

- **CORROSIÓN POR APRIETE**
- **INTENSIDAD O GRADO DE CORROSIÓN**

Puede verse que el potencial electródico es un factor básico de la corrosión. Al tratar la intensidad o grado de corrosión, debe establecerse la diferencia entre potencial real **E** y el de equilibrio **E_{equil.}** Que tiende a existir en un metal en contacto con una solución dada. Tradicionalmente, el metal (**M**) es reactivo y su energía química favorece la reacción de oxidación.



Supóngase que el valor correspondiente de **E_{equil.}** es **-0.5 V**. Si el potencial electródico real es, también, **-0.5 V**, entonces el sobrepotencial es:

$$= E - E_{\text{equil.}}$$

Es nulo y la intensidad neta de corrosión es igual a cero. Se ilustra en le **figura 1**. Muestra la relación entre el sobrepotencial y la intensidad de la corrosión que se mide mediante una corriente eléctrica que se circula en la celda electroquímica. En la figura la corriente **i₀** que pasa lo mismo y otro sentido haciendo equilibrio, se le conoce como corriente de intercambio.

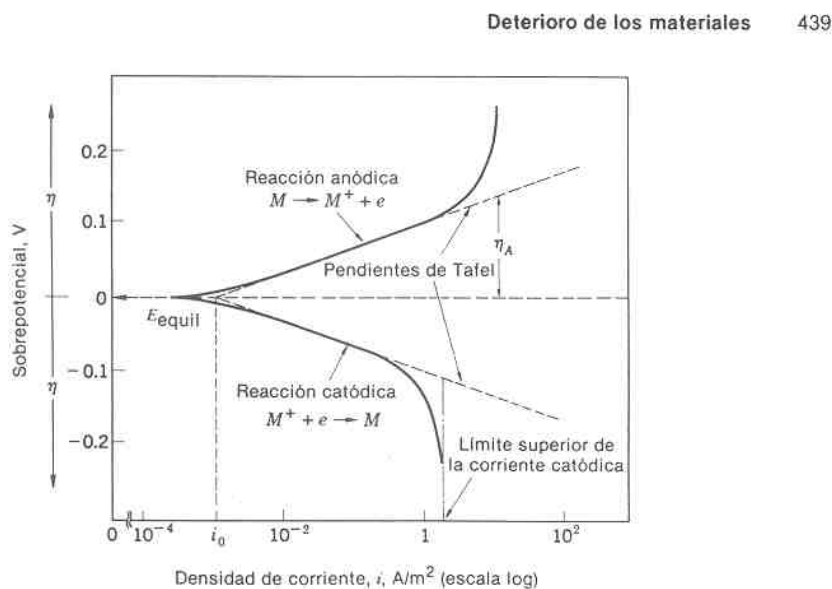


Figura 9.8 Esquema de la dependencia de la corriente de reacción sobre el sobrepotencial η . (Para convertir A/m^2 en A/cm^2 multiplíquese por 10^{-4} .)

Figura 1. Esquema de dependencia de la corriente de reacción sobre el sobrepotencial

Un instrumento moderno, el potenciostato, permite estudiar por separado las reacciones anódicas y catódica que ocurren en cierto electrodo. Considérese el sencillo caso en el que sólo se produce una reacción electroquímica en un electrodo. Si el potenciostato aplica al electrodo el potencial de equilibrio **E_{equil.}** De esta reacción, la densidad neta de corriente es cero; si el potencial se desplaza en la dirección positiva de manera que el sobrepotencial sea:

$$= 0.05 \text{ V}$$

Se favorece la reacción anódica. Una relación útil es: $a = \log (i/i_o)$.

En la cual a es la pendiente o cuesta de **TRAFEL**, la corriente anódica correspondiente al sobrepotencial a , i_o la corriente de intercambio.

Como ejemplo de un caso práctica de corrosión considerese un tubo de acero que conduce agua potable. Los productos de corrosión son iones hierro y compuestos de este metal como hidróxidos y óxidos. La intensidad de la corrosión depende de muchos factores, que comprenden la composición química del hierro y del agua, la temperatura, el flujo o gasto del agua y de cualquier potencial externo aplicado al hierro.

• REACCIONES ANÓDICAS Y CATÓDICAS

La analogía entre corrosión ordinaria y reacciones electródicas se pone de manifiesto en la **FIGURA 2** para el caso de corrosión de zinc en una solución ácida. Si se conectan estos dos electrodos los electrones fluirán por el conductor de conexión, permitiendo al zinc corroerse produciendo iones Zn^{++} (reacción anódica), en tanto que los iones H^+ se reducen a H_2 en el electrodo de hidrógeno (reacción catódica).

La reacción anódica se produce en ciertas áreas de la superficie del zinc, la reacción catódica se presenta en cátodos locales y los electrones fluyen en el zinc entre ánodos y cátodos. La localización de los ánodos y los cátodos cambio en el tiempo y por ello, en el zinc es pareja la corrosión superficial.

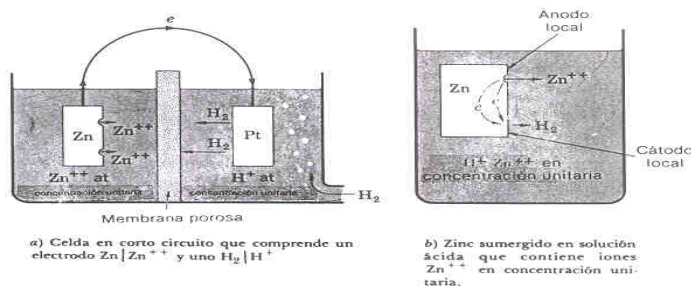


Figura 9.9 Diagrama de los electrodos que intervienen en la corrosión de zinc en dos condiciones experimentales diferentes. (Adaptado de M. G. Fontana y N. D. Greene, *Corrosion Engineering*, McGraw-Hill Book Company, Nueva York, 1967.)

Figura 2. Diagrama de electrodos que intervienen en la corrosión de zinc

• CORROSIÓN EN RENDIJAS

Se manifiesta como una característica de la reacción catódica que comprende oxígeno, también llamado **aeración diferencial**. En este tipo de corrosión las moléculas de oxígeno tienen baja solubilidad y escasa intensidad de difusión en soluciones acuosas. Por lo tanto, si una parte de la solución se encuentra en el interior de una rendija, esta porción pronto quedará agotado en oxígeno. El metal dentro de la rendija, se verá favorecido por la reacción anódica puesto que el metal adyacente al grueso de la solución todavía puede experimentar la reacción catódica en que interviene el oxígeno. Para compensar el exceso de cargas positivas en la hendedura, los aniones CL^- emigran hacia la rendija.

La hidrólisis subsecuente,



También incrementa la acidez de la solución. Luego, tanto los iones CL^- como los H^+ acrecientan la intensidad de la corrosión en el interior de la rendija.

Las reacciones redox pueden utilizarse para estimar la corrosión como en el ataque químico en el agua fuerte o bien para inhibirla. Considérese la siguiente reacción redox en la que interviene la hidracina, N_2H_4 .

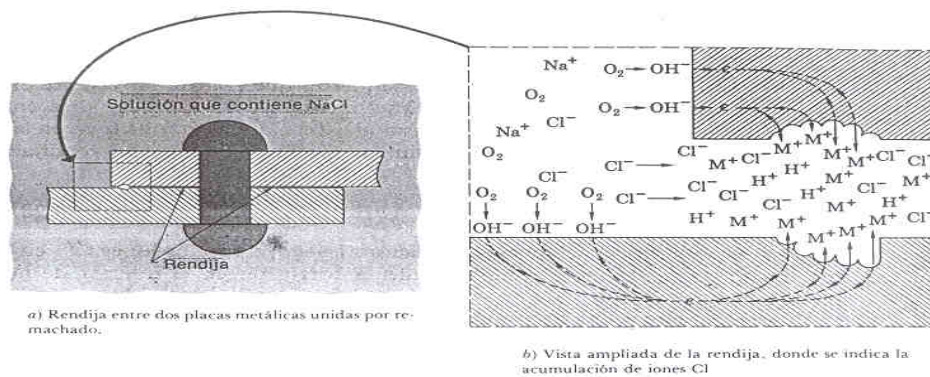


Figura 9.11 Esquema de la naturaleza de la corrosión en hendiduras, en las que interviene el agotamiento de oxígeno en la solución corrosiva. (Adaptado de M. G. Fontana y N. D. Greene, Corrosion Engineering, McGraw-Hill Book Company, Nueva York, 1967.

Figura 3. Esquema de la naturaleza de la corrosión en hendiduras, en las que interviene el agotamiento de oxígeno en la solución corrosiva

Puesto que la corriente de intercambio i_0 es intensa, las moléculas de hidracina se oxidan en áreas anódicas en el metal y causan la reducción del oxígeno en áreas catódicas. De esta manera la hidracina puede reducir el contenido de oxígeno en un medio corrosivo, como lo es el agua de enfriamiento de un sistema cerrado, protegiendo así el metal contra una corrosión considerable. Materiales como la hidracina reciben el nombre de inhibidores.

Cuando ciertos metales disímiles por ejemplo el cobre y el hierro están en contacto eléctrico en presencia de una solución acuosa, forman una celda galvánica. Los potenciales electroquímicos podrían causar grave corrosión del hierro, pero en gran número de casos el grado de corrosión de este metal depende, en la práctica, de la intensidad de difusión del oxígeno a través de la solución. Por ejemplo si se agrega un pequeño trozo de cobre a una gran placa de hierro sumergida en agua, casi no se altera el grado de corrosión del hierro.

El cobre funciona como área catódica para la reducción del oxígeno, pero lo mismo hacen otras áreas locales en el hierro; el resultado sería muy diferente si la placa de cobre fuera muy grande en comparación con la de hierro. Puesto que ahora la reacción catódica se presenta en un área grande, una intensa corriente de electrones puede derivarse del hierro, ocasionando así que la corrosión de este metal ocurra muy rápidamente.

Un buen diseño que considere la corrosión, evita que se formen celdas galvánicas de este tipo, ya sea por elección adecuada de los metales en contacto, por el aislamiento eléctrico de los metales en la junta.

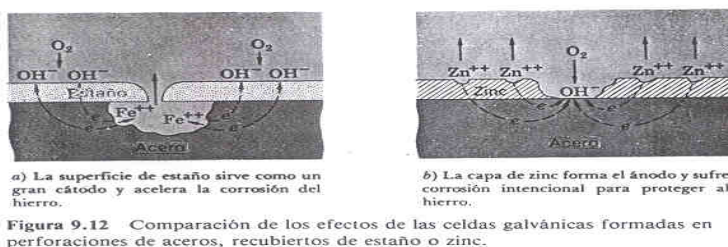


Figura 9.12 Comparación de los efectos de las celdas galvánicas formadas en perforaciones de aceros, recubiertos de estaño o zinc.

Figura 4. Comparación de los efectos de celdas galvánicas formadas en perforaciones de aceros, recubiertos de estaño o zinc.

• CORROSIÓN POR ROSAMIENTO

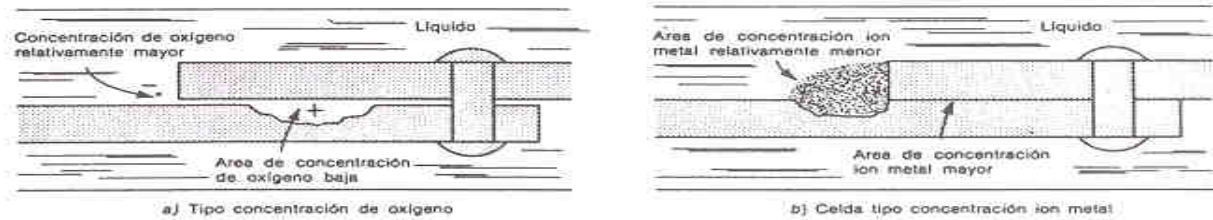


Fig. 15.10 Corrosión por grieta producida por: a) diferencia en la concentración de oxígeno, y b) diferencia en la concentración ion-metal. Nótese que en cada caso la corrosión tiene lugar donde hay deficiencia de oxígeno o de iones de metal. (Tomada del libro *Materials Engineering*, Special Report núm. 202, enero de 1963.)

Es un tipo común de daño a la superficie producido por vibración, la cual causa choques o rozamiento en la interfaz de superficie sometidas a altas cargas y estrechamiento ajustadas. Tal corrosión es común en superficies de ajustes por sujeción o de presión, ranuras de cuña, canales para llaves mecánicas y otras piezas estrechamente ajustadas, sujetas a un pequeño movimiento relativo. La corrosión por rozamiento destruye los cojinetes y las dimensiones y reduce las resistencias a la fatiga. Este tipo de corrosión es un fenómeno mecánico-químico.

(1) (2)

Figura 5. Corrosión por grieta producida por:

- Diferencia en la concentración de oxígeno.
- Diferencia en la concentración ion-metal.

Cuando dos componentes se rozan, fuerzas adhesivas hacen que pequeñas partículas de la superficie se suciden. Con continuos y ligeros movimientos, las partículas soldadas se arrancan de las superficies opuestas y reaccionan químicamente con la atmósfera, formando escombros o polvo en la unión. La figura 6. muestra la corrosión por rozamiento sobre el eje de un engrane de una bomba de lubricación durante una prueba de fatiga. Hay diversas formas en que la corrosión por rozamiento puede evitarse.

La más obvia es eliminar la fuente de vibración sujetando en forma más firme o montando de manera más rígida. Otros métodos incluyen el aumento de la dureza de las superficies de apareamiento, insertando empaquetaduras de hule en las uniones para absorber movimiento, lubricando con un medio seco y sellando toda el área con un material, como cemento de hule para excluir las atmósferas. Tratamientos de fortalecimiento como nitruración, picamiento con chorro de perdigones, rolado de la superficie, aromado o endurecimiento por flama y por inducción también disminuyen. La fractura resultante del rozamiento en ejes.

• Corrosión intergranular

Es otro ejemplo de corrosión no uniforme cuando existe una diferencia de potencial entre las fronteras de grano y el resto de la aleación. Este tipo de corrosión tiene lugar generalmente cuando ocurre la precipitación de una fase desde una solución sólida. Como la precipitación suele ocurrir más rápido en las fronteras de grano, el material en la vecindad de las fronteras de grano pierde cantidades del elemento disuelto, creando una diferencia de potencial, y la frontera de grano se disolverá preferentemente. A menudo el examen visual de la pieza no revelará la extensión del daño, y en la mayoría de los casos hay una apreciable pérdida en las propiedades mecánicas.

Las corrosiones intergranular tiene un efecto muy poderoso sobre las propiedades mecánicas del metal. La reducción en resistencia se debe no a la cantidad de metal eliminado, sino a la concentración de esfuerzos producida por las fisuras finas.

- **corrosión preferencial**

Una de las componentes puede ocurrir aun en aleaciones unifásicas de solución sólida. La dezincificación en latón es un ejemplo de esta clase de corrosión.

- **corrosión metal-líquido**

Este tipo de corrosión que se ha hecho crecientemente importante en ciertos tipos de reactores nucleares para la producción de energía atómica, metales líquidos como bismuto y sodio se utilizan como el medio de transferencia de calor. La trayectoria del metal líquido es un circuito cerrado con una parte a alta temperatura en la porción interna del reactor y la otra parte a menor temperatura en un intercambiador de calor. La solubilidad de un sólido en un líquido aumenta generalmente con la temperatura; por tanto, hay tendencia a que un Sólido se disuelva hasta su límite de solubilidad en la parte a alta temperatura y se deposite, debido al límite de solubilidad menor, en la parte más fría. El método más efectivo para controlar este tipo de corrosión es mediante el empleo de inhibidores.

- **métodos para combatir la corrosión**

Muchos métodos se emplean industrialmente para evitar la corrosión, mediante la selección de la aleación y estructura propias o por medio de protección de la superficie de un material dado. Los metodos más importantes son:

- Utilización de metales de alto grado de pureza
- Empleo de adiciones de aleación
- Utilización de tratamientos térmicos especiales
- Diseño adecuado
- Protección catódica
- Empleo de inhibidores
- Revestimientos superficiales

En la mayoría de los casos, la utilización de metales con alto grado de pureza tiende a reducir la corrosión por agujeros en la superficie, minimizando las inhomo- geneidades, con lo cual se mejora la resistencia a la corrosión.

Las adiciones de aleación pueden reducir la corrosión mediante diversos métodos por ejemplo, los aceros austeníticos inoxidables, cuando se enfrían a través de un intervalo de temperatura desde unos 900 hasta 1400, precipitan carburos de cromo en las fronteras de grano, precipitación que agota el cromo en las fronteras y las hace más susceptibles a corrosión intergranular. Este tipo de corrosión puede evitarse ya sea reduciendo el contenido de carbono a un valor bajo convirtiendo el carburo a una forma más estable. El último método se utiliza más ampliamente e incluye la adición de titanio o columbio. Estos elementos tienen gran afinidad por el carbono, produciendo carburos muy estables que no son solubles en austenita a alta temperatura. Esto deja muy poco carbono disponible para combinarlo con el cromo y da como resultado lo que se conoce como acero inoxidable estabilizado. Algunas adiciones de aleación mejoran la resistencia a la corrosión formando películas de óxido superficial no porosas y adherentes o ayudando a su formación. Esto es particularmente cierto en adiciones de manganeso y aluminio a aleaciones al cobre, en adiciones de molibdeno a aceros inoxidables y en adiciones de magnesio a aluminio.

El diseño adecuado debe mantener contacto con el agente de corrosión a un mínimo. Las uniones deben

diseñarse adecuadamente para reducir la tendencia a que los líquidos entren y sean retenidos. El contacto entre materiales alejados en la serie electromotriz debe evitarse; en caso contrario, deben separarse por hule o plástico para reducir la posibilidad de corrosión galvánico.

• corrosión de un remache

Como el aluminio es el ánodo respecto al acero, cuando se utiliza remaches para sujetar láminas de acero. Asimismo, si se utiliza un remache de acero para unir láminas de aluminio, entonces la corrosión galvánico subsuperficial de la lámina de aluminio dará como resultado remaches sueltos, deslizamiento, y posible daño estructural. Este tipo de corrosión puede evitarse aplicando un compuesto aislante no endurecible en el área donde la lámina y el remache o tuerca están en contacto, o aplicando una base de cromato de zinc a todas las superficies en contacto y luego revistiendo el área con una pintura de aluminio. Donde los sujetadores no se someten a altos esfuerzos, los puntos de contacto pueden aislarse con plásticos u otros mangos no metálicos, lanas, arandelas y piezas similares.

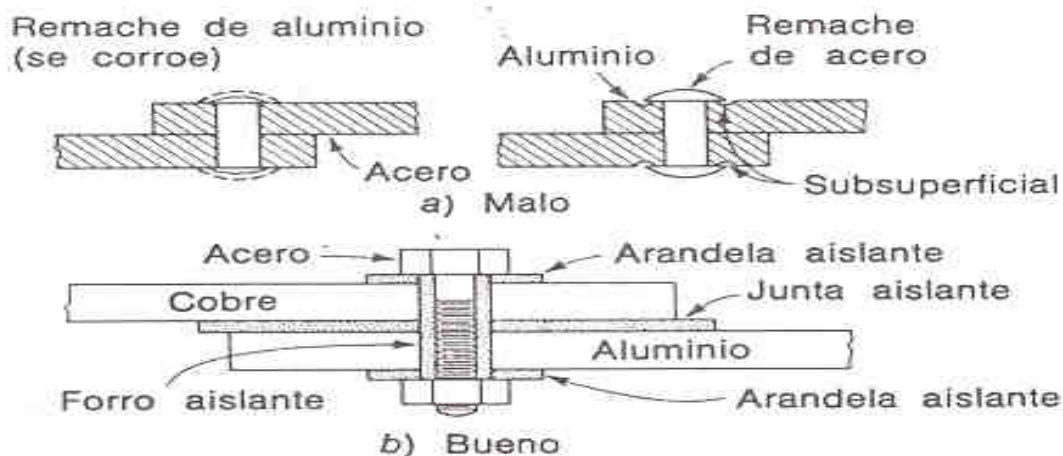


Fig. 15.15 Propuesta de diseño para minimizar la corrosión cuando se sujetan dos metales no similares. a) Corrosión de remaches de aluminio en placas de acero o placas de aluminio cuando se sujetan con un remache de acero. b) Práctica recomendada de usar materiales aislantes entre el tornillo de acero y las placas de cobre y aluminio. (Tomada del *Materials Engineering*, Special Report No. 202, enero de 1963.)

corrosión de un remache

Figura 6. Propuesta para diseño para minimizar la corrosión cuando se sujetan dos metales no similares.

- Corrosión de remaches de aluminio en placas de acero o placas de aluminio cuando se sujetan con un remache de acero.
- Práctica recomendada para usar materiales aislantes entre el tornillo de acero y las placas de cobre y aluminio.

La protección catódica se obtiene colocando el metal que normalmente sería corroído, en contacto eléctrico con uno que esté encima de 61 en la serie galvánica. De este modo, el metal más activo llega a ser el ánodo, lo cual es esencialmente una batería galvánica en la que el metal corroible se hace para funcionar como el cátodo. Los metales utilizados generalmente para proporcionar este tipo de protección son el zinc y el magnesio.

En algunos casos, la corriente directa protectora se obtiene por medio de una fuente de voltaje externa. En este caso, el ánodo suele consistir en un material relativamente inerte, como carbón, grafito o platino. Las estructuras más frecuentemente protegidas por este método son las tuberías subterráneas, los cascos de barcos y las calderas.

• Tipos de corrosión

Practicamente cualquier tipo de corrosión se puede explicar usando los principios básicos que acabamos de discutir. Sin embargo, hay varios casos de corrosión o fenómenos que se encuentran con frecuencia y a los cuales se les da nombres especiales y que merecen un análisis cuidadoso. También, estos casos comunes sirven como buenas ilustraciones de cómo aplicar los principios básicos. Los fenómenos que trataremos son:

- Unidades de corrosión.
- Corrosión galvánica, casos macroscópicos y microscópicos.
- Lixiviación o disolución selectiva (dezincificación, etc.).
- Daño por hidrógeno.
- Celdas de concentración de oxígeno, ataque en la línea de agua.
- Corrosión por picaduras y por redina.
- Efectos combinados mecánico-corrosivos.
- Corrosión con esfuerzo.
- Fatiga con corrosión.
- Efectos de la velocidad del líquido (corrosión con erosión y cavitación).

• Unidades de corrosión

En los ensayos de corrosión uniforme que analizaremos posteriormente en detalle, las muestras de un metal se miden y pesan antes de sumergirlas durante cierto tiempo. Generalmente se utilizan las siguientes unidades:

mdd: miligramos perdidos por decímetro cuadrado por día.

ppa: pulgadas corroidas por año.

mpa: mils corroidos por año (1 mil = 0.001 pulg).

Los dos últimos términos son preferibles porque nos permiten visualizar fácilmente el efecto a largo plazo. Estos valores se aplican a la corrosión uniforme y pueden utilizarse únicamente en el cálculo si no hay corrosión no uniforme, tal como la corrosión por picaduras.

Los inhibidores son agentes químicos que cuando se añaden a la solución corrosiva, reducen o eliminan su efecto corrosivo. En la mayoría de los casos, el inhibidor formará una capa protectora sobre la superficie del metal. Los inhibidores se agregan a las mezclas anticongelantes utilizadas en los radiadores de los automóviles.

Cuando se agregan a la solución corrosiva, los agentes de oxidación producirán películas de óxido sobre aluminio, cromo y manganeso. Las pinturas y otros revestimientos orgánicos se utilizan principalmente para mejorar la apariencia de las superficies y estructuras. El empleo de pintura para proteger de la corrosión sólo es secundario y de poca importancia económica para la industria de las pinturas. La pintura proporciona una película protectora para el metal y es efectiva sólo durante el tiempo que se conserve intacta.

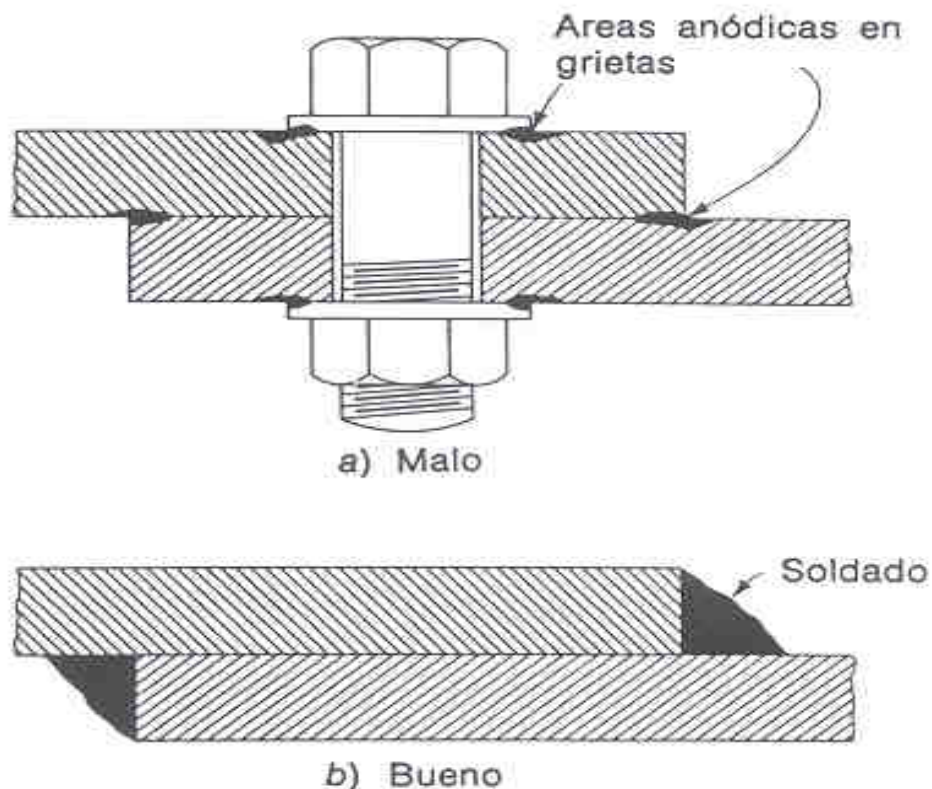


Fig. 15.16 a) Corrosión por grieta entre placas cuando están sujetadas conjuntamente. b) Una práctica recomendada, si es posible, es sujetar las placas por soldado. (Tomada del libro *Materials engineering*, Special Report núm. 202, enero de 1963).

Introducción

En esta investigación el tema central es la corrosión que no es el tema favorito de los ingenieros. Muchos ingenieros diseñaron y proyectaron un nuevo componente o proceso con un rendimiento excepcional se encontraron con fallas prematuras debidas a la corrosión. Además, a pesar de la investigación activa de los ingenieros dedicados a la corrosión, una simple visita a un patio de chatarra mostrará que un gran porcentaje de automóviles y artefactos domésticos todavía fallan debido a la corrosión.

En el lado positivo, hay verdadera satisfacción en el diseño de un componente que pueda resistir condiciones de servicio severas bajo las cuales otras piezas fallan. Por ejemplo, un objetivo importante en el desarrollo de la turbina de gas es hacerla apropiada para una aplicación de la corrosión. La clave para el problema es la comprensión de la naturaleza de la corrosión y cómo diversas estructuras reaccionan ante ella.

En mi caso me a tocado investigar sobre la corrosión por apriete donde vamos a tratar diferentes casos, que es lo que la produce, como se produce, efectos, Encontraremos que en la mayoría de los casos la corrosión no se evita por completo, pero el objetivo es el de evitar el deterioro de los componentes debido a la corrosión. Por ejemplo, durante mucho tiempo el automóvil promedio se convertía en chatarra debido a la corrosión de la carrocería, pero ahora la vida se ha duplicado por medio de una combinación de recubrimientos.

Finalmente, los metales, los materiales cerámicos y los plásticos sufren el ataque de diversas atmósferas y soluciones. Sin embargo, pronto aprenderemos que la corrosión de los materiales metálicos es de naturaleza

electroquímica, mientras que los materiales no metálicos se corroen porque estos forman soluciones simples con otros materiales. Por lo tanto, primero consideraremos la corrosión de los materiales metálicos porque es la reacción más compleja.

conclusión

La corrosión tiene lugar debido a la solución o a otra reacción de la superficie de un componente con su medio ambiente. En el caso de los metales, cada caso de corrosión se puede estudiar como una celda electroquímica en la cual el metal entra en solución, es decir, se corroe en el ánodo. Para que el proceso continúe, los electrones que quedaron en el sólido en el punto de solución deben viajar a través de la estructura y consumirse en el cátodo. La reacción más común, que se observa en la oxidación del hierro, es la reacción con agua y oxígeno para producir iones hidroxilo: $2H_2O + O_2 + 4e \rightarrow 4OH^-$. El óxido es en realidad hidróxido férrico, o también se puede considerar como óxido férrico hidratado.

Un punto de iniciación para calcular la tendencia de un metal o de una aleación a corroerse es su potencial de semicelda, este potencial es el voltaje que desarrolla cuando se conecta a un electrodo estándar. Sin embargo, mientras que esto muestra que elementos, tales como el aluminio y el magnesio, tienen una alta tendencia a corroerse, no nos dice nada acerca de la naturaleza del producto de corrosión, lo cual es importante. El ensayo nos da una idea de la tasa de corrosión, la cual se determina por la corriente o por el flujo de electrones. Si se forma una película pasiva o no reactiva, la corrosión se suspenderá. En el estudio de la corrosión se ha desarrollado una gran cantidad de términos especializados.

Oxidación de metales en gases es un caso especializado de corrosión y está regido por una combinación de la tendencia que tiene un metal para reaccionar y si se forma o no una costra protectora. Finalmente, es posible la corrosión tanto en los materiales cerámicos como poliméricos, aunque por lo general no es tan predominante como en los metales.

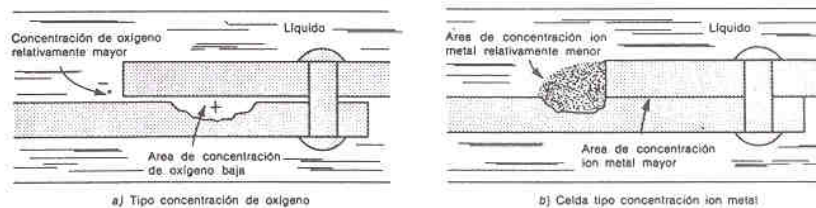


Fig. 15.10 Corrosión por grieta producida por: a) diferencia en la concentración de oxígeno, y b) diferencia en la concentración ión-metal. Nótese que en cada caso la corrosión tiene lugar donde hay deficiencia de oxígeno o de iones de metal. (Tomada del libro *Materials Engineering*, Special Report núm. 202, enero de 1963.)

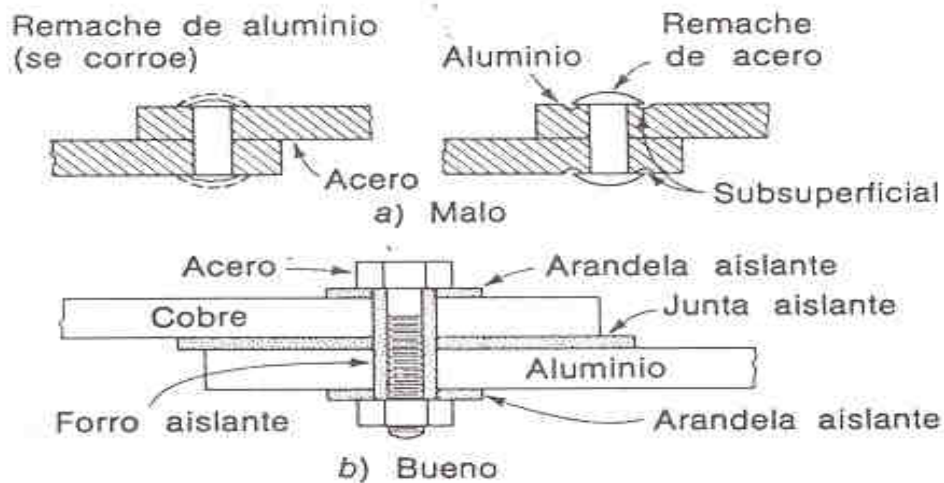


Fig. 15.15 Propuesta de diseño para minimizar la corrosión cuando se sujetan dos metales no similares. a) Corrosión de remaches de aluminio en placas de acero o placas de aluminio cuando se sujetan con un remache de acero. b) Práctica recomendada de usar materiales aislantes entre el tornillo de acero y las placas de cobre y aluminio. (Tomada del *Materials Engineering*, Special Report No. 202, enero de 1963.)