

TEMA 4: LA CORROSIÓN

0. INTRODUCCIÓN

La corrosión es un fenómeno espontáneo que afecta prácticamente a todos los materiales procesados por el hombre. Es una oxidación acelerada y continua que desgasta, deteriora e incluso puede afectar la integridad física de objetos y estructuras. Esta degradación de los materiales puede llegar a provocar interrupciones en los procesos de fabricación de las empresas, reducción en la eficiencia de los procesos, contaminación ambiental, pérdida de productos, mantenimientos muy costosos y la necesidad de rediseñar equipos y procesos industriales.

Desde el punto de vista económico, la corrosión ocasiona pérdidas muy elevadas, solamente hablando del acero, de cada diez toneladas fabricadas por año se pierden dos y media por corrosión. Por esta razón, cada día se desarrollan nuevos recubrimientos, se mejoran los diseños de piezas y estructuras, se crean nuevos materiales, se sintetizan mejores inhibidores, en un esfuerzo permanente por minimizar el impacto negativo de la corrosión.

1. CORROSIÓN Y OXIDACIÓN

Los materiales, debido a la exposición electroquímica sobre su entorno, se encuentran sometidos a una serie de agresiones que provocan la modificación de su composición química y con ello la alteración de algunas de sus propiedades físicas.

En el caso de los materiales metálicos, la humedad y el oxígeno del aire, producen el deterioro lento, pudiendo este ataque acabar destruyéndolos. A este fenómeno se le denomina **oxidación** y **corrosión**, mientras que en los materiales poliméricos y cerámicos se denomina **degradación** y se produce al ser atacados químicamente por disolventes orgánicos o sales. En general, puede entenderse como la tendencia general que tienen los materiales a alcanzar su forma más estable o de menor energía interna.

2. TIPOS DE CORROSIÓN

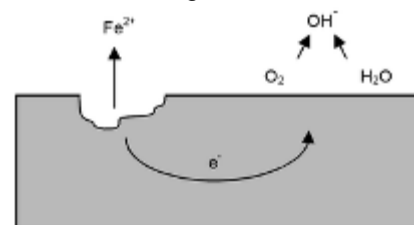
La corrosión de los metales se puede producir de dos formas:

- **Oxidación química**, que se da cuando un metal se combina con el oxígeno (pierde electrones), transformándose en un óxido.
- **Corrosión electroquímica**, que se produce por la aparición de una pila electroquímica, en la cual el metal actúa como ánodo y, por tanto, se disuelve.

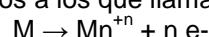
2.1. OXIDACIÓN QUÍMICA O ATMOSFÉRICA

La corrosión atmosférica resulta de la combinación de los átomos metálicos con los de la sustancia agresiva. En el caso del hierro puede deberse a la acción del oxígeno o del azufre:

- Oxidación causada por la **acción del oxígeno**: $2 \text{Fe} + \text{O}_2 \rightarrow 2 \text{FeO}$
- Oxidación causada por la **acción del azufre**: $\text{Fe} + \text{S} \rightarrow \text{FeS}$



En las reacciones de oxidación, los metales ceden electrones a otras sustancias, pasando de su estado elemental a formar iones positivos a los que llamaremos **cationes**. Por ejemplo:



A esta reacción se le llama **reacción de oxidación o anódica**, donde n el número de electrones que pierde cada átomo metálico oxidado.

Es necesario que simultáneamente a este proceso se produzca otro equivalente en que otra sustancia gane los electrones perdidos por el metal, y a esta otra reacción se le llamará de **reducción o catódica**.

En estas reacciones, el metal, con el paso del tiempo, se combina con otros elementos pasando a formar otros compuestos (óxidos, carbonatos, sulfatos,...) que quedan adheridos a su superficie.

En ocasiones los compuestos formados en estas reacciones son impermeables a la humedad sirviendo así de películas protectoras que aíslan el metal del agente corrosivo. A este fenómeno se le denomina **pasivación**.

La corrosión directa o atmosférica es la responsable de la mayor cantidad de daños en los materiales. Grandes cantidades de metal de automóviles, puentes, cerramientos o edificios están expuestas a la atmósfera y se ven atacados por el oxígeno y la humedad. La severidad de este tipo de corrosión aumenta cuando la sal o los elementos que propician la lluvia ácida (compuestos de sulfuro y nitrógeno) están presentes.

Los factores que influyen en la corrosión atmosférica son la temperatura, la presencia de contaminantes ambientales y la humedad.



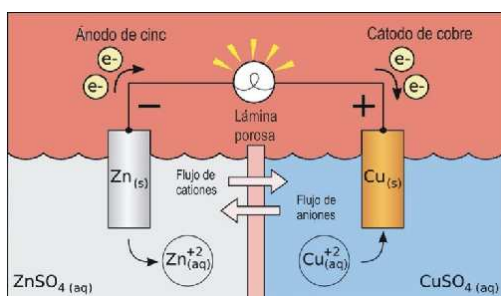
Respecto a la intensidad con que se manifiestan los fenómenos de corrosión podemos definir tres tipos de ambientes atmosféricos:

- **Industriales.**- suelen contener una gran cantidad de partículas en suspensión aérea como compuestos sulfurosos, nitrosos y otros agentes ácidos, que favorecen el desarrollo del proceso de corrosión.
- **Marinos.**- la salinidad del agua del mar se debe a la presencia de clorhídrico, un ión particularmente agresivo que favorece la corrosión de los sistemas metálicos, acelerando el proceso.
- **Rurales.**- al existir bajos niveles de partículas ácidas y otros compuestos agresivos en este tipo de ambientes, se produce un menor efecto de corrosión atmosférica.

2.2. CORROSIÓN ELECTROQUÍMICA O GALVÁNICA

La **corrosión electroquímica o galvánica** es la que se produce cuando dos metales de diferente electronegatividad se encuentran en contacto. El metal con mayor electronegatividad se oxida (ánodo), dando lugar a su progresivo deterioro y desprendimiento desde la superficie metálica, en presencia del segundo (cátodo).

Este tipo de reacción es un caso particular de unos sistemas químicos conocidos como **pila galvánica**.



La pila galvánica está formada por una **zona anódica**, que es la que se va a corroer, y una **zona catódica**, que es la que se va a reducir. Los metales de cada zona son distintos y poseen electronegatividades diferentes.

Ambas zonas están en contacto eléctrico a través de un medio que permite la transmisión de los electrones llamado **electrolito**. Por ejemplo: el agua condensada de la atmósfera o el agua del mar.

Al establecer el contacto eléctrico se observa que el metal más electronegativo actúa como ánodo, oxidándose, y el menos electronegativo se reduce. Aparece así un flujo de electrones desde el ánodo al cátodo y se crea la pila.

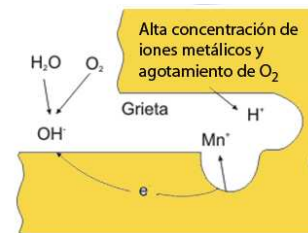
Los procesos de corrosión son procesos electroquímicos produciéndose en la superficie del metal “micropilas galvánicas”, en las cuales la humedad actúa como electrolito y el metal es el ánodo (polo positivo) que se disuelve.

Todos los metales presentan una tendencia a oxidarse (perder electrones) que se cuantifica por medio de este potencial de oxidación o electronegatividad; cuanto más alto sea este valor, más noble es el metal, es decir, se oxida con mayor dificultad. La tabla en la que se representan estos valores se conoce como **serie galvánica**, y es de gran utilidad a la hora de seleccionar un material para una aplicación específica.

Los metales menos electronegativos actúan como cátodos, mientras que los más electronegativos se comportan como ánodos, corroyéndose. El efecto corrosivo es tanto mayor cuanto más separados se encuentren los dos metales en la tabla de electronegatividad.

La corrosión electroquímica o galvánica puede clasificarse en los siguientes tipos:

1. **Corrosión por metales líquidos.**- es la degradación de los metales en presencia de ciertos metales líquidos como el zinc, mercurio, cadmio. Es el caso de ataque a las disoluciones químicas, o de las aleaciones entre metales.
2. **Corrosión por altas temperaturas.**- algunos metales expuestos a gases oxidantes en condiciones de muy altas temperaturas, pueden reaccionar directamente con ellos sin la necesaria presencia de un electrolito. También se llama empañamiento y puede incluir otros tipos de corrosión como la oxidación, la sulfatación, la carburización.
3. **Corrosión localizada.**- se caracteriza por que la degradación del metal en áreas concretas o localizadas. Al igual que la general/uniforme, la corrosión localizada se subdivide en otros tipos de corrosión, siendo los más destacados.
4. **Corrosión por fisuras (crevice).**- se produce en pequeñas cavidades o grietas formadas en las zonas de contacto entre una pieza de metal y otra igual o diferente a la primera, o entre un metal y un elemento no metálico. En las fisuras de ambos metales se acumula la solución que provoca la corrosión de la pieza. También se le llama de ánodo estancado.
5. **Corrosión por picadura (pitting).**- ocurre como un proceso de disolución anódica local donde la pérdida de metal se acelera debido a la presencia de un ánodo de pequeño tamaño y un cátodo mucho mayor, y produce pequeños cráteres en las piezas afectadas. Está muy localizada.



Esta tipo de corrosión tiene otras formas derivadas:

Corrosión por fricción o frettín	Producida por pequeños movimientos o vibraciones de dos sustancias metálicas en contacto, generándose picaduras en la superficie del metal.
Corrosión por cavitación	Producida por la formación de burbujas en la superficie del metal en contacto con un líquido. Es un fenómeno semejante al que le ocurre a las caras posteriores de las hélices de los barcos, dando lugar a picaduras en forma de panal.
Corrosión micro-biológica (MIC)	En ella organismos biológicos originan la falla o actúan como aceleradores del proceso corrosivo localizado. La MIC se produce generalmente en medios acuosos en donde los metales están sumergidos o flotantes.
Corrosión intergranular	Localizada en los límites del grano, originando pérdidas en la resistencia que desintegran los bordes de los granos, aunque por el aspecto externo de los materiales no se observe la corrosión. Este ataque es común en aceros inoxidables y aleaciones de níquel. La progresión de este tipo de corrosión es de tipo arbóreo.
Corrosión por erosión	Causada o acelerada por el movimiento relativo de la superficie de metal y el medio. Se caracteriza por rascaduras en la superficie paralelas al movimiento. Es muy significativa en aleaciones blandas (por ejemplo, aleaciones de cobre, aluminio y plomo).
Corrosión selectiva	Actúa únicamente sobre metales nobles como oro-cobre o plata-cobre. Lo peor de este tipo de ataques es que la corrosión del metal involucrado genera una película que recubre las picaduras y hace parecer al metal corroído como si no lo estuviera, por lo que es muy fácil que se produzcan daños en el metal al someterlo a sollicitaciones mecánicas.
Corrosión por esfuerzo	Debida a la aparición de tensiones internas tras una deformación en frío.

3. PROTECCIÓN CONTRA LA CORROSIÓN

Para proteger contra la corrosión es muy importante tener en cuenta algunos factores:

- El metal: como hemos visto en el punto anterior, las diferencias químicas y estructurales pueden acelerar la corrosión.
- La pieza: el estado de la superficie (rayas, agujeros, surcos, etc.), el radio de curvatura, los esfuerzos a que se someten, pueden favorecer o retrasar la corrosión.
- El medio ambiente: influye su naturaleza ácida o básica, la concentración de iones, la concentración de O_2 , la conductividad, la iluminación, etc.

En general, para paliar el efecto de la corrosión se tiene impedido que se desarrollen reacciones electroquímicas, por lo que se debe evitar la presencia de un electrolito que actúe como medio conductor que facilite la transferencia de electrones desde el metal anódico.

Son múltiples los sistemas de protección existentes, para ello se requieren esfuerzos multidisciplinarios y la experiencia ha demostrado que muchas veces la solución óptima se alcanza integrando varios de ellos.

3.1. PROTECCIÓN POR RECUBRIMIENTO

La **protección por recubrimiento** consiste en crear una capa superficial o barrera que aisle el metal del entorno.

En principio es el método más evidente, ya que se impide que el material sensible entre en contacto con el oxígeno y la humedad. Dentro de este tipo de protección podemos diferenciar los recubrimientos no metálicos y los metálicos

3.1.1. Recubrimientos no metálicos

- **Pinturas y barnices.**- es un método económico. Precisa que la superficie del material a proteger se encuentre limpia de óxidos y grasas. El **minio**, pintura que contiene en su composición óxido de plomo, es uno de los más empleados.
- **Plásticos.**- son muy resistentes a la oxidación. Tienen la ventaja de ser muy flexibles, pero tienen poca resistencia al calor. El más habitual es el **PVC**.
- **Esmaltes y cerámicos.**- tiene la ventaja de resistir elevadas temperaturas y desgaste por rozamiento.

3.1.2. Recubrimientos metálicos

- **Inmersión:** consiste en recubrir los metales a proteger con otros de menor potencial, es decir, ánodos de sacrificio. Para ello se sumerge el metal a proteger en un baño de otro metal fundido. Al sacarlo del baño, el metal se solidifica formando una fina película protectora. Los metales más empleados en estos procedimientos son:
 - **Estaño (estañado):** se utiliza mucho en las latas de conserva (la hojalata).
 - **Cinc (galvanizado):** es el más empleado para proteger vigas, vallas, tornillos y otros objetos de acero.
 - **Aluminio (aluminización):** es muy económico y de gran calidad.
 - **Plomo (plombeado):** para recubrir cables y tuberías.
 - **Recubrimiento con Alcla:** es un producto formado por un núcleo de una aleación de aluminio y que tiene un recubrimiento de aluminio que es anódico al núcleo y, por tanto, protege electroquímicamente al núcleo contra la corrosión. Se utiliza cuando el riesgo de corrosión es muy elevado.

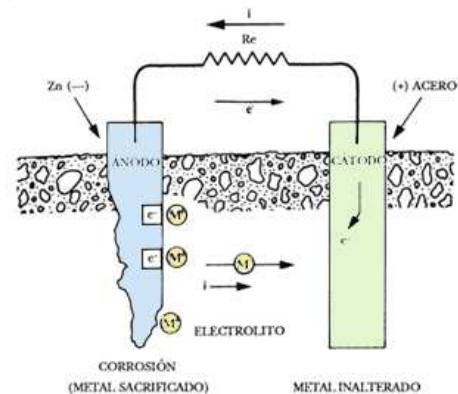


- **Electrodeposición.-** se hace pasar corriente eléctrica entre dos metales diferentes que están inmersos en un líquido conductor que actúa de electrolito. Uno de los metales será aquel que queremos proteger de la oxidación y hará de cátodo. El otro metal hará de ánodo. Al pasar corriente eléctrica, sobre el metal catódico se crea una película protectora. Con este método se produce el cromado o niquelado de diversos metales.
- **Protección por capa química.-** se provoca la reacción de las piezas con un agente químico que forme compuestos de un pequeño espesor en su superficie, dando lugar a una película protectora por ejemplo:
 - **Cromatizado.** Se aplica una solución de ácido crómico sobre el metal a proteger, formándose una película de óxido de cromo que impide su corrosión.
 - **Fosfatización.** Se aplica una solución de ácido fosfórico y fosfatos sobre el metal. Formándose una capa de fosfatos metálicos sobre el metal, que la protegen del entorno.

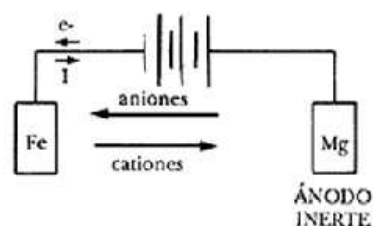
3.2. PROTECCIÓN CATÓDICA

Se trata de evitar la corrosión de un metal haciendo que se comporte como cátodo respecto al otro. Esto se puede conseguir de dos formas:

- **Por ánodos de sacrificio.-** se utiliza un metal cuyo potencial es muy negativo, por ejemplo el magnesio. En este caso el ánodo de sacrificio (más electronegativo) se oxida comunicando los electrones liberados al metal a proteger. A través de esta reacción el ánodo se va corroyendo y acaba destruyéndose, por lo que cada cierto tiempo tiene que ser sustituido. Se emplea para proteger depósitos y tuberías de acero, así como cascos de barcos.



- **Por diferencias de potencial eléctrico.-** junto a la pieza a proteger se entierra una masa metálica sin valor, por ejemplo, chatarra de hierro, y ambas se conectan a una fuente de alimentación de CC. La chatarra será el polo positivo con lo cual cederá electrones y se oxidará.



3.3. INHIBIDORES

El método consiste en añadir productos químicos o inhibidores al electrolito los cuales actúan como catalizadores disminuyendo la velocidad de la corrosión.

Los inhibidores pueden ser:

- **De absorción:** forman una película protectora.
- **Barrenderos:** eliminan oxígeno.

Los más utilizados son las sales de cromo, muy empleadas en los radiadores de los automóviles.



3.4. DISEÑO

Quizás el método más eficaz para evitar la corrosión es realizar un buen diseño y elección de los materiales a emplear en las aplicaciones industriales. Algunas reglas generales que se deben tener en cuenta son:

- **Analizar los esfuerzos mecánicos** a que se someterán los materiales. Este factor es muy importante cuando se proyecten tuberías y tanques que contengan líquidos.
- Deben **utilizarse metales próximos en la tabla de electronegatividad**. Si se atornillan metales que no estén próximos en la tabla galvánica se deben usar arandelas no metálicas para evitar contactos eléctricos entre estos materiales.
- Se recomiendan los depósitos soldados a los remachados para **reducir la corrosión por grietas**.
- Es necesario **evitar concentraciones de tensiones** en zonas propensas a la corrosión para prevenir la ruptura por corrosión debida a esfuerzos, sobre todo con aceros inoxidables, latones y materiales propensos a este tipo de fenómeno.
- Se deben **evitar recodos agudos en redes de tuberías**. En las zonas donde el fluido sufre un cambio de dirección se potencia la corrosión por erosión.
- El diseño de tanques y recipientes debe favorecer su limpieza y desagüe, ya que el estancamiento de sustancias propicia la aparición de fenómenos corrosivos.
- Se debe hacer un diseño eficiente de las piezas que se espera se degraden en tiempos breves, para que sean fácilmente reemplazables.
- Los sistemas de calefacción se tienen que diseñar de manera que no aparezcan zonas puntuales calientes, puesto que los cambios de temperatura favorecen la corrosión.



3.5. MODIFICACIÓN DEL ENTORNO

Uno de los factores determinantes en la velocidad y grado de los procesos de oxidación son las condiciones ambientales. El control o modificación de estas condiciones permitirá controlar y minimizar el proceso.

Los métodos más utilizados son:

- **Disminución de la temperatura.**- con ello se consigue disminuir la velocidad de reacción y, por tanto, el riesgo de corrosión.
- **Reducción de la velocidad de un fluido corrosivo.**- se consigue disminuir la corrosión por erosión. Es muy interesante cuando se trabaja con metales y aleaciones susceptibles de pasivación. Es importante evitar las disoluciones estancadas.
- **Eliminar el oxígeno de soluciones acuosas.**- minimiza la corrosión, especialmente en las calderas de agua.
- **Reducción de la concentración de iones** corrosivos en el electrolito que está corroyendo un metal anódico, lo que acarrea una disminución de la velocidad de corrosión. Muy empleado en aceros inoxidables.