

# CORROSIÓN

## INTRODUCCIÓN A LA CIENCIA DE MATERIALES

2022



# Docente y bibliografía

- Docente: Mariana Silva
- Mail: [msilva@fing.edu.uy](mailto:msilva@fing.edu.uy)
  
- BIBLIOGRAFÍA BÁSICA: Fundamentos de la ciencia e ingeniería de materiales. William Smith

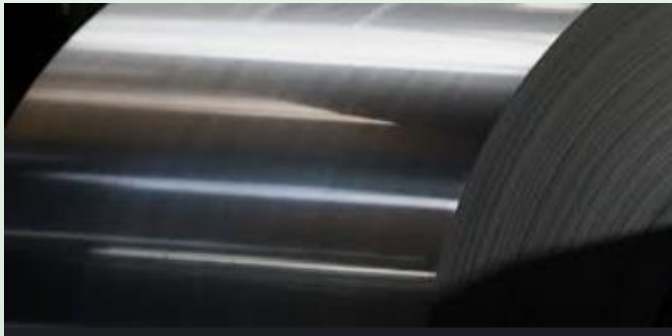
# Guía de la unidad

- Nociones básicas de corrosión
- Capas pasivas
- Aceros inoxidable
- Tipos de corrosión
- Control de la corrosión
- Aceros corten, acero pudelado
- Casos prácticos



# Corrosión

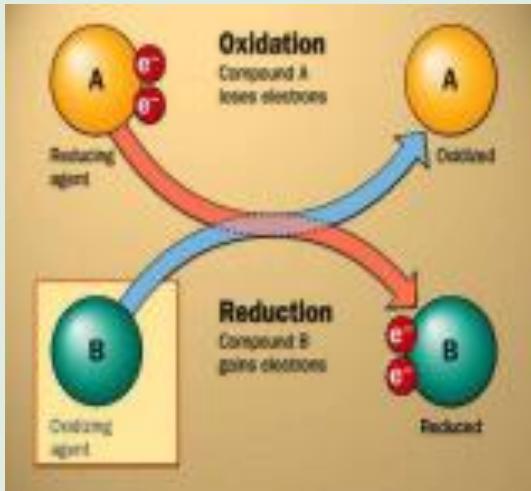
“Es el deterioro de un material producido por el ataque químico de su ambiente”



# Corrosión

Hay reacciones químicas implicadas: reacciones de oxidación y de reducción.

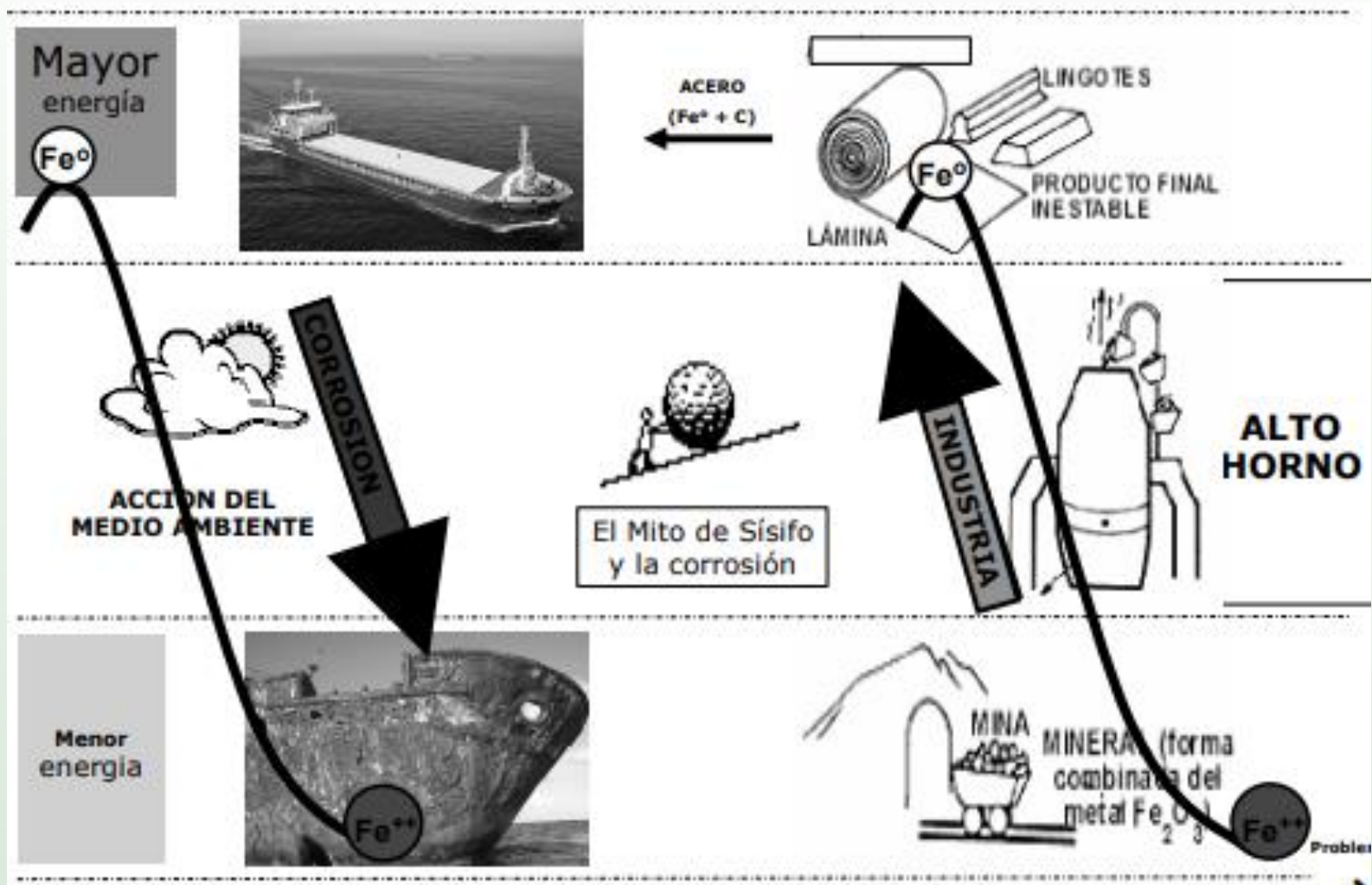
La velocidad a la que ocurren las reacciones estará influenciada por la temperatura y la concentración de reactivos y productos



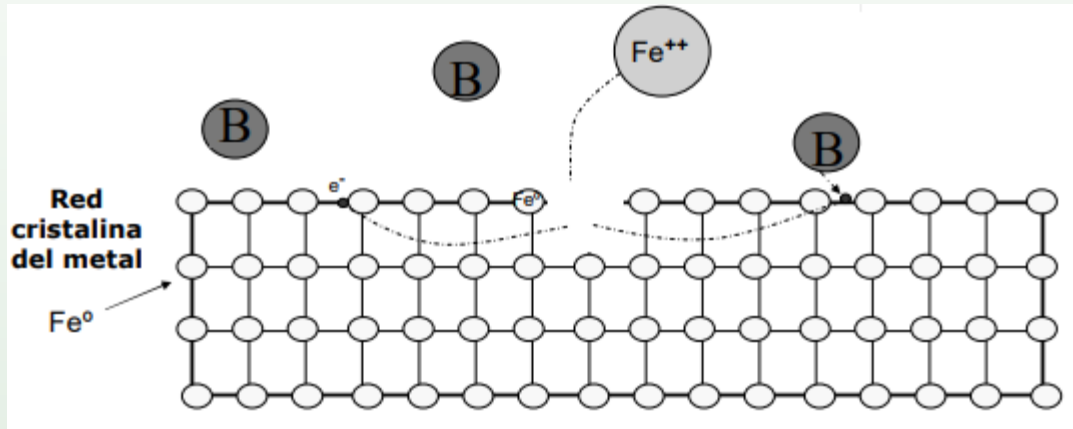
Desde el punto de vista químico:

- La oxidación es el aumento de la valencia de una especie (átomo o ión) luego de la pérdida de un electrón
- Ejemplo:  $\text{Fe}^{2+} \longrightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{e}^{-}$
- La reducción es la disminución de la valencia de una especie (átomo o ión) luego de la ganancia de un electrón
- Ejemplo:  $\text{Fe}^{2+} + 2\text{e}^{-} \longrightarrow \text{Fe}^0$

Se considera a la corrosión como la metalurgia extractiva inversa.



# Qué le pasa al metal cuando se corroe?



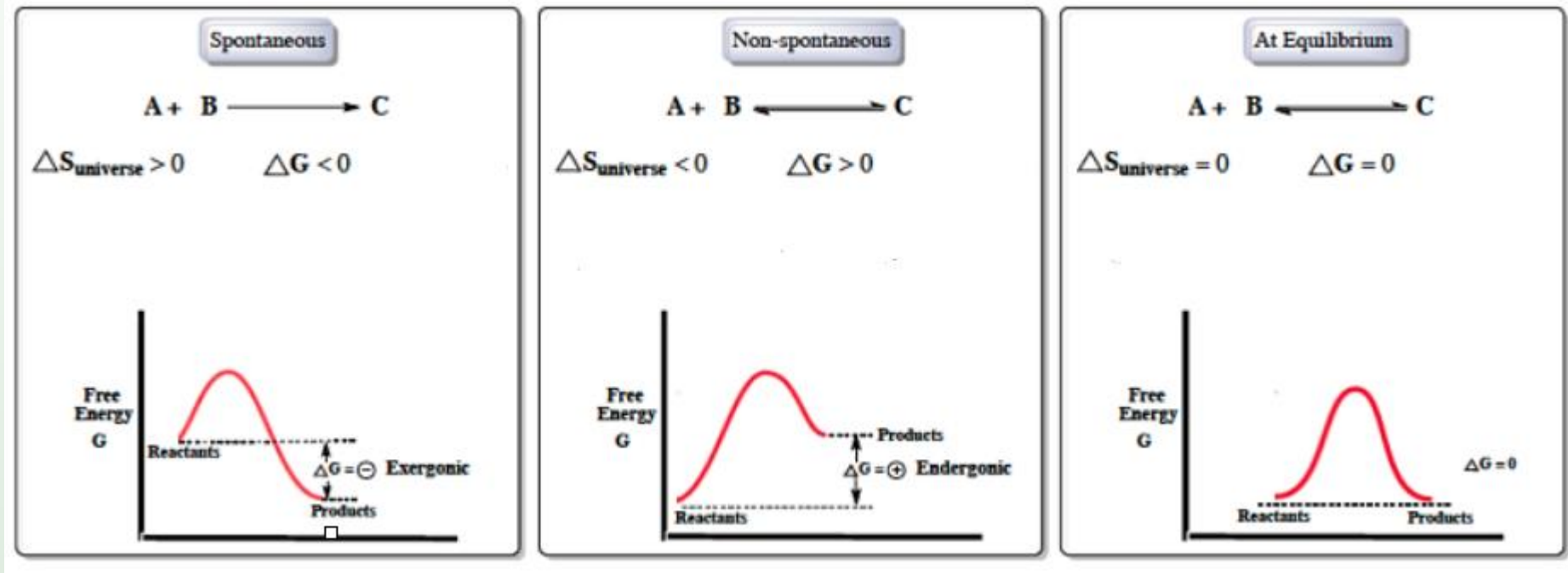
Se pierde masa y por lo tanto se pierden propiedades: resistencia mecánica, brillo, conductividad eléctrica.

# Problemas derivados de la corrosión

1. Seguridad humana: fallas fatales en medios de transporte, corrosión en recipientes con residuos radioactivos, fallas fatales en estructuras
2. Conservación de los recursos: agotamiento de las reservas naturales.
3. Económicos: pérdidas directas (sustitución de piezas) e indirectas (paralizaciones, contaminación de productos, sobredimensionamiento de proyectos)



# Energía libre



Un proceso o reacción será espontáneo, si la variación de la energía Gibbs es negativa

# Características generales del proceso

La fuerza conductora del proceso de corrosión es la disminución de la energía libre en la reacción de formación del óxido.

El proceso es llevado a cabo sobre la superficie del metal

El daño puede manifestarse en ella o en el interior del metal, pero todo comienza en la superficie.

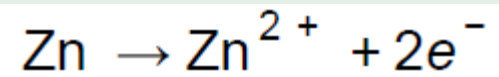
**Los procesos espontáneos pueden ser veloces o extremadamente lentos, por lo tanto, no se relacionan directamente con la cinética de la reacción.**

# Reacciones de oxidación reducción

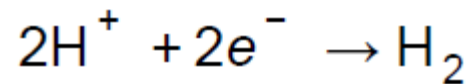
Situación:

Solución ácida en la que se sumerge una chapa de zinc.

¿Qué reacciones ocurren?



Reacción de oxidación



Reacción de reducción



# Reacciones de oxidación reducción

Reacción de oxidación: es la reacción en la que el metal aumenta su carga de valencia. Se llama también reacción anódica. El lugar donde ocurre se llama ánodo.

Reacción de reducción: es la reacción en la que un metal o no metal reduce su carga de valencia. Se llama también reacción catódica. El lugar donde ocurre se llama cátodo.

**Siempre que hay reacciones de oxidación tiene que haber al menos una reacción de reducción. La velocidad de las reacciones debe ser la misma. No se puede acumular carga eléctrica en el material.**

# Potencial de electrodo

*“Cada metal tiene una tendencia diferente a corroerse en un ambiente específico.”*

Para comparar la tendencia de los distintos metales a formar iones, se compara el potencial que se genera al conectar un electrodo del metal en estudio con el electrodo estándar de hidrógeno.

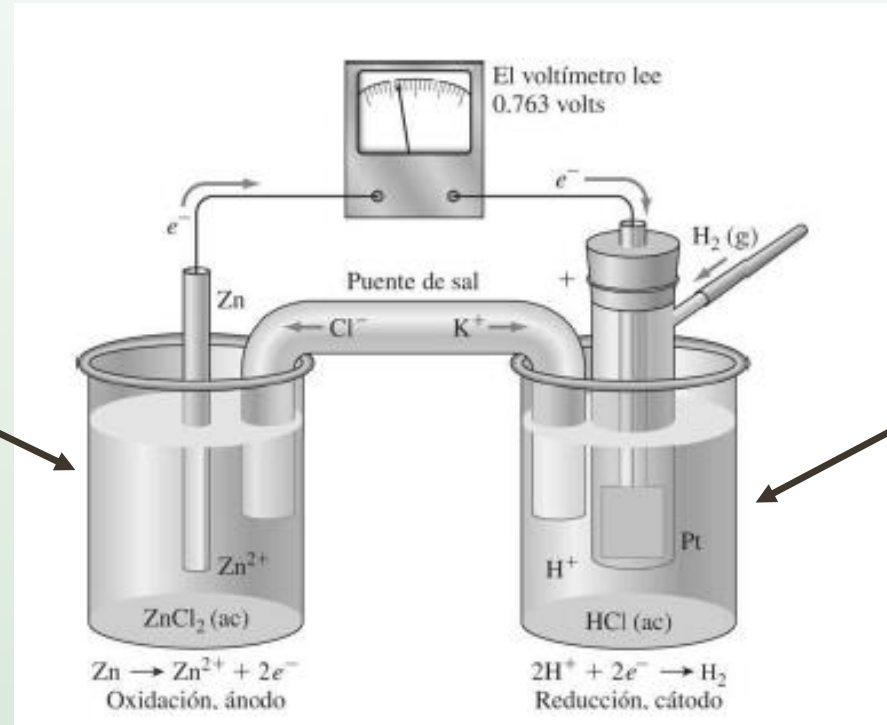


# Electrodo estándar de hidrógeno

Electrodo de Zn  
(metálico)

$[Zn^{2+}] = 1M$

$T = 25^{\circ}C$



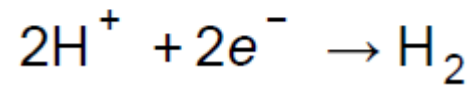
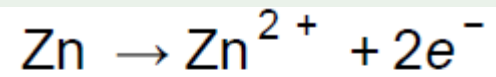
Electrodo de Pt  
(metálico)

$[H^+] = 1M, P_{H_2} = 1 atm$

$T = 25^{\circ}C$

# Electrodo estándar de hidrógeno

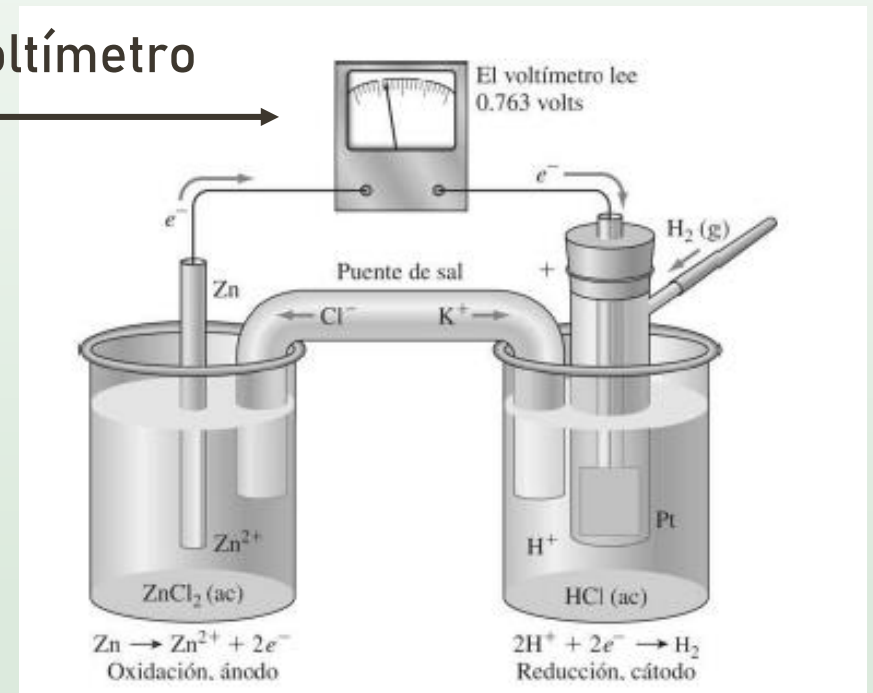
Las reacciones que tienen lugar son:



$E = ??$

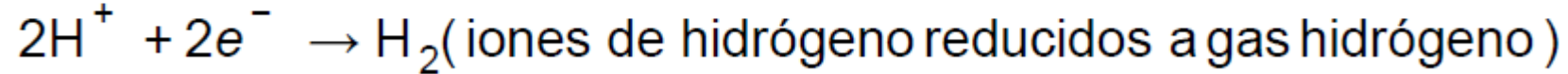
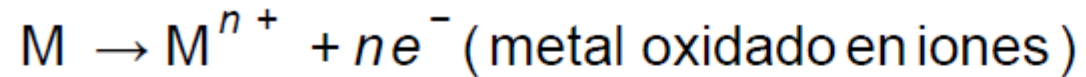
$E = 0\text{V}$  (arbitrario)

$E$  coincide con el valor  
leído en el voltímetro

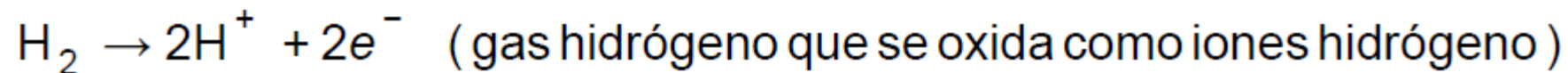
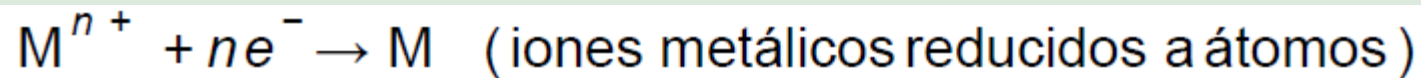


# Electrodo estándar de hidrógeno



Aquellos materiales que son anódicos ante el hidrógeno, se les asigna potenciales negativos



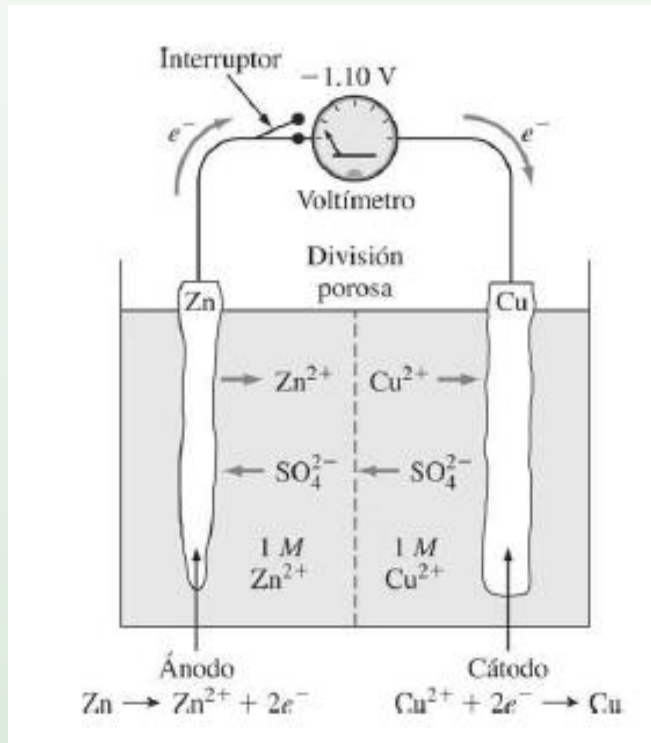
Aquellos materiales que son catódicos ante el hidrógeno, se les asigna potenciales positivos:



# Potenciales de electrodo estandar

	Reacción de oxidación (corrosión)	Potencial del electrodo ( $E^\circ$ ) (voltios contra electrodo de hidrógeno estándar)
<p><b>Más catódico</b> (menos tendencia a la corrosión)</p> 	$\text{Au} \rightarrow \text{Au}^{3+} + 3e^-$	+1.498
	$2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4e^-$	+1.229
	$\text{Pt} \rightarrow \text{Pt}^{2+} + 2e^-$	+1.200
	$\text{Ag} \rightarrow \text{Ag}^+ + e^-$	+0.799
	$2\text{Hg} \rightarrow \text{Hg}_2^{2+} + 2e^-$	+0.788
	$\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+} + e^-$	+0.771
	$4(\text{OH})^- \rightarrow \text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4e^-$	+0.401
	$\text{Cu} \rightarrow \text{Cu}^{2+} + 2e^-$	+0.337
	$\text{Sn}^{2+} \rightarrow \text{Sn}^{4+} + 2e^-$	+0.150
	$\text{H}_2 \rightarrow 2\text{H}^+ + 2e^-$	0.000
	<p><b>Más anódico</b> (mayor tendencia a corroerse)</p> 	$\text{Pb} \rightarrow \text{Pb}^{2+} + 2e^-$
$\text{Sn} \rightarrow \text{Sn}^{2+} + 2e^-$		-0.136
$\text{Ni} \rightarrow \text{Ni}^{2+} + 2e^-$		-0.250
$\text{Co} \rightarrow \text{Co}^{2+} + 2e^-$		-0.277
$\text{Cd} \rightarrow \text{Cd}^{2+} + 2e^-$		-0.403
$\text{Fe} \rightarrow \text{Fe}^{2+} + 2e^-$		-0.440
$\text{Cr} \rightarrow \text{Cr}^{3+} + 3e^-$		-0.744
$\text{Zn} \rightarrow \text{Zn}^{2+} + 2e^-$		-0.763
$\text{Al} \rightarrow \text{Al}^{3+} + 3e^-$		-1.662
$\text{Mg} \rightarrow \text{Mg}^{2+} + 2e^-$		-2.363
$\text{Na} \rightarrow \text{Na}^+ + e^-$		-2.714

# Celda galvánica: macroscópica, concentración electrolito 1M

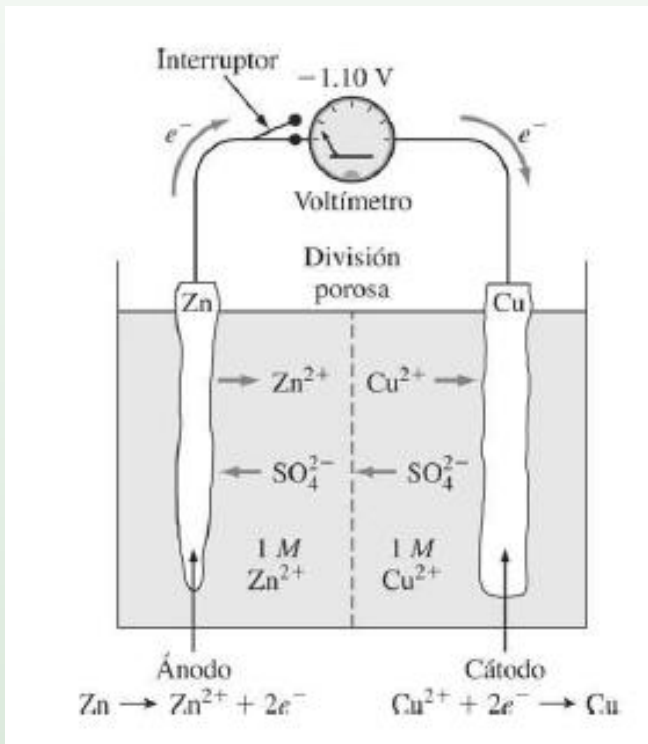


En una reacción electroquímica de par galvánico entre dos metales, cada uno sumergido en una solución de 1 M de sus propios iones, el electrodo que tiene el potencial de oxidación más negativo será el electrodo que se oxide.

En el electrodo que tenga el potencial más positivo ocurrirá una reacción de reducción



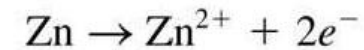
# Celda galvánica: macroscópica, concentración electrolito 1M



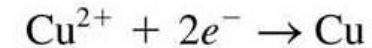
El electrodo Zn se oxidará en iones Zn<sup>2+</sup>

los iones Cu<sup>2+</sup> se reducirán a Cu en el electrodo Cu

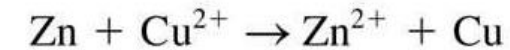
Oxidación:



Reducción:



Reacción completa  
(mediante adición):



Note el cambio de signo

$$E^{\circ} = -0.763 \text{ V}$$

$$E^{\circ} = -0.337 \text{ V}$$

$$E^{\circ}_{\text{celda}} = -1.100 \text{ V}$$

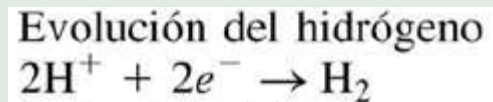
$$E^{\circ}_{\text{celda}} = E^{\circ}_{\text{ánodo}} - E^{\circ}_{\text{cátodo}} \text{ si uso potenciales de la serie estándar}$$

$$E^{\circ}_{\text{celda}} = E^{\circ}_{\text{ánodo}} + E^{\circ}_{\text{cátodo}} \text{ si uso potenciales de oxidación}$$

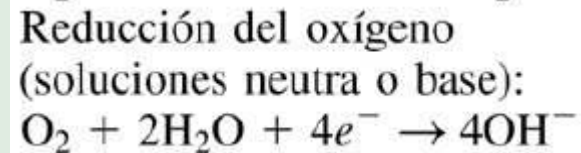
# Celda galvánica: macroscópica, sin iones metálicos presentes

Reacciones catódicas posibles según el medio:

- Ácido:



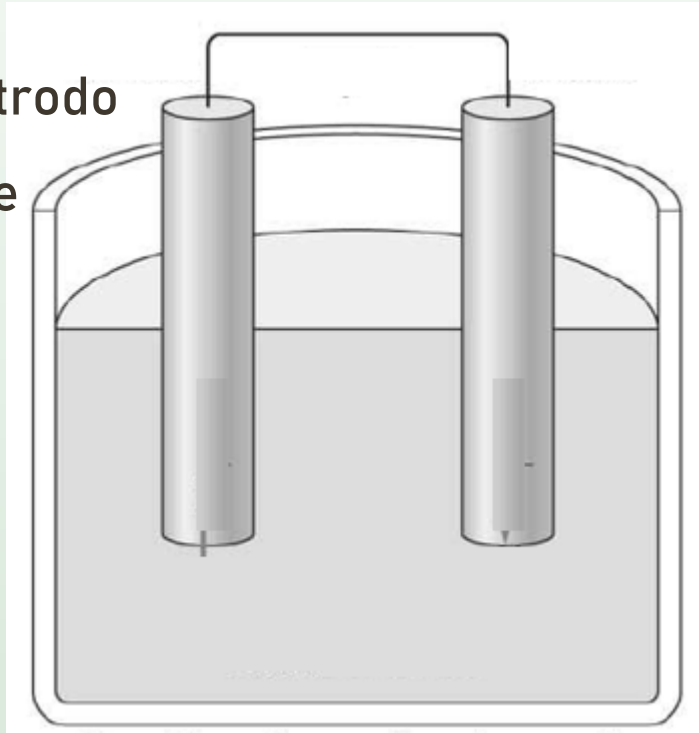
- Neutro o básico con O<sub>2</sub> disuelto:



**SIEMPRE VA A EXISTIR EN SOLUCIÓN ALGÚN  
AGENTE QUE SEA CAPAZ DE REDUCIRSE**

# Ejercicio 3\_

Electrodo  
de Fe

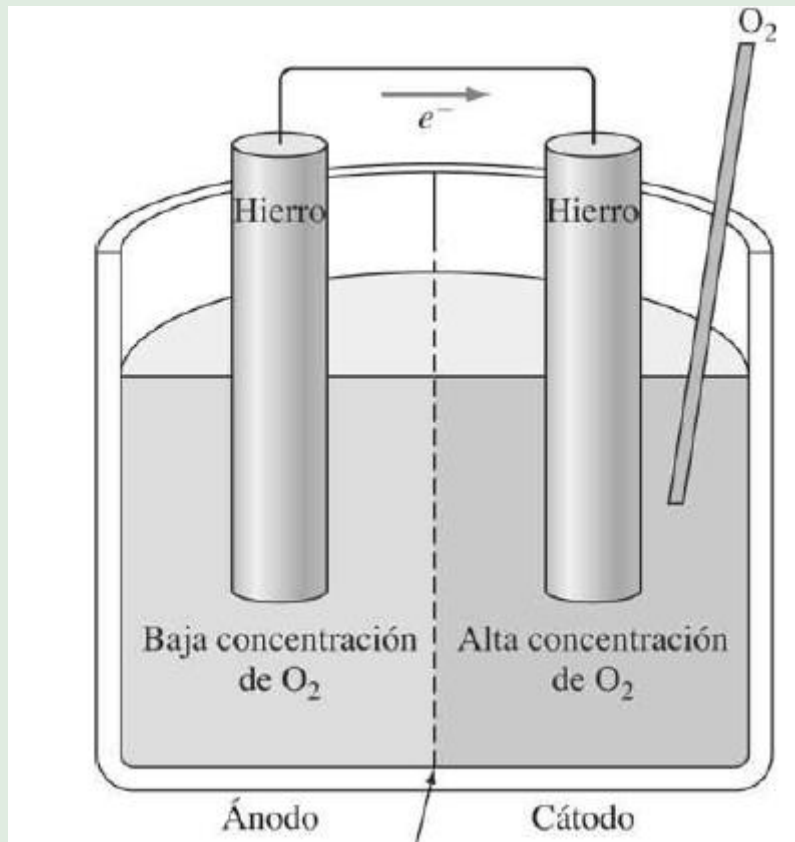


Electrodo  
de Cu

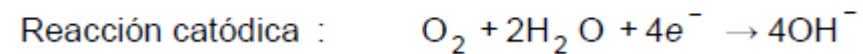
Determinar cuales es el ánodo y cátodo y la reacciones que ocurren si el medio contiene:

- a) Iones de  $\text{Cu}^{2+}$  disueltos
- b) Medio ácido
- c) Medio básico o neutro con  $\text{O}_2$  disuelto

# Celda galvánica: macroscópica, de concentración de oxígeno

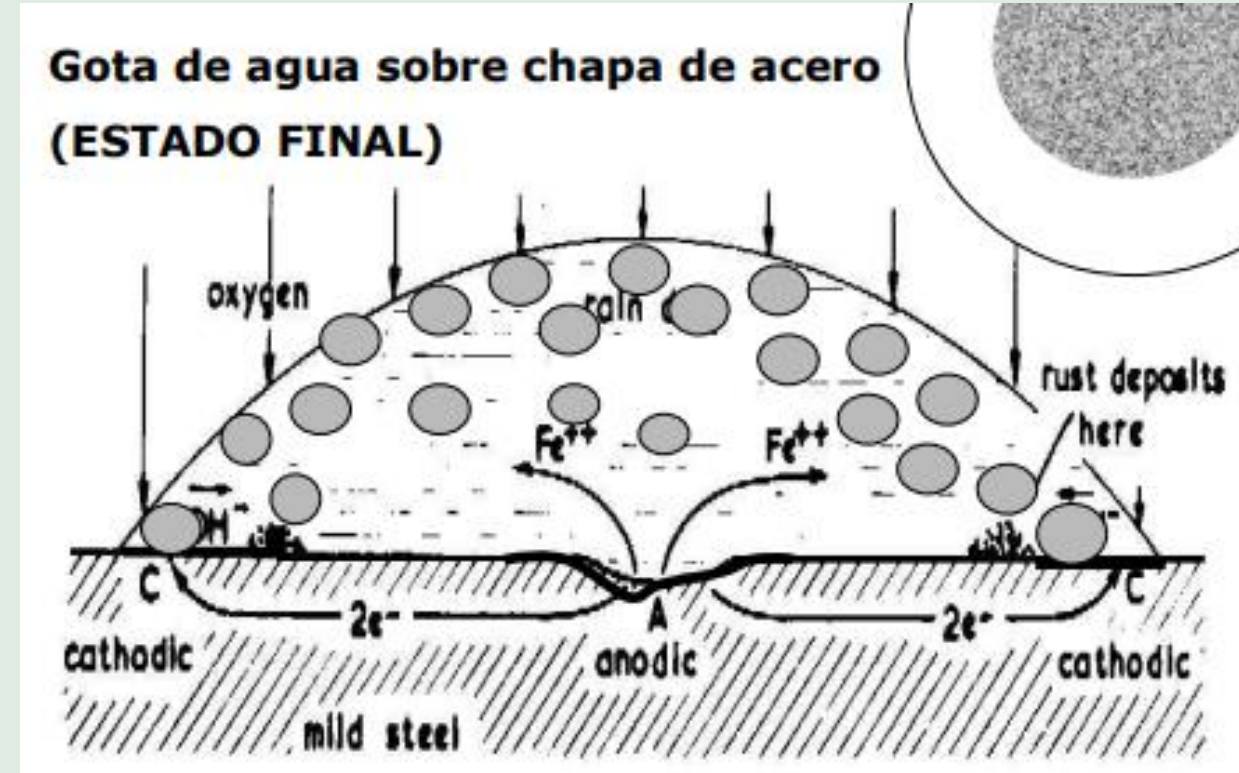
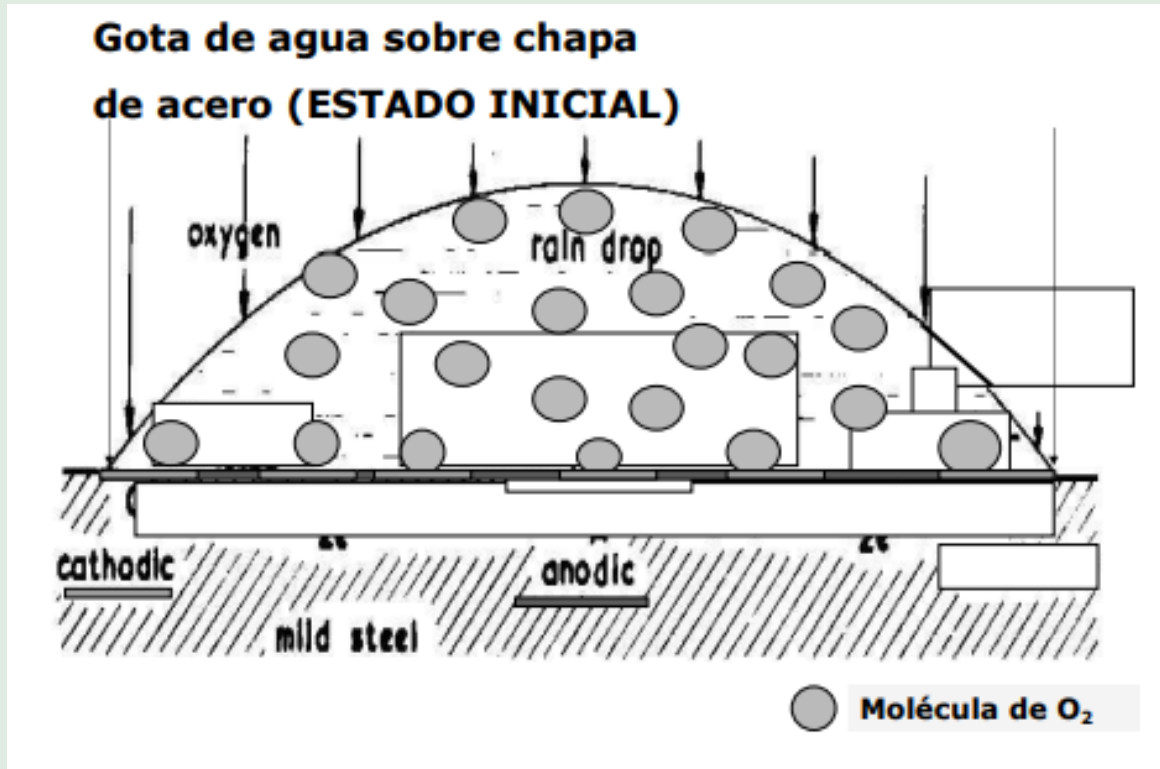


Pueden formarse cuando hay una diferencia en la concentración de oxígeno sobre una superficie húmeda de un metal que es susceptible de oxidarse.



**ATENCIÓN** en regiones de una superficie metálica donde el contenido de oxígeno sea relativamente bajo, como es el caso de las grietas y hendiduras, y bajo las acumulaciones de depósitos superficiales.

# Caso de estudio: Celda de aireación diferencial – agua sobre chapa de acero

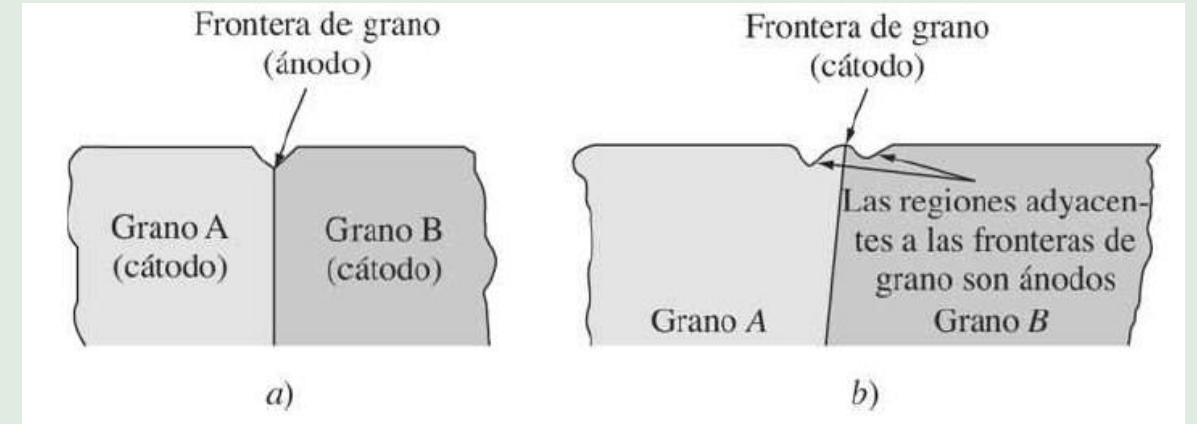




# Celda galvánica: microscópica en frontera grano - grano

La composición de la frontera o borde grano suele ser distinta a la de seno de grano.

¿Razones?



En la mayoría de las aleaciones el borde de grano suele ser más anódico que el seno del grano (caso a). La corrosión en este caso se da en la zona del borde de grano.

En algunas aleaciones este comportamiento se invierte, y las zonas próximas al borde de grano serán las atacadas electroquímicamente (caso b)

## **Celda galvánica:** microscópica de fase múltiple

En la mayoría de los casos una aleación de una fase tiene mayor resistencia a la corrosión que una aleación de fase múltiple.

Se crean celdas electroquímicas en la aleación multifase debido a que una fase es anódica respecto de otra que actúa como el cátodo.

Las velocidades de corrosión son más altas en la aleación multifase



# Capa pasiva en metales

El aumento de la resistencia a la corrosión por formación de capas protectoras de productos de corrosión se llama pasivación

Ejemplos: aluminio, aceros inoxidable

La película pasivada forma una capa “barrera” para la difusión de los productos de la reacción ( óxidos metálicos u otros compuestos) que separan al metal de su ambiente y retardan la velocidad de la reacción.

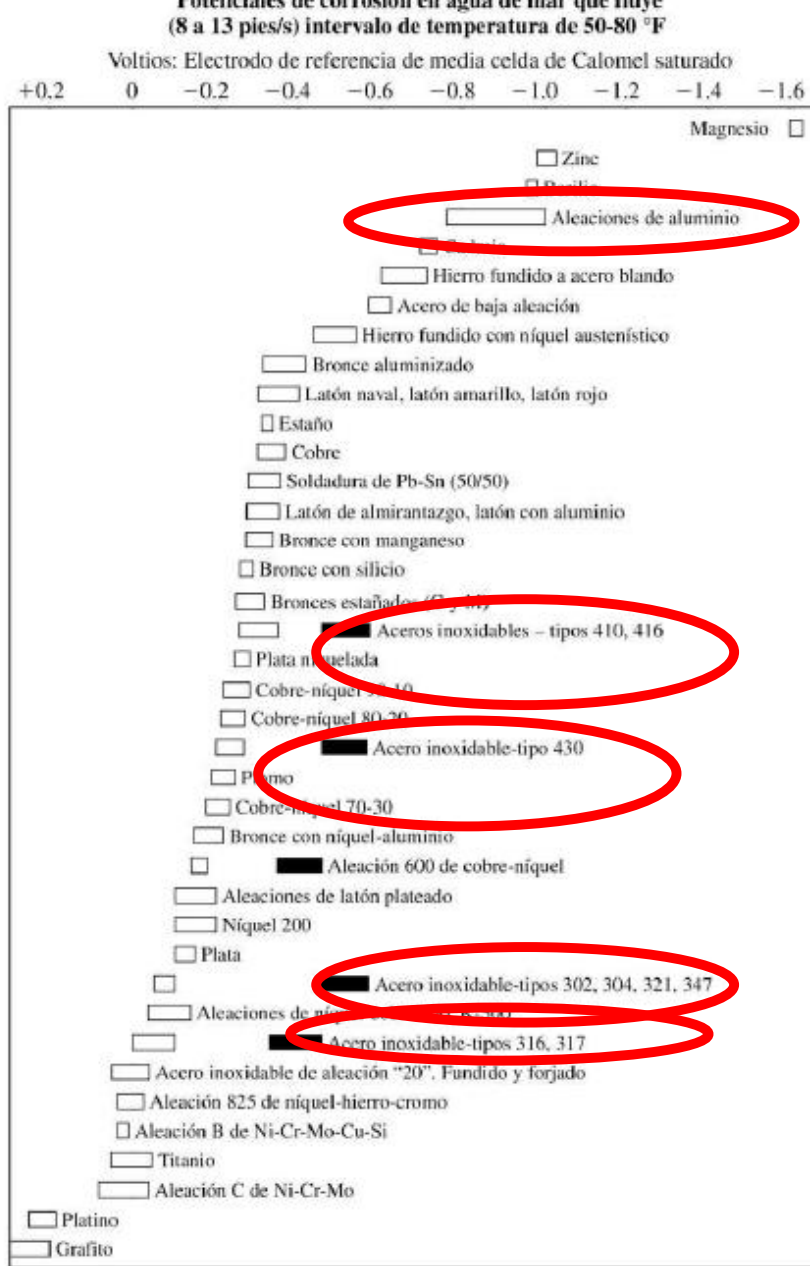
# La serie galvánica

Muchos metales importantes para la ingeniería forman películas pasivadas, y por lo tanto no se comportan en las celdas galvánicas como deberían indicar los potenciales de electrodos estándar.

Se ha creado un nuevo tipo de serie conocido como la serie galvánica para relaciones anódicas-catódicas que si contempla la existencia de películas pasivas.

**IDEALMENTE:** Para cada ambiente corrosivo, es necesario determinar la serie galvánica de manera experimental.

# Serie galvánica en agua de mar

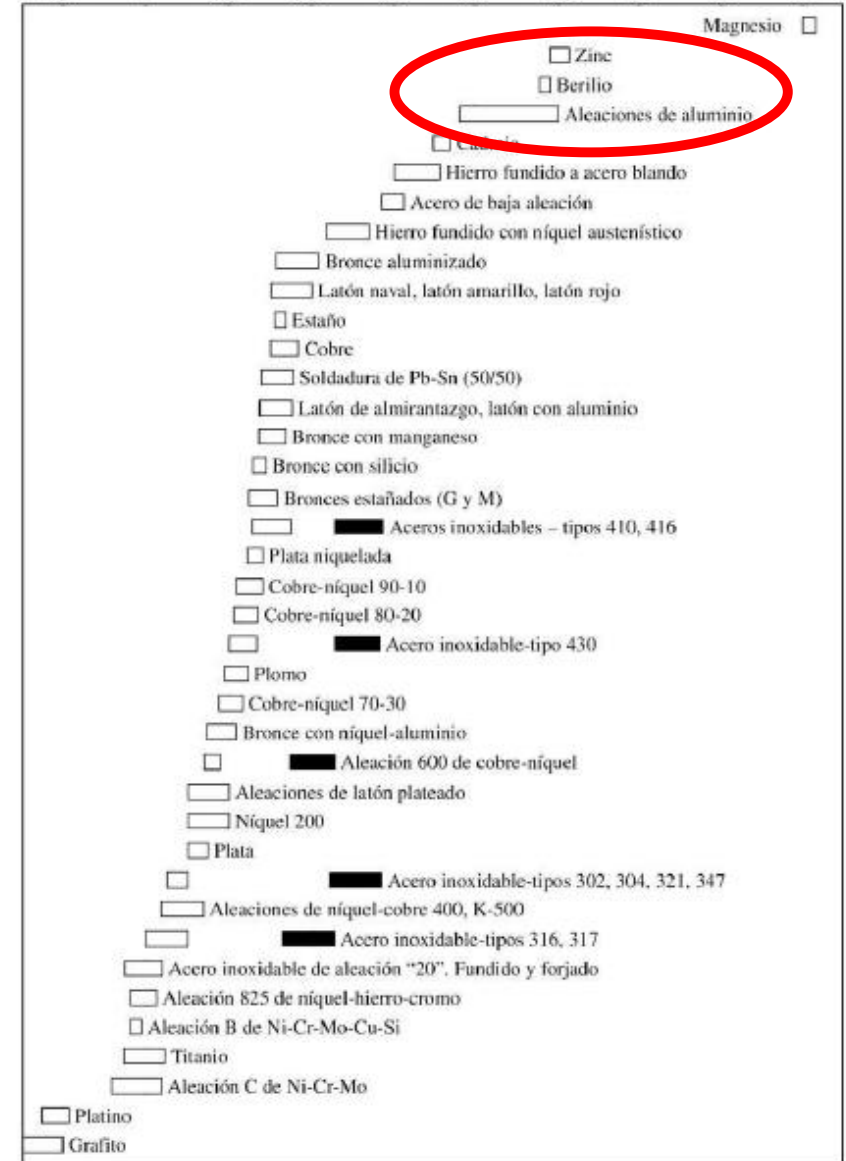


Las aleaciones se listan en orden del potencial que muestran en agua de mar que fluye. Ciertas aleaciones indicadas mediante el símbolo ■ en agua de baja velocidad o mal aereada, y en áreas blindadas, quizá se vuelvan activas y muestren un potencial cercano a -0.5 voltios.



Voltios: Electrodo de referencia de media celda de Calomel saturado  
+0.2 0 -0.2 -0.4 -0.6 -0.8 -1.0 -1.2 -1.4 -1.6

	Reacción de oxidación (corrosión)	Potencial del electrodo (E°) (voltios contra electrodo de hidrógeno estándar)
Más catódico (menos tendencia a la corrosión)	$Au \rightarrow Au^{3+} + 3e^{-}$	+1.498
	$2H_2O \rightarrow O_2 + 4H^{+} + 4e^{-}$	+1.229
	$Pt \rightarrow Pt^{2+} + 2e^{-}$	+1.200
	$Ag \rightarrow Ag^{+} + e^{-}$	+0.799
	$2Hg \rightarrow Hg_2^{2+} + 2e^{-}$	+0.788
	$Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+} + e^{-}$	+0.771
	$4(OH)^{-} \rightarrow O_2 + 2H_2O + 4e^{-}$	+0.401
	$Cu \rightarrow Cu^{2+} + 2e^{-}$	+0.337
	$Sn^{2+} \rightarrow Sn^{4+} + 2e^{-}$	+0.150
	$H_2 \rightarrow 2H^{+} + 2e^{-}$	0.000
Más anódico (mayor tendencia a corroerse)	$Pb \rightarrow Pb^{2+} + 2e^{-}$	-0.126
	$Sn \rightarrow Sn^{2+} + 2e^{-}$	-0.136
	$Ni \rightarrow Ni^{2+} + 2e^{-}$	-0.250
	$Co \rightarrow Co^{2+} + 2e^{-}$	-0.277
	$Cd \rightarrow Cd^{2+} + 2e^{-}$	-0.403
	$Fe \rightarrow Fe^{2+} + 2e^{-}$	-0.440
	$Cr \rightarrow Cr^{3+} + 3e^{-}$	-0.744
	<b><math>Zn \rightarrow Zn^{2+} + 2e^{-}</math></b>	<b>-0.763</b>
	<b><math>Al \rightarrow Al^{3+} + 3e^{-}</math></b>	<b>-1.662</b>
	$Mg \rightarrow Mg^{2+} + 2e^{-}$	-2.363
$Na \rightarrow Na^{+} + e^{-}$	-2.714	



Las aleaciones se listan en orden del potencial que muestren en agua de mar que fluye. Ciertas aleaciones indicadas mediante el símbolo  en agua de baja velocidad o mal aireada, y en áreas blindadas, quizá se vuelvan activas y muestren un potencial cercano a -0.5 voltios.

# Capa pasiva

El metal no es inmune sino que su velocidad de corrosión es extremadamente baja, a los efectos prácticos su vida es infinita.

Dicha capa seguirá siendo protectora siempre que se aseguren las condiciones para su estabilidad termodinámica. Ejemplo: ataque por rendija en inoxidable

# Capa pasiva \_ características deseables

- Continua, no porosa
- No volátil
- Alta resistividad (baja conductividad eléctrica)
- Baja difusividad iónica de iones metálicos y oxígeno
- Adherencia
- Plasticidad
- Expansión térmica similar a la del metal base
- No soluble en el medio

# Capa pasiva

## Índice de Pilling y Bedworth (PB)

$$\text{Cociente P.B.} = \frac{\text{volumen de óxido producido por la oxidación}}{\text{volumen de metal consumido por la oxidación}}$$

Si  $PB < 1$  el óxido será poroso o no continuo

Ejemplos: óxidos de metales alcalinos y alcalinotérreos

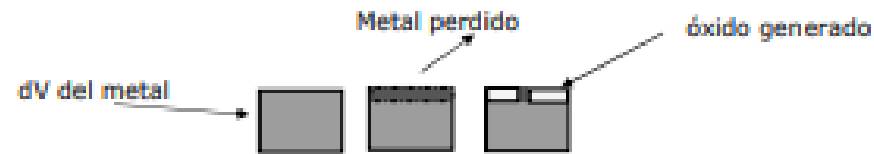
Si  $PB > 1$  existirán esfuerzos compresivos y el óxido tenderá a agrietarse y desmoronarse

Ejemplos:  $Fe_2O_3$

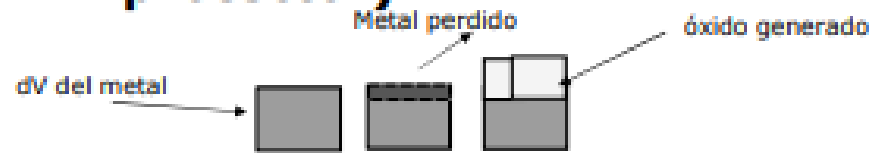
**Condición necesaria pero no suficiente para que el óxido sea protector: índice de  $PB = 1$  (igual o cercano)**

## Pilling & Bedworth

a) Si la relación es menor que 1 se tiene un óxido poroso y por tanto no protector,



b) si es mayor que 1 se tiene un óxido continuo (cond. necesaria pero no suficiente para ser protector)



c) mucho mayor a la unidad indica que se producirán fuerza de compresión en su crecimiento →astillado

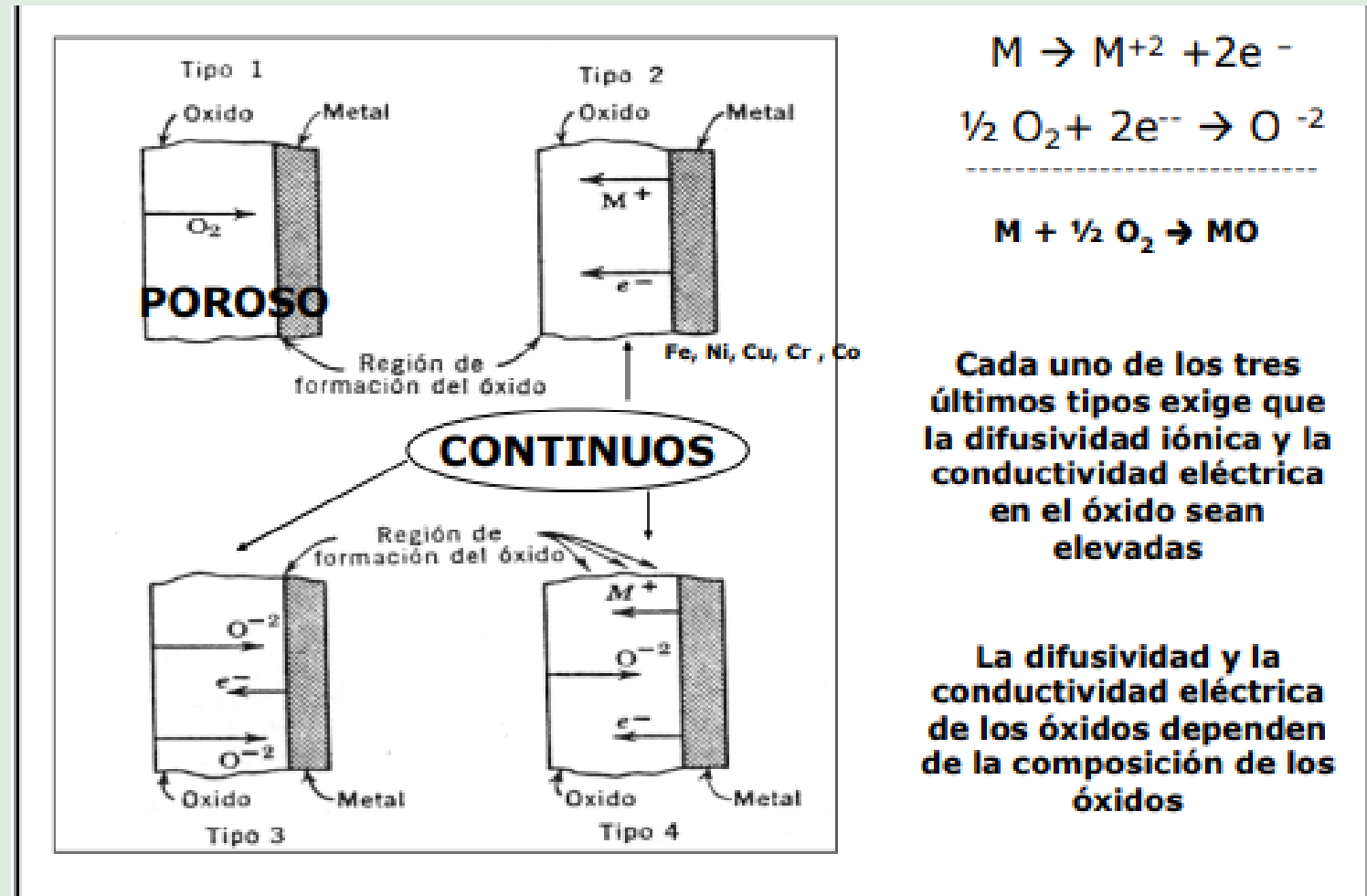
## RELACIONES P&B PARA ÓXIDOS

<b>Aluminio</b>	<b>1,28</b>	<b>Magnesio</b>	<b>0,84</b>
<b>Bario</b>	<b>0,78</b>	<b>Manganeso</b>	<b>2,07</b>
<b>Cadmio</b>	<b>1,32</b>	<b>Níquel</b>	<b>1,68</b>
<b>Calcio</b>	<b>0,78</b>	<b>Plomo</b>	<b>1,31</b>
<b>Cesio</b>	<b>0,42</b>	<b>Potasio</b>	<b>0,51</b>
<b>Cobalto</b>	<b>2,10</b>	<b>Silicio</b>	<b>2,04</b>
<b>Cobre</b>	<b>1,70</b>	<b>Sodio</b>	<b>0,32</b>
<b>Cromo</b>	<b>3,92</b>	<b>Torio</b>	<b>1,36</b>
<b>Estaño</b>	<b>1,33</b>	<b>Tungsteno</b>	<b>3,30</b>
<b>Estroncio</b>	<b>0,69</b>	<b>Zinc</b>	<b>1,59</b>
<b>Hierro</b>	<b>2,06</b>	<b>Zirconio</b>	<b>1,55</b>
<b>Litio</b>	<b>0,60</b>		

# Crecimiento de los óxidos

En las etapas iniciales de la oxidación, la capa de óxido es discontinua y se inicia por la extensión lateral de núcleos de óxidos discretos.

Después de que los núcleos se entrelazan, el transporte de masa de los iones ocurre en una dirección normal a la superficie.





# Crecimiento de los óxidos

Los defectos en la red cristalina del óxido permiten la difusión de las especies  $M^{n+}$ ,  $e^-$  y  $O^{2-}$  y de este modo controlan la velocidad de la reacción de oxidación.

En general:

velocidad de difusión de los electrones  $\gg$  velocidad de difusión de los iones

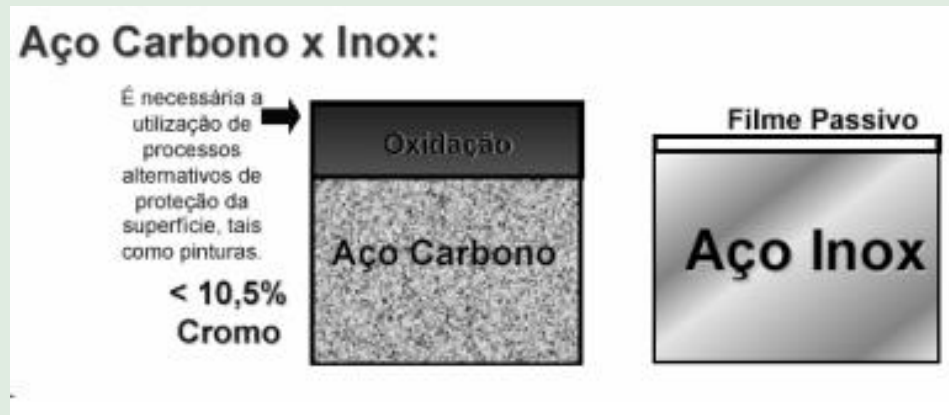
**Quien controla la velocidad de crecimiento del óxido, y por tanto del deterioro del metal, es la difusión de las especies iónicas**

# Aceros inoxidables

Familia de aleaciones que contienen: Fe + C + Cr (cromo)

Puede tener otros elementos aleantes: Ni, Mo, Nb

Para que sea considerado inoxidable, debe tener un contenido mínimo de Cr: 10,5% - 12% (según la norma)

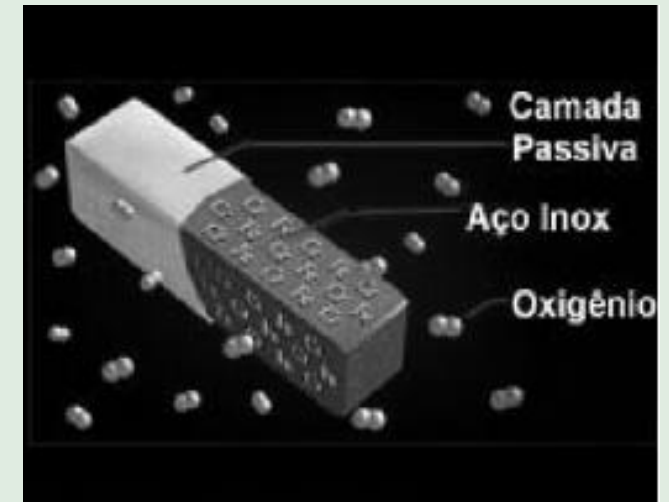


# Aceros inoxidables

La capa pasiva es formada sobre la superficie del acero inoxidable, por la combinación del oxígeno del medio ambiente en el medio con el cromo de la aleación

La capa pasiva:

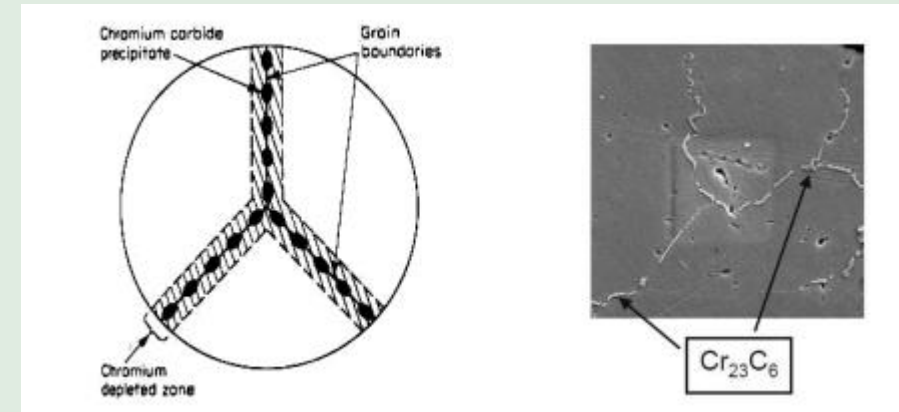
- Protege al inox contra la corrosión del medio ambiente
- Se forma instantaneamente y es auto regenerable.
- Es muy estable (no se desprende), no es porosa, es muy fina.



**Hay que cuidar muy bien la integridad de la capa pasiva.**

# Acero inoxidable sensibilizado

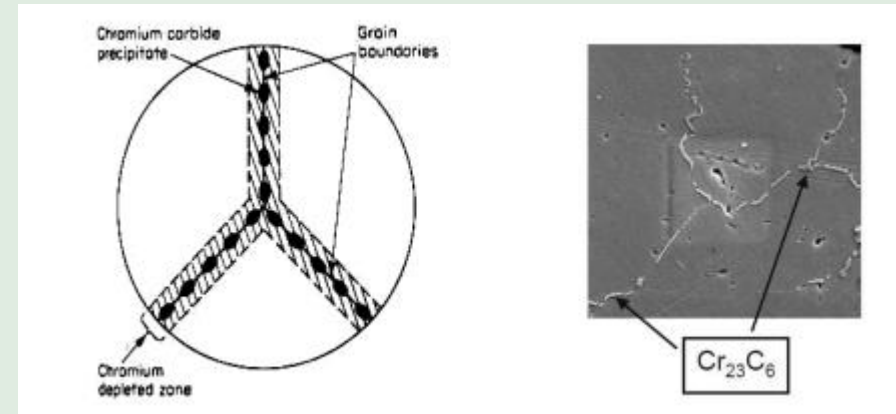
El acero inoxidable se dice que se ha sensibilizado cuando se han formado carburos de cromo ( $\text{Cr}_{23}\text{C}_6$ ) en bordes de grano dejando la zona adyacente al borde de grano empobrecida en cromo en solución sólida.



# Acero inoxidable sensibilizado

¿Cuándo se forman los carburos de cromo?

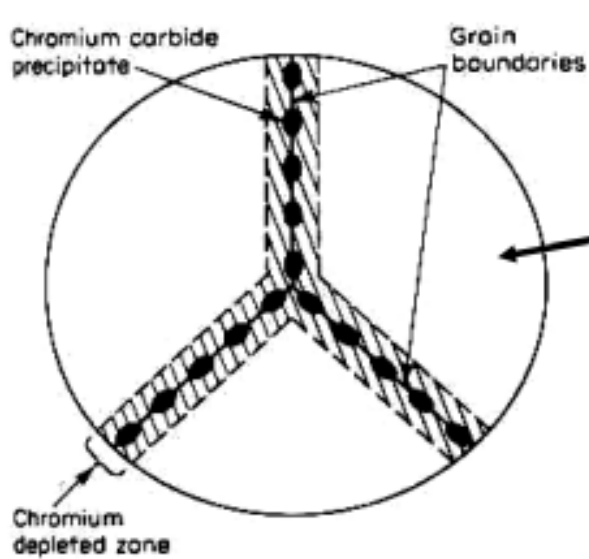
Precipitan en el rango de temperaturas entre 400 y 800°C (muy rápidamente entre 650 y 700°C)



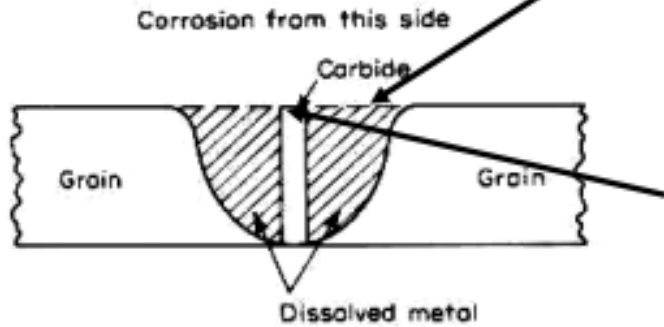
¿En qué operación ocurren?

¿Cuál es el problema de que esto suceda?

# Acero inoxidable sensibilizado

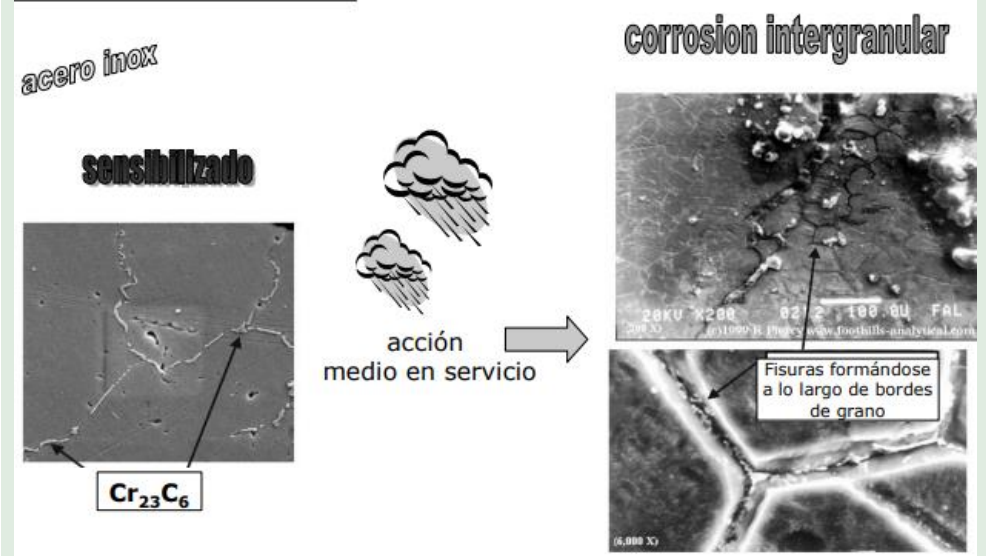


Cromo atómico en solución sólida, **libre** para combinarse con el  $O_2$  y en cantidad **suficiente** y formar la capa protectora



Cromo atómico en solución sólida, libre para combinarse con el  $O_2$  pero en cantidad **insuficiente** para formar la capa protectora

Cromo ya combinado ( $Cr_{23}C_6$ ), **no está libre** para participar formando el óxido protector

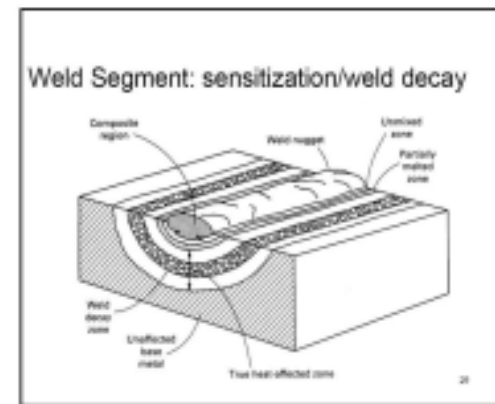
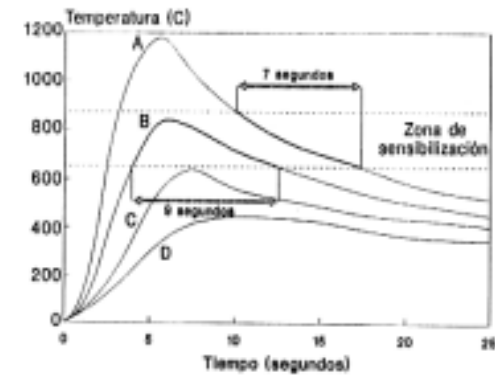
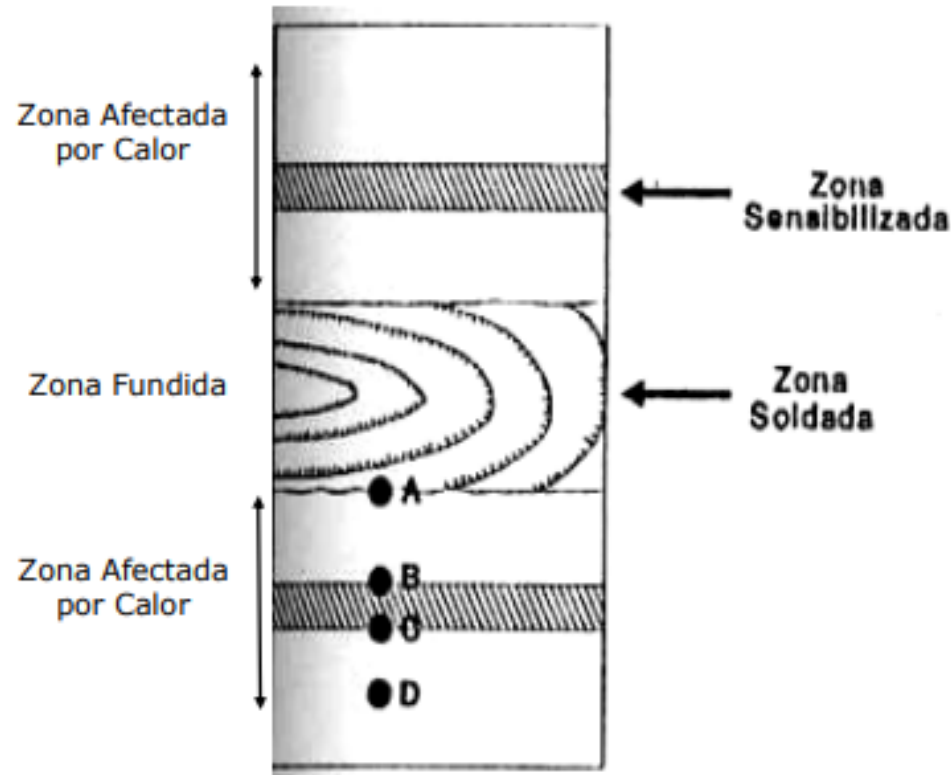


# Acero inoxidable sensibilizado

acero inox

¿Como se manifiesta visualmente?

En el caso típico de una soldadura mal planificada o ejecutada:



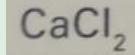


# Sensibilización de inox. \_ posibles soluciones

1. Luego de formados los carburos de cromo, es posible utilizar tratamientos térmicos para disolver los carburos y difundir el cromo.
2. Selección del material: Agregar un elemento que se combine con el carbón en el acero de manera que no puedan formarse los carburos de cromo. Ej: Titanio o niobio. Estos elementos tienen mayor afinidad para el carbón que para el cromo.
3. Selección del material: Aceros bajo contenido de carbono (L). Disminuir el contenido de carbono (0.03% en peso o menos) de modo que no puedan precipitarse cantidades importantes de carburos de cromo. Ejemplo: acero inoxidable tipo 304L, 316L

# Susceptibilidad a cloruros - Inoxidables

## Calcium chloride



cont.

Conc. %	5	5	5	10
Temp. °C	20	50	100	20
Carbon steel	2	2	2	2
13% Cr-steel	0p	1p	1p	1p
17% Cr-steel	0p	0p	1p	0p
18-2	0p	0p	0p	0p
18-10	0p	0p	0ps	0p
17-12-2.5	0p	0p	0ps	0p
18-13-3	0p	0p	0ps	0p
17-14-4	0p	0p	0ps	0p
904L	0p	0p	0ps	0p
254 SMO®			0	
4565				
654 SMO®			0	
LDX 2101®				
2304			0	
2205			0	
2507			0	
Ti	0	0	0	0

## Stainless Steel Grades

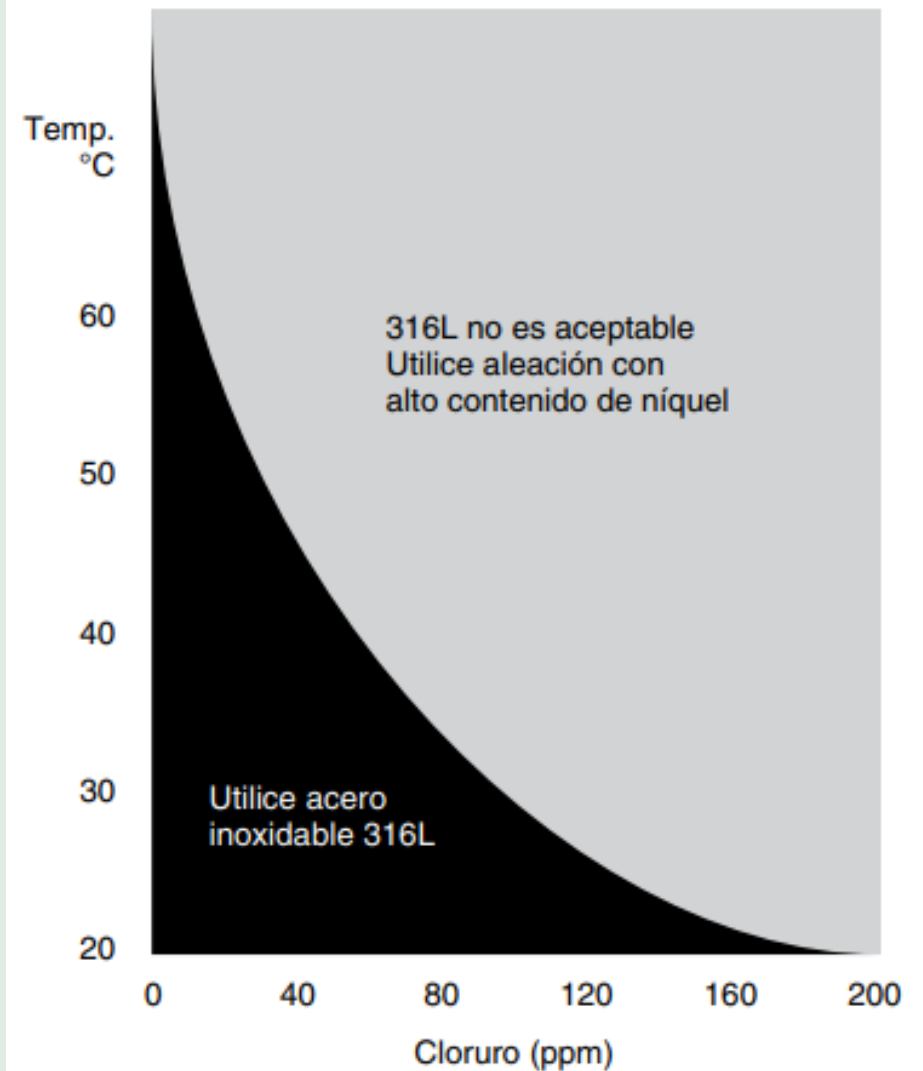
Steel type	Corrosion table designation	Outokumpu grades covered	EN	ASTM	
Ferritic	13% Cr-steel	4003	1.4003	S40977	
		4000	1.4000	410S	
	17% Cr-steel	4016	1.4016	430	
		4509	1.4509	S43932	
Austenitic	18-2	4521	1.4521	444	
		18-10	4307	1.4307	304L
		4301	1.4301	304	
		4311	1.4311	304LN	
		4541	1.4541	321	
		4306	1.4306	304L	
		4303	1.4303	305	
		17-12-2.5	4404	1.4404	316L
			4401	1.4401	316
			4406	1.4406	316LN
			4571	1.4571	316Ti
			4432	1.4432	316L
			4436	1.4436	316
			4435	1.4435	316L
		18-13-3	4438	1.4438	317L
		17-14-4	4439	1.4439	317LMN
		904L	904L	1.4539	904L
		254 SMO®	254 SMO®	1.4547	S31254
	4565	4565	1.4565	S34565	
	654 SMO®	654 SMO®	1.4652	S32654	
Duplex	LDX 2101®	LDX 2101®	1.4162	S32101	
	2304	2304	1.4362	S32304	
	2205	2205	1.4462	S32205	
	2507	2507	1.4410	S32750	

®Trademark registered by Outokumpu.

# Susceptibilidad a cloruros Inoxidables austeníticos

Las soluciones de cloruro tienden a provocar agrietamiento de los aceros inoxidables austeníticos.

Figura 2. Concentraciones de ion cloruro y límites de temperatura para 316L



# Ejercicio

Con los elementos que se han dado en clase, analizar las diferencias entre la capa pasiva formada en el acero inoxidable y en el aluminio.

# Tipos de corrosión

Es posible clasificar según el mecanismo sobre el metal corroído:

- Ataque corrosivo uniforme o general
- Corrosión de dos metales o galvánica
- Corrosión bajo tensión
- Daño por hidrógeno

- Corrosión por rendijas
- Corrosión por fricción, erosión, cavitación
- Corrosión intergranular
- . . . Clasificación continúa.

**Salvo la corrosión uniforme y galvánica, el resto son todas corrosiones de tipo localizadas.**

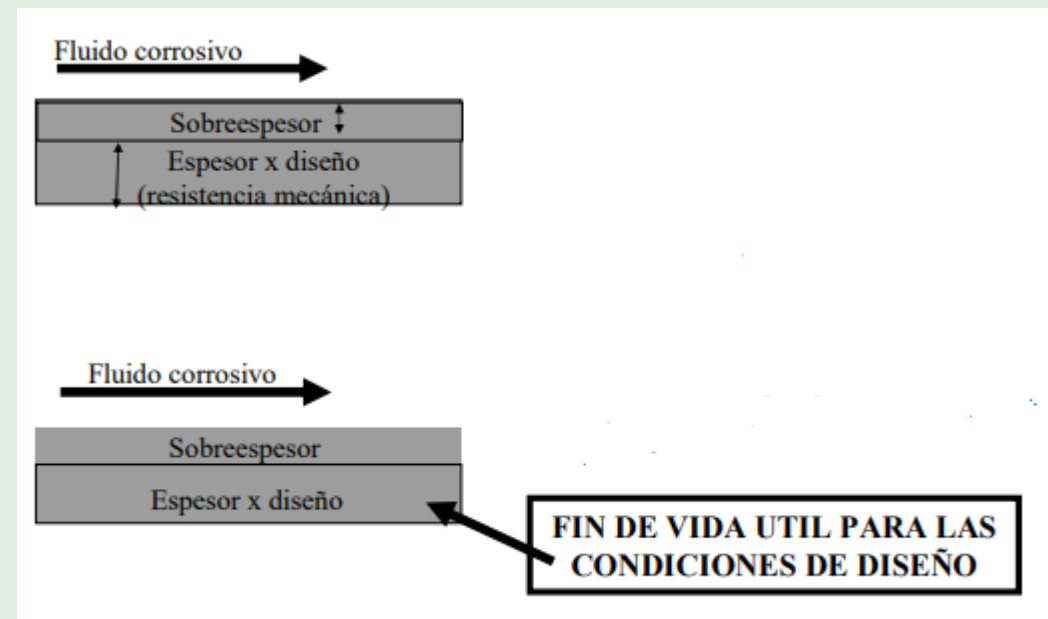
**La galvánica puede ser uniforme o localizada**

# Corrosión uniforme

El ataque corrosivo uniforme se caracteriza por una reacción electroquímica o química que ocurre de manera uniforme sobre la superficie completa del metal expuesto al ambiente corrosivo.

Es la forma más benigna (“manejable”) de la corrosión.

Se controla fácilmente aplicando recubrimientos protectores o diseñando sobre-espesores.



# Corrosión galvánica

Al juntar metales distintos en composición, debido a la diferencia en su potencial electroquímico puede originarse la corrosión.

Es necesario tener cuidado en la selección de materiales cuando se va a trabajar con dos metales o aleaciones distintas en contacto.

El medio debe ser conductor para que exista este tipo de corrosión

¿Distintos aceros inoxidables en contacto pueden presentar corrosión galvánica?



# Corrosión galvánica \_ efecto del área



Debe evitarse el tener un gran área catódica vs una pequeña área anódica.

# Corrosión galvánica \_ efecto del área

**Tabla 13.5** Efecto del área sobre corrosión galvánica de hierro acoplado a cobre en 3% de cloruro de sodio

Áreas relativas		
Cátodo	Ánodo	Pérdida (g) en el ánodo (hierro)*
1.01	1	0.23
2.97	1	0.57
5.16	1	0.79
8.35	1	0.94
11.6	1	1.09
18.5	1	1.25

\*Pruebas realizadas a 86°F en una solución aireada y agitada durante casi 20 h. El área del nodo era de 14 cm<sup>2</sup>.

# Corrosión localizada

¿Cuáles son las causas por las que la corrosión puede darse localizadamente?

Por diferencias provenientes:

- Del medio
- Del material
- De las sollicitaciones metálicas

# Corrosión localizada

Provenientes del medio.

Diferencias en:

- Concentración de oxígeno disuelto
- Concentración de iones metálicos
- Concentración de ión cloruro
- pH
- Velocidad de fluido

Provenientes del material:

- Segregaciones
- Inclusiones
- Heterogeneidad de fases
- Bordos de grano

# Corrosión localizada

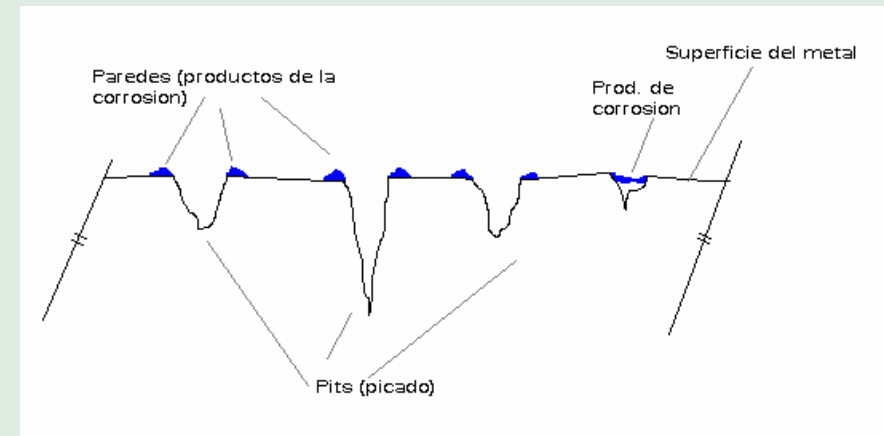
Provenientes de sollicitaciones mecánicas

- Tensiones residuales provenientes del proceso de conformado del material en los que haya tratamientos termo - mecánicos
- Tensiones provocadas por el servicio



# Corrosión por picaduras

- Produce agujeros o picaduras en el metal.
- Es muy destructiva para las estructuras, provoca perforación del metal. La falla suele ser repentina, debido a que el daño provocado es difícil de evaluar
- Suelen ocurrir en aleaciones que generan capas pasivas.
- Iones contaminantes del electrolito atacan a la capa protectora. Ej: ion cloruro en ac. Inox.
- Son procesos autocatalíticos, el interior de la picadura se va acidificando progresivamente

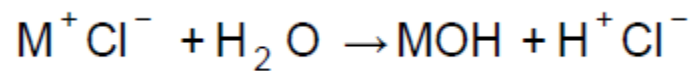
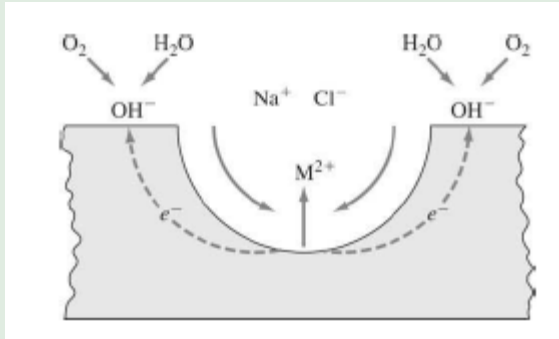


# Corrosión por picaduras

Caso: propagación de una picadura en un metal ferroso que se encuentra en un ambiente con cloruros y aireado

Reacción anódica  $M \rightarrow M^{n+} + e^{-}$

Reacción catódica  $O_2 + 2H_2O + 4e^{-} \rightarrow 4OH^{-}$

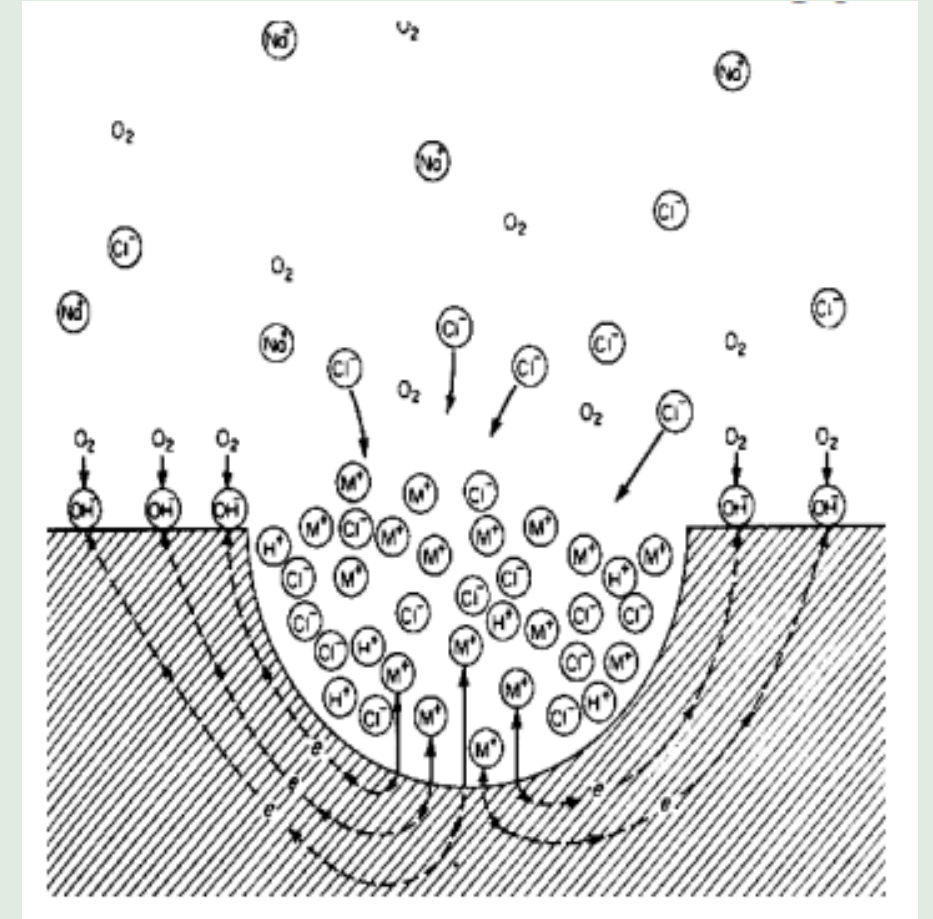


El incremento de la concentración de los iones metálicos en la picadura atrae a los iones cloruro para mantener la neutralidad de la carga. El cloruro metálico reacciona después con el agua para producir el hidróxido metálico y ácido libre

# Corrosión por picaduras

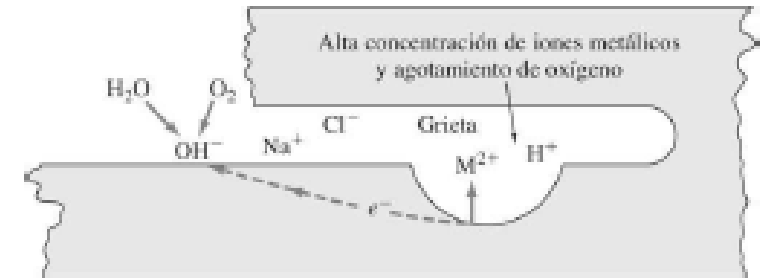
Se genera una concentración sumamente ácida en el fondo de la picadura, lo cual provoca que aumente la velocidad de la reacción anódica, y que el proceso completo se vuelve autocatalítico

**Altas concentraciones de  $H^+$  no dejan formarse la capa pasiva**



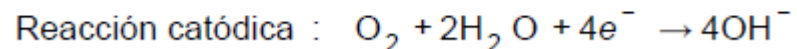
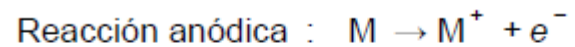


# Corrosión por rendijas o agrietamiento



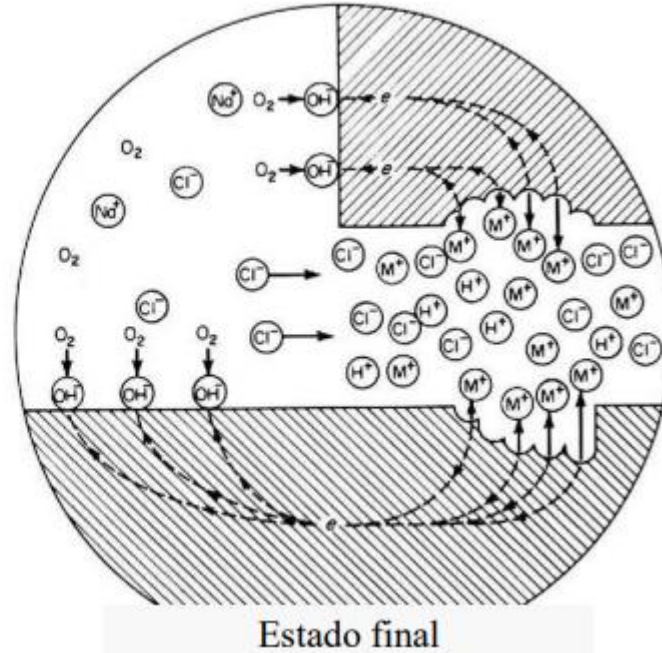
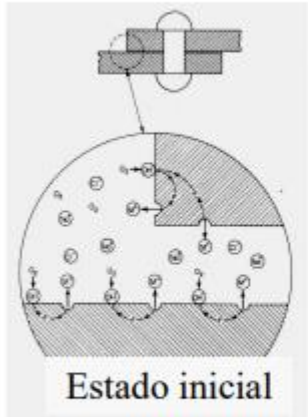
Suele ocurrir en las rendijas y bajo superficies recubiertas donde sea posible que existan soluciones estancadas: bajo las juntas, remaches y pernos, entre discos y asientos de válvulas, bajo depósitos porosos

Situación: Solución aireada con cloruro

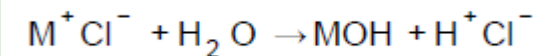


Reacciones iniciales

# Corrosión por rendijas o agrietamiento



La reacción anódica continúa y por lo tanto en la grieta habrá una alta concentración de iones cargados positivamente. Para equilibrar la carga positiva, los iones cargados negativamente (ion cloruro), migran hacia la grieta . Este cloruro es hidrolizado por el agua para formar el hidróxido metálico y el ácido libre

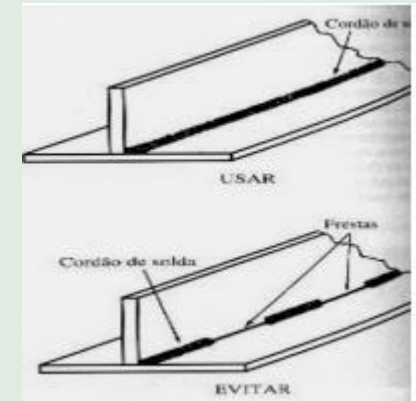


Altas concentraciones de  $H^+$  no dejan formarse la capa pasiva

# Corrosión por agrietamiento

Para minimizar la grieta:

1. Usar juntas de contacto soldadas firmemente en vez de remachadas o atornilladas en las estructuras
2. Diseñar recipientes para drenaje total donde las soluciones estancadas se puedan acumular.
3. Utilizar juntas no absorbentes, como el Teflón, si es posible.

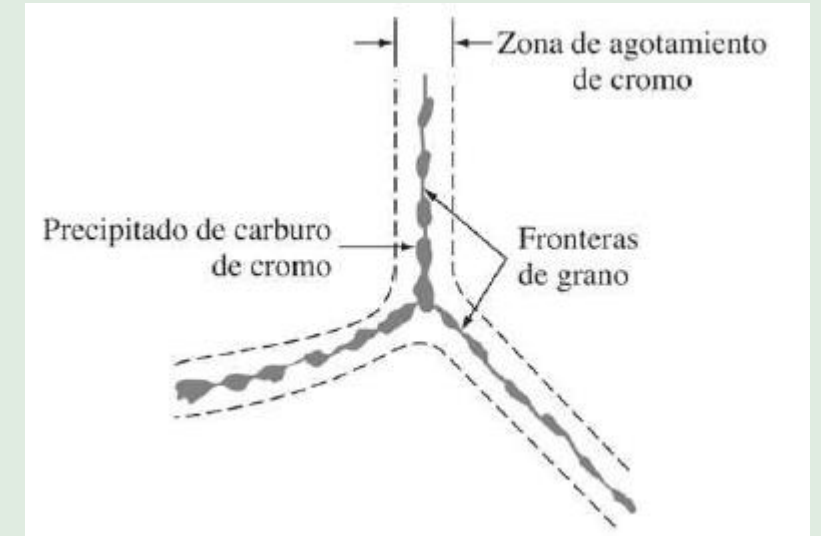


# Corrosión intergranular

Ataque corrosivo localizado en y/o adyacente a las fronteras de grano de una aleación

## Caso típico: aceros inoxidable

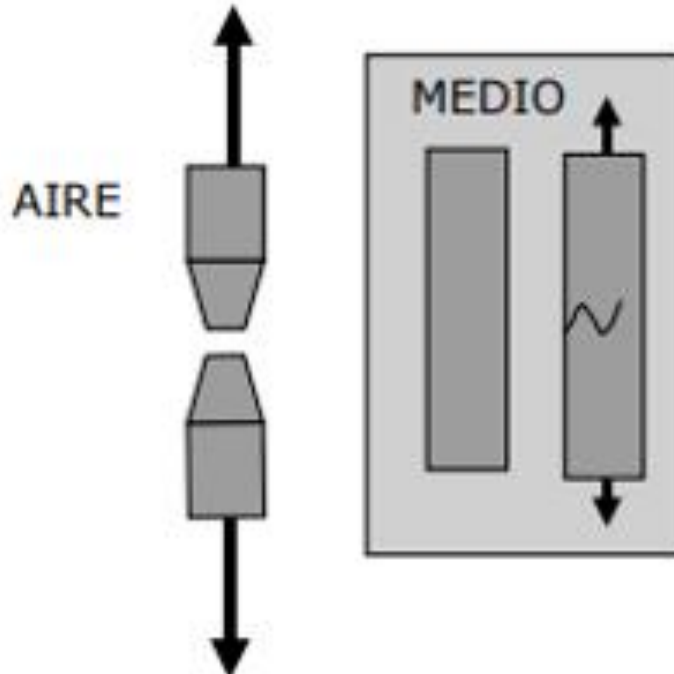
Intervalo de temperatura de 500 a 800°C ocurre la sensibilización, los carburos de cromo ( $\text{Cr}_{23}\text{C}_6$ ) pueden precipitarse en las interfases de las fronteras de grano



# Corrosión bajo tensión

(Stress Corrosion Cracking - SCC)

**forma muy peligrosa ruptura catastrófica a niveles de tensiones muy inferiores a la ruptura en aire**



**acción simultánea de:**

- un medio corrosivo y
- tensiones mecánicas de tracción

**el material no presenta naturalmente (sin sollicitaciones mecánicas) problemas serios de corrosión en el medio, por lo que por desconocimiento podría pensarse en su utilización**

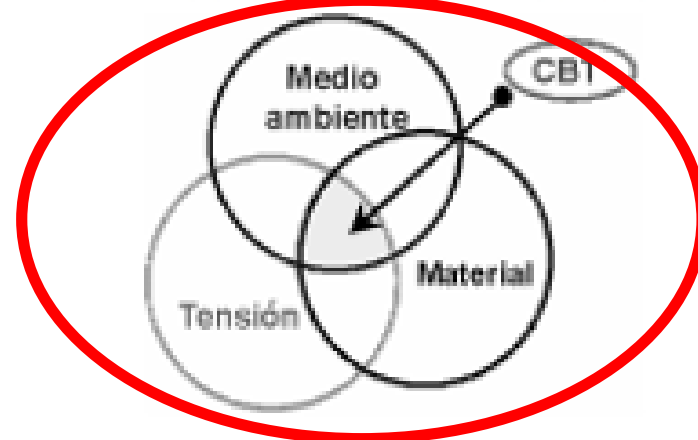
**Corrosión  
bajo tensión**

# Corrosión bajo tensión

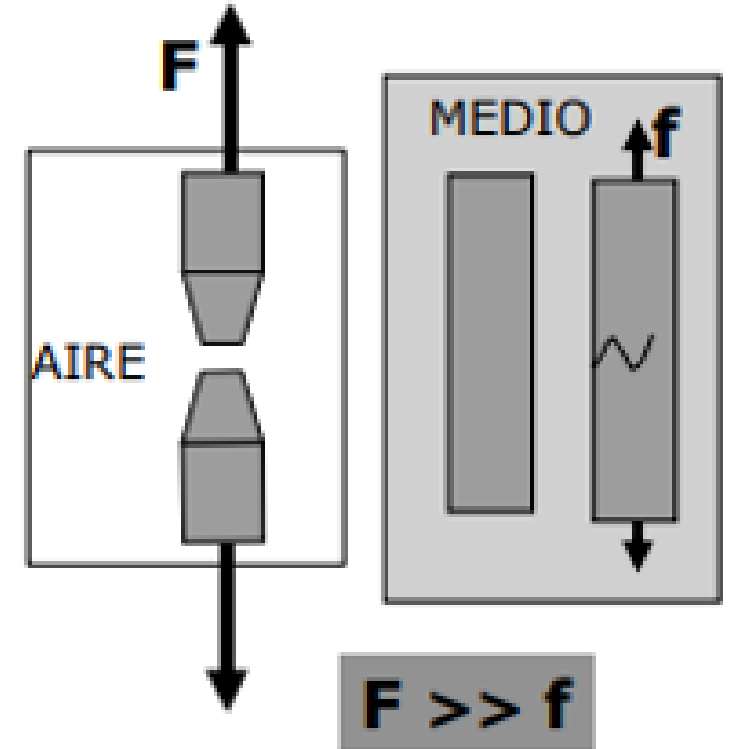
(Stress Corrosion Cracking - SCC)

**forma muy peligrosa ruptura catastrófica a niveles de tensiones muy inferiores a la ruptura en aire**

**acción simultánea de:**



**el material no presenta naturalmente (sin sollicitaciones mecánicas) problemas serios de corrosión en el medio, por lo que por desconocimiento podría pensarse en su utilización**



**f debe superar un valor mínimo**

**Corrosión bajo tensión**



# Corrosión bajo tensión

## CONDICIONES para el SCC:

- 1) el metal susceptible (en general latones, aceros inoxidable, titanio, en aceros de alta resistencia , cuidado en soldaduras de todos en general)
- 2) el medio debe ser el adecuado
- 3) el nivel de sollicitaciones mecánicas de tracción debe superar un cierto valor mínimo ( $K_{1SCC}$  , que resulta menor que el  $K_1$  en aire)

Cuando se dan estas tres condiciones la fisuración del metal por un efecto sinérgico producido por el estado de tensiones y el fenómeno corrosivo es inevitable y luego de un cierto tiempo de incubación se precipitará su ruptura. La velocidad de propagación oscila en general entre 1 y 10 mm/h.

## Alloy-Environment Combinations Causing Stress Corrosion Cracking

Alloy	Environment
<i>Stainless Steels</i>	
Austenitic	Hot acid chloride solutions NaCl-H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> solutions NaOH-H <sub>2</sub> S solutions Seawater Concentrated caustic solutions Neutral halides, Br, I, F
Austenitic (sensitized)	Polythionic acids Sulfurous acid Pressurized hot water containing 2 ppm dissolved oxygen
Ferritic	H <sub>2</sub> S, NH <sub>4</sub> Cl, NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub> , hypochlorite solutions
Martensitic	Caustic NaOH solutions
Titanium alloys	Red-fuming nitric acid Hot salts, molten salts N <sub>2</sub> O <sub>4</sub> Methanol/halide

Schweitzer, P.A., 2004, *Encyclopedia of Corrosion Technology, second edition*, New York: Marcel Dekker, p. 570-571.

Corrosión  
bajo tensión



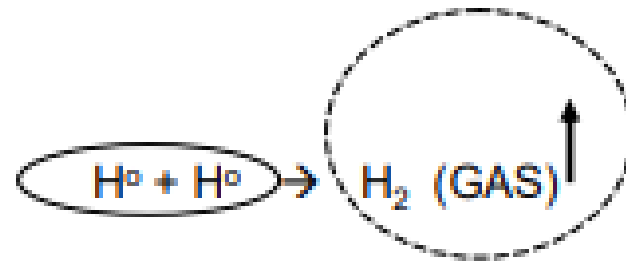
# Daño por hidrógeno

El hidrógeno es un átomo muy chico, puede introducirse por lo tanto dentro de la red metálica y producir distintos tipos de daño.

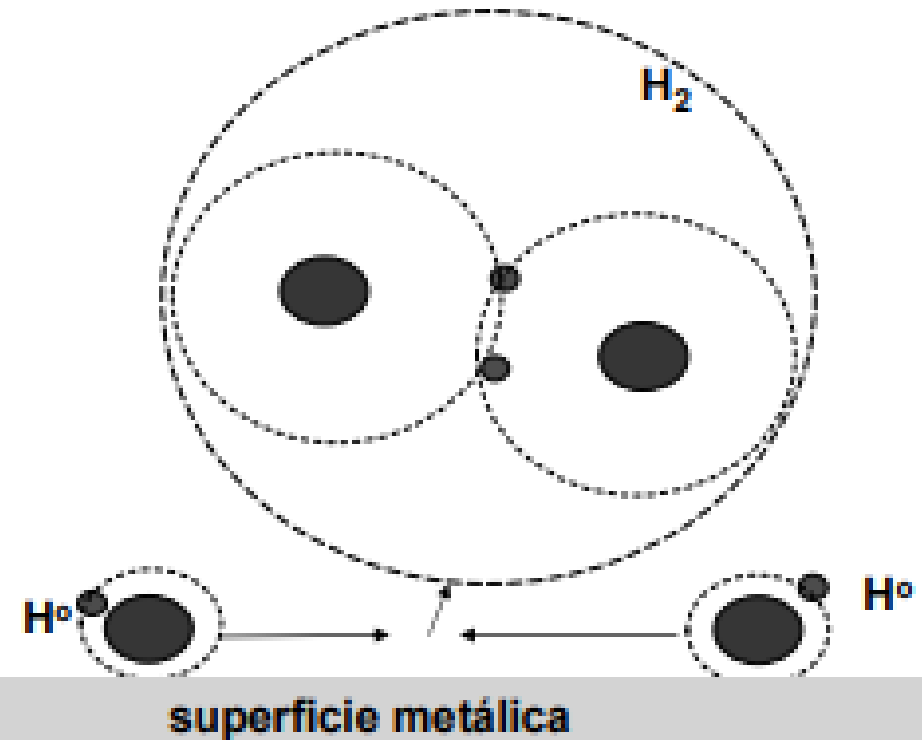
El hidrógeno puede ser introducido en la red estando en servicio (baños de decapado ácidos, corrosión por picadura o rendija) o durante la fabricación de la pieza

## reacción global de corrosión de un metal en ácido :

El ácido ataca al metal y produce :  $\text{Fe} \rightarrow \text{Fe}^{+2} + 2 \text{e}^-$



la gran mayoría de estos átomos de hidrógeno (H) que se están generando continuamente en la superficie metálica tienen gran avidez de combinarse formando moléculas de hidrógeno gaseoso que se desprenden de la superficie en forma de burbujas



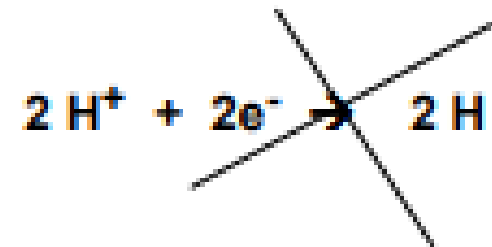
# Daño por hidrógeno

## Daño por hidrógeno

**SIN EMBARGO** no siempre los átomos de hidrógeno se recombinan en un **100 %** para formar hidrógeno molecular gaseoso

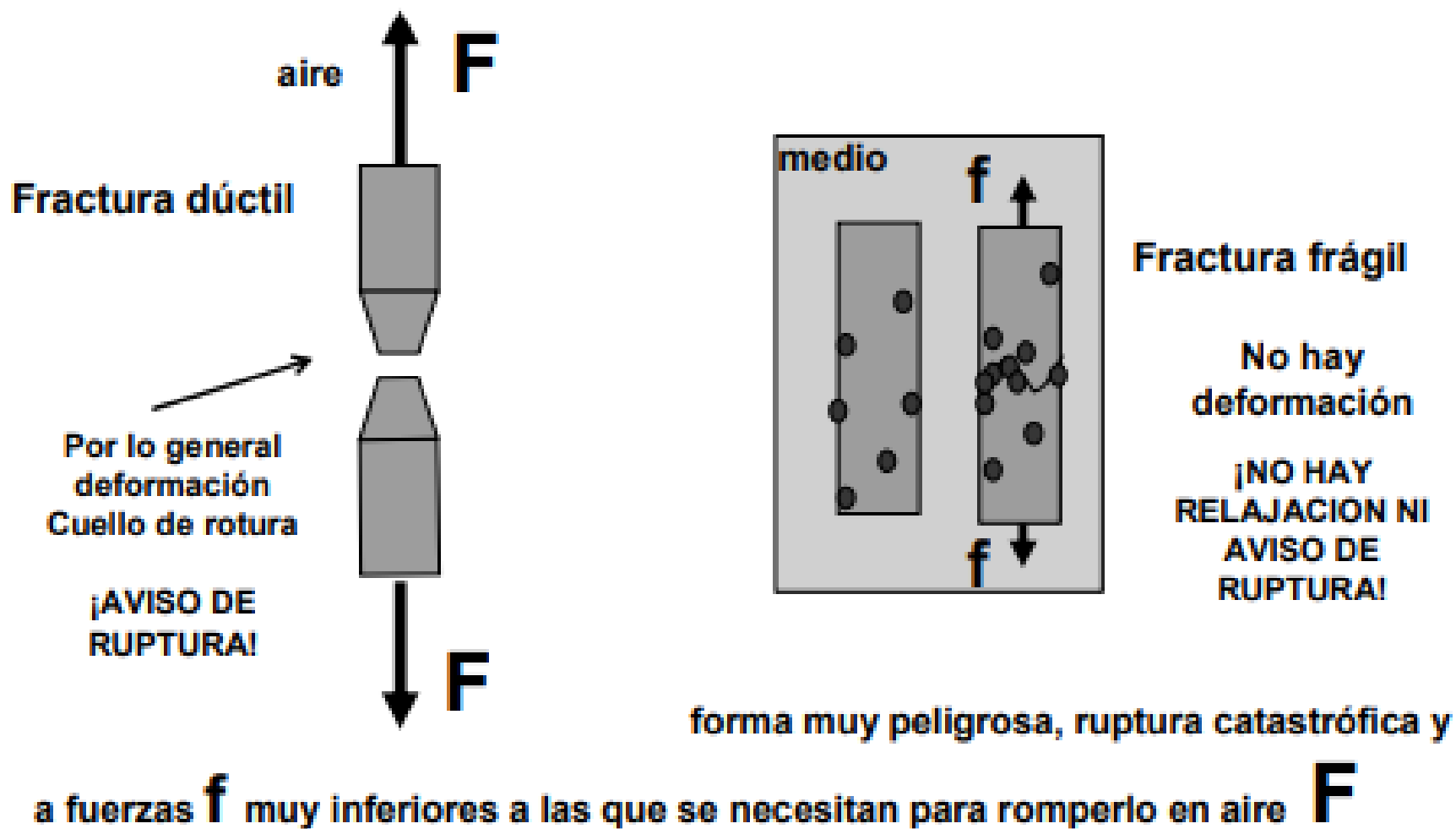
como aquellos son de dimensiones muy pequeñas algunos logran entrar en la red cristalina del metal y difundirse en su interior

Esta cantidad puede ser muy apreciable en ambientes determinados , especialmente aquellos que contienen sustancias ( $H_2S$ , aminas , etc) que envenenan la recombinación :



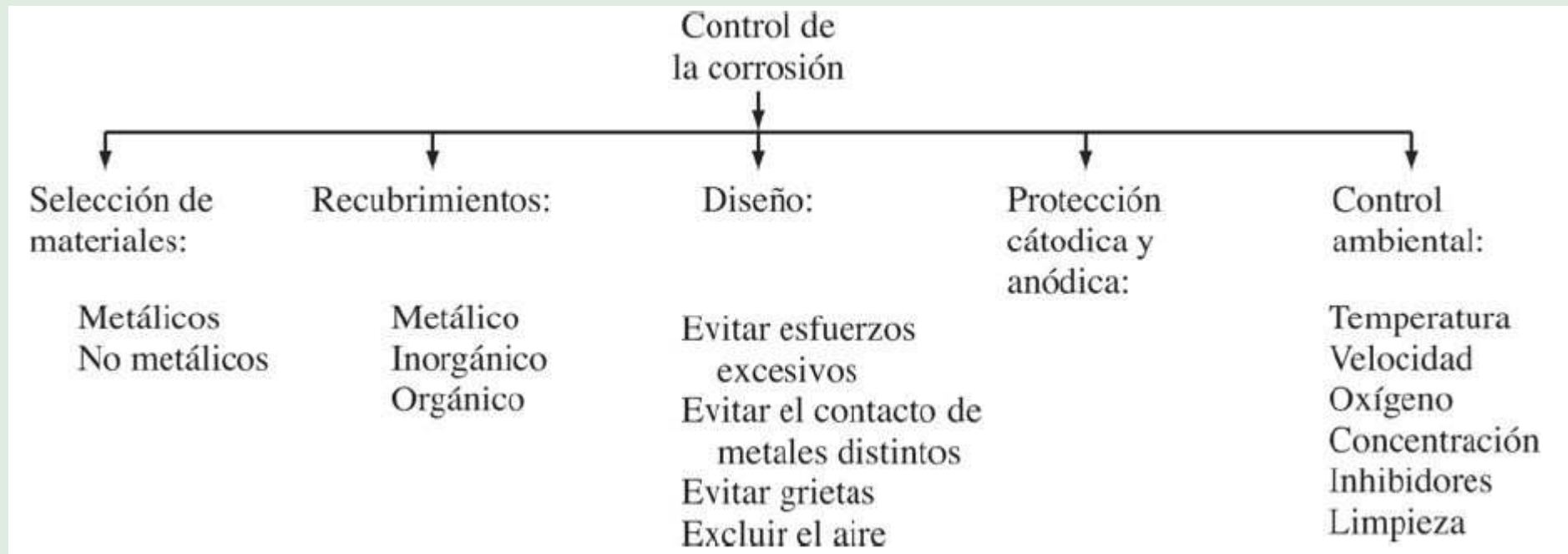
# Fragilización por hidrógeno (FH - HSC)

Daño por hidrógeno



# Control de la corrosión

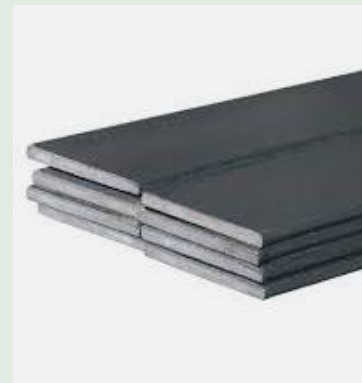
Desde el punto de vista industrial, siempre habrá una valoración económica entre poner piezas de materiales mas resistentes a la corrosión o sustituir periódicamente aquellas piezas que sufran el fenómeno.



# Recubrimientos metálicos \_ aceros galvanizados

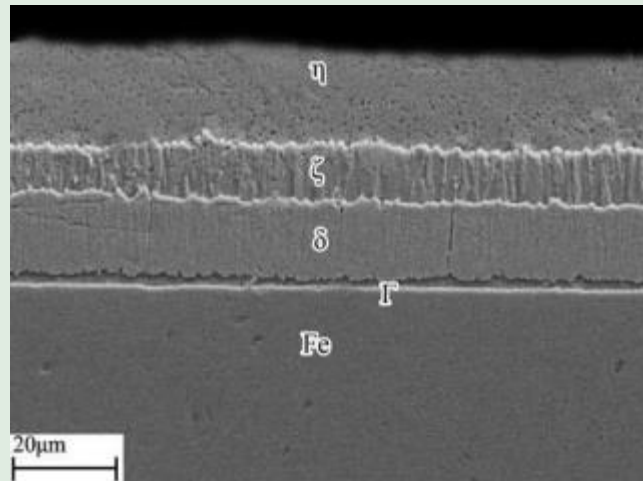


- Los galvanizados son procesos de recubrimiento de un metal con otro metal.
- En general, el metal base es el que da la resistencia mecánica, y el recubrimiento otorga protección contra la corrosión.
- Comúnmente se llama galvanizado al recubrimiento de acero mediante una capa de zinc.



# Recubrimientos metálicos \_ aceros galvanizados

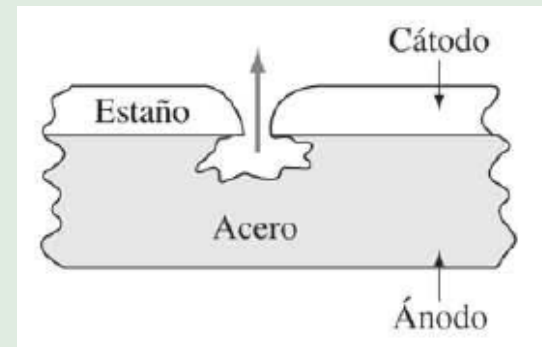
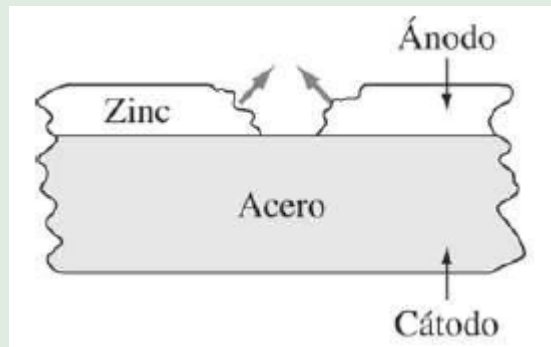
- Esta capa de zinc no es sólo un recubrimiento del tipo película (como las pinturas) si no que se genera adicionalmente una unión metalúrgica con el acero formando capas de aleación entre el acero y el zinc de diferente composición de cada uno de ellos



# Recubrimientos metálicos

Analizar estos dos casos:

- Acero recubierto con zinc
- Acero recubierto con estaño





# Recubrimientos metálicos \_ aceros galvanizados

Doble protección:

- Protección por barrera física: El recubrimiento evita el contacto directo del acero con el agua y/o el oxígeno, generando una protección de barrera de gran mayor dureza y resistencia.
- Protección sacrificio: debido a su posición relativa en la serie galvanizada, el zinc actuará como ánodo de sacrificio, corroyéndose antes que el acero.

Sobre la capa de zinc, se genera un óxido que actúa como capa protectora

# Recubrimientos metálicos \_ aceros galvanizados

La capa de óxido generada es susceptible al dióxido de azufre ( $\text{SO}_2$ )

Puede utilizarse en contacto directo con mortero, cemento, hormigón y yeso. Estos elementos pueden presentar una mínima acción corrosiva sobre el recubrimiento mientras se secan. Se deben asegurar condiciones de estanqueidad y no someter a ciclos de humedad – secado.

El producto de corrosión formado es menos voluminoso que el metal base, porque lo que en general no aparecen fisuras ni grietas.

# Recubrimientos inorgánicos .

Vitrificado: El acero se recubre por con una cubierta compuesta por una delgada capa de vidrio fundido a la superficie del acero de manera que se adhiera bien y tenga un coeficiente de expansión ajustado al metal de la base.

Ventaja: facilidad de limpieza y resistencia a la corrosión, resistencia mecánica.



**VIDRIO FUSIONADO  
AL ACERO**

# Recubrimientos orgánicos

Las pinturas, barnices, lacas y muchos otros materiales poliméricos orgánicos se utilizan comúnmente para proteger metales contra ambientes corrosivos.

Estos materiales ofrecen barreras delgadas, resistentes y durables para proteger el metal del sustrato de ambientes corrosivos



¿Riesgos para la pieza a pintar?

# Estrategias de diseño

- Preferible soldar a remachar.

Para disminuir la corrosión por grietas. Al utilizar remaches, elegir los que sean catódicos con respecto a los materiales que se les unan.

- Si es posible, emplear metales galvánicamente similares en toda la estructura.

Evitar metales distintos que puedan provocar corrosión galvánica.

- Si es necesario atornillar en conjunto metales galvánicamente disimilares, use juntas y arandelas no metálicas

Evitar el contacto eléctrico entre los metales.

# Estrategias de diseño

- Evite los dobleces pronunciados en sistemas de tuberías donde se presente flujo.  
Las áreas en las cuales cambia abruptamente la dirección del flujo promueven la corrosión por erosión.
- Diseñe tanques y otros contenedores de fácil drenaje y limpieza.  
Los estancamientos de líquidos corrosivos generan celdas de concentración que promueven la corrosión.
- Diseñe sistemas de fácil remoción y sustitución de piezas que se espera que fallarán rápidamente durante el servicio

# Estrategias de diseño

- Diseñe sistemas calefactores de manera que no ocurran puntos calientes. Por ejemplo, los intercambiadores de calor deben diseñarse para gradientes de temperatura uniformes.

**Diseñe sistemas con condiciones lo más uniforme posibles y evite la heterogeneidad.**

# Alteración del ambiente

Provenientes del medio.

- Disminuir la temperatura.
- Disminuir la velocidad de líquidos .

La disminución de velocidad de un fluido corrosivo reduce la corrosión por erosión. A pesar de eso, para metales y aleaciones que se pasivan, deben evitarse las soluciones estancadas



# Alteración del ambiente

Provenientes del medio.

- reducir las concentraciones de iones.

La reducción de la concentración de iones corrosivos en una solución que está corroyendo a un metal puede disminuir la velocidad de corrosión de este último. Por ejemplo, al disminuir la concentración de iones cloruro en una solución de agua se reducirá su ataque corrosivo sobre aceros inoxidable.

Una disminución en la conductividad eléctrica limitará la velocidad de transporte de cargas

# Alteración del ambiente

Provenientes del medio.

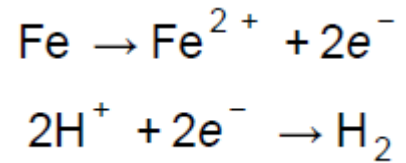
- eliminar el oxígeno de líquidos.

La eliminación del oxígeno de las soluciones de agua algunas veces es útil en la reducción de la corrosión. Por ejemplo, el agua que se alimenta a las calderas se desaerea para reducir la corrosión. A pesar de eso, en sistemas que dependen del oxígeno para la pasivación, la desaeración es indeseable.

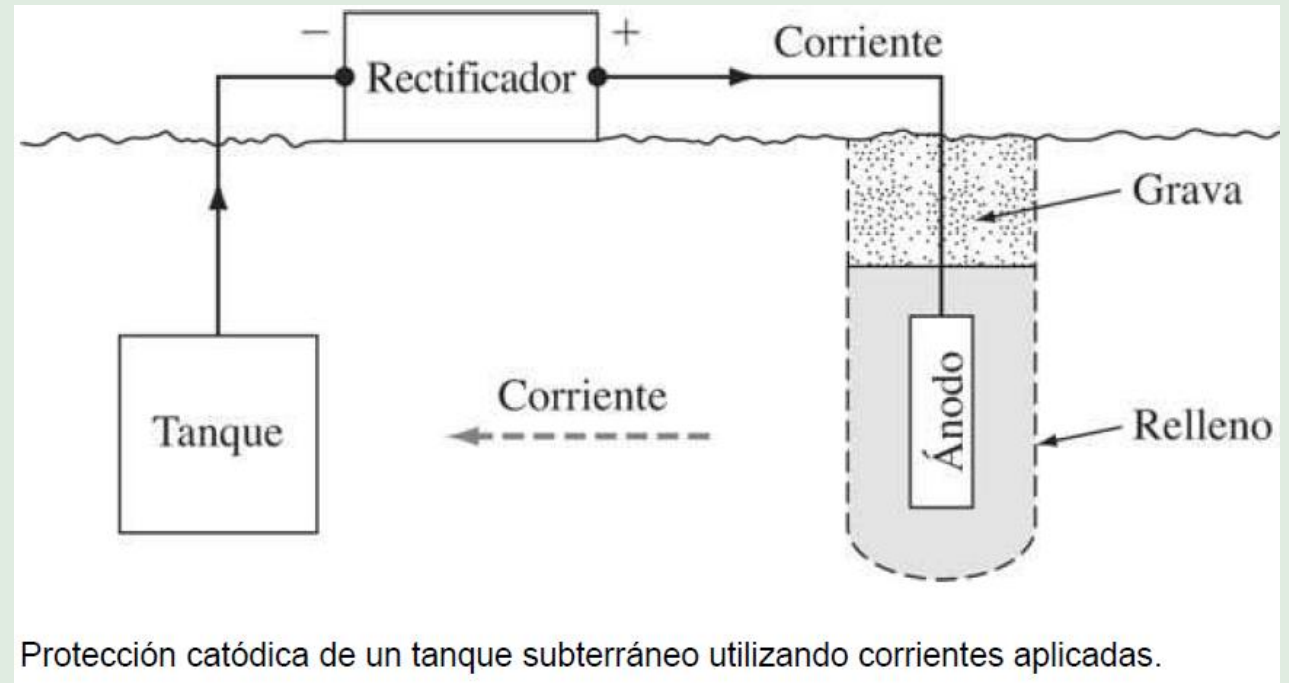
# Protección catódica

Estrategia: entregar electrones a la estructura metálica por proteger.

Tanque de acero en medio ácido, reacciones:



Si se suministran electrones continuamente a la estructura de acero, se suprimirá la corrosión.

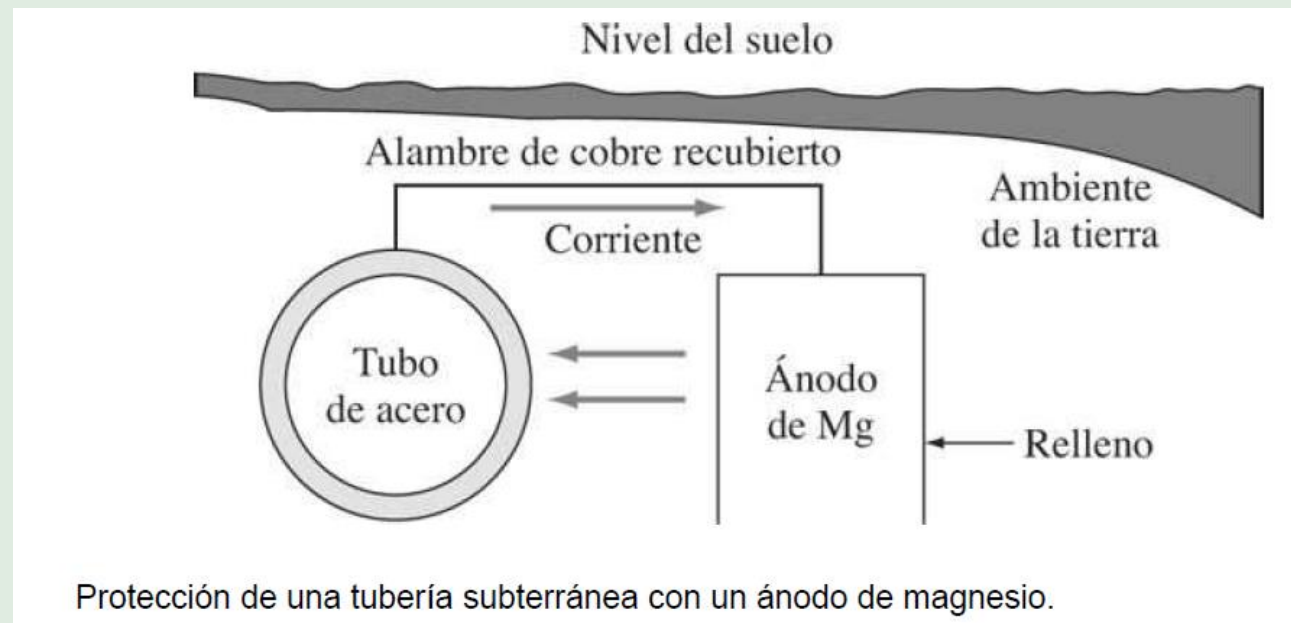


# Protección catódica

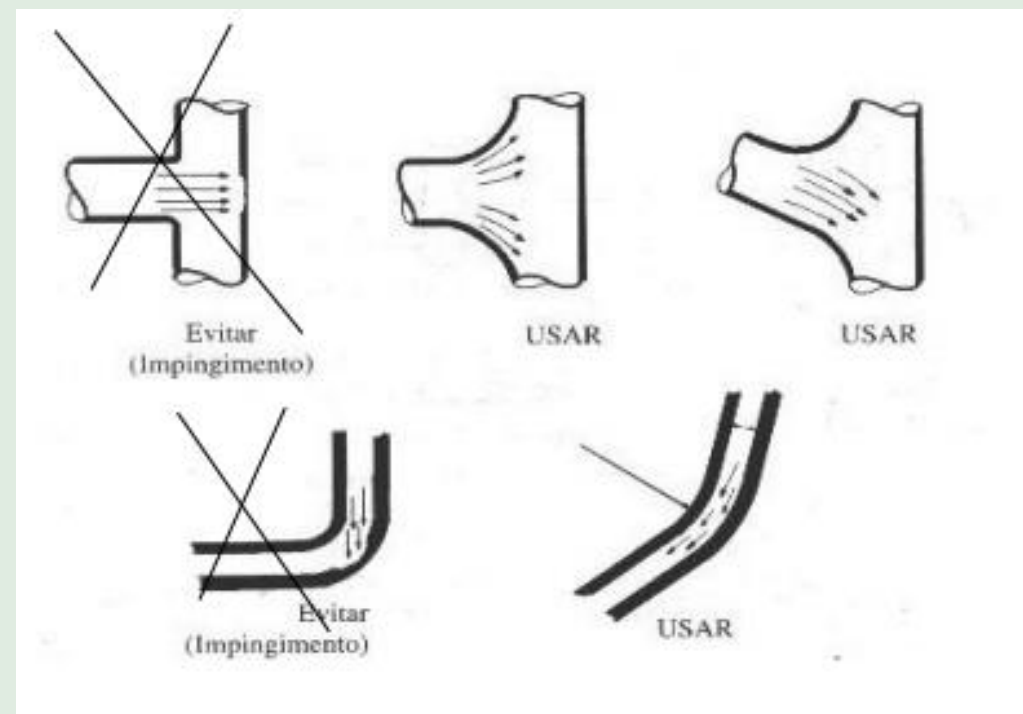
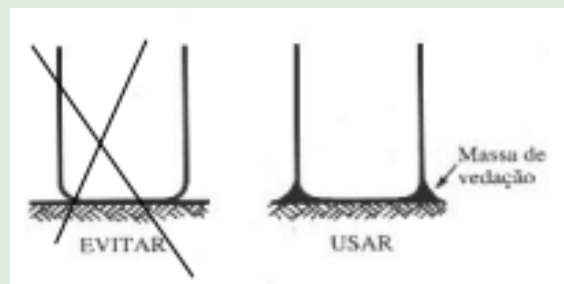
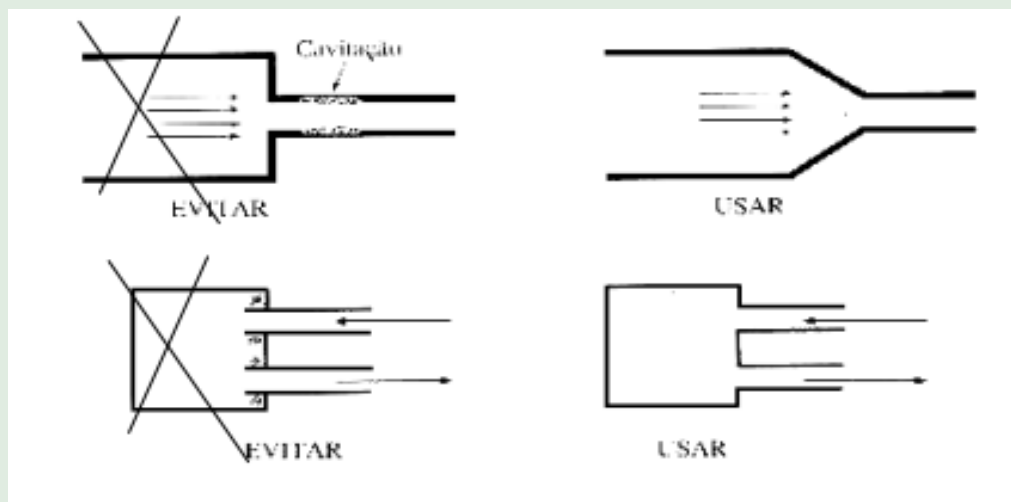
Los electrones para protección catódica puede suministrarse mediante

1) una fuente de potencia externa

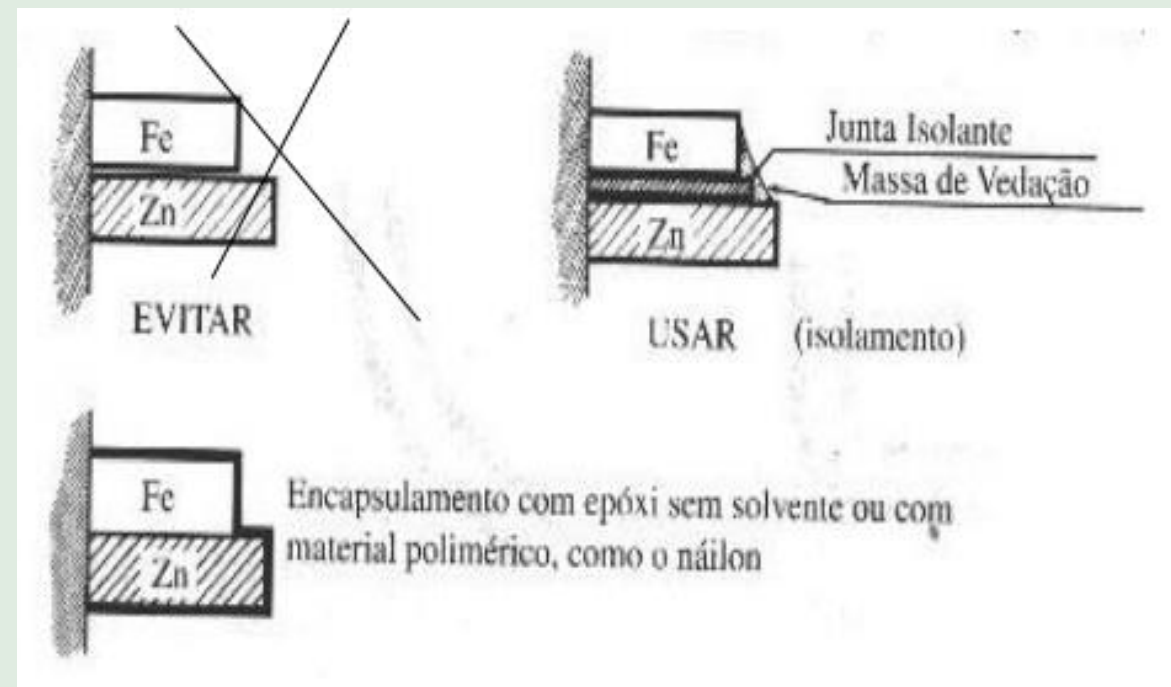
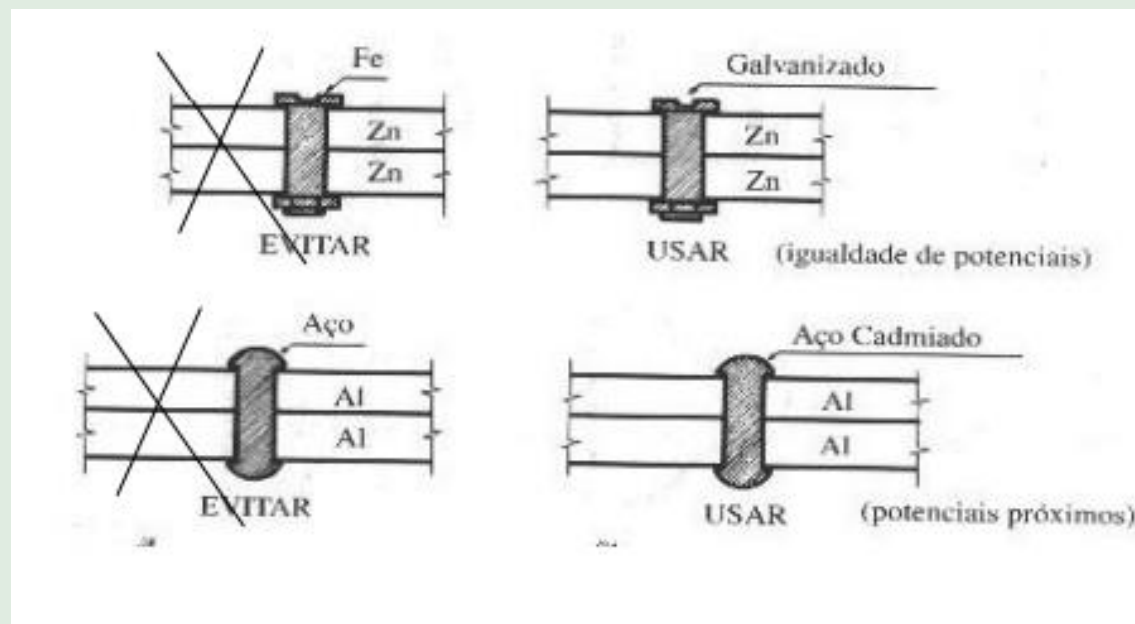
2) un acoplamiento galvánico con un metal más anódico que el que se está protegiendo.



# Recomendaciones finales



# Recomendaciones finales



# Recomendaciones finales

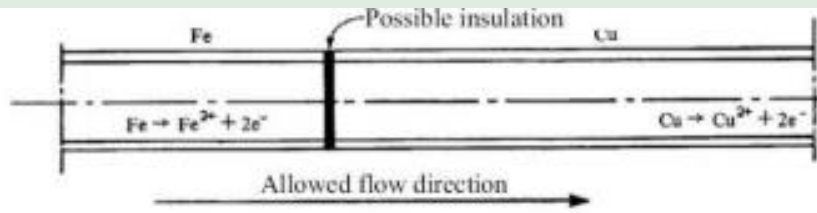


Figure 7.13 Potential variation and indication of appropriate flow direction when a more noble material is coupled to a less noble one.

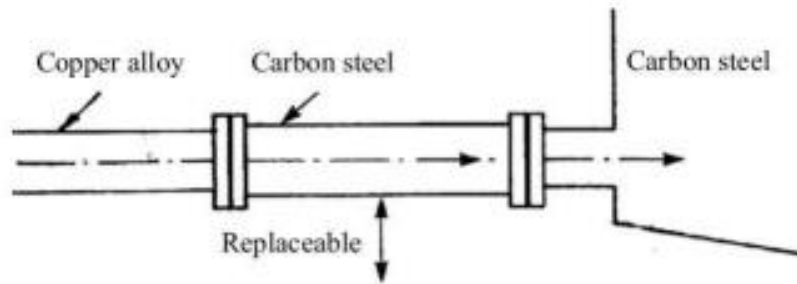


Figure 10.6 The part with highest corrosion rate should be easy to replace.

