intercara se puede expresar como

$$V = \frac{\Delta E_{\gamma-\text{carb}}}{KT}$$

La energía necesaria para el tránsito a través de la intercara austenita-carburo ( $\Delta E_{\gamma-\text{carb}}$ ) es pequeña, pues ambos (fase  $\gamma$  y carburo) poseen la misma estructura cristalina con diferentes parámetros de red.

El bajo valor de  $\Delta E_{\gamma-\text{C}}$  permite velocidades altas en el intercambio de átomos desde la solución sólida al carburo y, en consecuencia, el fenómeno estará controlado por la difusión, hasta la intercara de uno de los elementos que forman el carburo, el cromo o el carbono.

Se acepta, en general, que una vez formado el núcleo inicial de carburo por enfriamiento lento desde la fase  $\gamma$  o por calentamiento después del temple, el proceso de crecimiento de la segunda fase está controlado por la difusión sustitucional de cromo desde la vecindad del carburo, pues el coeficiente de difusión sustitucional del cromo es unos cinco órdenes de magnitud superior al correspondiente a la difusión intersticial para los átomos de carbono.

Sin embargo, es preciso considerar algunos aspectos que inducen a pensar que pueda ser la difusión de carbono el factor controlante, al menos en determinadas condiciones de operación.

Entre estas circunstancias destacan:

- La alta concentración de cromo en la matriz austenítica, del orden del 18% en peso, muy superior a la correspondiente al carbono, 0,06% aproximadamente. Teniendo en cuenta la estequiometría del carburo ( $\text{Cr}_{23}\text{C}_6$ ), el carbono deberá necesariamente difundir desde distancias mucho mayores para alcanzar la concentración necesaria en el carburo. Efectivamente, la concentración de cromo en los carburos es de 2 a 5 veces más alta que en la solución sólida, mientras que en el caso del carbono esta concentración es unas 38 veces superior.

- b) La sensibilidad del acero austenítico a la corrosión intergranular derivada de la precipitación de carburos en límite de grano está especialmente afectada por el contenido en carbono del acero, mucho más que por el contenido en cromo, como se ha puesto de manifiesto en numerosos ensayos.
- c) El nivel de sobresaturación en carbono de la solución sólida es pequeño: 0,06-0,08% frente al 0,045% aproximadamente correspondiente al equilibrio a la temperatura de más rápida sensibilización (750°C), de manera que una vez formados los primeros núcleos de carburo, el gradiente de concentración entre la región próxima al precipitado y el grano austenítico es realmente pequeño.
- d) La difusión de cromo en el límite de grano y sus proximidades está favorecido respecto al transporte a través del grano austenítico como consecuencia del desorden atómico que caracteriza el límite, del que se deriva un elevado número de vacantes en equilibrio para una temperatura determinada (el coeficiente de difusión del cromo en el límite de grano austenítico es del orden de 10<sup>6</sup> veces superior al correspondiente en el interior del mismo).

Partiendo de estas circunstancias Enrique Otero y sus colaboradores han puesto de manifiesto que, al menos para temperaturas superiores a 700°C, el factor controlante del proceso de crecimiento del carburo parece ser la difusión de carbono desde la matriz austenítica hasta el núcleo inicial de carburo, de manera que el tránsito de átomos a través de la intercara matriz austenita-carburo y la difusión de Cr son procesos más rápidos que el controlante.

#### 10.4. Relación entre temperatura y tiempo para la sensibilización. Diagramas T-t-s

La formación de carburos en límite de grano, y más concretamente la formación de un "rosa-

rio continuo de carburos" que propicia la sensibilización depende de varias variables como son temperatura y tiempo de calentamiento, composición del acero y, en menor medida, el tamaño de grano austenítico y el nivel de arietud (desformación en frío) del material.

Para un determinado acero inoxidable, y por tanto, para unas condiciones determinadas de composición, tamaño de grano austenítico y grado de arietud, las condiciones de sensibilización se representan a través de los llamados diagramas T-t-s (Temperatura-tiempo-sensibilización) que toman forma de "nariz", tal y como se representa en la Figura 10.3 para un acero 18% Cr, 8% Ni, 0,08% C, de manera que puntos situados en el interior de la "nariz" corresponden a condiciones de sensibilización y los situados fuera a no sensibilización.

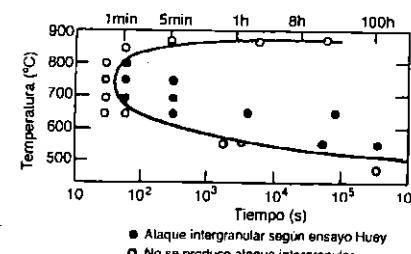


Figura 10.3. Diagrama T-t-s para aceros inoxidables austeníticos tipo 304 correspondiente al ensayo Huey (tomado de Uhlig, H.: *Corrosion and Corrosion Control*).

Se observa como a temperaturas moderadas, del orden de los 500°C, los tiempos para la sensibilización son largos, de la misma manera que a temperaturas por encima de los 800°C. Las temperaturas críticas para las que la sensibilización se produce en tiempos muy cortos, del orden de algunos segundos, se sitúan, para este material, entre los 700-800°C.

La justificación de estos hechos se basa en que: a 500°C el subenfriamiento y la sobresaturación son grandes, lo que favorece la creación

de multitud de lugares de nucleación; pero al ser la temperatura relativamente baja la velocidad de crecimiento es muy lenta, como consecuencia del reducido valor del coeficiente de difusión del carbono a dicha temperatura, que es del orden de 10<sup>-13</sup> cm/s.

Así pues, a 500°C los carburos nuclearán en forma de pequeñas partículas, separadas unas de otras, que tardarán mucho tiempo en crecer lo bastante para que entren en contacto, formando una banda continua baja en cromo como exige la hipótesis electroquímica para que aparezca

sensibilización, tal y como se representa esquemáticamente en la Figura 10.4a.

A 800°C el subenfriamiento y la sobresaturación son pequeños, con lo que los lugares de nucleación se ven reducidos a aquellos límites de grano, o zonas singulares de los mismos, que presentan mayor energía libre, fundamentalmente límites de tres granos y límites de grano ángulo. Así pues, los carburos precipitan en lugares separados unos de otros y, aunque crecen con relativa rapidez, al aumentar los coeficientes de difusión ha de transcurrir un tiempo relativamente

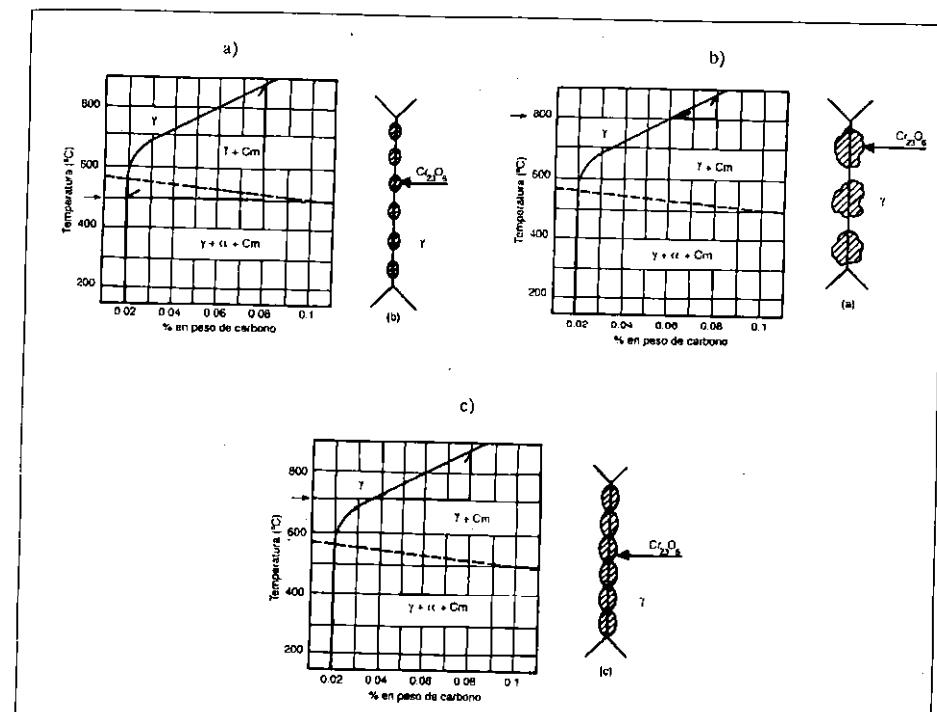


Figura 10.4. Representación esquemática de la nucleación y crecimiento de carburos en función de los niveles de subenfriamiento y sobresaturación. a) Alto subenfriamiento y sobresaturación. b) Bajo subenfriamiento y sobresaturación. c) Condiciones críticas de nucleación y crecimiento.

largo hasta que dichos carburos se interconecten. Este hecho justifica la necesidad de tiempos más largos de calentamiento para lograr la sensibilización a esa temperatura, como se representa en la Figura 10.4b.

A 700°C el subenfriamiento sigue siendo lo bastante grande como para que los puntos de nucleación sean abundantes y además la velocidad de crecimiento ha aumentado lo suficiente como para que dichos carburos crezcan con relativa rapidez. Así pues, en poco tiempo los carburos aparecen interconectados. En estas condiciones se produce la sensibilización del acero a la corrosión intergranular en tiempos cortos (Figura 10.4c).

Por lo que respecta a otras familias de aceros inoxidables, en general, las curvas T-t-S aparecen desplazadas hacia la izquierda respecto a las correspondientes a las austeníticas, es decir, la sensibilización se produce a tiempos más cortos para las mismas temperaturas de calentamiento. La Figura 10.5 muestra de forma comparativa las curvas correspondientes a aceros inoxidables ferríticos y austeníticos.

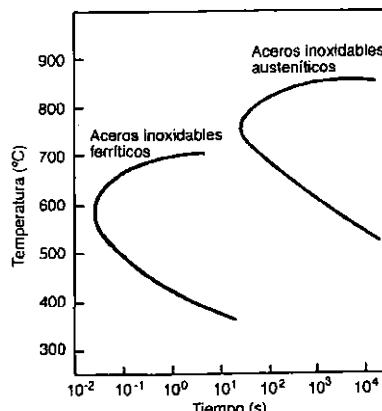


Figura 10.5. Curvas T-t-s para aceros inoxidables ferríticos y austeníticos (tomado de Peckner, D.; Berstein, I. M. y Novak, C. J.: *Handbook of Stainless Steels*).

### 10.5. Influencia de otras variables sobre la sensibilización a la corrosión intergranular

#### 10.5.1. Influencia de la composición

El factor más significativo que afecta a la sensibilización de los aceros inoxidables austeníticos a la corrosión intergranular es el contenido en carbono.

Cuanto mayor es el contenido en carbono, mayor es la susceptibilidad del acero a la corrosión intergranular, lo que se traduce en un desplazamiento de la curva T-t-S hacia la izquierda como se muestra en la Figura 10.6. Para contenidos en carbono inferiores a 0,02% en peso prácticamente no existe riesgo de sensibilización, teniendo en cuenta que según el diagrama de equilibrio de la Figura 10.1 no se produciría, durante el enfriamiento, transformación de fase en estado sólido con precipitación de carburos. Habitualmente no se comercializan aceros inoxidables con contenidos tan reducidos en carbono por sus bajas propiedades mecánicas (el carbono intersticial endurece el material) y por el elevado costo que supondría reducir tanto el contenido en este elemento en el proceso de fabricación.

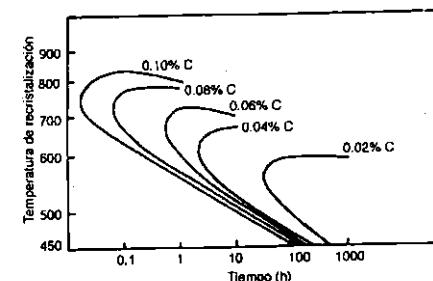


Figura 10.6. Curvas T-t-s para aceros inoxidables austeníticos con distintos contenidos en carbono (tomado de Peckner, D.; Bernstein, I. M. y Novak, C. J.: *Handbook of Stainless Steels*).

El aumento en el contenido en cromo reduce el riesgo de sensibilización, pues se requieren

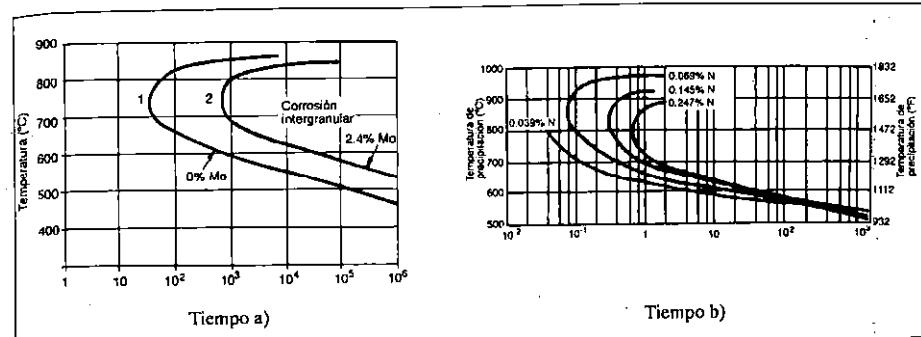


Figura 10.7. Influencia de la presencia de molibdeno y nitrógeno en el trazado de la curva T-t-s correspondiente a aceros inoxidables austeníticos. a) Influencia del molibdeno y b) influencia del nitrógeno intersticial (tomado de Peckner, D.; Bernstein, I. M. y Novak, C. J.: *Handbook of Stainless Steels*).

tiempos más largos para que el contenido de este elemento en la matriz austenítica baje por debajo del 12% en peso.

La presencia de molibdeno reduce el riesgo de sensibilización al reducirse, en su presencia, el coeficiente de difusión sustitucional del cromo en la solución sólida (Figura 10.7a), con lo que el carburo crece más lentamente.

De la misma manera, la presencia de nitrógeno intersticial deforma la red reticular, lo que hace disminuir los coeficientes de difusión de cromo y carbono desplazando las curvas T-t-S hacia la derecha (Figura 10.7b).

Las adiciones en pequeña cantidad de Ti y Nb con mayor afinidad por el C que el Cr favorecen la precipitación de carburos de estos elementos y evitan el efecto de empobrecimiento localizado en Cr dando buenos resultados en el caso de que la aleación se sitúe en contacto con soluciones reductoras o neutras. Sin embargo, cuando se trata de soluciones oxidantes como  $\text{HNO}_3$ , la presencia de estos elementos de aleación propicia ataque por corrosión al lado mismo de los cordones de soldadura. El fenómeno es mucho más marcado en presencia de Ti que de Nb.

En medios muy oxidantes el ataque intercristalino ya no depende tanto de la precipita-

ción de carburos de Cr en límite de grano como de la propia composición y estabilidad de la capa pasiva. En este caso el elemento de aleación que permite resolver al menos en parte el problema es el Si, con una adición comprendida entre el 3% y el 4%.

En el caso de aceros inoxidables ferríticos (aleaciones Fe-Cr), el contenido en Cr no tiene influencia apreciable sobre la susceptibilidad a la corrosión intergranular. El Cuadro 10.1 muestra un resumen de la influencia ejercida por los elementos de aleación más frecuentes frente al fenómeno de sensibilización a la corrosión intergranular.

#### CUADRO 10.1.

Influencia de los elementos de aleación más habituales en la resistencia a la corrosión intergranular de aceros inoxidables.

Medio	C	Cr	Si	Ni	Mo	Ti	Nb	N
Reducir	MD	F	PI	D	F	MF	MF	D
Oxidante	MD	F	PI	F	MD	F o D	F o D	F
Muy oxidante	MD	D	MF	PI	MD	MD	MD	F

MF: Muy favorable.

D: Desfavorable.

F: Favorable.

MD: Muy desfavorable.

PI: Poca influencia.

### 10.5.2. Influencia del tamaño de grano austenítico

Al margen de los factores relacionados con la composición química, existe evidencia de que para unas condiciones de operación determinadas, el riesgo de sensibilización crece con el tamaño de grano.

La nucleación heterogénea de la fase  $(Cr_{23}C_6)$  está especialmente favorecida en determinadas regiones del límite de grano donde se dé un mayor nivel de desorden atómico. Por otra parte, el crecimiento está menos impedido, y por tanto se produce en mayor proporción en estas zonas, que coinciden habitualmente con límites de tres granos y límites de grano de gran ángulo, de manera que es en estas regiones donde se inicia la nucleación del carburo y donde esta fase aparece en mayor proporción después de un determinado ciclo térmico. La imagen de la Figura 10.8 obtenida por MEB corresponde a un límite de tres granos de un acero inoxidable austenítico del tipo 304 y permite apreciar cómo la proporción mayor de carburo en las primeras fases de la precipitación se localiza en límites de tres granos.

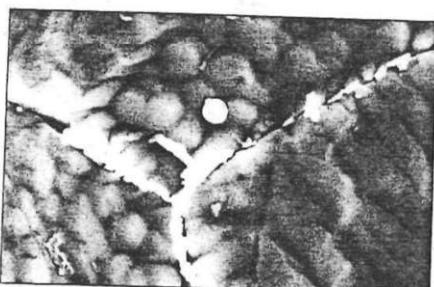


Figura 10.8. Imagen obtenida con MEB mostrando el límite de tres granos con precipitado abundante y continuo de carburos y límite de grano próximo con precipitación discontinua de carburos ( $\times 8000$ ).

Evidentemente, un mayor volumen de carburo precipitado daría lugar a un mayor empo-

brecimiento en cromo en su vecindad y, por tanto, estas regiones serían especialmente sensibles.

En límites de grano de gran superficie prácticamente todos los puntos de nucleación presentan la misma probabilidad estadística de que se genere un "embrión" (bastante separación entre puntos singulares constituidos por uniones de tres granos y abundante superficie mostrando la misma diferencia de orientación entre los planos atómicos de los granos de austenita contiguos). En consecuencia, no aparecen lugares preferentes y tiene lugar con mayor facilidad la precipitación de un rosario continuo de carburos, generándose la banda baja en cromo, ya sugerida como condición para que se dé la sensibilización. La Figura 10.9 obtenida en MEB muestra la segunda fase ocupando de forma continua un límite de grano en una probeta de 304 calentada a 700°C durante 5 minutos. La probeta presentaba tamaño de grano grueso (número 3 ASTM para tamaño de grano equivalente a 4 granos por pulgada cuadrada).



Figura 10.9. Imagen obtenida con MEB mostrando precipitación continua de carburos en límite de grano por calentamiento a 700 °C durante 5 minutos en acero inoxidable austenítico de grano grueso ( $\times 1000$ ).

Por el contrario, una probeta del mismo material, y con el mismo tratamiento térmico, pero de tamaño de grano más fino (número 7 ASTM) mostró precipitación discontinua del carburo, tal y como muestra la Figura 10.10.



Figura 10.10. Imagen obtenida con MEB mostrando precipitación discontinua de carburos en límite de grano por calentamiento a 700°C durante 5 minutos en acero inoxidable austenítico de grano fino ( $\times 1000$ ).

te de grano, el crecimiento del carburo y la comunicación más rápida entre partículas generándose la banda pobre en cromo responsable de la sensibilización.

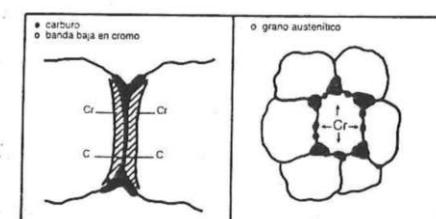


Figura 10.11. Esquema representando el reparto de cromo y carbono desde el grano austenítico grueso y fino.

### 10.5.3. Influencia del grado de acritud

Durante la deformación en frío la austenita puede ser en una pequeña proporción, parcialmente transformada a martensita. La proporción de austenita transformada depende fundamentalmente de la composición del acero y de la cantidad de deformación. No obstante, esta transformación parece que no influye apreciablemente en la resistencia a la corrosión intergranular del inoxidable. Sin embargo, el nivel de deformación en frío modifica el nivel de sensibilización, como se ha puesto de manifiesto experimentalmente mediante ensayos normalizados. Los resultados experimentales cualitativos obtenidos por Enrique Otero y su equipo pueden resumirse como se expone en el Cuadro 10.2.

La justificación de estos resultados puede ser la siguiente: a bajas temperaturas (550°C) el crecimiento del precipitado está controlado fundamentalmente por la difusión de cromo desde la matriz austenítica hasta el núcleo inicial, como consecuencia de la baja proporción de vacantes en equilibrio a esas temperaturas, circunstancia ésta que ya se ha discutido en apartados anteriores. Cuando el material ha sido trabajado en frío, el número de defectos reticulares en gene-

CUADRO 10.2.

Temperatura	Tiempo
- A 550°C: Deformación correspondiente a una presión de 400 M Pa.	- Tiempo 160h. Mayor sensibilización que sin deformación.
- A 550°C: Deformación correspondiente a una presión de 800 M Pa.	- Tiempo 160h. Menor sensibilización que sin deformación.
- A 850°C: Deformación correspondiente a una presión de 400 M Pa.	- Tiempo 160h. No se apreció cambio significativo en el nivel de sensibilización.
- A 850°C: Deformación correspondiente a una presión de 800 M Pa.	- Tiempo 160h. No se apreció cambio significativo en el nivel de sensibilización.

ral y el de vacantes en particular crece, el movimiento de los átomos de cromo se facilita y el carburo crece con mayor rapidez, lo que facilita la sensibilización (formación de rosario de carburos intercomunicados en tiempos más cortos).

Cuando el grado de deformación es muy alto (presión de 800 M Pa) la difusión del cromo está aún más favorecida, lo que permite su redistribución rápida desde el grano austenítico aumentando el contenido de este elemento en las proximidades del carburo por encima de la composición mínima para que se mantenga la pasividad (12% en peso), sobre todo teniendo en cuenta los tiempos muy prolongados a los que se ha realizado el ensayo (160 horas).

Por otra parte, la temperatura de recristalización disminuye con el aumento de la deformación, de manera que para altos niveles de deformación ya a la temperatura de 550°C se produce la nucleación y crecimiento de nuevos granos, lo que trae consigo que carburos inicialmente situados en el límite se localicen en el interior del grano, como se muestra en la imagen de la figura 10.12, lo que reduce también el nivel de sensibilización.

A temperaturas elevadas (850°C) la precipitación de la segunda fase está controlada fundamentalmente por la difusión intersticial del carbono como consecuencia del elevado número de vacantes presentes a esa temperatura, circunstancia que ya se razonó también en apartados

anteriores. En consecuencia, el aumento de defectos producido por acritud no mejora los mecanismos de crecimiento del carburo. Se dan además algunas circunstancias adicionales que contribuyen, en algunos casos, a que incluso se reduzca el nivel de sensibilización.



Figura 10.12. Imagen obtenida con MEB mostrando carburos procedentes del límite de grano y situadas en el interior del grano después de la recristalización (x2500).

Así, por ejemplo, el aumento en la proporción de maclas de deformación (Figura 10.13) facilita la precipitación en límites de macla incoherentes, reduciéndose también la proporción de precipitado en límite de grano. Se ha observado como curiosidad que el crecimiento del carburo en estas regiones presenta morfología den-

drítica, de manera que los brazos primarios de la dendrita se orientan en dirección paralela al límite de macla como muestra la imagen de la Figura 10.14 correspondiente a un detalle de la Figura 10.13.

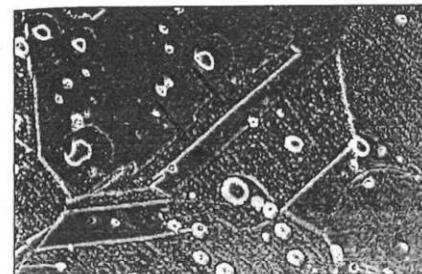


Figura 10.13. Imagen obtenida con MEB (microscopía electrónica de barrido) correspondiente a una muestra deformada en frío mostrando maclas de deformación (x650).



Figura 10.14. Imagen obtenida con MEB mostrando la morfología dendrítica de los carburos precipitados en límites de maclas incoherentes. Corresponde a un límite de macla de la Figura 10.13 (x18000).

#### 10.5.4. Influencia de la estequiometría del carburo precipitado

La estequiometría habitual de los carburos precipitados en los límites de grano de los aceros inoxidables austeníticos es, como ya se ha comentado,

$M_{23}C_6$  donde M básicamente es cromo, aunque habitualmente aparece algo de hierro, de manera que sería más correcto formularlo como  $(Cr,Fe)_{23}C_6$ . Sin embargo, se han detectado, en determinadas condiciones de sensibilización todavía no bien establecidas experimentalmente, relaciones estequiométricas entre cromo y carburo distintas a la anterior, concretamente  $Cr_7C_3$  y  $Cr_3C_2$ .

La posible precipitación de estos carburos influiría en el proceso de sensibilización fundamentalmente por dos razones:

- La cc de Cr en  $Cr_{23}C_6$  es de 4 a 5 veces superior a la ss  $\gamma$ , mientras que la cc de Cr en  $Cr_7C_3$ , es sólo 1,5 veces superior a la ss  $\gamma$ .
- La energía de tránsito en la interfase E $Y_{Car}$  es mayor en estos carburos por la diferencia de estructura cristalina respecto a la fase austenítica (ortorrómica o bien hexagonal compacta, según otros autores, mientras que la correspondiente al  $Cr_{23}C_6$  es cúbica entrada en las caras igual que solución sólida  $\gamma$  como ya se ha dicho).
- Como consecuencia de lo anterior, el crecimiento del carburo sería más lento y la sensibilización más difícil e incluso, probablemente, la etapa controlante en el crecimiento pasaría a ser el transito de átomos desde la matriz austenítica al núcleo inicial de carburo a través de la interfase.

Por otra parte, en calentamientos durante tiempos largos por encima de los 900°C se ha detectado tránsito de  $Cr_{23}C_6$  a  $Cr_7C_3$ . Esta circunstancia podría explicar desde un punto de vista distinto al habitual el fenómeno de desensibilización ("healing") que se produce cuando un acero sensibilizado se somete al tratamiento térmico descrito. El mecanismo consistiría en la reposición de cromo a la matriz a través de la interfase carburo-austenita al formarse a partir del  $Cr_{23}C_6$  el  $Cr_7C_3$  más pobre en este elemento. Habitualmente, el fenómeno se justifica en función de una redistribución de cromo en la matriz austenítica gracias al gradiente de concentración

existente entre el límite que ha sufrido pérdida de cromo y el interior del grano.

Conviene por tanto exponer aunque sea someramente, qué circunstancias podrían propiciar la formación de otros carburos como el  $\text{Cr}_7\text{C}_3$  o el  $\text{Cr}_3\text{C}_2$  en competencia con el  $\text{Cr}_{23}\text{C}_6$ .

Termodinámicamente el  $\text{Cr}_{23}\text{C}_6$  es más estable que el  $\text{Cr}_7\text{C}_3$  o el  $\text{Cr}_3\text{C}_2$ . Sin embargo, se sabe que el  $\text{Cr}_{23}\text{C}_6$  puede contener hasta un 25% de Fe y su estabilidad termodinámica crece con el contenido en Fe. De la misma manera, se ha descrito recientemente que el  $\text{Cr}_7\text{C}_3$  puede contener hasta un 60% de Fe por ser su estructura cristalina más abierta. Esta circunstancia podría reducir considerablemente la energía libre para su formación y, por tanto, aumentar su estabilidad termodinámica. En cualquier caso, determinadas circunstancias podrían favorecer cinéticamente la formación de carburos en principio menos estables termodinámicamente. Aunque no se conoce con exactitud cuándo y por qué se forman uno u otro carburo, sí parece que, además de la temperatura, influye la orientación relativa de los granos austeníticos contiguos, de manera que si la orientación es próxima se forma prioritariamente  $\text{Cr}_{23}\text{C}_6$  coherente al menos con uno de los granos. Por el contrario, si la orientación no es la próxima aumenta la tendencia a la precipitación de carburos de estructura más abierta que crecen mostrando incoherencia con la matriz ( $\text{Cr}_7\text{C}_3$  o  $\text{Cr}_3\text{C}_2$ ). Estas circunstancias podrían explicar datos experimentales, aparentemente extraños, como diferencias en el nivel de sensibilización de aceros de la misma composición con igual tamaño de grano, el mismo nivel de trabajado en frío y sometidos a idéntico tratamiento térmico. También el hecho de que unos granos se sensibilicen más que otros para un mismo ciclo térmico.

#### 10.6. Procedimientos para reducir el riesgo de sensibilización a la corrosión intergranular

El riesgo de sensibilización de los aceros inoxidables puede evitarse o reducirse de varias maneras. Si se trata de piezas pequeñas, después de sol-

darlas, se las puede someter a un tratamiento térmico de solubilización de carburos. Para ello se calienta el material a una temperatura superior a 1.100°C durante dos horas, hasta que los carburos se disuelvan, y luego la pieza templla en agua. El tratamiento de templado no es aplicable a todo tipo de estructuras, bien porque éstas sean muy grandes, o bien porque el templado puede ocasionar distorsiones geométricas inaceptables. En tales casos puede utilizarse un acero inoxidable estabilizado con titanio (AISI 321) o con niobio y tantalio (AISI 347). Estos tres metales producen carburos termodinámicamente más estables que los carburos de cromo. Así, todo el exceso de carbono del acero en el enfriamiento es retenido como carburo de titanio, de niobio o de tantalio y no hay merma de cromo en la proximidad del límite de grano.

Una tercera alternativa, de uso cada vez más frecuente, es la de recurrir a aceros inoxidables cuyo contenido de carbono sea menor que el 0,03%. Con contenidos tan bajos de carbono puede evitarse prácticamente la sensibilización durante las operaciones de soldadura en la zona próxima al cordón.

Por último, existe la posibilidad de ajustar la composición para que el inoxidable presente en su microestructura austenita y ferrita dentro de los márgenes de lo que se conoce como aceros inoxidables dúplex, que serán descritos en el Capítulo 22. Los carburos en estos materiales precipitan fundamentalmente en la fase ferrita de estructura cristalina más abierta y la proporción que aparece en límite de grano es mucho menor. La Figura 10.15 muestra la microestructura de un acero de tipo austenítico-ferrítico (dúplex) en el que la fase oscura es la ferrita y la clara la austenita.

La precipitación mediante el tratamiento térmico adecuado de austenita acicular en los límites de grano, de la ferrita por transformación de fase en estado sólido como muestra la Figura 10.16 obtenida por MEB, contribuye considerablemente a reducir la precipitación de carburos en estas zonas y, por tanto, reduce también el riesgo de sensibilización a la corrosión intergranular en aceros inoxidables dúplex, haciéndolos prácticamente inmunes a este tipo de corrosión.

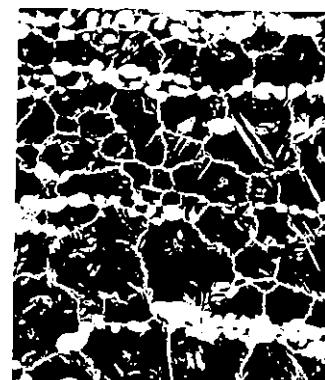


Figura 10.15. Microestructura característica de un acero inoxidable dúplex ( $\times 300$ ) (tomado de Fosca, C.: Tesis doctoral).



Figura 10.16. Microestructura de un acero inoxidable dúplex con austenita acicular en los límites de grano de la ferrita obtenida por tratamiento térmico ( $\times 2200$ ).

#### 10.7. Ensayos para determinar la sensibilización a la corrosión intergranular en aceros inoxidables austeníticos

Una de las formas de evaluar la susceptibilidad de los aceros inoxidables al ataque intergranular consiste en la realización de ensayos químicos normalizados. Entre los más habituales de estos ensayos se encuentran el Huey y el Strauss modificado. En este último, el ataque se localiza en las zonas

empobrecidas en cromo, mientras que en el ensayo Huey, además de atacarse esas regiones, se atacan los precipitados presentes en la matriz, tales como carburos, fase  $\sigma$ , fases de transición de molibdeno, de fósforo y de sus compuestos, además de distintas zonas de segregación. El ensayo más extendido, al menos para evaluaciones en la industria, para detectar la susceptibilidad al ataque intergranular, es el Strauss modificado, utilizando el ensayo Huey en la evaluación de materiales que estarán expuestos al ácido nítrico.

a) **Ensayo Huey.** Este ensayo se recoge en la norma ASTM A-262, práctica C, y consiste en exponer las muestras en ácido nítrico al 65% en ebullición por un período total de cinco ciclos de 48 h cada uno, renovándose en cada ciclo el ácido. La cantidad de ácido sugerida por la norma es de por lo menos 20 ml/cm<sup>2</sup> de superficie expuesta.

Al finalizar cada ciclo la velocidad de corrosión se determina mediante la expresión:

$$V_{corr} = 728,98 W (A \cdot d \cdot t) (\text{cm/mes}) \text{ donde:}$$

W = Pérdida de peso, (gramos)  
A = Superficie expuesta de la muestra, cm<sup>2</sup>  
t = Tiempo de exposición, (horas)  
d = Densidad de la muestra (7,9 g/cm<sup>3</sup> para el AISI 304)

La velocidad de corrosión final es el promedio de las velocidades de corrosión obtenidas en cada ciclo. De acuerdo con el criterio más aceptado se considera que el acero inoxidable austenítico, material para el que se aplica fundamentalmente la norma, está sensibilizado a la corrosión intergranular si  $V_{corr} > 0,0037 \text{ cm/mes}$ .

b) **Ensayo Strauss modificado.** Este ensayo se recoge en la norma ASTM A-262, práctica E y se conoce como ensayo Strauss modificado o acelerado.

El ensayo comprende dos partes: la primera consiste en exponer la muestra en

una disolución de sulfato de cobre y ácido sulfúrico en ebullición durante 24 h, en presencia de viruta de cobre. Posteriormente, las probetas se doblan hasta un ángulo de 180°C y se clasifican como sensibilizadas (no aceptables), o no sensibilizadas (aceptables), dependiendo de si la superficie central de la zona de doblado se encuentra agrietada o libre de grietas, por lo que este ensayo es de tipo cualitativo.

La disolución de ensayo se prepara disolviendo 100 gr de  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  en 700 ml de agua destilada, añadiendo a continuación 100 ml de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  con una densidad de 1,84 gr/cm<sup>3</sup> y, finalmente, se diluye hasta 1 litro de agua destilada. La norma exige un mínimo de 8 ml de disolución/cm<sup>2</sup> de superficie metálica expuesta.

#### 10.7.1. Comparación entre los ensayos químicos descritos

La Figura 10.17 muestra el diagrama T-t-s para un acero inoxidable austenítico AISI 304 de acuerdo

con el criterio establecido en el ensayo Huey. Se observa que la temperatura crítica de sensibilización se sitúa a 775°C, y en estas condiciones el tiempo de sensibilización es inferior a 1 minuto. A temperaturas diferentes a la mencionada, se requieren tiempos mayores de tratamiento para producir la sensibilización.

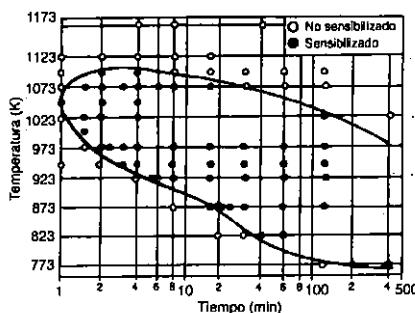


Figura 10.17. Diagrama T-t-s para un acero inoxidable tipo 304 de acuerdo con los criterios establecidos en el ensayo Huey.



Figura 10.18. a) Ataque intergranular tras el ensayo Huey que no progresó hacia el interior y que fue catalogado como no sensibilizado. b) Ataque intergranular profundo tras el ensayo Huey en un material catalogado como sensibilizado ( $\times 750$ ).

La temperatura máxima de sensibilización es de 825°C, produciéndose desensibilización para tiempos superiores a 6 min. Para temperaturas más bajas, la desensibilización se produce a tiempos mayores. El fenómeno de desensibilización a temperaturas elevadas se asocia a la redistribución de cromo como consecuencia de los altos coeficientes de difusión sustitucional del cromo a esas temperaturas, a la redissolución total o parcial de los carburos, o al tránsito de carburos con estequiometrías altas en cromo a otras con menor contenido en este elemento tal y como se ha discutido en apartados anteriores.

Las Figuras 10.18 muestran imágenes obtenidas al SEM después del ensayo Huey para el material sin sensibilizar (Figura 10.18a), apreciándose ataque superficial en límite de grano que no prograse hacia el interior y sensibilizado (Figura 10.18b) con ataque profundo y granos descomponidos.

La Figura 10.19 muestra el diagrama TtS obtenido mediante ensayo Strauss modificado. Se aprecia que la temperatura máxima de sensibilización está comprendida ahora entre 670°C y 710°C. La punta de la nariz de la curva corresponde a 625°C y a un tiempo de calentamiento de 50 min, aproxima-

damente. Para este ensayo, se produce también el fenómeno de desensibilización. A 670°C y 90 min el material está sensibilizado, mientras que a tiempos mayores de 150 min el material deja de estarlo.

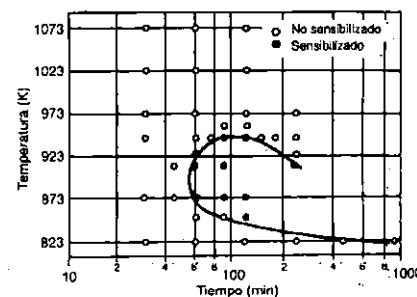


Figura 10.19. Diagrama T-t-s para un acero inoxidable tipo 304 de acuerdo con los criterios establecidos por el ensayo Strauss modificado.

La Figura 10.20a muestra la presencia de grietas continuas en la zona de doblado, característica típica de una muestra sensibilizada a la corro-

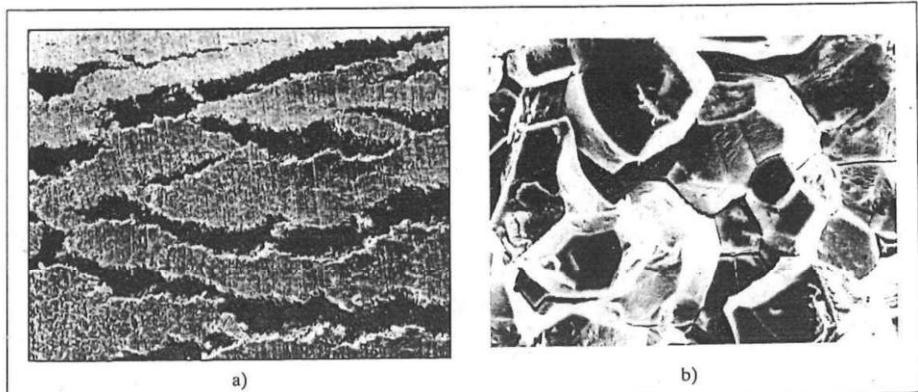


Figura 10.20. a) Grietas en la zona de doblado características de muestras sensibilizadas de acuerdo con los criterios del ensayo Strauss modificado. b) Superficie de rotura mostrando que el progreso de las grietas es intergranular ( $\times 40$ ).

sión intergranular de acuerdo con las indicaciones de este ensayo, observándose además (Figura 10.20b) que el progreso de la grieta se produce a través de los límites de grano (grieta intergranular).

Al comparar los resultados obtenidos para el acero AISI 304 mediante ambos ensayos normalizados se puede observar que los diagramas obtenidos son diferentes, presentando el ensayo Huey una mayor zona de sensibilización que contiene a la del ensayo Strauss modificado. Por ello, se puede afirmar que si un material se encuentra sensibilizado de acuerdo al ensayo Strauss modificado, lo estará también en el ensayo Huey, pero no se cumplirá necesariamente lo contrario.

La temperatura, que requiere tiempos mínimos para la sensibilización, obtenida mediante el ensayo Huey es aproximadamente 150° mayor que la obtenida para el ensayo Strauss modificado y, en cuanto al tiempo, la sensibilización se produce, para cada temperatura, a tiempos mayores para el ensayo Strauss modificado.

Para que el material, tratado térmicamente, se encuentre sensibilizado de acuerdo con el ensayo Strauss modificado, es necesario que los carburos se agrupen e interconecten en forma de rosarios continuos, de tal manera que se produzcan bandas continuas empobrecidas en cromo en las que tendrá lugar el ataque y a través de las cuales progresará la grieta al realizar el doblado, tal como se ha visto hasta ahora. Una configuración distinta no conducirá a la valoración positiva respecto a la sensibilización, de acuerdo con este ensayo.

Por el contrario, el ensayo Huey puede dar positivo aunque no se den las condiciones anteriores debido a que el electrolito empleado ataca, además de a los carburos y a las zonas empobrecidas en cromo, a una serie de precipitados localizados principalmente en límite de grano. El medio en este caso es, además, mucho más agresivo que en el ensayo Strauss modificado, debido a la presencia de cationes  $\text{Cr}^{3+}$ , que despolarizan la reacción catódica. La Figura 10.21 muestra una microestructura con carburos no

intercomunicados que daría positivo, en cuanto a la sensibilización frente al ensayo Huey y negativo respecto al ensayo Strauss modificado.

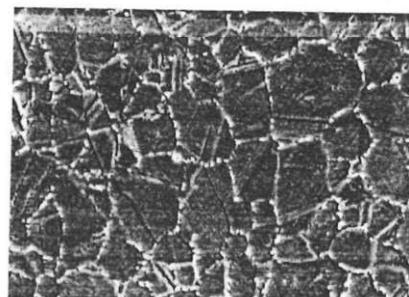


Figura 10.21. Microestructura con carburos no intercomunicados que reflejaría la sensibilización frente al ensayo Huey y la no sensibilización respecto al ensayo Strauss modificado ( $\times 600$ ).

De acuerdo con lo expuesto se pueden destacar los siguientes hechos:

Los diagramas Tts obtenidos para acero inoxidable austenítico evaluado mediante los ensayos Huey y Strauss modificado son diferentes. En el caso concreto del AISI 304 los aspectos diferenciales más relevantes son los siguientes:

- La temperatura que conduce a tiempos mínimos de sensibilización es aproximadamente 150° mayor en el diagrama obtenido mediante el ensayo Huey.
- En el ensayo Huey se detecta sensibilización a menores tiempos de tratamiento térmico.
- La temperatura máxima de sensibilización es de 825° para el ensayo Huey, y es mayor en aproximadamente 100°C a la del ensayo Strauss modificado.

#### 10.7.2. Ensayos electroquímicos

Los métodos electroquímicos, aunque en muchos casos no están homologados como ensa-

jos de identificación de la sensibilización a la corrosión intergranular son, en general, más rápidos y más sensibles que los ensayos clásicos por vía química mediante inmersión en ácidos. Todos ellos se fundamentan en que la reactivación sólo se produce en las regiones que se atacan, es decir, los límites de grano, en los cuales no existe película pasiva, permaneciendo el resto de la superficie expuesta en condiciones de pasivación.

Por tanto, las curvas de polarización obtenidas cuando existen zonas deficitarias en cromo (sensibilizado) y cuando no existen (no sensibilizado) son diferentes, lo que permite establecer la susceptibilidad o no de un material a la corrosión intergranular.

Los procedimientos más modernos de reactivación potenciocinética son los denominados EPR (electrolyticpotentiodynamic-polarization) que utilizan soluciones de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,5 M y se realizan a temperatura ambiente.

Parece que experimentalmente lo más recomendable, sobre todo para lograr reproducibilidad en los resultados, es polarizar desde el potencial de corrosión hacia el estado pasivo unos +300 mV invirtiendo a continuación y de forma inmediata al sentido de polarización hasta retornar al  $E_{cor}$ . Cuando en el ensayo EPR se opera de la forma indicada el ensayo se conoce como PRP (pasivación-reactivación-potenciocinética).

La curva de pasivación obtenida cuando se polariza hacia el estado pasivo, no muestra diferencias significativas entre un material sensibilizado y otro que no lo está. Sin embargo, las curvas de retorno sí son diferentes. Las Figuras 10.22 y 10.23 muestran respectivamente resultados típicos para un material no sensibilizado y para otro que sí lo está.

El grado de sensibilización se establece en función del valor de la relación entre las intensidades máximas correspondientes a los picos de reactivación  $I_r$  y activación  $I_a$  ( $I_r/I_a$ ). Esta relación suministra valores de hasta dos órdenes de magnitud superiores para un material sensibilizado respecto a uno que no fuera susceptible a la corrosión intergranular. Cuanto mayor es la diferencia entre  $I_a$  e  $I_r$  y, por tanto, cuanto más

pequeño es el cociente entre  $I_r$  e  $I_a$  mayor será el grado de sensibilización.

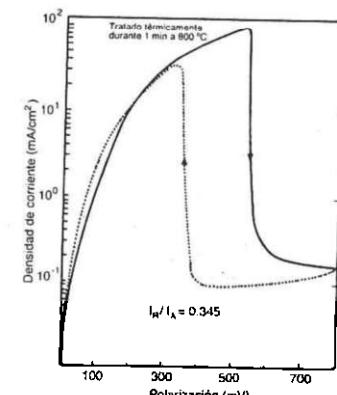


Figura 10.22. Resultados electroquímicos típicos para un acero inoxidable no sensibilizado (tomado de González, J. A.: *Control de la Corrosión. Estudio y Medida por Técnicas Electroquímicas*).

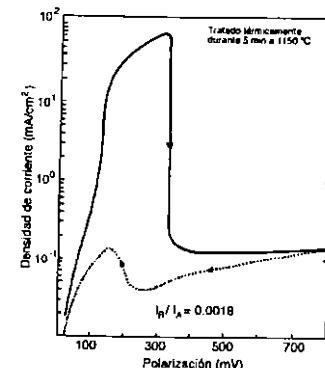


Figura 10.23. Resultados electroquímicos típicos para un acero inoxidable sensibilizado (tomado de González, J. A.: *Control de la Corrosión. Estudio y Medida por Técnicas Electroquímicas*).

Existe, por otra parte, evidencia experimental de la buena concordancia entre los resultados obtenidos mediante ensayos químicos (ASTM-A262) y los registrados por este procedimiento

electroquímico con la ventaja, a favor de este último, de su rapidez y de la posibilidad de ser aplicado "in situ" sobre componentes de instalaciones industriales.

### Bibliografía del Capítulo 10

- Fontana, M. G.: *Advances in Corrosion Science and Technology*, Vol. 3, Staehle Eds Plenum, Nueva York, 1973.
- Otero, E. y colaboradores: Comparación entre los diagramas T-t-S obtenidos mediante los ensayos normalizados Huey y Struss modificado para el acero inoxidable AISI 304. *Revista de Metalurgia (CENIM)* 32 (2), pp. 75-82, 1996.
- Otero, E. y colaboradores: Influencia de la morfología y localización de carburos en la resistencia a la corrosión intergranular de aceros inoxidables austeníticas. *Revista Iberoamericana de Corrosión y Protección*, 18, 2-6, pp. 237-240, 1987.
- Otero, E. y colaboradores: Contribución al estudio del fenómeno de nucleación y crecimiento de carburos en aceros inoxidables austeníticos. *Revista Anales de Física*, Serie 3, 82, pp. 169-176, 1986.
- Peckner, D., Bernstein, I. M. y Novak, C. J.: *Handbook of Stainless Steels*, Mac-Graw-Hill, EEUU, 1977.

# 11

- 11.1. Introducción
- 11.2. Corrosión-fricción
- 11.3. Corrosión-erosión
- 11.4. Corrosión-cavitación

## ACCIÓN CONJUNTA DE FACTORES ELECTROQUÍMICOS Y MECÁNICOS. CORROSIÓN-FRICCIÓN, CORROSIÓN-EROSIÓN Y CORROSIÓN-CAVITACIÓN

## 11.1. Introducción

En el presente capítulo y siguientes se describen una serie de procesos en los cuales el deterioro del elemento metálico se produce como consecuencia de la actuación conjunta de factores de tipo mecánico y de corrosión electroquímica. Los factores mecánicos son fundamentalmente fenómenos de fricción, erosión, actuación de tensiones estáticas, ya sean aplicadas o residuales o tensiones cíclicas.

Cuando se dan estas circunstancias, ambos efectos actúan sinérgicamente, potenciándose, y el deterioro es mayor que el que se registraría como suma de la actuación mecánica y electroquímica por separado. Otra característica que destacar es la dificultad de predecir la aparición del daño, y en consecuencia la dificultad para prevenirla. Esto se debe fundamentalmente a que probablemente el fenómeno de corrosión sería despreciable si no actuara el efecto mecánico, rompiendo capas protectoras, por ejemplo, y, de la misma manera no sería previsible la rotura mecánica si no se produjera un efecto de ataque por corrosión electroquímica previo, con formación de cavidades profundas, por ejemplo, en las que se produce una concentración de tensiones y una reducción de espesor de pared.

Son ejemplos característicos de deterioro por este tipo de fenómenos el agrietamiento de calderas que trabajan bajo tensión por presión, en intercambiadores de calor por los que pasan a presión gases o líquidos agresivos, agrietamientos en dispositivos sometidos a vibración o a fatiga térmica, perforaciones en tuberías por las que circulan líquidos a elevada velocidad, etc.

Distinguiremos dos grupos:

a) Los relacionados con fenómenos de fricción o erosión entre los que se incluyen corrosión por fricción, corrosión-erosión y corrosión-cavitación, y que serán tratados en el presente capítulo.

b) Los relacionados con la presencia de tensiones mecánicas aplicadas o residuales, estáticas o cíclicas, entre los que se encuentran: corrosión bajo tensión corrosión-fatiga

ga y fragilización por hidrógeno, que serán tratados en los capítulos siguientes.

## 11.2. Corrosión-fricción

Se utiliza este término ("Fretting-corrosion" en inglés) para referirse al deterioro que se produce en la intercara entre dos superficies en contacto, una de ellas al menos metálica, en contacto con aire húmedo cuando tiene lugar un desplazamiento relativo de una respecto a la otra que suele ser de muy pequeña magnitud y originado generalmente por vibraciones. También se utiliza para definirlo el término corrosión por frotamiento o por desgaste.

Como se describirá más adelante el fenómeno tiene que ver con el efecto abrasivo derivado de la presencia de partículas de óxido en la intercara provenientes de las capas de productos oxidados presentes en la superficie metálica y originadas como consecuencia de procesos de corrosión electroquímica. Conviene precisar, para evitar confusiones, que el fenómeno de corrosión-erosión que se describirá en próximos apartados del presente capítulo tiene que ver con la actuación de líquidos o gases agresivos que se desplazan a alta velocidad sobre la superficie de un material metálico, generalmente una tubería, y no con las circunstancias descritas relacionadas con el fenómeno de corrosión-fricción.

### 11.2.1. Mecanismo de la corrosión-fricción

Cuando dos superficies aparecen en contacto, aunque aparentemente éste se produce en la totalidad de la intercara bastaría con una observación más detallada para apreciar que el contacto sólo tiene lugar entre determinados puntos o regiones que constituyen un determinado porcentaje del total de la intercara de contacto, tal como se muestra esquemáticamente en la Figura 11.1a y 11.1b.

Cuando tiene lugar el desplazamiento relativo de ambas superficies se produce el levantamiento de partículas de productos oxidados provenientes de capas protectoras existentes en las regiones de contacto entre ambas superficies.

Estas zonas quedan "limpias" de capa protectora, lo que favorece los mecanismos electroquímicos de la corrosión por despolarización de las reacciones anódica y catódica generándose de nuevo productos de corrosión que a continuación vuelven a ser desprendidos por fricción.

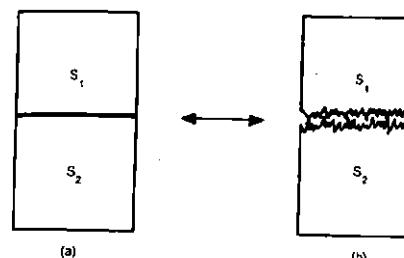


Figura 11.1. Representación esquemática mostrando dos superficies metálicas en contacto. a) Aspecto aparente de la intercara. b) Aspecto real de la intercara.

por efecto de corrosión-fricción reflejado en pérdida de masa de la muestra disminuye al aumentar la frecuencia, lo que origina un aumento de la temperatura, como muestra la Figura 11.2. En esta también se observa la proporcionalidad entre pérdida de masa y nº de ciclos.

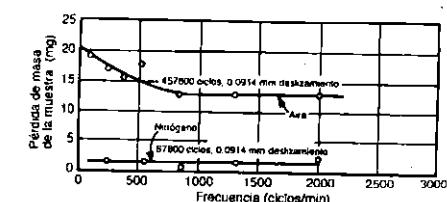


Figura 11.2. Disminución de la pérdida de masa al aumentar la frecuencia en materiales metálicos sometidos a fenómenos de corrosión-fricción en contacto con aire y atmósfera de nitrógeno (tomado de Uhlig, H.: *Corrosion and Corrosion Control*).

Además se observa mayor deterioro cuando el material metálico opera por debajo de la temperatura ambiente, probablemente debido a la mayor facilidad para la absorción de oxígeno y al consiguiente efecto de despolarización catódica.

Curiosamente, el deterioro disminuye al aumentar la humedad relativa como se muestra en la Figura 11.3. Parece que este hecho tiene que ver con el posible papel de la capa húmeda como lubricante y porque el  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  hidratado tiene un carácter menos abrasivo que el óxido anhídrido, lo que compensaría el efecto favorecedor del aumento de la humedad relativa sobre el mecanismo electroquímico de la corrosión.

A menudo el ataque inicial por corrosión-fricción origina picaduras a partir de las cuales, y como consecuencia de la existencia de tensiones cíclicas originadas por la vibración, pueden nuclear y crecer grietas a través de un mecanismo de corrosión-fatiga que se describirá en el capítulo 13 (Figura 11.4). Estos fenómenos conjuntos se conocen como fricción-fatiga ("Fretting-fatigue").

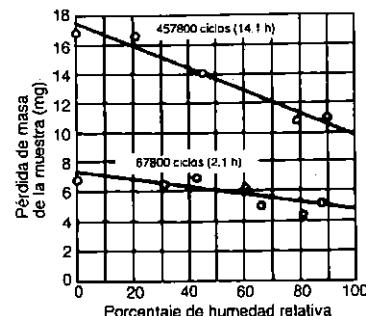


Figura 11.3. Efecto de la humedad relativa ambiental en fenómenos de corrosión por fricción (tomado de Uhlig, H.: *Corrosion and Corrosion Control*).

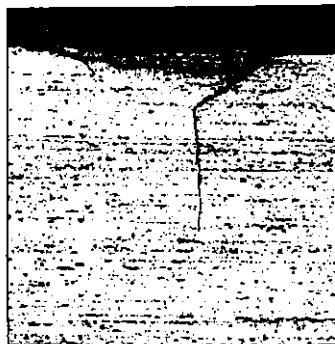


Figura 11.4. Picadura originada en una aleación Al - 4% Cu, como consecuencia de un proceso de corrosión por fricción y grieta que nuclea en la picadura, y se desarrolla por un proceso de corrosión-fatiga vibracional. El conjunto del fenómeno se conoce como fricción-fatiga (tomado de *Metals Handbook*, vol. 13).

#### 11.2.2. Casos típicos en que aparece el fenómeno de corrosión-fricción

Son casos típicos de rotura o deterioro por corrosión-fricción los siguientes:

- a) Muelles de suspensión de automóviles o ferrocarriles.
- b) Regiones de contacto entre elementos metálicos constitutivos de piezas pertenecientes a maquinaria que se transporta por carretera o ferrocarril. El fenómeno aparece por efecto de la vibración durante el transporte; ejemplos clásicos son las cabezas de tornillos o los pivotes y bielas del sistema de dirección de los automóviles.
- c) Conectores relés y contactores eléctricos.
- d) Turbos de intercambiadores de calor en las zonas de contacto con los soportes, debido a vibraciones originadas por la circulación del fluido. Este problema es típico en la industria nuclear.
- e) Zonas de máxima concavidad de los álabes en forma de "cola de milano" de las turbinas de gas. En este caso, el fenómeno puede ser catastrófico.

#### 11.2.3. Recomendaciones para prevención del fenómeno de corrosión-fricción

- a) Tratar de evitar totalmente el desplazamiento de una superficie sobre otra aumentando, si es posible, la carga y/o la rugosidad de la superficie mediante chorreado. Esta posibilidad presenta dificultades y riesgos teniendo en cuenta que en cuanto se mantengan deslizamientos incluso de orden casi microscópico estas medidas serían incluso contraproducentes.
- b) En caso de no poderse evitar el desplazamiento, tratar de reducir la carga.
- c) Tratar de que el contacto sea entre un metal blando y otro duro. Si la carga es suficiente el metal duro penetra ligeramente en el blando evitándose la presencia de aire en la intercara, lo que reduce o evita el efecto electroquímico. Por otra parte, en estas condiciones se suele producir deformación por cizalladura del metal blando en lugar de deslizamiento de uno sobre otro.

En este sentido no es recomendable en concreto situar en contacto intercaras de acero inoxidable por su carácter de metal duro y por la presencia de capas pasivas en ambas superficies.

- d) Emplear lubricantes. Es quizás el procedimiento más utilizado, y consiste en proporcionar a las superficies que van a estar en contacto un tratamiento de conversión, generalmente un fosfatado (se trata de un depósito sólido aplicado por vía química y formado fundamentalmente por fosfatos secundarios y terciarios del metal sobre el que se aplica). Sobre las superficies fosfatadas se aplica un aceite de baja viscosidad que queda retido gracias a la porosidad que presenta el recubrimiento de fosfatos. La presencia del lubricante reduce el coeficiente de fricción.

Este procedimiento suele resultar eficaz si la carga no es muy elevada.

- e) Situar en la intercara un polímero (es muy utilizado el teflón), que evita el contacto y el deslizamiento de una superficie metálica sobre otra. También se ha practicado inyectar metales fundidos de bajo punto de fusión que, al solidificar, reducen el coeficiente de fricción. En ambos casos la duración del efecto, teniendo en cuenta las bajas propiedades mecánicas tanto del polímero como del metal de bajo punto de fusión, suele ser limitada, y sólo es aplicable cuando la carga es reducida.

#### 11.3. Corrosión-erosión

Se denomina así al deterioro causado por fluidos, fundamentalmente líquidos con o sin sólidos en suspensión que se desplazan por encima de un cierto valor umbral de velocidad sobre una superficie metálica. El ataque aumenta al aumentar la velocidad del fluido y se debe al levantamiento, por erosión, de capas protectoras e incluso material metálico como consecuencia del impacto de múltiples partículas de líquido o sólido.

Si se trata de medios en los que la reacción catódica de corrosión es la reducción de  $O_2$ , la relación entre pérdida de masa por corrosión-erosión y velocidad de desplazamiento del fluido se ajusta a curvas como la representada en la Figura 11.5 cuando el fluido no lleva sólidos en suspensión.

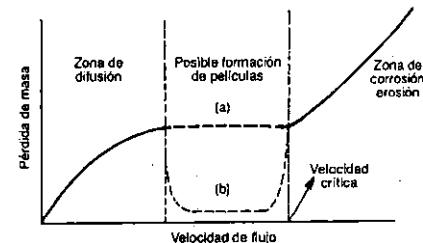


Figura 11.5. Relación entre pérdida de masa y velocidad de flujo cuando el fluido no transporta sólidos en suspensión.

En una primera etapa (zona de difusión), el fenómeno de corrosión aumenta con la velocidad de flujo a través de una relación habitualmente parabólica, como consecuencia de fenómenos de despolarización catódica al mejorar la llegada de oxígeno hasta las regiones catódicas por generarse corrientes de convección forzada y disminuir el espesor de la capa límite de difusión (ver Capítulo 4).

A partir de un cierto valor de velocidad de flujo el sistema pasa de estar bajo control catódico a control mixto, de manera que el nivel de polarización de la reacción anódica ya influye de forma determinante en la velocidad de corrosión y, en consecuencia, aumentos en la velocidad de flujo no modifican apreciablemente los valores de pérdida de material (trazo (a) de la curva en la zona de posible formación de películas protectoras).

Si se trata de materiales pasivables puede darse la circunstancia de que, para bajas velocidades de flujo, y, por tanto, siendo pequeña la can-

tidad de  $O_2$  que accede a los cátodos en la unidad de tiempo, el potencial de corrosión de la aleación se sitúa por debajo del potencial de pasivación como se muestra en la Figura 11.6 para la curva de polarización catódica (a). Sin embargo, para velocidades de desplazamiento mayores el potencial de corrosión podría superar el de pasivación y la aleación formar una capa pasiva estable. Sería el caso cuando la curva de polarización catódica toma un trazado como el (b) de la Figura 11.6.

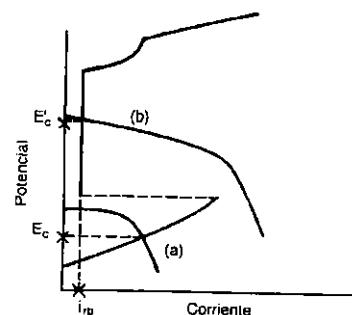


Figura 11.6. Diagrama de Evans mostrando la posibilidad o no de pasivación en función de la velocidad de flujo.

Si esto ocurre la velocidad de corrosión sería la correspondiente a la corriente residual de pasi-

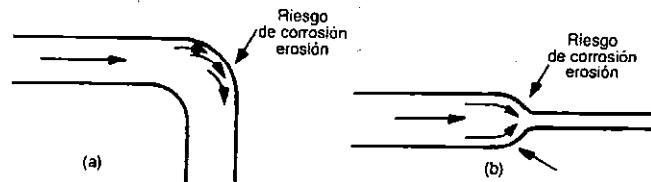


Figura 11.7. Riesgo de aparición de fenómenos de corrosión-erosión en: a) cambios bruscos de orientación y b) cambios bruscos de sección.

vación y, por tanto, la pérdida de masa se reduciría considerablemente. En estas condiciones la curva de la Figura 11.5 tomaría el trazado (b).

A partir de un cierto valor crítico de la velocidad de flujo comienza el fenómeno de corrosión-erosión, debido a la eliminación por erosión de películas protectoras sobre la superficie metálica y al consiguiente aumento de la corrosión electroquímica en las superficies desnudas. La curva toma entonces un trazado exponencial.

No debe superarse, por tanto, este valor crítico, a partir del cual aparecerían fenómenos severos de corrosión por lo que en diseño, y teniendo en cuenta que habitualmente la variable impuesta es el caudal, la sección de la tubería deberá tener un valor mínimo por debajo del cual la velocidad de desplazamiento del fluido, para conseguir el caudal necesario, superaría el valor crítico, lo que originaría problemas de corrosión-erosión en la tubería.

Deben evitarse también, en diseño, los cambios bruscos de orientación y reducciones de sección de la conducción para evitar aumentos locales de la velocidad de flujo y la consiguiente posible aparición de fenómenos de corrosión-erosión en esas zonas mostradas esquemáticamente en la Figura 11.7a y 11.7b.

Si el fluido transporta sólidos en suspensión, situación bastante habitual en el transporte de agua sanitaria o crudo, por ejemplo, la curva para el caso concreto de los tramos horizontales de la conducción, toma el trazado de la Figura 11.8.

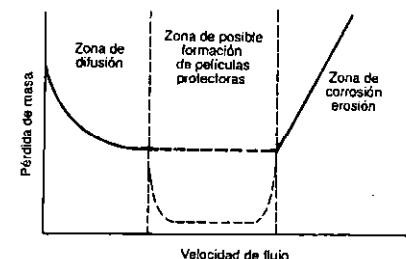


Figura 11.8. Relación entre pérdida de masa y velocidad de flujo cuando el fluido transporta sólidos en suspensión.

El cambio más significativo respecto a la situación anterior se produce en la zona de difusión. Al contrario de lo que ocurre cuando el fluido no lleva sólidos en suspensión, la pérdida de masa disminuye al aumentar la velocidad de flujo.

Esta circunstancia se debe a la aparición de fenómenos de aireación diferencial como consecuencia de la sedimentación de sólidos sobre la generatriz de apoyo en los tramos horizontales de la conducción. La aparición y funcionamiento de macro-pilas de aireación diferencial entre la zona inferior pobre del oxígeno, y por tanto, de comportamiento anódico y el resto de la tubería actuando catódicamente tiene una influencia más significativa que el propio efecto de despolarización catódica descrito en el caso anterior, lo que justifica el aumento en la pérdida de masa para velocidades de flujo muy pequeñas.

Conviene destacar que si el material de la tubería fuera pasivable, acero inoxidable por ejemplo, en la región debajo del depósito pobre en oxígeno, el potencial de corrosión podría situarse por debajo del de pasivación, lo que impediría la estabilidad de la capa pasiva. En estas condiciones la pila de aireación diferencial degeneraría en una pila activa-pasiva con diferencias de potencial entre regiones sumidero y fuente de electrones mucho más significativas, lo que daría lugar a un ataque más severo.

Es preciso, por tanto, en este caso, transportar el fluido por encima de un cierto valor umbral

de velocidad para evitar la sedimentación. Este valor mínimo depende fundamentalmente de la densidad y granulometría del sólido, pero aproximadamente se sitúa alrededor de 1m/s, de manera que la velocidad de desplazamiento del fluido debe ser siempre superior a este valor.

La zona de la curva correspondiente a posible formación de películas no cambia de forma apreciable respecto al caso anterior. Por lo que respecta a la región de aparición de fenómenos de corrosión-erosión, la presencia de sólidos en suspensión aumenta la capacidad erosiva del fluido, lo que hace que, a igualdad de otras variables, la velocidad de flujo a partir de la que comienza el fenómeno se haga más pequeña y la pendiente de la curva en esa zona más pronunciada, lo que se traduce en un mayor ataque por corrosión-erosión para una determinada velocidad de flujo por encima de la crítica.

Desde el punto de vista morfológico el ataque por corrosión-erosión toma forma de cavidades o surcos más o menos redondeados orientados en la dirección del flujo. La Figura 11.9 muestra esquemáticamente estas características morfológicas básicas.

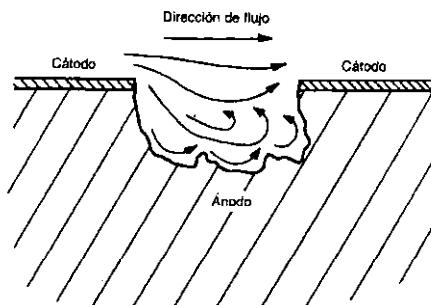


Figura 11.9. Esquema mostrando las características morfológicas básicas de los fenómenos de corrosión-erosión.

El riesgo de aparición de este tipo de corrosión existe siempre que materiales metálicos aparez-

can en contacto con líquidos en movimiento; es el caso de bombas, válvulas, compresores, centrífugas, tubos de intercambiadores de calor, álabes de turbinas, etc.

La resistencia a la corrosión-erosión de los materiales metálicos depende fundamentalmente de su capacidad para formar capas pasivas adherentes y de las características mecánicas del propio material. En general, la resistencia a la corrosión-erosión aumenta con el aumento de la dureza y resistencia a la tracción, siempre y cuando el endurecimiento no se haya logrado por tratamiento térmico, pues las heterogeneidades microestructurales derivadas del mismo, aparición de martensitas por ejemplo, reduce la resistencia.

La presencia en el electrolito de anión cloruro reduce la resistencia a la corrosión-erosión, de manera que las velocidades críticas de flujo por encima de las cuales se produce el fenómeno se reducen. Con el fin de que el lector tenga una idea aproximada de los valores de velocidad de flujo crítica a partir de la cual comienza el fenómeno suministramos algunos valores para varios materiales de baja, intermedia y alta resistencia en ausencia de cloruros.

Baja: Latón  $\Rightarrow 4 \text{ m/s}$

Intermedia: Acero al carbono  $\Rightarrow 6 \text{ m/s}$

Alta: Acero inoxidable, Monel, aleaciones base Ni, titanio  $\Rightarrow 10 \text{ m/s}$

CUADRO 11.1.  
Condiciones típicas causantes de fenómenos de corrosión erosión.

Material metálico y/o componente	Medio agresivo
Condensadores de latón	Agua dulce, agua de mar y aguas de refrigeración contaminadas.
Aluminio	Aguas contaminadas con silicatos y bicarbonatos disueltos.
Acero al carbono	Tubos de centrales térmicas conteniendo mezclas líquido-vapor, tubos en instalaciones de refino de petróleo en contacto con líquido y mezclas líquido-vapor contaminadas con ácido sulfídrico o ácido sulfúrico a velocidades de desplazamiento superiores a $0,9 \text{ m/s}$ .
Aceros inoxidables austeníticos	Medios ácidos y medios reducidores.

El Cuadro 11.1 suministra datos sobre algunas de las condiciones de operación típicas en las que existe riesgo de aparición de fenómenos de corrosión-erosión especificando el tipo de material metálico y el medio agresivo.

### 11.3.1. Recomendaciones para prevenir fenómenos de corrosión-erosión

La prevención se basa fundamentalmente en aspectos relacionados con el diseño y la selección del material adecuado y, en menor medida, porque habitualmente no es posible, en introducir modificaciones en el medio agresivo relacionados con cambios en el pH o en el oxígeno disuelto o bien en el empleo de inhibidores. Entre éstos los más efectivos son los anódicos oxidantes con el fin de mejorar la estabilidad de la capa pasiva. De acuerdo con lo anterior se pueden hacer las siguientes recomendaciones:

- Seleccionar una aleación con buena resistencia a la corrosión-erosión (capa pasiva adherente y constantes mecánicas elevadas).
- Evitar en lo posible los tramos horizontales en la conducción si el fluido porta sólidos en suspensión.
- Disminuir la velocidad de transporte del fluido (aumento de la sección de la tubería).

- Evitar los cambios bruscos de orientación (ángulos iguales o superiores a  $90^\circ$ ).
- Evitar cambios bruscos de sección.
- Actuación sobre el electrolito, si es posible, mediante desaireación, filtración de sólidos, disminución de la temperatura, eliminación de cloruros o empleo de inhibidores.
- Aplicación de recubrimientos protectores en las zonas de mayor riesgo.
- Aplicar protección catódica.

### 11.4. Corrosión-cavitación

El fenómeno de corrosión-cavitación se produce cuando un elemento metálico aparece en contacto con líquidos y está sometido a vibración o bien el líquido circula a muy alta velocidad, y debe considerarse, por tanto, como un caso extremo de corrosión-erosión.

#### 11.4.1. Mecanismo de la corrosión-cavitación

Desde el punto de vista físico-mecánico el fenómeno de cavitación consiste en lo siguiente.

Cuando un líquido se mueve en régimen turbulento en un instante determinado y en una posición determinada en el seno del líquido pueden producirse fuertes depresiones de manera que una pequeña porción de líquido, en contacto con una región de baja presión, presente una tensión de vapor superior a la de su entorno. En estas condiciones una pequeña cantidad de líquido pasaría a fase vapor formando una burbuja de cavitación de muy pequeño tamaño (alrededor de  $10^{-3}$  milímetros). Este fenómeno se puede producir bien como consecuencia de la circulación del fluido a alta velocidad (cavitación de flujo) o bien debido a vibraciones del elemento metálico (cavitación vibracional).

Un instante después la burbuja cavitacional se sitúa en un entorno a la presión normal, a la

que se encuentra el líquido, lógicamente superior a la del vapor, e implosiona. En ese momento la presión de salida del líquido de la burbuja cavitante es del orden de decenas de miles de atmósferas, y la velocidad de salida de la pequeña cantidad de líquido que constituye la burbuja cavitante puede alcanzar los  $500 \text{ m/s}$ .

Cuando burbujas cavitantes explosionan cerca de la superficie metálica erosionan y rompen películas protectoras e incluso arrancan pequeñas cantidades del material originando rugosidades que se convierten en zonas preferentes para la nucleación de nuevas burbujas cavitantes. La aparición de estas regiones de metal limpio propician el ataque por mecanismos de corrosión electroquímica formándose nuevas películas de productos de corrosión sólidos que, de nuevo, son eliminados por el proceso cavitacional actuando ambos fenómenos, por tanto, sinergicamente.

Es típica la aparición de corrosión-cavitación en hélices de barco, turbinas, agitadores rápidos, válvulas y en las camisas de refrigeración de motores Diesel.

Desde el punto de vista morfológico se caracteriza por la aparición de socavaduras en forma de herradura orientadas en la dirección del flujo como queda representado en el esquema de la Figura 11.10.

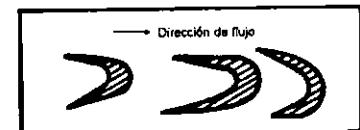


Figura 11.10. Representación esquemática de las formas de herradura orientadas en la dirección del flujo características de procesos de corrosión-cavitación.

La Figura 11.11 muestra el ataque real por corrosión-cavitación observado en una bomba de acero inoxidable austenítico.

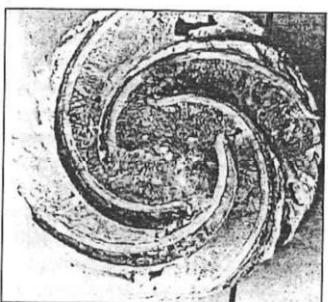


Figura 11.11. Ataque por corrosión-cavitación observado en una bomba de acero inoxidable austenítico (tomado de *Metals Handbook*, vol. 13).

#### 11.4.2. Recomendaciones para la prevención de fenómenos de corrosión-cavitación

De forma similar a lo recomendado en el caso de fenómenos de corrosión-erosión, se deben seleccionar aleaciones duras, de estructura cris-

talina homogénea, preferiblemente monofásicas y de grano fino.

Suelen dar específicamente buenos resultados los aceros inoxidables austeníticos y ferríticos, aleaciones de cobre de elevada dureza como el bronce de aluminio y las superaleaciones de base cobalto.

Es también recomendable actuar sobre el diseño, tratando de reducir la velocidad de desplazamiento del fluido y las posibles vibraciones del elemento metálico.

La aplicación de protección catódica, en los casos en que técnicamente es factible, suele dar buenos resultados. El efecto es doble: por una parte el control del mecanismo electroquímico de la corrosión y, por otra, en el caso concreto del acero, al obligar al elemento metálico a trabajar a un potencial por debajo del correspondiente a la reducción del agua con formación de  $H_2$ , las burbujas de este gas, formadas sobre la superficie metálica, actúan amortiguando el efecto de implosión de las burbujas cavitantes y reduciendo, por tanto, el efecto erosivo sobre la superficie.

#### Bibliografía del Capítulo 11

- Fontana, M. G.: *Corrosión Engineering* (3<sup>a</sup> Edición), Mc Graw-Hill, Nueva York, 1986.  
 Jones, D. A.: *Corrosive damage by hydrogen erosion and wear*, Macmillan Publishing Company, Nueva York, 1992.  
 Kim, C. D.: *Metals Handbook*, volumen 13, 9<sup>a</sup> edición, ASM International, 1986.  
 Otero, E. y Räuchle, F.: Lecciones de corrosión y protección de materiales metálicos. Apuntes Facultad de Química. Universidad Complutense de Madrid, 1994 (publicación interna).  
 Uhlig, H. H.: *Corrosión y control de corrosión* (Versión castellana Aguilar E.), URMO, Bilbao, 1970.

## CORROSIÓN BAJO TENSIÓN

- 12.1. Introducción
- 12.2. Mecanismo del proceso de corrosión bajo tensión
- 12.3. Fenómenos de agrietamiento por corrosión bajo tensión en aleaciones de interés industrial
- 12.4. Métodos electroquímicos de valoración de la susceptibilidad a la corrosión bajo tensión
- 12.5. Procedimientos para reducir el riesgo de agrietamiento por corrosión bajo tensión

### 12.1. Introducción

El fenómeno de agrietamiento por corrosión bajo tensión ("stress corrosion cracking" en inglés) se caracteriza, como se puso de manifiesto cuando se clasificaron morfológicamente los fenómenos de corrosión, por la aparición de grietas que avanzan en dirección aproximadamente normal a la de aplicación de la tensión. La velocidad de propagación de la fisura puede llegar a ser de varios milímetros por hora en casos extremos, lo que evidencia la gravedad del problema.

Se trata probablemente del problema más grave del grupo de fenómenos de corrosión en el que participan conjuntamente factores de tipo mecánico y electroquímico, no sólo por el importante deterioro que ocasiona en elementos estructurales, sino por lo relativamente habitual de su aparición.

Para que se dé el fenómeno de corrosión bajo tensión es necesario que confluyan tres aspectos:

- Presencia de tensiones superiores a un cierto umbral actuando sobre el material, bien sean aplicadas o residuales.
- Material susceptible al agrietamiento. Esta circunstancia viene determinada por variables de tipo metalúrgico, como la composición de la aleación, la microestructura, el tamaño del grano, el haber estado sometido a radiación, etc.
- Que el material esté en contacto con un medio agresivo específico.

La confluencia de estas circunstancias marca, como se muestra esquemáticamente en la Figura 12.1, el riesgo de aparición del fenómeno.

Respecto a la primera condición, es preciso decir que no es necesario que se trate de una tensión aplicada cuando la aleación forma parte de un elemento estructural, pues es suficiente con que aparezcan tensiones internas de carácter residual derivadas del proceso de conformación del material, de su historia térmica, o que se hayan inducido durante la instalación y el acoplamiento de los distintos constituyentes del dispositivo.

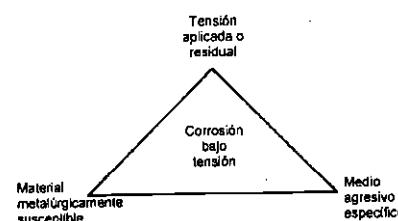


Figura 12.1. Esquema que representa las condiciones necesarias para que se dé el fenómeno de agrietamiento por corrosión bajo tensión.

La condición de susceptibilidad se refiere fundamentalmente a la posibilidad de que, a través de distintos mecanismos, el material pueda fragilizarse localmente, tal y como se pondrá de manifiesto en el apartado 12.2.2 (b).

El Cuadro 12.1 muestra los medios agresivos específicos para materiales clásicos.

Históricamente, el primer ejemplo descrito en la literatura científica se refiere a la aparición del fenómeno en aceros de bajo carbono constituyente de calderas de vapor en contacto con medios alcalinos. Reating describe 288 casos que tuvieron lugar en el Reino Unido entre 1865 y 1870. En 1912 se demuestra con pruebas científicas, por primera vez, que el agrietamiento no se debe a defectos metalúrgicos en el material o problemas de diseño. A partir de 1930, y cambiando el medio agresivo mediante tratamiento del agua, el problema de corrosión bajo tensión, conocido entonces como *fragilidad cáustica*, empieza a ser corregido.

Otro ejemplo curioso lo constituye el problema surgido en una etapa ya muy avanzada del proyecto espacial Apolo, cuando se observó que las aleaciones de titanio eran susceptibles a la corrosión bajo tensión en presencia de  $N_2O_4$ .

### 12.2. Mecanismo del proceso de corrosión bajo tensión

En el mecanismo del proceso de corrosión bajo tensión se pueden distinguir dos etapas: eta-

CUADRO 12.1.  
Relación de medios agresivos específicos respecto a la corrosión bajo tensión de los materiales metálicos de mayor aplicación.

Aleación	Medios agresivos específicos
Aceros suaves al carbono	Soluciones alcalinas, nitratos, amoníaco líquido anhídrico, aminas, soluciones de cloruro férrico, mezclas de cloruro magnésico y fluoruro sódico, ácido sulfídrico, etc.
Aceros inoxidables	Soluciones de cloruros o fluoruros, cloruras orgánicas húmedas, vapor de agua con cloruros, soluciones de sulfídrico, óxidos polítónicos, etc.
Aceros de alta límite elástico	Soluciones de cloruro sódico, atmósferas salinas e industriales, ácido sulfúrico, dicromato potásico, ácido fosfórico.
Aleaciones Al-Zn y Al-Mg	Aire húmedo y agua de mar.
Aleaciones de titanio	Cloruro sódico, bromuros, yoduros, óxidos de nitrógeno óxido nítrico fumante, gases tales como hidrógeno, cloro y bromo; óxido clohídrico, vapores de metanol y aire húmedo.
Aleaciones de cobre	Soluciones o vapores de amoníaco, aminas, sulfuroso húmedo, soluciones de nitrato de cobre, etc.
Aleaciones de circonio	Alcohol yodado, soluciones de cloruro, soluciones de metanol con halógenos, ácidos halogenados, vapor de yodo, sales fundidas, ácido nítrico, soluciones de cloruro férrico.

pa de incubación y etapa de desarrollo o progreso de la grieta.

#### 12.2.1. Etapa de incubación de la grieta

La etapa de incubación consiste básicamente en la formación de una cavidad inicial que puede originarse por efecto electroquímico, mecánico o por participación de ambos.

Habitualmente la grieta se incuba en una picadura y, en consecuencia, las causas de origen de la picadura, descritas en capítulos anteriores, serían también causas de incubación de la grieta. Estas circunstancias son, básicamente: disolución selectiva de una fase activa minoritaria, fenómenos de aireación diferencial con zona desaireada muy restringida o rotura local de películas pasivas por efecto de aniones agresivos y consecuente actividad de pilas activas-pasivas.

La cavidad inicial puede también ser consecuencia de un mecanismo básicamente metalúrgico y mecánico que se describe a continuación.

Como el material está sometido a tensión sufrirá deformación, al menos elástica. La defor-

mación se produce gracias al movimiento de dislocaciones, como la representada en la Figura 12.2a, que pueden desplazarse y emerger a la superficie creando escalones de dislocación de una distancia atómica, como muestra la Figura 12.2b para una única dislocación.

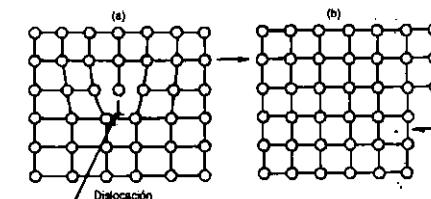


Figura 12.2. a) Representación esquemática de una dislocación de borde, b) Formación de un escalón de tamaño atómico por emergencia a la superficie de una dislocación de borde.

En la práctica, la emergencia de múltiples dislocaciones formaría un escalón a nivel microscópico e incluso macroscópico.

Imagínese un material metálico pasivable, como el representado esquemáticamente en la Figura 12.3, en el que se forma un escalón superficial por emergencia de dislocaciones. Caben varias posibilidades:

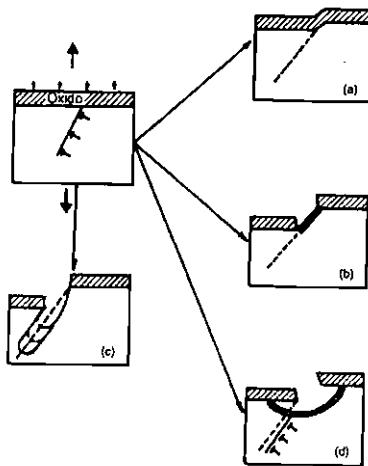


Figura 12.3. Formación de la cavidad inicial por un mecanismo metalúrgico-mecánico durante la incubación de una grieta en fenómenos de corrosión bajo tensión (tomado de Galvele, J. R.: *Corrosión*).

- La capa pasiva está formada por productos oxidados plásticos que se adaptan al escalón sin romper, como muestra la Figura 12.3(a).
- La capa pasiva está constituida por productos oxidados frágiles que rompen al formarse el escalón. Sin embargo, la cinética de formación de la capa pasiva es rápida, lo que permite la regeneración casi inmediata de la película, como queda representado en la Figura 12.3(b).
- La capa pasiva es frágil y la repasivación es lenta cinéticamente, Figura 12.3(d).
- En el medio donde se encuentra la aleación, la capa pasiva, si existe, se mantiene esta-

ble pero no es posible su regeneración (condiciones de medio agresivo 3 en la Figura 8.4), Figura 12.3(c).

Si se da cualquiera de las dos últimas circunstancias entraría en funcionamiento la pila activo-pasiva, lo que generaría la cavidad por mecanismo electroquímico.

Por último, la cavidad inicial podría ser consecuencia del propio acabado superficial del material. Las características geométricas de la superficie podrían propiciar la incubación de grietas al originarse, sobre crestas y valles (derivados por ejemplo de un mecanizado grosero), capas pasivas de espesores distintos según la zona. La ruptura de la película sería más fácil en las regiones de menor espesor de película. Por otra parte, es recomendable que el mecanizado o lijado se lleve a cabo en dirección paralela a la de aplicación posterior de la tensión, para evitar que las propias entalladuras actúen como centros de concentración de tensiones. Operaciones como el desbaste o pulido mecánico generan una zona superficial trabajada en frío. Distintos niveles de acritud en distintas regiones podrían originar ciertas discontinuidades en las películas protectoras y la localización de zonas anódicas en las regiones de discontinuidad.

El contacto con determinados medios podría propiciar la disolución selectiva de algún elemento aleante, lo que cambiaría la composición superficial del material y, en consecuencia la naturaleza y composición de las capas pasivas, que pueden ser débiles y de bajo carácter protector en determinadas zonas, lo que facilitaría ataques locales y formación inicial de cavidades.

En general, y de acuerdo con la filosofía expuesta, la incubación de grietas y, por tanto, el riesgo de aparición de fenómenos de corrosión bajo tensión, crecen en condiciones de inestabilidad de películas pasivas, de manera que, desde el punto de vista electroquímico, cuando el material trabaja a potenciales cercanos a los de pasivación o transpasivación, la probabilidad de aparición del fenómeno crece. En la Figura 12.4 se muestran las zonas de mayor riesgo.

disminuye el tiempo hasta rotura por corrosión bajo tensión de acero inoxidable austenítico tipo 304 en contacto con  $MgCl_2$  al 45% en peso, al aumentar la temperatura, para el intervalo de temperaturas comprendido entre 100 y 160 °C aproximadamente.

### 12.2.2. Etapa de desarrollo de la grieta

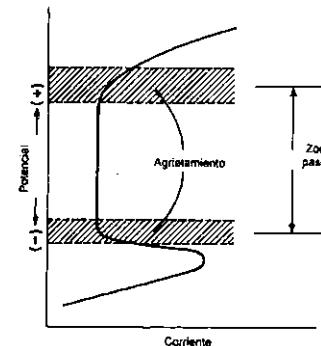


Figura 12.4. Regiones de potencial próximas al límite actividad-pasividad y pasividad-transpasividad, donde se da el mayor riesgo de aparición de fenómenos de corrosión bajo tensión (tomado de Jones, D. A.: *Principles and Prevention of Corrosion*).

La temperatura tiene influencia sobre las características químicas (puede deshidratarse en mayor o menor medida al aumentar la temperatura) y mecánicas de la película pasiva, y, por tanto, indirectamente puede favorecer más o menos la rotura de la misma, facilitando el ataque local y la incubación de grietas. La Figura 12.5 muestra cómo

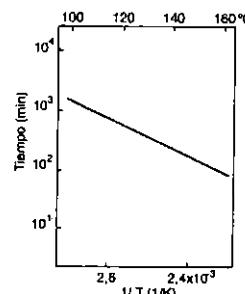


Figura 12.5. Relación entre temperatura y tiempo hasta rotura por corrosión bajo tensión en acero inoxidable, tipo 304, en contacto con  $MgCl_2$  al 45% en peso (tomado de Royuela, J. J.: *Corrosión y Protección metálicas*).

#### A) Agrietamiento por mecanismo exclusivamente electroquímico

Teniendo en cuenta que la velocidad de propagación de la grieta puede ser superior a 1 mm/h, resulta problemático explicar las velocidades de disolución necesarias para que la grieta progrese a partir del vértice de la entalla o cavidad a esta velocidad, teniendo en cuenta que ello requeriría de densidades de corriente altísimas sin que sobrevenga la pasivación, lo que evitaría el avance posterior del frente de disolución.

La hipótesis sugiere que la tensión a la que estaría sometido el material no se distribuye homogéneamente a lo largo de toda la superficie sino que, de acuerdo con los principios de la mecánica, se concentraría en el vértice de la entalla. Ello podría originar deformación plástica local, al superarse en esa zona el límite elástico del material. La deformación provocaría la rotura de películas pasivas aunque llegaran a formarse en el vértice de la entalla. Por otra parte, se sabe que un metal que se está deformando puede proporcionar corrientes anódicas, puesto que se trataría de la zona anódica de la pila de corrosión,  $10^4$  a  $10^5$  veces mayores que las correspondientes cuando el material no está en proceso de deformación (zonas laterales de la cavidad), lo que conducirá a altísimas velocidades de disolución.

Durante la deformación plástica se desarrollan sobre la superficie escalones de deslizamiento constituidos por planos cristalográficos muy activos, al estar los átomos que forman el escalón unidos a sus vecinos por menor número de enlaces y resultar, por tanto, extremadamente fácil la extracción de cationes de la red metálica. Esto permitiría explicar altas velocidades de disolución, y el consiguiente avance de la grieta, simplemente como consecuencia de un fenómeno electroquímico con reacción anódica fuertemente despolarizada.

#### B) Agrietamiento con participación conjunta de factores mecánicos y electroquímicos

Desde un punto de vista generalista, y teniendo en cuenta la contribución de numerosos autores, el mecanismo podría resumirse de la siguiente manera.

Una vez formada la cavidad o entalla, la distribución de la tensión a la que está sometido el elemento metálico no se distribuye homogéneamente, sino que, por el contrario, se produce una acumulación de la tensión en el vértice de la entalla. Se define como factor de concentración de tensiones  $K$  el cociente entre la tensión en la entalla  $\sigma_c$  y la tensión en el resto de la superficie  $\sigma_s$ :

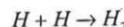
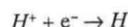
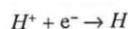
$$K = \frac{\sigma_c}{\sigma_s}$$

El valor de  $K$  depende fundamentalmente del radio de la entalla, de manera que  $K$  crece cuanto más agudo sea dicho ángulo, y se hace menor, acercándose más a la unidad, al aumentar el radio de la cavidad. Como habitualmente la morfología de la cavidad es muy aguda, el coeficiente de concentración de tensión puede ser grande.

En cualquier caso, aunque se produce una fuerte concentración de tensiones en la entalla, esta circunstancia no permitiría explicar en la mayoría de los casos que se superara la tensión de rotura, y, en consecuencia, que el material rompa con formación de la grieta.

Por otra parte, experimentalmente se comprueba que la rotura como consecuencia de fenómenos de corrosión bajo tensión, es una rotura frágil sin apenas deformación. Es necesario, por tanto, establecer cuál o cuáles pueden ser las razones que justifiquen la fragilización del material en la región próxima al vértice de la entalla.

Si el material opera en medio ácido, la reacción de electronización que tendría lugar en zonas próximas al vértice, las cuales actuarían catódicamente frente al propio vértice de la cavidad, que lo haría anódicamente, sería la reducción de protones.



La formación de átomos de hidrógeno como etapa intermedia en la reacción de formación de gas hidrógeno permitiría explicar el fenómeno a través de un mecanismo de fragilización por hidrógeno, que se describirá en el Capítulo 14, y que, en síntesis, consiste en la entrada por difusión intersticial del átomo de hidrógeno a través de la red cristalina de la aleación, su acumulación en zonas de defectos, y la formación allí de moléculas de hidrógeno, lo que genera altísimas

presiones internas y la formación de microgrietas, lo que justifica la pérdida de tenacidad del material metálico.

Si el material trabaja en medios neutros o alcalinos, tanto si la reacción catódica es la electronización del oxígeno como si se trata de la reducción de cualquier otro oxidante, el mecanismo de fragilización no podría ser el anteriormente descrito. En estas condiciones la hipótesis es la siguiente: el fenómeno de corrosión bajo tensión se ha detectado exclusivamente en aleaciones, y no en metales de alta pureza. Esta circunstancia permite pensar que la zona próxima al vértice de la entalla, como el resto de la aleación, no sea homogénea, bien por estar constituida por más de una fase, o bien porque se produzca segregación en determinadas regiones de uno o más elementos aleantes. En estas condiciones la región anódica y, por tanto, la disolución, sólo se localizará sobre la fase o zona que, por su composición, presente mayor actividad (menor potencial de reducción).

La disolución selectiva de la fase o región activa originaría microporosidad en la región próxi-

ma al vértice de la entalla. Es bien conocido que los materiales metálicos se deforman a tensiones inferiores a las teóricas, teniendo en cuenta sus energías de enlace gracias a la existencia de dislocaciones y a su movimiento. La existencia de microporosidad justificaría el anclaje de dislocaciones y, en consecuencia, la pérdida de plasticidad (fragilización) del material en esa región.

Un hecho experimental que avala el mecanismo expuesto es que, en general, si la fase activa o la zona segregada se localiza en límite de grano, la grieta avanza intergranularmente como se muestra en la Figura 12.6a, como consecuencia de que sería en el límite de grano donde se localizaría la microporosidad y el anclaje de dislocaciones. La Figura 12.6b representa un caso real de rotura intergranular en una tubería de acero inoxidable cerca de la unión soldada, como consecuencia de la presencia de carburos precipitados en límite de grano. Por el contrario, si la fase activa o zonas segregadas aparecen dispersas, más o menos homogéneamente en el seno de una fase matriz, la grieta avanza transgranularmente (Figura 12.7).

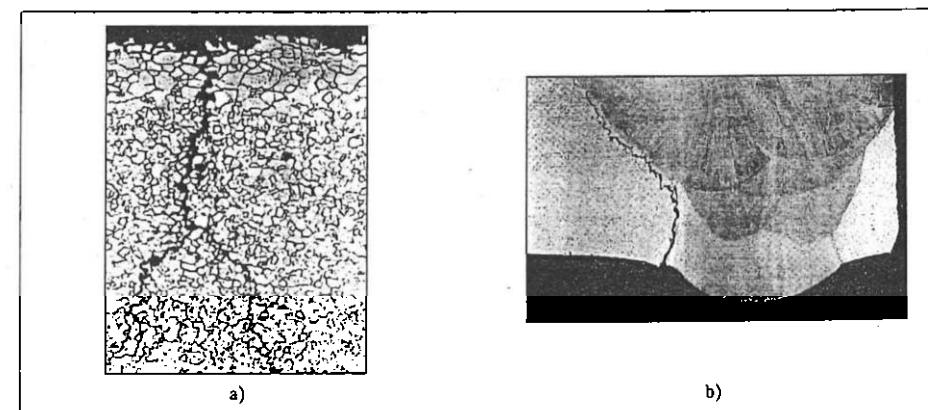


Figura 12.6. a) Agrietamiento por corrosión bajo tensión en acero al carbono con rotura intergranular. b) Rotura intergranular en la proximidad de una unión soldada de acero inoxidable austenítico (tomado de *Metals Handbook*, vol. 13).



Figura 12.7. Agrietamiento por corrosión bajo tensión en bronce con rotura transgranular (tomado de Jones, D. A.: *Principles and Prevention of Corrosion*).

La tensión acumulada en la entalla junto con la fragilización de la región próxima a su vértice, si permitiría explicar el avance de la grieta, que sería a saltos a través de la siguiente secuencia:

Acumulación de tensiones en el vértice de la cavidad → Fragilización de la región próxima al vértice → Avance de la grieta a través de la zona frágil → comienza del proceso

Conviene destacar la participación conjunta de factores de tipo mecánico y electroquímico en el proceso de desarrollo y avance de la grieta, de manera que unos y otros se potencian de forma sinérgica, generando, en conjunto, más daño que el que provocaría la suma de cada uno de ellos actuando por separado.

### C) Mecanismo de movilidad superficial

Delamare y Rhead pusieron de manifiesto, trabajando en fenómenos de autodifusión superficial de metales, que el nivel de contaminación superficial del material metálico y la naturaleza del contaminante, y más en concreto su punto de fusión, cambian de forma muy significativa la movilidad superficial de los átomos del metal, de forma que, a medida que crece el punto de fusión, baja la movilidad superficial; por el contrario, con-

taminantes de bajo punto de fusión la aumentan de forma muy relevante. Esta circunstancia constituye el punto de arranque de la teoría de movilidad superficial.

La movilidad de los átomos en el seno de un material metálico ocurre gracias a la existencia de defectos cristalinos conocidos como vacantes. Un átomo salta a una vacante vecina moviéndose una distancia atómica, lo mismo que lo hace la vacante en dirección contraria (Figura 12.8). El movimiento de átomos, a través de vacantes en el seno de un metal, aumenta exponencialmente con la temperatura, y es prácticamente despreciable a temperaturas inferiores a la mitad de la temperatura de fusión. El primer postulado que se establece en el mecanismo de movilidad superficial es que el agrietamiento ocurre sólo a temperaturas inferiores a  $0,5 T_f$ , es decir, en condiciones en que no existe movilidad de átomos apreciable en el seno del material metálico.

Sin embargo, se sabe que la movilidad de los átomos en la superficie de un material cristalino es apreciablemente mayor que en el seno del mismo. Además, la acción del medio ambiente, a través de los mecanismos comunes de corrosión electroquímica, puede producir sobre la superficie del metal compuestos de bajo punto de fusión, lo que incrementaría, aún más, el movimiento de átomos en superficie.

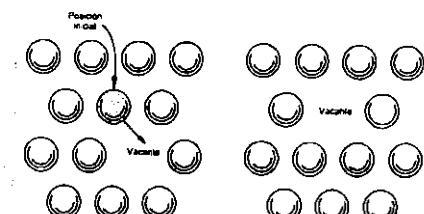


Figura 12.8. Esquema del mecanismo de difusión sustitucional por vacantes.

Sólo en estas condiciones tendría lugar el agrietamiento. Si, por el contrario, la exposición

al medio ambiente originara películas sólidas contaminantes de la superficie de alto punto de fusión, no se produciría la fragilización y el agrietamiento, y el material sería inmune a fenómenos de corrosión bajo tensión.

Es importante destacar aquí que sólo la teoría de movilidad superficial permite explicar el hecho de que cada tipo de aleación requiera de un medio agresivo específico para que se dé el fenómeno, que estaría relacionado con el tipo de contaminante superficial que produce. Las otras dos hipótesis descritas en el presente capítulo no justifican adecuadamente la necesidad de medio agresivo específico.

La Figura 12.9 muestra esquemáticamente lo que sería una fisura o cavidad de tamaño monoatómico en un cristal constituyente de un material metálico. En ausencia de tensión, el número o concentración de vacantes en relación con las posiciones reticulares ocupadas por átomos correspondería a la concentración de equilibrio  $C_0$  para la temperatura a la que se encuentre el sólido.

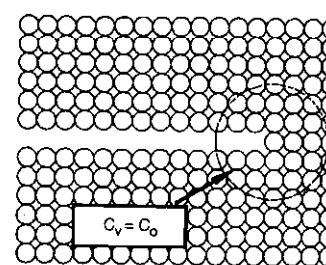


Figura 12.9. Representación esquemática de una fisura de tamaño monoatómico en ausencia de tensión (tomado de Galvele, J. R.: *Corrosión y protección metálicas*).

Si el material está sometido a tensión de tracción (Figura 12.10), ésta se concentrará en el vértice de la fisura, y allí la concentración de vacantes  $C_v$  será mayor que la de equilibrio  $C_0$ . Concretamente su valor viene dado por la relación:

$$C_v = C_0 \exp\left(\frac{\sigma a^3}{KT}\right) \quad (1)$$

siendo:

$\sigma$ : valor de la tensión.

$a$ : diámetro atómico (distinto según el metal de que se trate).

$K$ : constante de Boltzmann.

$T$ : temperatura en °K.

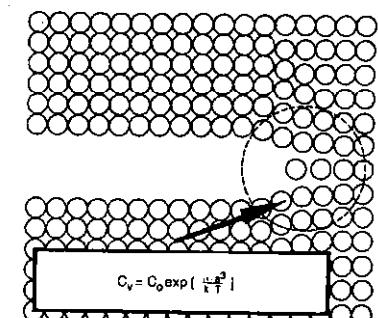


Figura 12.10. Cuando el material está sometido a tensión de tracción, ésta se concentrará en el vértice de la fisura y la concentración de vacantes pasa de  $C_0$  a  $C_v$ .

La teoría de movilidad superficial establece que es precisamente la diferencia entre  $C_v$  y  $C_0$  la fuerza impulsora del proceso de agrietamiento por corrosión bajo tensión.

Si la superficie del metal y el interior de la fisura están contaminados por productos de alto punto de fusión (Figura 12.11a), la movilidad superficial será menor que la correspondiente al metal puro, y no se observarán intercambios de átomos entre el metal y la capa contaminante. Sin embargo, si los productos contaminantes son de bajo punto de fusión, la movilidad superficial crecerá significativamente y se producirá abundante intercambio de átomos entre metal y capa contaminante, como se muestra en la Figura 12.11b.

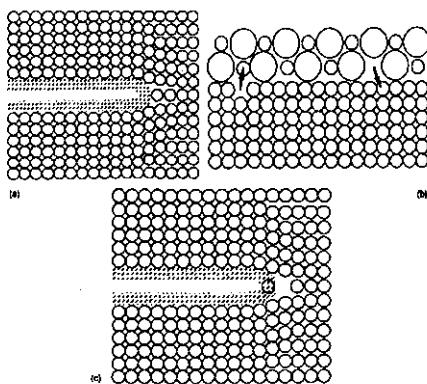


Figura 12.11. a) Interior de la fisura contaminada por productos de alto punto de fusión. b) Alta movilidad superficial e intercambio de átomos entre el material metálico y productos contaminantes de bajo punto de fusión. c) Avance de la fisura en una distancia atómica por cada vacante generada en el intercambio de átomos (tomado de Gairole, J. R.: *Corrosión y protección metálicas*).

Concretamente, la zona del vértice de la entalla dispone, como ya se ha dicho, de un número de vacantes superior al de equilibrio debido a la tensión acumulada, y además intercambiará átomos con la capa contaminante, lo que hará crecer aún más el número de vacantes. Como por cada vacante localizada en el fondo de la fisura ésta avanza una distancia atómica, la fisura se propagará con rapidez. En definitiva, el intercambio de átomos permitirá que se alcance, en la zona de acumulación de tensión, el número de vacantes fijado por la ecuación (1), pero cada vez que se genera, mediante este proceso, una vacante en el vértice de la fisura, ésta avanza una distancia atómica, como muestra la Figura 12.11c.

La etapa que controla la velocidad de propagación de la grieta, de acuerdo con lo anterior, será la velocidad con que los átomos se trasladan desde el fondo de la fisura a la capa contaminante, difunden sustitucionalmente hacia otras

posiciones reticulares o salen de la red como cationes por reacción anódica de corrosión.

La fiabilidad de la teoría de movilidad superficial ha sido comprobada al predecir, en muchos casos con éxito, la velocidad de propagación de grietas en función del punto de fusión del contaminante superficial (que depende del medio agresivo), la tensión aplicada  $\sigma$  y la temperatura  $T$  a que trabaja el metal.

### 12.3. Fenómenos de agrietamiento por corrosión bajo tensión en aleaciones de interés industrial

El problema de corrosión bajo tensión en calderas, cuando el acero aparece en contacto con agua a pH alcalino, es uno de los primeros que históricamente aparecen en la bibliografía. Las grietas suelen localizarse fundamentalmente en zonas de rendija donde se produce una acumulación local de álcali. El problema se reduce mediante tratamiento del agua, con incorporación de fosfatos. También suele dar buenos resultados la presencia de ion  $NH_4^+$ , y el empleo de captadores de  $O_2$  (sulfitos o hidracina).

Otro caso muy característico de agrietamiento por corrosión bajo tensión es el que se produce en la superficie externa de tuberías de acero de baja aleación, usadas para el transporte de petróleo y gas natural.

El comportamiento de los aceros inoxidables austeníticos y, en general, de aleaciones basadas en el sistema Fe-Cr-Ni, ha sido intensamente estudiado, fundamentalmente cuando el material opera en presencia de cloruros (agua de mar y determinados procesos industriales). Cualquier factor que propicie una concentración local del anión actúa como desencadenante del proceso que, muy a menudo, como ya se ha comentado, se inicia en una picadura. La temperatura es un factor importante en cuanto a riesgo de aparición del fenómeno. Truman ha estudiado la influencia conjunta de estas dos variables (concentración de  $Cl^-$  y temperatura) y ha definido las condiciones de aparición de los fenómenos de picadura ( $P$ ) y agrietamiento

por corrosión bajo tensión ( $A$ ) para aceros inoxidables austeníticos a través del diagrama que se reproduce en la Figura 12.12.

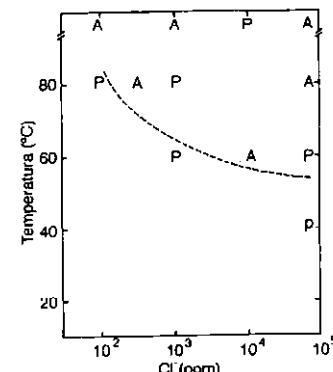


Figura 12.12. Condiciones de temperatura y concentración de cloruros en las que aparece el fenómeno de picadura ( $P$ ) y agrietamiento por corrosión bajo tensión ( $A$ ) en aceros inoxidables austeníticos (tomado de Jones, D. A.: *Principles and Prevention of Corrosion*).

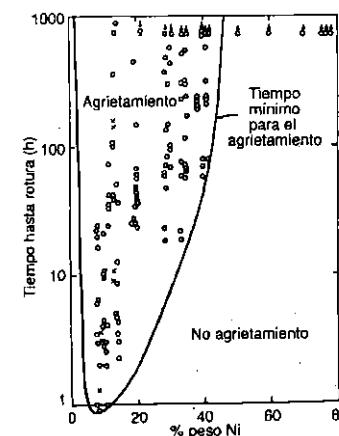


Figura 12.13. Influencia del contenido en níquel en el tiempo hasta rotura por corrosión bajo tensión en aleaciones Fe-Cr-Ni en contacto con soluciones al 42% en peso de  $MgCl_2$  a 154°C (ensayo normalizado) (tomado de Copson, H. R.: *Physical Metallurgy of Stress Corrosion Fracture*).

Los aceros inoxidables ferríticos en general, frente a otros problemas de corrosión, se comportan peor que los austeníticos. Sin embargo, suelen presentar mayor resistencia a la corrosión bajo tensión. Los medios en que se ha detectado susceptibilidad son  $H_2S$ ,  $NH_4Cl$ ,  $NH_4NO_3$  y  $HgCl_2$ .

Los aceros inoxidables dúplex, aunque no son totalmente inmunes, presentan en general mejor comportamiento frente a la corrosión bajo tensión que las familias clásicas de aceros inoxidables.

A medida que aumenta el contenido en níquel por encima del 10% en peso aumenta el tiempo necesario para el fallo. La Figura 12.13 muestra la línea que define el tiempo mínimo para el agrietamiento, que aumenta significativamente en aleaciones de base níquel (más del 50% en peso de Ni) respecto a los aceros inoxidables austeníticos. La situación más crítica se da, como muestra la figura, para contenidos en níquel del orden del 10% en peso.

El aluminio de alta pureza, como ocurre en general con casi todos los metales puros, es prácticamente inmune a la corrosión bajo tensión. Las aleaciones más susceptibles son las tratadas térmicamente (tratamiento de endurecimiento por precipitación) y el agrietamiento suele ser intergranular, pues es allí donde se localiza la zona activa (banda pobre en cobre), tal y como se ha descrito en el tema relativo a corrosión por picadura para el caso de aleaciones Al-4% Cu.

Los medios agresivos específicos para estos materiales son, fundamentalmente, el agua de mar, agua potable y aire húmedo.

#### 12.4. Métodos electroquímicos de valoración de la susceptibilidad a la corrosión bajo tensión

Como ya se ha descrito en otros apartados de este capítulo, las condiciones electroquímicas más críticas para que aparezca el agrietamiento se dan a potenciales próximos a los de transición actividad-pasividad y pasividad-transpasividad (Figura 12.4). Se trata, por tanto, de determinar los márgenes de potenciales en el entorno del  $E_p$  y  $E_{TP}$  en los que el material sería susceptible a la corrosión bajo tensión, de manera que se puedan seleccionar, en unas condiciones de operación determinadas, aquel o aquellos materiales que presenten un margen nulo o muy estrecho de potenciales, en los que el material sería susceptible, o bien utilizar un material determinado sólo en aquellos medios en los cuales su potencial de corrosión esté alejado de las zonas críticas.

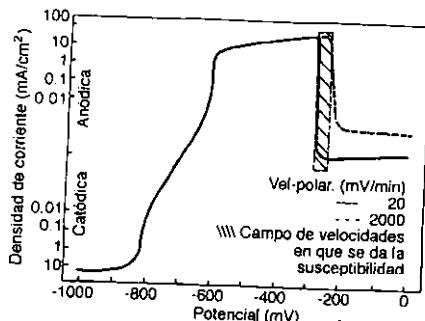


Figura 12.14. Curvas de polarización obtenidas con barrido rápido y lento de potencial en una aleación Fe-Ni-Cr-Mo en solución 1M de acetato amónico a 90°C (tomado de González, J. A.: *Control de la Corrosión. Estudio y Medida por Técnicas Electroquímicas*).

Existen métodos de medida de la susceptibilidad que combinan medidas mecánicas y electroquímicas como el ensayo potencióstático de rotura a velocidad de deformación constante, pero entre los exclusivamente electroquímicos, el más aceptado es el que compara las curvas de polarización anódica obtenidas a velocidades de polarización muy diferentes, una relativamente rápida, 1.000-2.000 mV/min, y otra lenta, a unos 10-20 mV/min.

Se prevé riesgo de corrosión bajo tensión a los potenciales a los cuales la curva obtenida por barrido rápido detecta densidades de corriente superiores a  $1 \text{ mA/cm}^2$  y, a continuación, una cierta inactividad que se detecta a través de la curva obtenida a velocidades de polarización lenta.

La Figura 12.14 muestra un ejemplo de aplicación de la técnica sobre un acero de baja aleación en solución de acetato amónico a 90 °C. En este caso, la susceptibilidad queda restringida a un margen estrecho de potenciales (entre -250 y -290 mV aproximadamente).

#### 12.5. Procedimientos para reducir el riesgo de agrietamiento por corrosión bajo tensión

Todos ellos se derivan de los factores que condicionan su aparición; así, se debe impedir que una aleación determinada entre en contacto con los que constituyen sus medios agresivos específicos. Por lo que respecta a la presencia de tensiones residuales internas, debe decirse que su eliminación o la reducción de su magnitud por medio de tratamiento térmico reduce el riesgo de aparición del fenómeno, y puede llegar a eliminarlo en caso de que no existan tensiones aplicadas.

Introducir tensiones de compresión en la superficie del material, mediante chorreado de la misma, ha demostrado, en ocasiones, buenos resultados, al igual que la realización de una adecuada rectificación de la superficie, evitando la existencia de regiones de concentración de tensiones.

En cuanto al medio, aunque en la práctica la mayoría de las veces no puede modificarse, es preciso tener en cuenta algunos de los factores que se han discutido en el presente capítulo, como el pH, contenido de oxígeno disuelto, la temperatura o el contenido en cloruros, para prever al menos el nivel de riesgo de que el proceso se desencadene. En ocasiones lo que sí es posible es la adición de inhibidores, como es el caso de los captadores de oxígeno, como la hidracina y los sulfitos, que retiran este gas del electrolito, controlando el fenómeno de corrosión bajo tensión en calderas de vapor.

Debe tratar de evitarse que el material trabaje en un medio en el que su potencial de corrosión

sea cercano al de pasivación o transpasivación, pues, como ya se ha indicado para esos valores de potencial, la capa pasiva presenta cierta inestabilidad, lo que propicia la incubación de las grietas. Por último, si técnicamente es posible, suele dar buenos resultados obligar al material a trabajar a un potencial que le sitúe en la zona de inmunidad de su diagrama de Pourbaix (protección catódica).

Finalmente, deben evitarse en el material condiciones de heterogeneidad estructural, pues microestructuras complejas suelen favorecer ataques localizados sobre fases activas, que pueden derivar en grietas de corrosión bajo tensión y pueden, también, propiciar la aparición de tensiones internas en las regiones de interfase.

#### Bibliografía del Capítulo 12

- Galvele, J. R. y Royuela, J. J.: *Corrosión y protecciones metálicas*, Vol. 1. Consejo Superior de Investigaciones Científicas. Nuevas Tendencias. Vol. 15, Madrid, 1991.
- Jones, D. A.: *Principles and Prevention of corrosion*, Macmillan Publishing Company. Nueva York, 1992.
- Metals Handbook, Vol. 13, "Corrosión". ASM International, Ohio, 1987.
- Parkins, R. N.: *Environment-Induced Cracking of metals*, NACE, Houston, 1990.
- Stachle, R. W.: *The Theory of Stress Corrosion Cracking in alloys*, NATO Scientific Affairs, Bruselas, 1971.

## CORROSIÓN-FATIGA

- 13.1. Introducción
- 13.2. Mecanismo del proceso de corrosión-fatiga
- 13.3. Fenómenos de corrosión-fatiga térmica
- 13.4. Aspectos básicos para el diagnóstico de fenómenos de corrosión-fatiga
- 13.5. Medidas de prevención y protección contra fenómenos de corrosión-fatiga