

TEMA VII

Deterioro de Materiales

LECCIÓN 9

Oxidación y Corrosión

9.1 INTRODUCCIÓN

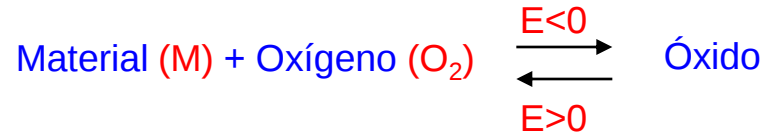
Deterioro de un material por interacción química con su entorno:

- **Oxidación**: reacción del material con el oxígeno atmosférico (**corrosión seca**)
- **Corrosión**: proceso electroquímico que se verifica en soluciones acuosas



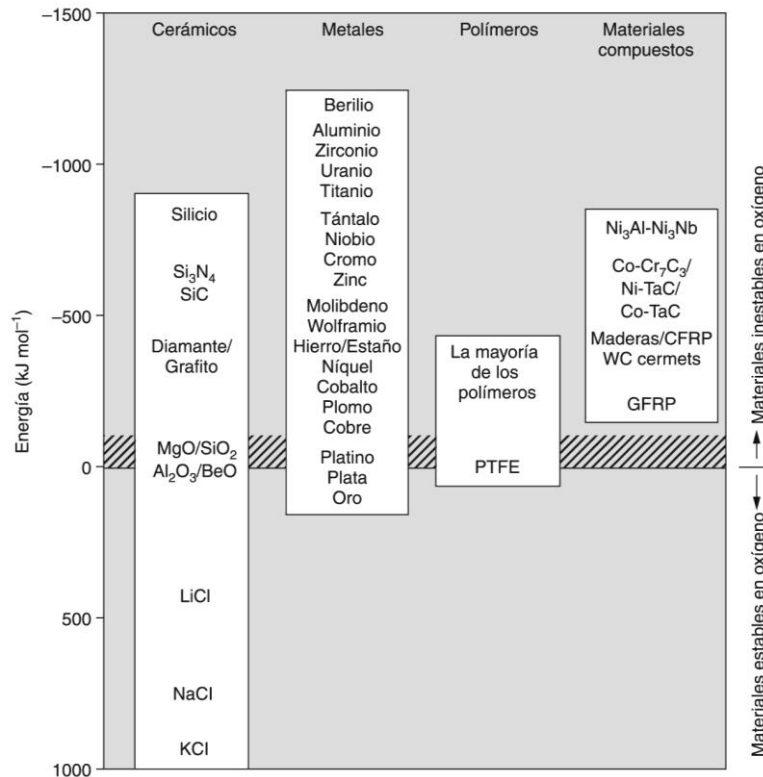
9.2 OXIDACIÓN

Energética de la oxidación



Energía de formación del óxido

- Positiva ($E > 0$) $\Rightarrow$ Material estable
- Negativa ($E < 0$) $\Rightarrow$ Material oxidable



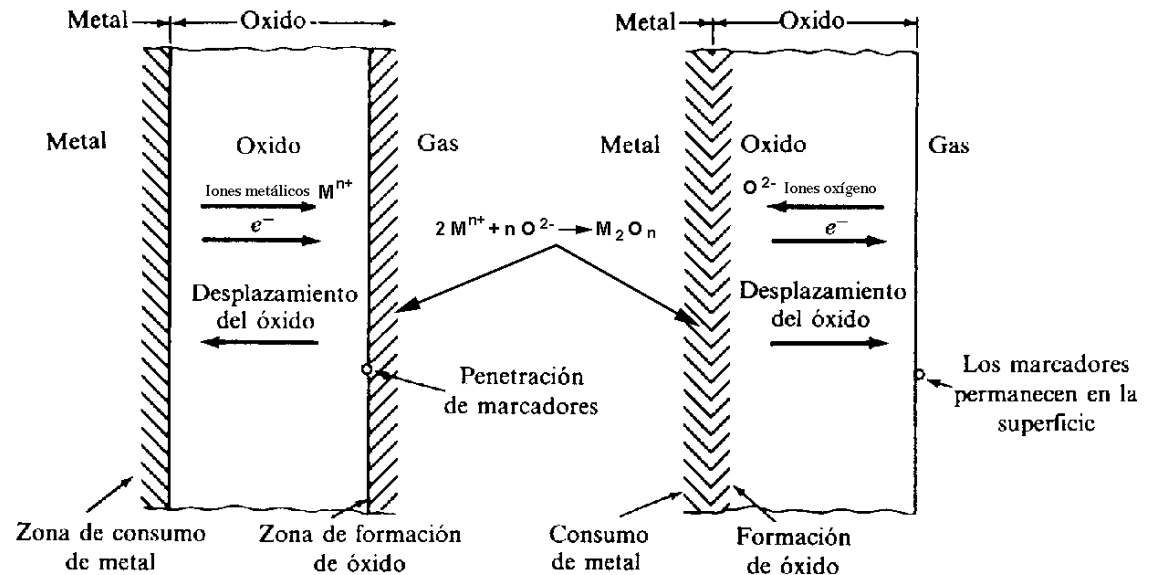
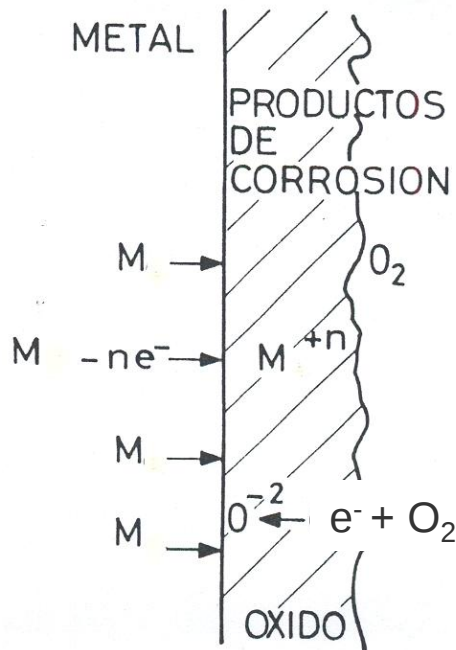
Energías de formación de óxidos a 273 K.

Material (óxido)	Energía (kJ mol ⁻¹ de oxígeno, O ₂)	Material (óxido)	Energía (kJ mol ⁻¹ de oxígeno, O ₂)
Berilio (BeO)	-1182	Maderas, mayoría de polímeros, CFRP	≈ -400
Magnesio (MgO)	-1162	Diamante, grafito (CO ₂)	-389
Aluminio (Al ₂ O ₃)	-1045	Cermets de carburo de wolframio (principalmente WC) (WO ₃ +CO ₂)	-349
Zirconio (ZrO ₂)	-1028	Plomo (Pb ₃ O ₄)	-309
Uranio (U ₃ O ₈)	≈ -1000	Cobre (CuO)	-254
Titanio (TiO)	-848	GFRP	≈ -200
Silicio (SiO ₂)	-836	Platino (PtO ₂)	≈ -160
Tántalo (Ta ₂ O ₅)	-764	Plata (Ag ₂ O)	-5
Niobio (Nb ₂ O ₅)	-757	PTFE	≈ 0
Cromo (Cr ₂ O ₃)	-701	Oro (Au ₂ O ₃)	+80
Zinc (ZnO)	-636	Haluros alcalinos	≈ +400 a ≈ +1400
Nitruro de silicio, Si ₃ N ₄ (3SiO ₂ +2N ₂)	≈ -629	Magnesia, MgO	
Carburo de silicio, SiC (SiO ₂ +CO ₂)	≈ -580	Sílice, SiO ₂	
Molibdeno (MoO ₂)	-534	Alúmina, Al ₂ O ₃	
Wolframio (WO ₃)	-510	Berilia, BeO	
Hierro (Fe ₃ O ₄)	-508		
Estaño (SnO)	-500		
Níquel (NiO)	-439		
Cobalto (CoO)	-422		

9.3 MICROMECHANISMOS DE OXIDACIÓN

La reacción simplificada $M + O \rightarrow MO$ se realiza en dos etapas:

- 1) el metal pasa a ión, cediendo electrones: $M \rightarrow M^{n+} + ne^{-}$
- 2) los electrones son captados por el oxígeno y forman el ión: $1/2O_2 + 2e^{-} \rightarrow O^{2-}$



La oxidación forma capa de óxido que aumenta de espesor recubriendo el material

9.4 TIPOLOGÍA DE LAS CAPAS DE ÓXIDO

Existen 3 comportamientos dependiendo de los volúmenes relativos de óxido y de metal:

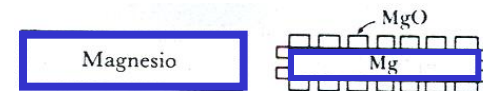
Relación de Pilling - Bedworth (P.B.)

$$P.B. = \frac{\text{Volumen de óxido producido}}{\text{Volumen de metal consumido}}$$

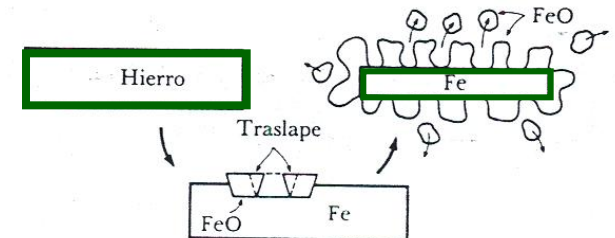
$$P.B. = \frac{M_{\text{óxido}} \cdot \rho_{\text{metal}}}{n \cdot M_{\text{metal}} \cdot \rho_{\text{óxido}}}$$

Metal y óxido	Densidad del óxido (g/cm³)	Relación de Pilling-Bedworth
Mg-MgO	3.6	0.8
Al-Al ₂ O ₃	4.0	1.3
Ti-TiO ₂	5.1	1.5
Zr-ZrO ₂	5.6	1.5
Fe-Fe ₂ O ₃	5.3	2.1
Cr-Cr ₂ O ₃	5.1	2.1
Cu-Cu ₂ O	6.2	1.6
Ni-NiO	6.9	1.6
Si-SiO ₂	2.7	1.9
U-UO ₂	11.1	1.9
W-WO ₃	7.3	3.3

P.B. < 1 ⇒ Óxido poroso y poco protector



P.B. > 2 ⇒ Exceso óxido genera agrietamiento



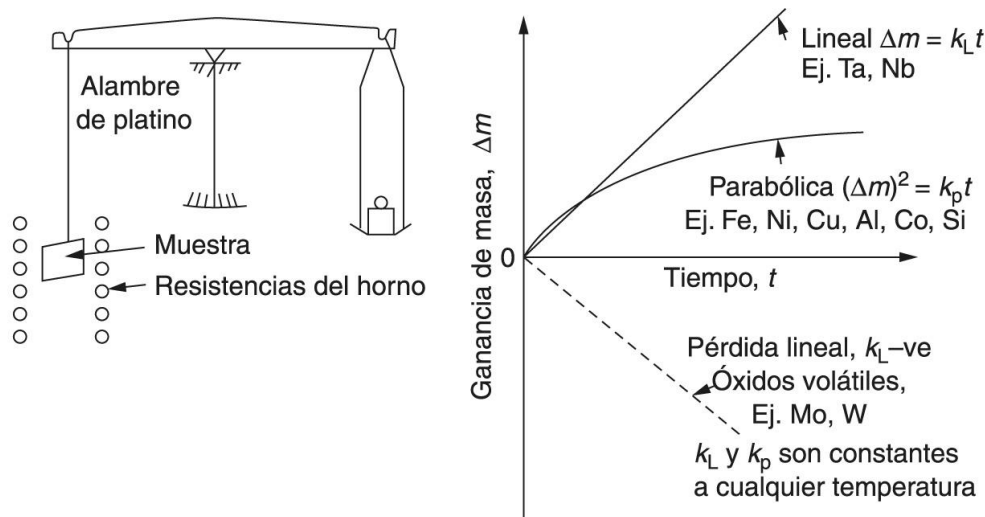
1 < P.B. < 2 ⇒ Óxido protector



9.5 CINÉTICA DE LA OXIDACIÓN

La **velocidad de oxidación** de metales se expresa como ganancia en peso por unidad de área

Medida de las velocidades de oxidación.



- Si el óxido es poroso:

Relación **lineal**: $\Delta m = K_L \cdot t$

O_2 tiene acceso continuo al metal

- Si la capa no es porosa
y existe difusión iónica:

Relación **parabólica**: $(\Delta m)^2 = K_p \cdot t$

- Si la capa no es porosa y no existe difusión electrónica:

Relación **logarítmica**: $\Delta m = K_e \cdot \ln(c \cdot t + a)$ ($c, a = \text{ctes.}$)

La oxidación es un fenómeno **térmicamente activado**

$$\left\{ \begin{array}{l} K_L = A_L e^{-Q_L / RT} \\ K_P = A_P e^{-Q_P / RT} \\ K_e = A_e e^{-Q_e / RT} \end{array} \right.$$

9.6 PROTECCIÓN FRENTE A LA OXIDACIÓN

- Acción del **propio óxido** (salvo los óxidos no protectores o muy frágiles)
- Adición de ciertos **elementos de aleación** (Ni, Cr y Co al hierro)
- **Recubrimientos** con capas protectoras (pinturas, plásticos, cerámicas, ...)

Recubrimientos **metálicos**: acero galvanizado, hojalata ...

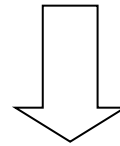
Recubrimientos **inorgánicos**: acero vidriado, pavonado ...

Recubrimientos **orgánicos**: pinturas, imprimaciones, barnices ...



9.7 CORROSIÓN

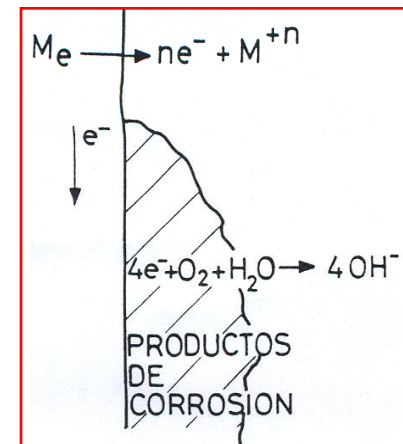
- La oxidación a temperatura ambiente en condiciones secas es muy ligera y aumenta rápidamente con la temperatura
- En **condiciones de humedad**, la situación cambia y el acero, por ejemplo, se corroe rápidamente a temperatura ambiente



CORROSIÓN ELECTROQUÍMICA

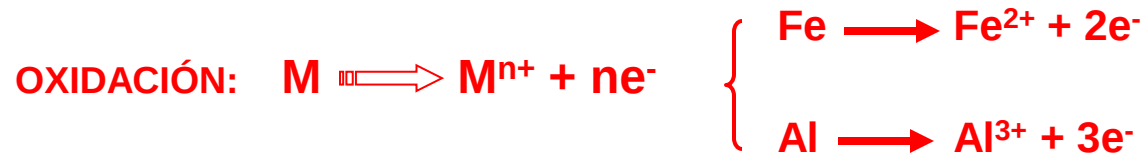


- Gran trascendencia económica (**3.5% PIB**)

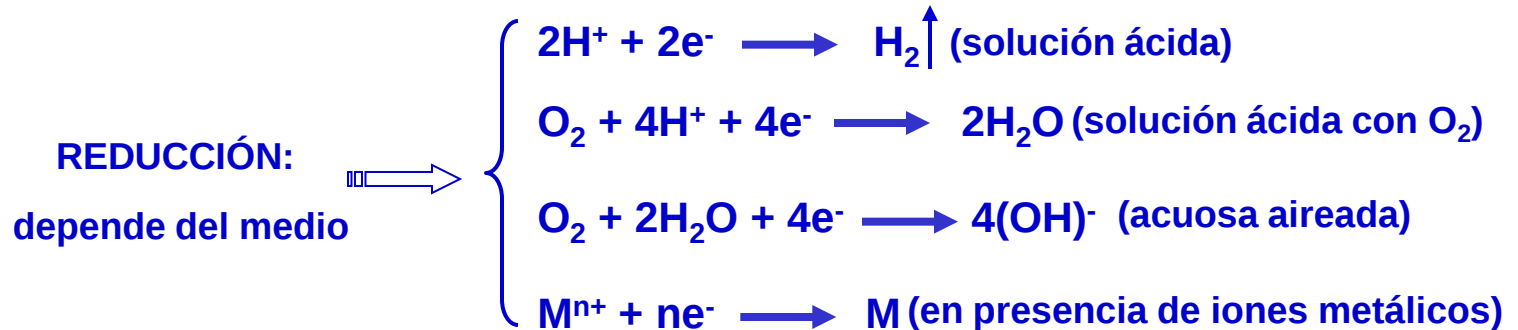


9.8 CONSIDERACIONES ELECTROQUÍMICAS

- El proceso de corrosión es electroquímico $\Rightarrow$ Hay **transferencia de electrones** entre especies



Reacción anódica (ánodo): producción de electrones



Reacción catódica (cátodo): consumo de electrones

- Las reacciones electroquímicas totales se obtienen por **combinación** de las **semirreacciones** de **oxidación y reducción**

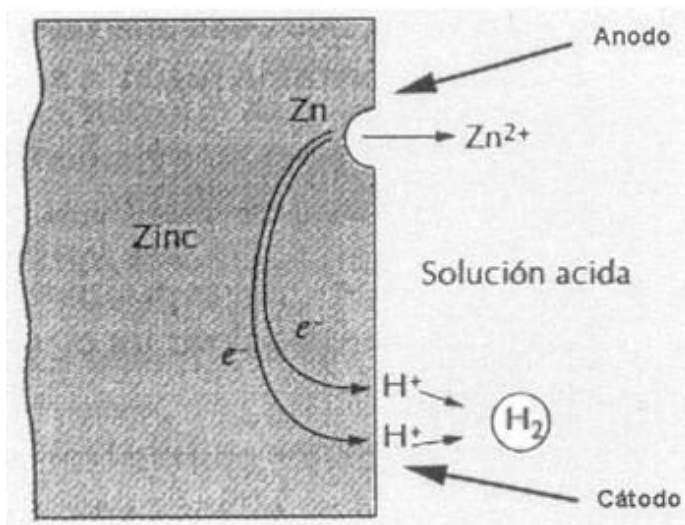
- En medios acuosos no aireados:



- En medios acuosos aireados:



Ejemplo: Zn sumergido en una disolución ácida

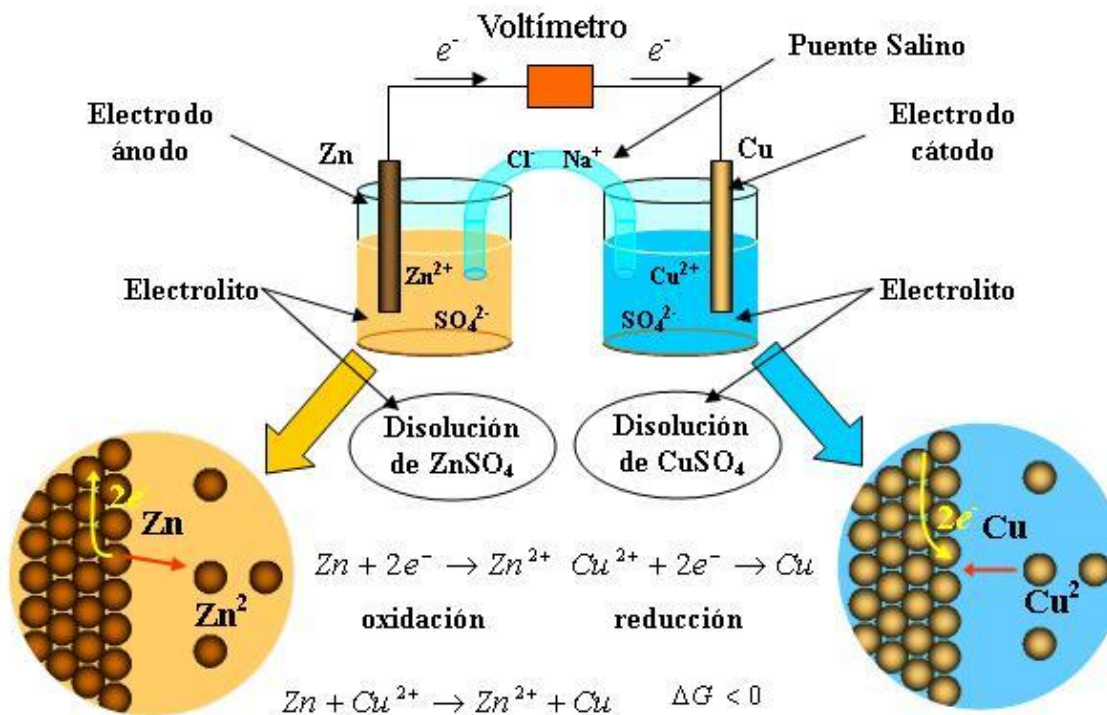


Reacción electroquímica global:



9.9 SERIE ELECTROQUÍMICA

- En la corrosión electroquímica hay flujos electrónicos $\Rightarrow$ Posibilidad de medir voltajes



Semipila standard $\Rightarrow$ Electrodo de un metal puro sumergido en una disolución 1 M de sus propios iones a **25 °C** y **1 atm**

Electrodo de referencia: $\text{H}_2 \longrightarrow 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$ ($E^0 = 0$)

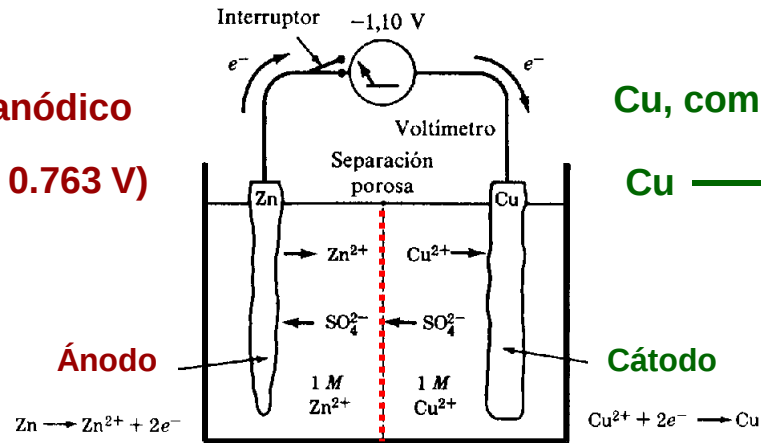
SERIE ELECTROQUÍMICA

	Reacción de oxidación (corrosión)	Potencial de electrodo, E^0 (voltios frente a electrodo estándar de hidrógeno)
Más catódico (menor tendencia a la corrosión) ↑	$\text{Au} \rightarrow \text{Au}^{3+} + 3\text{e}^-$	+1,498
	$2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^-$	+1,229
	$\text{Pt} \rightarrow \text{Pt}^{2+} + 2\text{e}^-$	+1,200
	$\text{Ag} \rightarrow \text{Ag}^+ + \text{e}^-$	+0,799
	$2\text{Hg} \rightarrow \text{Hg}_2^{2+} + 2\text{e}^-$	+0,788
	$\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{e}^-$	+0,771
	$4(\text{OH})^- \rightarrow \text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^-$	+0,401
	$\text{Cu} \rightarrow \text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^-$	+0,337
	$\text{Sn}^{2+} \rightarrow \text{Sn}^{4+} + 2\text{e}^-$	+0,150
	$\text{H}_2 \rightarrow 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$	0,000
Más anódico (mayor tendencia a la corrosión) ↓	$\text{Pb} \rightarrow \text{Pb}^{2+} + 2\text{e}^-$	-0,126
	$\text{Sn} \rightarrow \text{Sn}^{2+} + 2\text{e}^-$	-0,136
	$\text{Ni} \rightarrow \text{Ni}^{2+} + 2\text{e}^-$	-0,250
	$\text{Co} \rightarrow \text{Co}^{2+} + 2\text{e}^-$	-0,277
	$\text{Cd} \rightarrow \text{Cd}^{2+} + 2\text{e}^-$	-0,403
	$\text{Fe} \rightarrow \text{Fe}^{2+} + 2\text{e}^-$	-0,440
	$\text{Cr} \rightarrow \text{Cr}^{3+} + 3\text{e}^-$	-0,744
	$\text{Zn} \rightarrow \text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^-$	-0,763
	$\text{Al} \rightarrow \text{Al}^{3+} + 3\text{e}^-$	-1,662
	$\text{Mg} \rightarrow \text{Mg}^{2+} + 2\text{e}^-$	-2,363
	$\text{Na} \rightarrow \text{Na}^+ + \text{e}^-$	-2,714

Las reacciones se escriben como semiceldas anódicas. La reacción de semicelda más negativa, la más anódica, presenta mayor tendencia a que aparezca la corrosión u oxidación.

Ejemplo: celda electroquímica Zn - Cu

Zn, comportamiento más anódico



Cu, comportamiento más catódico



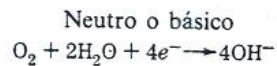
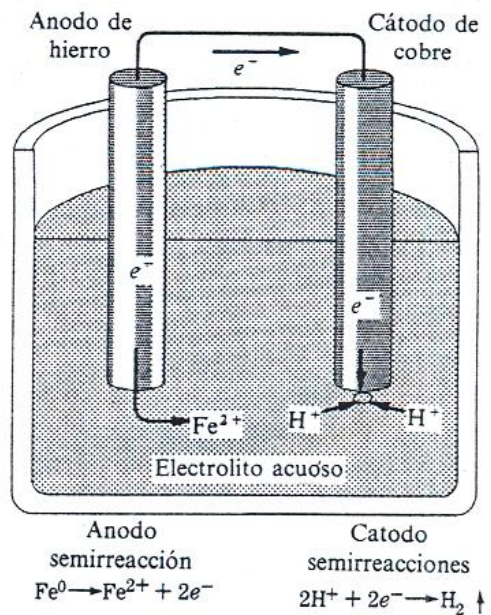
Fuerza electromotriz (potencial electroquímico total):



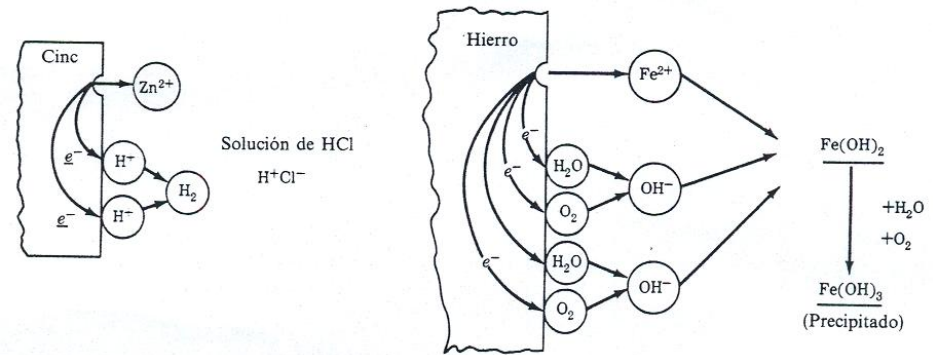
9.9 SERIES GALVÁNICAS

Cuando los electrodos no se encuentran en soluciones de sus propias sales, aparecen otras situaciones de corrosión:

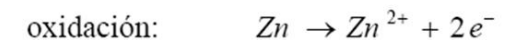
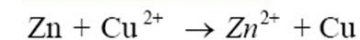
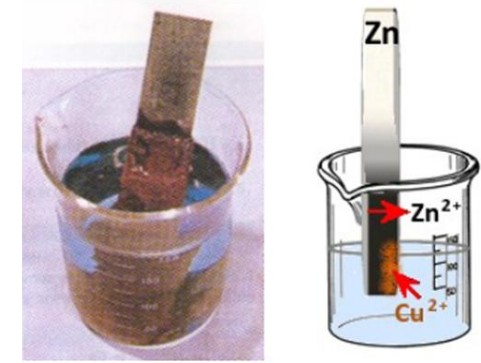
Dos metales distintos en electrolito donde inicialmente no hay iones metálicos (par galvánico)



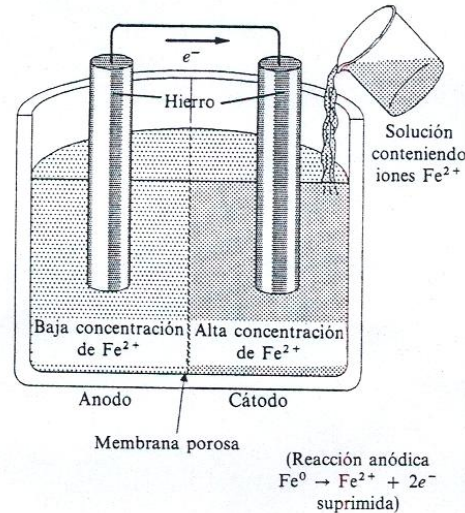
Un metal con diferencias en estructura y/o composición microscópica (disolución)



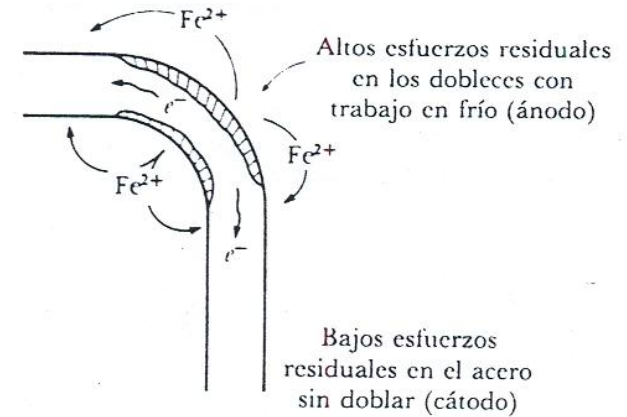
Un metal en un electrolito con iones de otro metal distinto



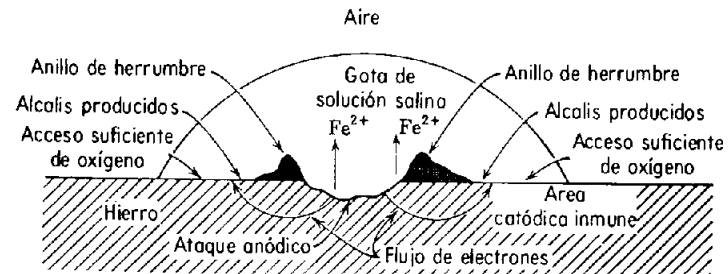
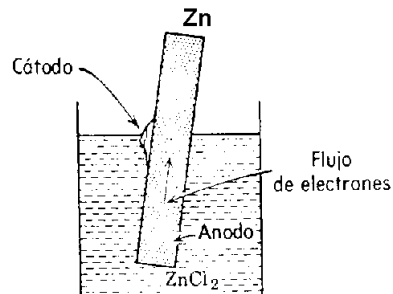
Un metal en un
electrolito con
diferente
concentración
(concentración
diferencial)



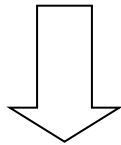
Un metal que contiene regiones
con diferentes esfuerzos locales



Un metal en contacto con un electrolito cuando existe diferencia en concentración de O_2
(aireación diferencial)



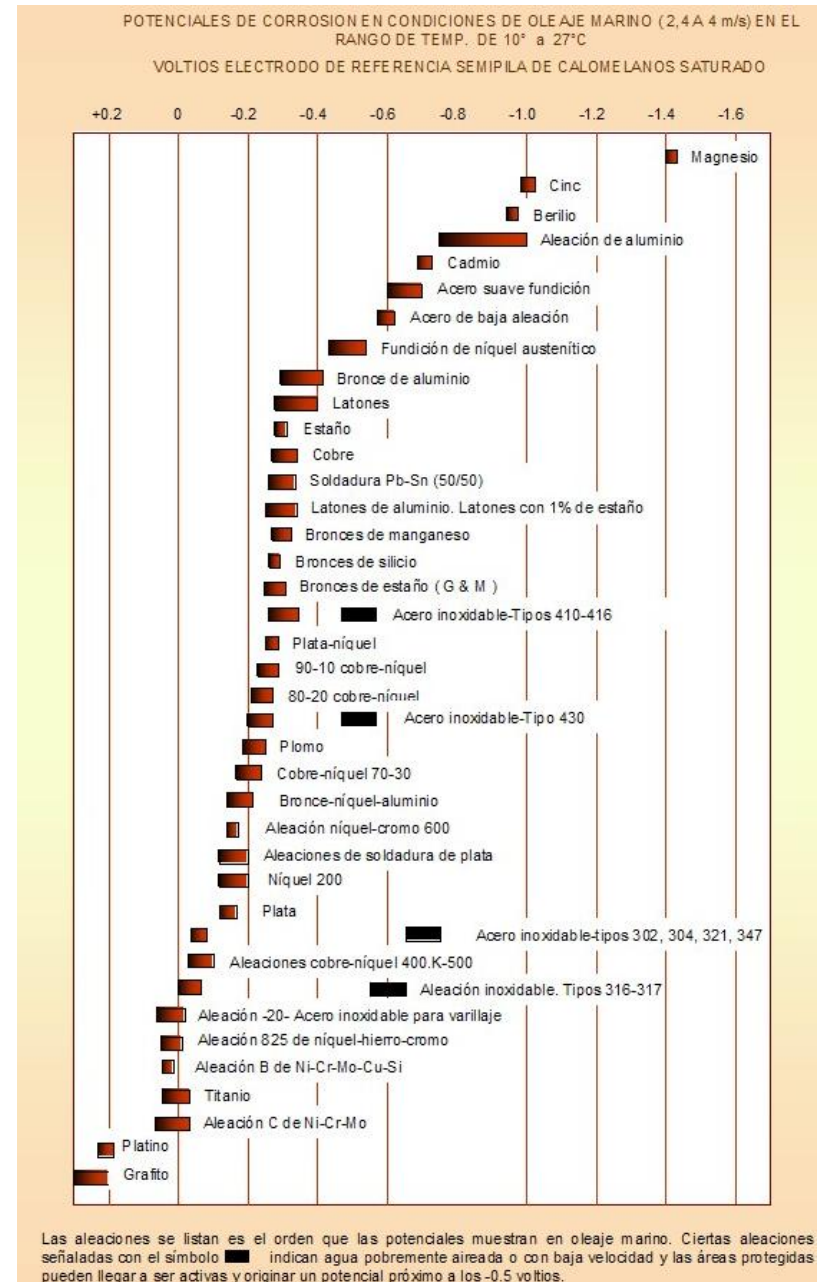
La tendencia a la corrosión de un metal mostrada por la **serie electroquímica** puede alterarse por causa de no cumplirse las condiciones que se impusieron para su definición



SERIES GALVÁNICAS

Reactividades relativas de parejas de metales en un medio determinado y bajo condiciones específicas

Ej.: **serie galvánica** de metales y aleaciones metálicas expuestas al **oleaje marino**



9.10 PASIVACIÓN

- Formación de una película relativamente inerte sobre la superficie de un material (frecuentemente un metal) que lo protege de la acción de los agentes externos
- Aunque la reacción entre el metal y el agente externo sea termodinámicamente factible a nivel macroscópico, la capa o película pasivante no permite que éstos puedan interactuar, de tal manera que la reacción química o electroquímica se ve reducida o completamente impedida
- La **pasivación** no debe ser confundida con la **inmunidad**, en la cual el metal base es por sí mismo resistente a la acción de los medios corrosivos, por ejemplo el **oro** y el **platino**, que no se oxidan fácilmente y por eso se les llama **metales nobles**
- Ejemplos: **Aluminio, acero inoxidable, ...**

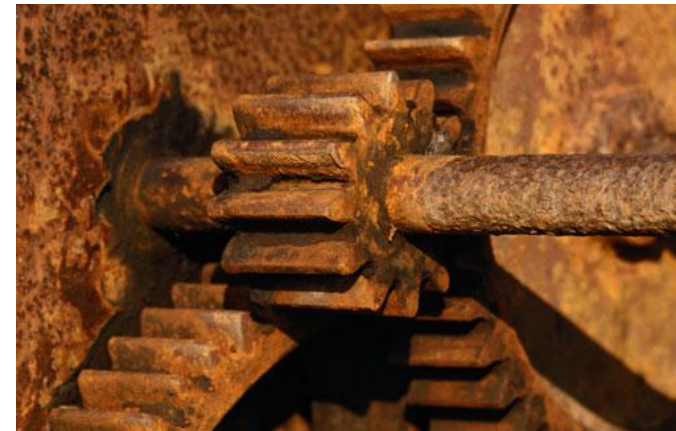


9.11 FORMAS DE CORROSIÓN

- **Corrosión uniforme o generalizada**

Es la forma de corrosión más común pero la menos molesta y peligrosa, porque se puede predecir y paliar con relativa facilidad

Ejemplos: **herrumbre del acero y del hierro, deslustre de las vajillas de plata, etc.**



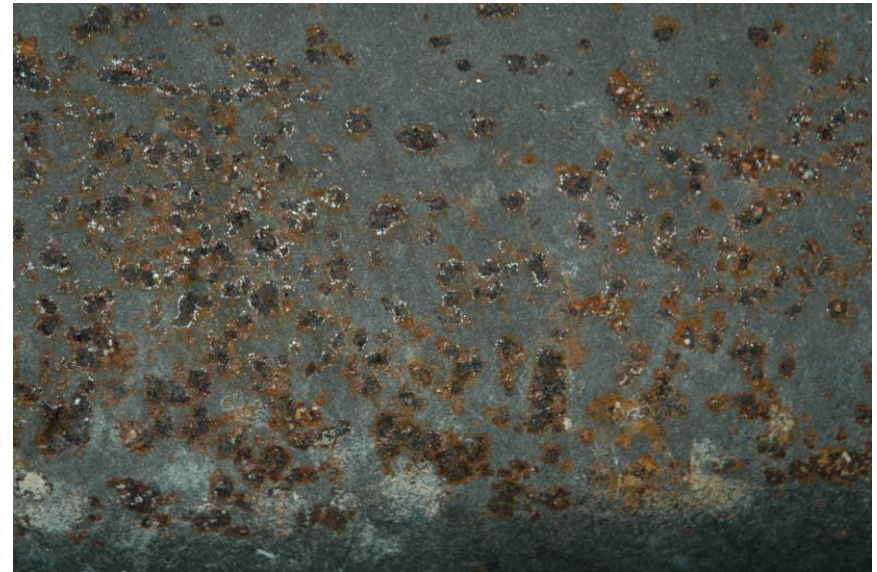
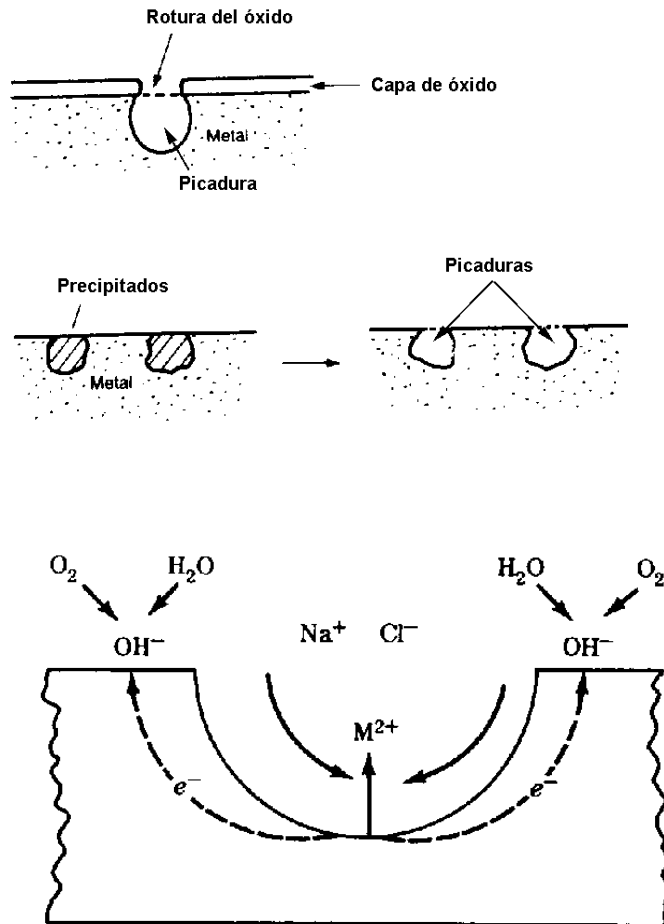
- Corrosión galvánica o bimetálica

Se produce por contacto de dos metales en presencia de un electrolito. Es fácilmente predecible y evitable y en ocasiones puede ser utilizada provechosamente (caso del acero galvanizado o de la hojalata)



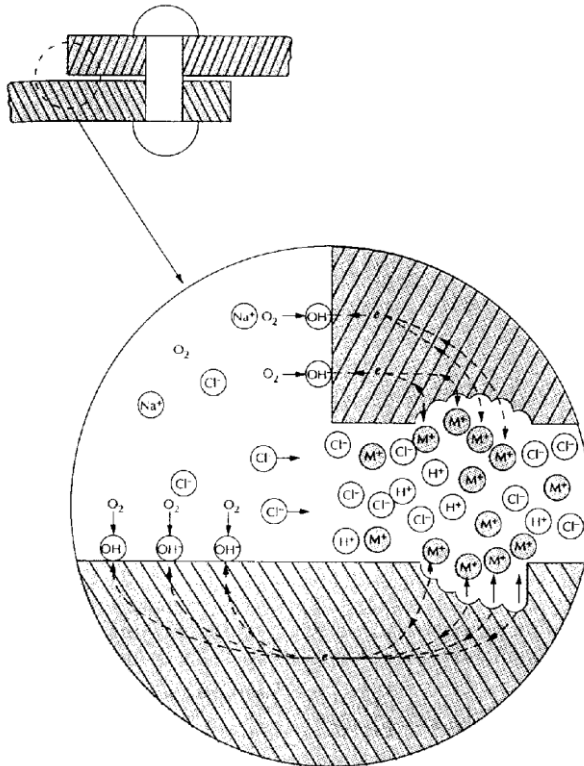
- Corrosión por picaduras

Es un ataque localizado y peligroso al ser difícil de detectar



- Corrosión por resquicios

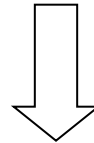
Se presenta en hendiduras, rendijas y bajo superficies protegidas donde pueden existir soluciones estancadas con empobrecimiento localizado del oxígeno disuelto (aireación diferencial)



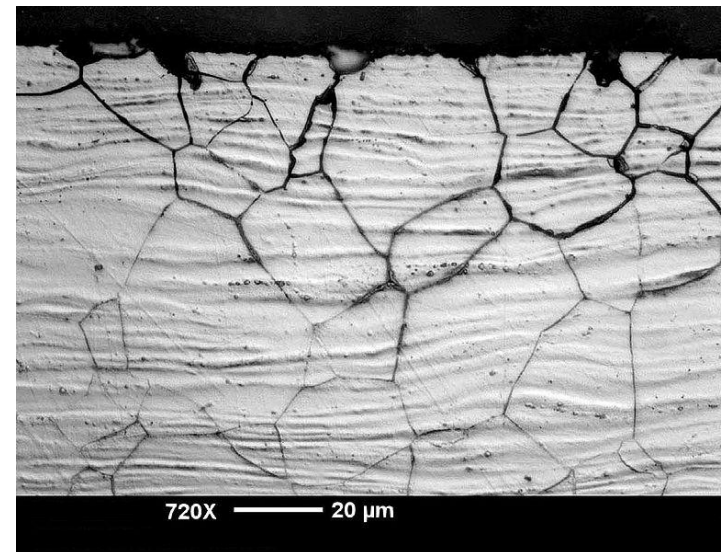
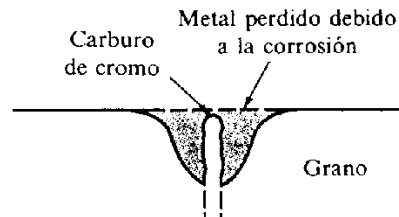
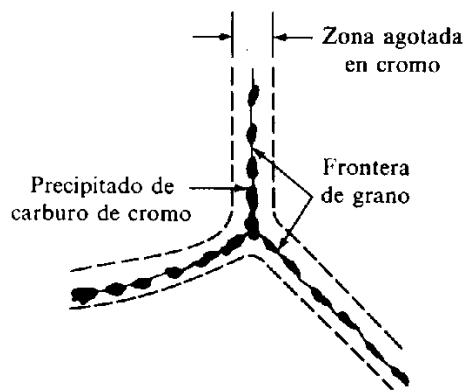
- **Corrosión intergranular**

Deterioro por corrosión localizada y/o adyacente a los bordes de grano de una aleación

Predomina en algunos aceros inoxidable calentados a temperaturas comprendidas entre los 500 y 800 °C durante períodos de tiempo suficientemente largos



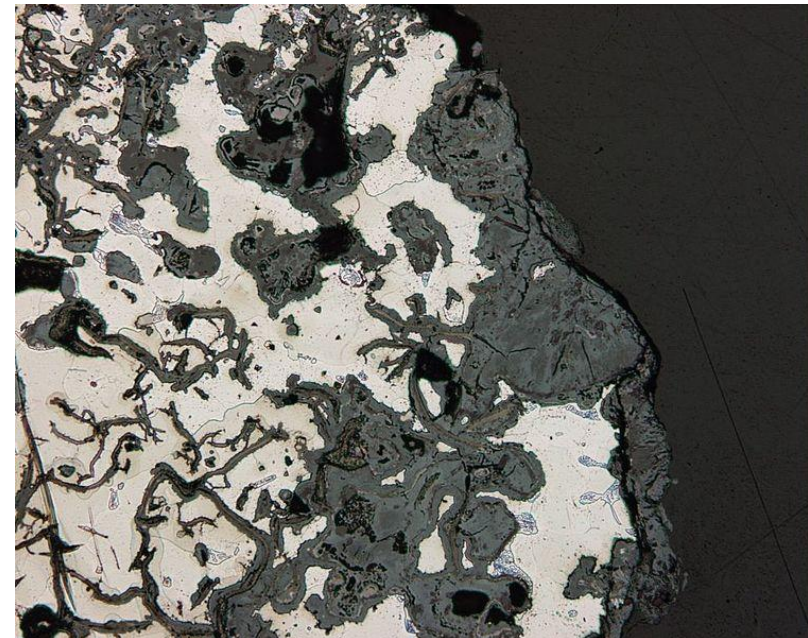
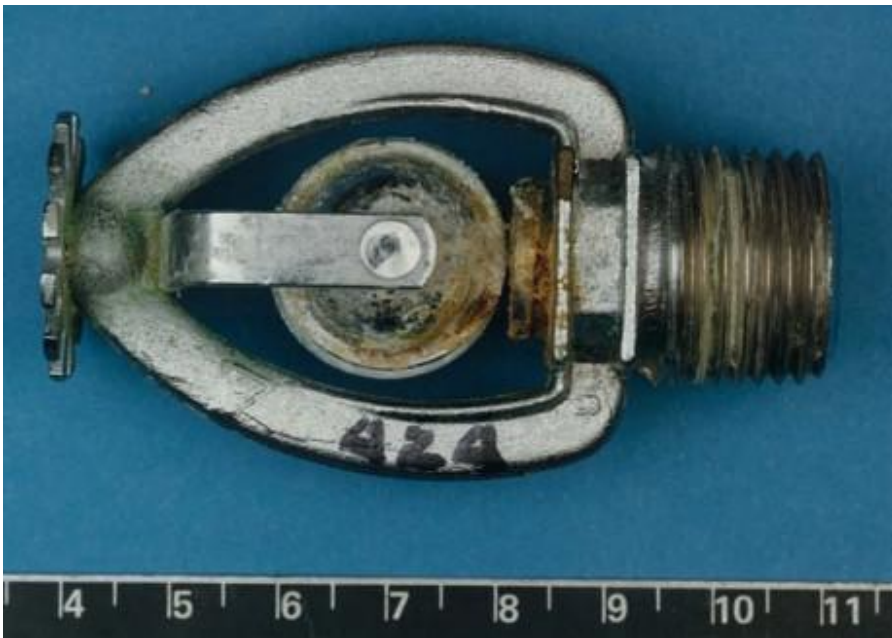
Sensibilización por soldadura



- **Eliminación selectiva**

Eliminación preferencial de un elemento de una aleación sólida por procesos corrosivos

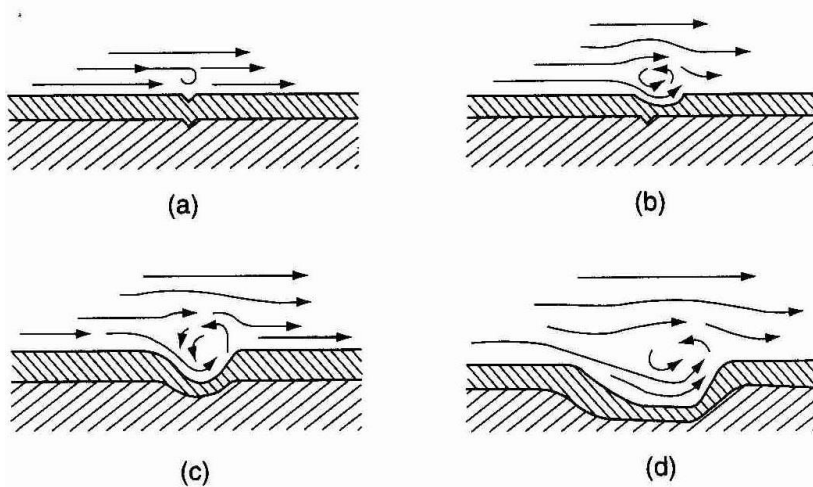
Ejemplo: **deszincado de los latones, corrosión gráfica de las fundiciones grises, etc.**



- Corrosión por erosión

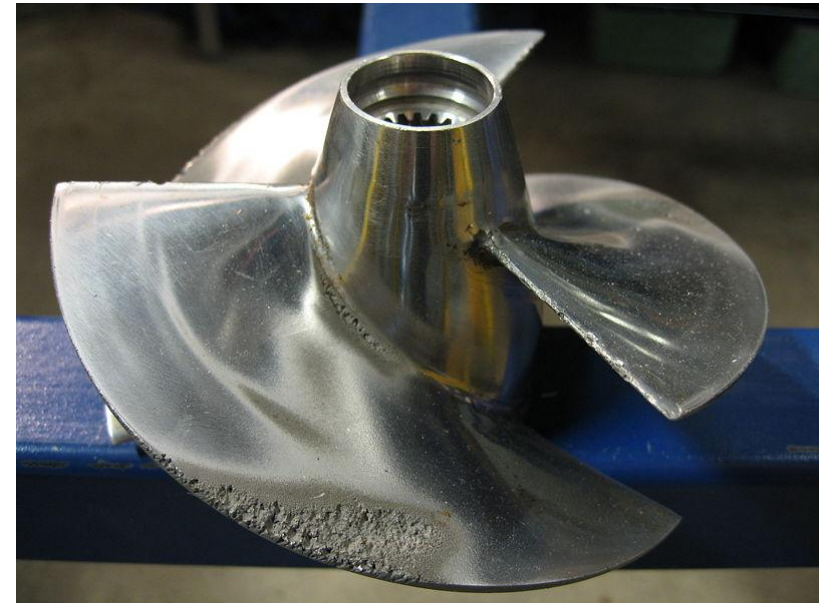
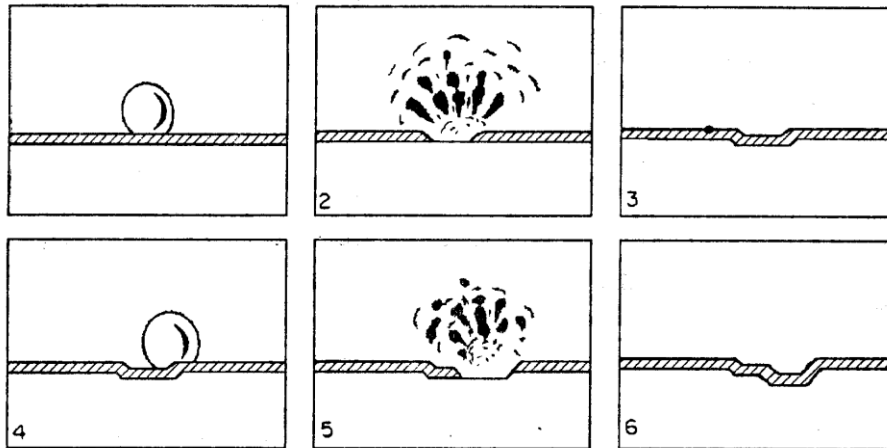
Proceso de aceleración en la velocidad de ataque corrosivo a un metal debido al movimiento relativo del fluido corrosivo con respecto a la superficie metálica

Suele presentarse en tuberías, hélices, álabes de turbinas, válvulas, bombas, etc.



- Daño por cavitación

Es causado por la formación e implosión de burbujas de aire o cavidades llenas de vapor en un líquido que se encuentra en contacto con una superficie metálica (impulsores de bombas o propulsores de barcos)



- **Corrosión por rozamiento o desgaste**

Tiene lugar en las interfases entre materiales bajo carga sometidos a vibración y deslizamiento (ejes y rodamientos)



- **Corrosión bajo tensión (CBT)**

Se produce por la acción combinada de un esfuerzo de tracción aplicado y de un ambiente agresivo, siendo necesaria la presencia de ambos factores

Aparece en plataformas off-shore, tanques de almacenamiento, etc.



- Corrosión – Fatiga (CF)

Daño que acontece por la acción simultánea de una tensión cíclica y un medio agresivo



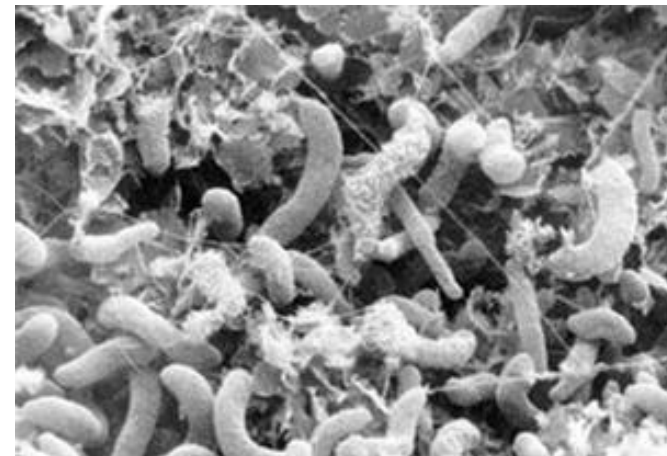
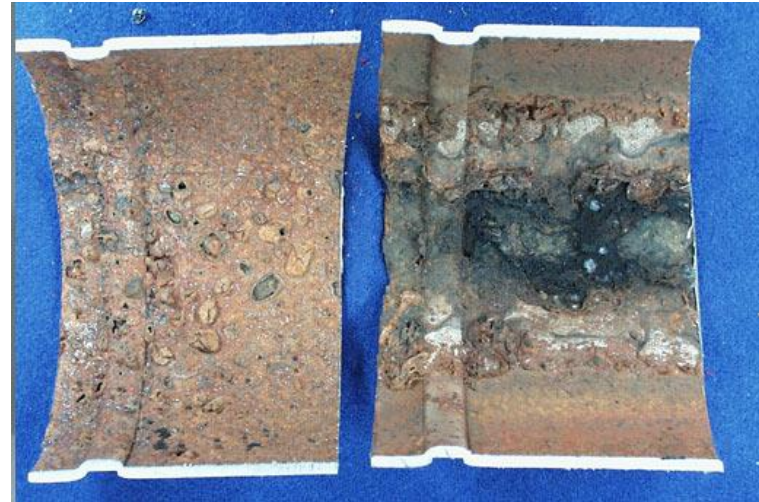
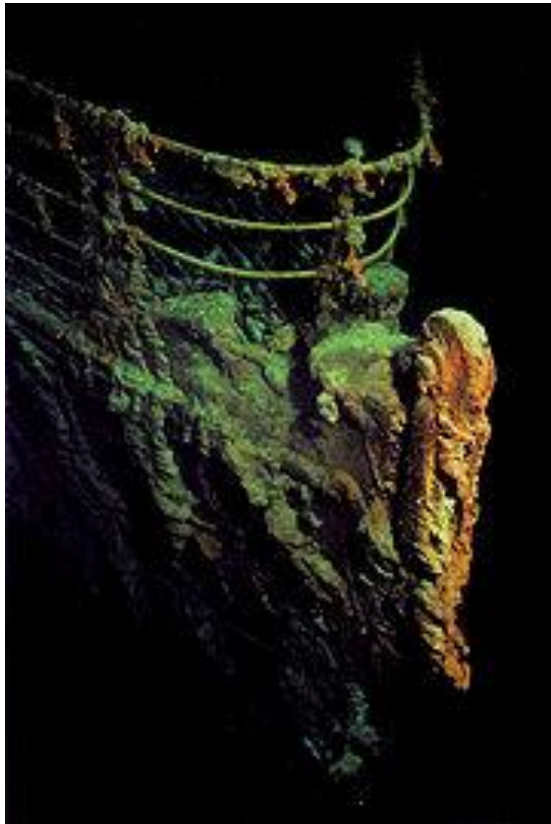
- **Corrosión en el hormigón**

Las sales y otros agentes químicos penetran en el hormigón a través de su red de poros y causan la corrosión de las armaduras. La corrosión del metal genera fuerzas expansivas que provocan la fisuración de la estructura de hormigón



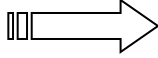
- **Corrosión microbiana**

Causada por la presencia y actividades de organismos vivos (microbios, bacterias, etc.)



9.12 PROTECCIÓN CONTRA LA CORROSIÓN

- Selección del material

Seleccionar adecuadamente el material en función del ambiente corrosivo en que vaya a trabajar  Factores económicos

- Diseño

Evitar en lo posible las juntas, resquicios y heterogeneidades, facilitando las operaciones de limpieza y la extracción de aire

- Inhibidores

Son sustancias que, adicionadas al medio en bajas concentraciones, disminuyen su agresividad al eliminar las especies químicamente activas de la disolución o pasivar las superficies metálicas

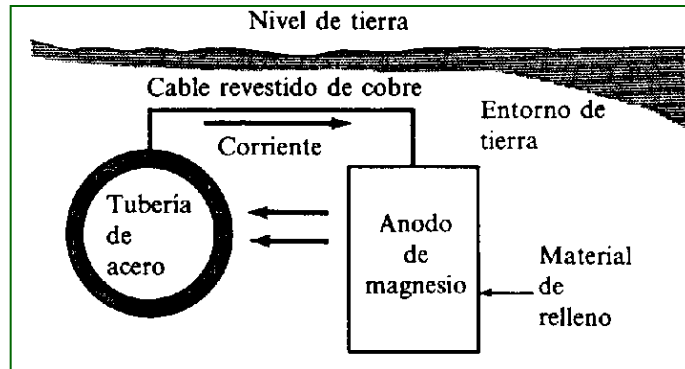
Se utilizan en sistemas cerrados como intercambiadores de calor o radiadores de automóvil

- Recubrimientos protectores

Aplicación de barreras físicas en forma de películas y recubrimientos superficiales que impiden el acceso directo del medio agresivo al metal que se quiere proteger

- Protección catódica

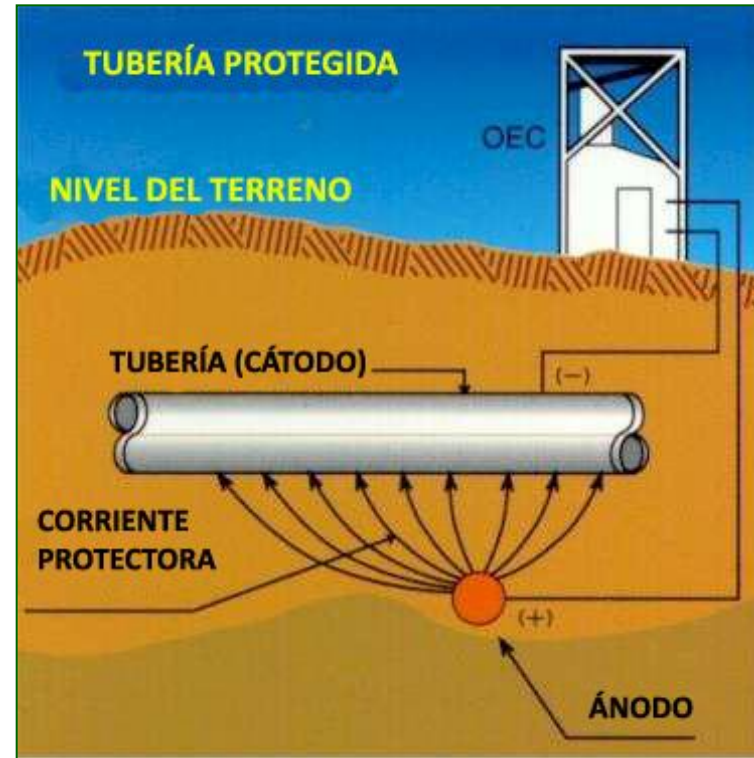
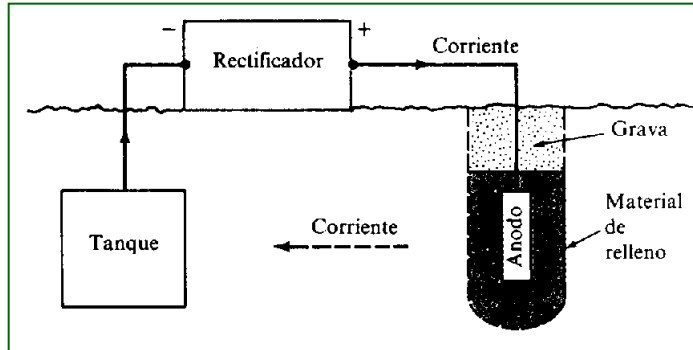
Consiste en invertir el sentido de la reacción $M \rightarrow M^{n+} + ne^-$ por aporte electrónico externo



Ánodos de sacrificio



Corriente impresa



- Protección anódica

Se basa en la formación de películas pasivas protectoras por la aplicación externa de corrientes anódicas controladas por un potencióstato

9.13 ACTIVIDADES DE SEGUIMIENTO