

## “Oxidación y corrosión”

### Introducción

Uno de los factores que limitan la vida de las piezas metálicas en servicio es el ataque fisicoquímico que sufren por el medio que las rodea. Los dos componentes básicos del aire son el nitrógeno (78%) y el oxígeno (21%) y ambos tienen influencia sobre el medio. El nitrógeno apenas es activo, pero el O<sub>2</sub> es el responsable máximo de casi todos los procesos de oxidación y corrosión que se dan en los materiales expuestos a su acción. Dependiendo de la forma de actuar, el oxígeno puede hacerlo:

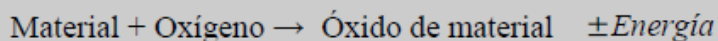
- En ambiente seco y cálido, así se provoca la **oxidación**.
- En ambiente húmedo y se origina la **corrosión**.

La lucha contra la corrosión es un problema complejo que origina fallos en las instalaciones ocasionando elevadas cuantías económicas y enormes dificultades porque depende de varios factores y cada caso requiere una solución diferente. Los mecanismos de deterioro son diferentes según se trate de materiales metálicos, cerámicos o polímeros.

- En los materiales metálicos, el proceso de deterioro se denomina oxidación y corrosión.
- En los cerámicos las condiciones para el deterioro han de ser extremas, y hablaremos también de corrosión.
- En los materiales polímeros se denomina degradación.

### Fundamentos de los procesos de oxidación

El fenómeno de oxidación viene dado al ceder electrones el elemento que se oxida al elemento oxidante, esto es, diremos que ocurre cuando un átomo inestable pierde un electrón, lo que permite que el átomo forme un compuesto nuevo con otro elemento.



- Si es +, la reacción es exotérmica → formación del óxido.
- Si es -, la reacción es endotérmica → será de difícil oxidación.

Esta reacción global, para la formación del óxido,  $M + 1/2O_2 \rightarrow MO$ , puede descomponerse en dos parciales:

- Una de **oxidación** (pérdida de electrones):  $M \rightarrow M^{2+} + 2e^-$
- Una de **reducción** (ganancia de electrones):  $1/2O_2 + 2e^- \rightarrow O^{2-}$

Básicamente, con lo visto anteriormente, existen dos tipos de reacciones químicas:

1) Aquellas en las cuales reaccionan iones o moléculas sin cambio aparente de la estructura electrónica de las partículas.

2) Reacciones en las cuales los iones o átomos experimentan cambios de estructura electrónica. En el segundo tipo de reacción puede haber transferencia real de electrones de una partícula a otra o la forma en que se compartan los electrones puede modificarse. Este último tipo de reacción que involucra cambios electrónicos se llama reacción de oxidación-reducción.

El **elemento oxidante** por excelencia es el  $O_2$ , aunque también la provocan el  $Cl_2$ ,  $S_2$ ,  $H_2$ ,  $Br_2$ ,  $SO_2$ ,  $SO_3$ ,  $CO$  y  $CO_2$ . Existían muchos ejemplos conocidos de esto. El hierro se enmohece y el carbón arde. En el enmohecimiento, el oxígeno se combina lentamente con el hierro formando óxido ferroso ( $Fe_2O_3$ ); en la combustión, se combina rápidamente con el carbón para formar  $CO_2$ . La observación de estas reacciones originó los términos oxidación "lenta" y "rápida". La oxidación se definió como el proceso mediante el cual hay pérdida aparente de electrones de un átomo o ión.

Existen algunos metales, especialmente resistentes a la oxidación como níquel, cromo, aluminio, cobre..., al igual que las aleaciones de las que forman parte, como ejemplo broces o aceros inoxidable.

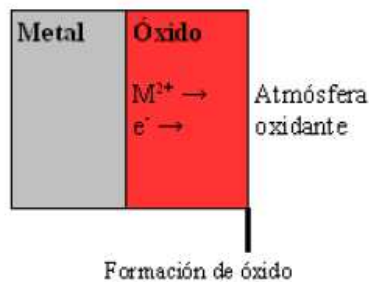
La **oxidación directa**, sin intervención de calor, se produce en los metales debido:

- Qué la acción del oxígeno se dará siempre porque está en la atmósfera.
- A menor estabilidad de átomos superficiales de los metales ( su enlace es menos energético que en los del interior)

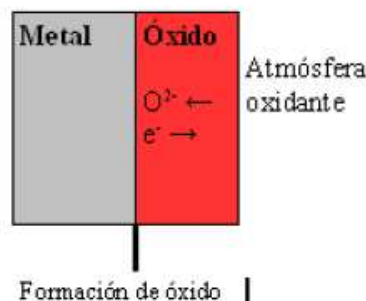
Hasta cierto límites de espesor y temperatura, la capa de **óxido puede servir de protección** e impedir que ésta siga avanzando. Pero al elevar la temperatura se puede agrietar la capa de óxido y así avanzar al interior. Es decir, una vez que se ha formado la capa de óxido esta protege el material

porque, para que progrese será necesario una de estas condiciones:

1. Que  $M^{2+}$  junto con los dos electrones atraviesen la capa de óxido por difusión en busca del oxígeno (**difusión catódica**).



2. Que los electrones atraviesen la capa de óxido y después de producida la reducción, los iones de  $O^{2-}$  atraviesen de nuevo dicha capa pero en sentido contrario, oxidando la interfase (**difusión anódica**).



## Corrosión y efectos de la misma

La corrosión causa el deterioro de todo tipo de material. En ella, podemos distinguir dos procesos:

· **Oxidación directa o Corrosión química.** (Resulta de la combinación de los átomos metálicos con los de la sustancia agresiva). Un material se disuelve en un medio líquido corrosivo. El material seguirá disolviéndose, hasta que se haya consumido todo o se sature el líquido. Ejemplo sal disuelta en agua.

· **Corrosión electroquímica.** (La corrosión electroquímica se origina por la presencia de pilas electroquímicas en las que el metal actúa como ánodo (cede electrones y los átomos del metal pasan a ser iones positivos o cationes) y por tanto se disuelve. Este tipo de corrosión exige la presencia de ambientes acuosos y, en general, con medios de conductividad electrolítica). Es decir, ocurre cuando los átomos de metal pierden electrones y se convierten en iones. Conforme se consume gradualmente el metal, se forma un subproducto de este proceso.

Ocurre con mayor frecuencia en ambiente acuoso, o en aire húmedo. En este proceso se crea un circuito eléctrico y el sistema se conoce como celda química. Ejemplo corrosión en tuberías de acero con agujeros con herrumbre como subproducto. Aunque en ocasiones estas celdas pueden ser de utilidad cuando intencionadamente se crea un circuito eléctrico para efectuar electrodeposición.

En el caso de la oxidación directa, toda la superficie metálica es afectada prácticamente por igual. En cambio, en las piezas que sufren corrosión electroquímica, solamente son afectadas las áreas anódicas, pero no las catódicas.

Por tanto, podemos definir la **corrosión** como el deterioro lento de un material por acción de un agente exterior que combina oxígeno del aire y la humedad y la **corrosión química** producida por la acción de los ácidos y álcalis.

A efectos de corrosión, son tan importantes las propiedades del medio como las del metal, y la favorecen todos los **factores que influyen positivamente sobre la velocidad de la reacción de oxidación**, que son:

- *Temperatura elevada*
- *Presencia de ácidos y álcalis (en definitiva del medio donde se encuentra, si es ácido, básico, salino, con impurezas, en agitación o reposo, temperatura, iluminación..).*
- *Carácter electroquímico*
- *Características del material: composición (las heterogeneidades químicas y estructurales, así como las tensiones internas, aceleran la oxidación), forma de la pieza (los surcos de mecanizado, grietas y orificios no permiten un buen pulido quedando partes oxidadas, y los esfuerzos de tracción también lo favorecen) y estado superficial.*

## **1.- Corrosión general**

Cuando se produce de forma homogénea en toda la superficie de la pieza dando lugar a una reducción de dimensiones y pérdida de peso. Generalmente es uniforme.

Consiste en una reacción electroquímica que actúa uniformemente en toda la superficie disminuyendo toda la sección. Se controla mediante cubiertas protectoras, inhibidores o protección catódica.

## **2.- Corrosión localizada o galvánica.**

Ocurre cuando ciertas áreas funcionan siempre como ánodo y otras como cátodo. Hay tres tipos celdas por composición, por tensiones y por concentración.

Tiene su origen en pares galvánicos. Éstos forman regiones donde queda localizado el efecto destructor formando hoyos, picaduras y surcos, es difícil de prevenir y se da en la superficie de las piezas.

El metal resulta picado en zonas localizadas, quedando la superficie con grandes rugosidades. En este caso, la capacidad de deformación del metal disminuye más rápidamente de lo que podía esperarse por la pérdida de masa.

### **2.1.- Corrosión Galvánica por composición**

Es la más común de todas y se establece cuando dos metales distintos entre sí actúan uno de ellos como ánodo y el otro como cátodo. Para reducir este tipo de corrosión se puede utilizar películas protectoras de óxidos también aislando un metal de otro conociendo la serie galvánica, en la que distintas aleaciones se ordenan de acuerdo con sus tendencias anódicas o catódicas en un entorno particular como agua dulce, salada, etc..

#### **2.1.1.- Corrosión intergranular**

Es la más peligrosa y se debe a la existencia de zonas catódicas formadas por impurezas contenidas en los contornos de los granos o cristales, llegando incluso a la destrucción de los mismos sin que apenas se presente la apariencia externa de corrosión, se produce una celda galvánica debida a impurezas o composición.

Se produce en los límites de los granos de una aleación o metal. Cuando se produce, se presenta una pérdida de resistencia y de ductibilidad del material. Se soluciona añadiendo elementos estabilizadores que impidan la formación de las regiones de estos precipitados.

#### **2.1.2.- Corrosión erosiva**

Es un fenómeno de corrosión unido al desgaste superficial provocado por la fricción entre dos superficies sólidas que da lugar a partículas de óxido que actúan también a modo de abrasivo.

Se produce también en ocasiones cuando dos superficies se encuentran en contacto y entre ellas un líquido a gran velocidad.

#### **2.1.3.- Corrosión con fatiga**

Combinación de esfuerzo mecánico y corrosivo. Se debe a la acción de un medio agresivo sobre el metal, sometido a la vez a esfuerzos variables.

## 2.2.- Corrosión bajo tensión o celda generada por tensiones.

Ocurre cuando un metal contiene regiones con distintas tensiones, aquellas con la más elevada o de más alta energía actúan como ánodo, en relación con las áreas de menor tensión que actúan de cátodo. Y aquellas con granos más finos o muy trabajados en frío, también son anódicas frente a las de grano grueso. Se trata por tanto de la acción galvánica.

Un material sometido a tracción en una determinada atmosfera, provoca una situación de fatiga. Cuando pasa un tiempo las fisuras que se producen se corroen. Cuando las fuerzas son cíclicas o repetitivas, se reduce la capacidad de un metal para soportar estos esfuerzos, los cuales producen la rotura de las películas de protección de óxidos que evitan la corrosión, con una mayor rapidez. Tiene como consecuencia la formación anódica en los puntos de rotura y los efectos son mucho más graves que cuando son estáticos, la rotura se produce mucho antes.

## 2.3.- Corrosión por celdas de concentración. Por picadura

Cuando un metal es expuesto a un electrolito no uniforme, por ejemplo, cuando la porción de un metal esta ante el menor contenido de oxígeno, se corroe. Como un metal con una gota de agua que crea un nivel. También la de picadura y hendidura. Se produce en zonas muy localizadas de una superficie metálica y da como resultado el desarrollo de cavidades y agujeros. La aparición de una picadura es lenta pero una vez formada su velocidad de crecimiento es muy rápida y muy peligrosa porque de repente da fallos inesperados. La utilización de inhibidores resulta muy útil para evitar este tipo de corrosión.

## Medios de protección frente la corrosión

La problemática de la corrosión es importante, pero no imposible de solucionar. Se utilizan diversas técnicas para controlar y evitar la corrosión se agrupan:

PROCEDIMIENTOS DE PROTECCIÓN CONTRA LA CORROSIÓN					
PROTECCIÓN POR RECUBRIMIENTOS METÁLICOS	PROTECCIÓN POR RECUBRIMIENTOS NO METÁLICOS	PROTECCIÓN EMPLEANDO INHIBIDORES	PROTECCIÓN EMPLEANDO PASIVADORES	PROTECCIÓN CATÓDICA	PROTECCIÓN EMPLEANDO METALES AUTOPROTECTOR
Tratamiento preliminar <ul style="list-style-type: none"> <li>• Pulido</li> <li>• Desengrasado</li> <li>• Decapado</li> </ul> Metalización de piezas. <ul style="list-style-type: none"> <li>• Electrólisis                             <ul style="list-style-type: none"> <li>➢ Cobreado</li> <li>➢ Cincado</li> <li>➢ Cadmiado</li> <li>➢ Cromado duro</li> </ul> </li> </ul> Por inmersión en baño <ul style="list-style-type: none"> <li>• Estañado (Sn)</li> <li>• Galvanizado (Zn)</li> <li>• Emplomado (Pb)</li> </ul> Otros. <ul style="list-style-type: none"> <li>• Metalización a pistola.</li> <li>• Cementación</li> <li>• Chapeado.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Pinturas y barnices</li> <li>• Esmaltado</li> <li>• Oxidación superficial</li> <li>• Fosfatación</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Anódicos</li> <li>• Catódicos</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Minio</li> <li>• Cromato de cinc</li> <li>• Pasivadores anódicos</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Con corriente exterior</li> <li>• Con ánodos de sacrificio</li> </ul>	Empleando materiales como: <ul style="list-style-type: none"> <li>• Metales puros: Ni, Cr, Ti, Al, Pb</li> <li>• Aleaciones:                             <ul style="list-style-type: none"> <li>➢ Aceros al Cr</li> <li>➢ Aceros al Ni</li> <li>➢ Aceros al Cr-Ni</li> </ul> </li> </ul>

**Actividad: entrega hasta el 23/11/20**

**Investiga definiciones y características de:**

**1\_ La pila de corrosión electroquímica o celda electroquímica**

**2\_ Tipos de corrosión:**

- *Tipos de corrosión química*
- *Tipos de corrosión electroquímica*

**3\_ Control de la corrosión por:**

- *Alteración del entorno*
- *Recubrimientos metálicos*
- *Recubrimientos no metálicos*

**4\_ Protección empleando inhibidores**

- *Protección empleando pasivadores o protección anódica*
- *Protección Catódica*
- *Protección empleando metales autoprotectores*