

MÁS ALLÁ DE LA HERRUMBRE

Autor: JAVIER ÁVILA / JOAN GENESCÁ

● [COMITÉ DE SELECCIÓN](#)

● [EDICIONES](#)



© Fondo de Cultura Económica
Primera edición, 1987
Segunda reimpresión, 1996
ISBN 968-16-2396-7
Impreso en México

● [PRESENTACIÓN](#)

● [INTRODUCCIÓN](#)

● [I. LA CORROSIÓN EN LA VIDA DIARIA](#)

● [II. ¿POR QUÉ EXISTE LA CORROSIÓN?](#)

● [III. LA FÍSICA Y LA QUÍMICA DE LA CORROSIÓN.](#)

[LA CORROSIÓN METÁLICA COMO CIENCIAAPLICADA](#)

● [IV. ¿SE PUEDE MEDIR LA CORROSIÓN?](#)

● [V. ¿SE PUEDE LUCHAR CONTRA LA CORROSIÓN?](#)

[EL CONTROL DE LA CORROSIÓN](#)

● [CONTRAPORTADA](#)



COMITÉ DE SELECCIÓN

Dr. Antonio Alonso

Dr. Juan Ramón de la Fuente

Dr. Jorge Flores

Dr. Leopoldo García-Colín

Dr. Tomás Garza

Dr. Gonzalo Halffter

Dr. Guillermo Haro †

Dr. Jaime Martuscelli

Dr. Héctor Nava Jaimes

Dr. Manuel Peimbert

Dr. Juan José Rivaud

Dr. Emilio Rosenblueth †

Dr. José Sarukhán

Dr. Guillermo Soberón

Coordinadora Fundadora:

Física Alejandra Jaidar †

Coordinadora:

María del Carmen Farías

Indice



la

ciencia /9

desde méxico

Primera edición, 1987

Segunda reimpresión, 1996

La ciencia para todos es proyecto y propiedad del Fondo de Cultura Económica, al que pertenecen también sus derechos. Se publica con los auspicios de la Subsecretaría de Educación Superior e Investigación Científica de la SEP y del Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología.

D.R. © 1986, FONDO DE CULTURA ECONÓMICA, S. A. DE C. V.

D. R. © 1995, FONDO DE CULTURA ECONÓMICA

Carretera Picacho-Ajusco 227; 14200 México, D.F.

ISBN 968-16-2396-7

Impreso en México



PRESENTACIÓN

Más allá de la herrumbre representa un loable empeño en el esfuerzo de acercar la ciencia de la corrosión al gran público.

Desde su título, los autores se han planteado la necesidad de modificar y adaptar el complicado lenguaje científico con el fin de ampliar el alcance de la obra. No resulta difícil para aquellos que poseen conocimientos de química —y de otras ciencias naturales— reconocer el aspecto central de esta ciencia, que desempeña el papel de crear e interconectar el conocimiento de la naturaleza con las transformaciones de la materia útiles para el hombre. Sin embargo, para el lego la química es, por lo general, una ciencia abominable, a lo cual ha contribuido su lenguaje intrincado y la desafortunada presentación "enciclopédica" y tediosa que se le da en los cursos de educación media y media-superior.

Obras como la de Genescá y Ávila representan un notable adelanto en la enseñanza y divulgación de los temas de la química y la física. Parece que el postulado de partida de este libro es la motivación del lector, lograda mediante la presentación del fenómeno de la corrosión en las múltiples actividades de la vida diaria. En efecto, desde que el hombre descubrió cómo obtener metales a partir de los minerales, puso marcha atrás al proceso natural que los llevó, combinados con otros elementos, a formar parte de diversas formaciones geológicas. Algo "tenía que pagar" la especie humana por el "atrevimiento" de ir en contra del proceso espontáneo de degradación metálica, imposible de detener en una biósfera que contiene tanto oxígeno, agua y sales.

Sobre los autores, baste decir que son los más reconocidos expertos nacionales en el tema. El compromiso con su campo de estudio no se ha restringido a sus investigaciones en la Facultad de Química de la UNAM o a impartir cursos en maestría y doctorado. Preocupados por la importancia del estudio de la corrosión, participan activamente en servicios, asesorías y encuestas con los industriales y, ahora, inciden en la divulgación de este tema singularmente importante.

Estoy convencido de que para disfrutar y comprender este texto, bastará con que los lectores hayan cubierto los cursos de ciencias naturales que se imparten en la secundaria. No hace falta más.

Vale la pena subrayar, finalmente, otro aspecto toral del trabajo: la "magia" económica de la química: la industria metalúrgica resulta altamente costosa en energía, así que el estudio de la corrosión ha permitido al hombre ahorrar enormes cantidades de dinero y otros recursos. Nuestro bienestar depende, en mucho, de los materiales que usamos para vestirnos, construir y proteger estructuras, viviendas y transportes, para conservar y empacar alimentos y producir los incontables bienes que abundan en los comercios.

Al final de este libro, el lector empezará a reconocer el papel central de la química en la preservación de los objetos metálicos, la recuperación de nuestros minerales, el desarrollo de materiales sustitutos y la búsqueda de fuentes de energía. Habrá tomado conciencia del fenómeno de la corrosión, de sus efectos y de cómo la ciencia y la tecnología química contribuyen a su control y remedio.

ANDONI GARRITZ RUIZ

Mayo de 1986





INTRODUCCIÓN

El hombre, en su afán de lograr mejores condiciones de vida, ha usado constantemente su ingenio durante su larga historia. Para lograr tal objetivo, mucho lo ha debido al uso de metales que ahora forman parte de nuestra vida cotidiana y, casi sin quererlo, hemos creado una dependencia tal que sería imposible hablar del desarrollo y avance de la civilización moderna sin el uso de metales y aleaciones.

Desde muy temprano por la mañana hacemos uso del metal, en los grifos del agua para asearnos, con sus recubrimientos de níquel y cromo, en los utensilios de la cocina, tales como los sartenes, cuchillos, cucharas, etc. Aun cuando lo olvidemos, sabemos que nuestra casa, así como todos los demás edificios, sean éstos pequeños o impresionantes rascacielos, están estructurados de acero, el cual actúa como un verdadero esqueleto que conforma, soporta y da resistencia a la construcción. Para el traslado a nuestro trabajo, lo hacemos usualmente en un medio de transporte fabricado en su gran totalidad de metal: autobús, coche, tren, etc. Si, mientras viajamos hacia nuestro trabajo, nos detenemos a pensar por un momento en la cantidad de metal que usa el transporte en el que vamos, nos sorprenderíamos al enterarnos de que es inmensa la cantidad de éste empleada en la carrocería, en el motor, con todo y sus componentes; incluso en el sistema de energía, como lo es el acumulador, encontramos metal en forma de láminas de plomo sumergidas en un medio ácido. Lo mismo podemos decir de los aviones que surcan los cielos actualmente, de los medios de transporte espaciales modernos y de los satélites, hechos todos ellos de aleaciones metálicas muy especiales.

Aquellos que laboran en una industria, se percatarán de que casi toda la instalación productiva está constituida de diversos metales: grandes reactores donde ocurren las transformaciones químicas operando a presiones y temperaturas elevadas, tuberías que transportan las materias primas así como los productos, tanques de almacenamiento, bombas, etc.

Por todo esto podemos decir, sin temor a equivocarnos, que aun y cuando se nos escape de la conciencia, vivimos en una civilización basada en el metal y que por lo tanto requerimos que los materiales metálicos en los cuales está basada dicha civilización industrial sean estables en nuestra atmósfera terrestre y que al menos duren en uso varios años.

Sin embargo, nosotros sabemos por experiencia que las cosas no son así. Los metales se degradan inexorablemente con el tiempo de muy diversas formas, dejan de ser funcionales, perdiendo sus propiedades decorativas o mecánicas. Algunos simplemente se disuelven en su totalidad en el medio que los envuelve.

De lo que muy poco nos percatamos es que el hombre desarrolla un esfuerzo grandioso para evitar que los metales de uso industrial básico para la sociedad se deterioren y vuelvan a su estado original (es decir, de metal combinado con algunos otros elementos activos tales como el oxígeno, azufre y cloro). Veremos más adelante que salvo contados metales, la mayoría de ellos son inestables en muchos de los ambientes encontrados en la Tierra. La misma atmósfera, el agua del mar, salmueras, las soluciones ácidas, neutras o alcalinas y cientos de otros ambientes causan el retorno del metal hacia una forma más estable, similar a la de los minerales.

El hombre invierte mucha energía para extraer el metal de los yacimientos encontrados en la Tierra. Pensemos en el balance térmico global empleado durante la extracción del hierro en los altos hornos a partir de un mineral de hierro oxidado, tal como la hematita, Fe_2O_3 . Aquí el hombre invierte grandes cantidades de energía termoquímica con el fin de liberar el hierro del oxígeno con la ayuda de coque (carbono), obteniéndose como productos la liberación de bióxido de carbono, CO_2 , escoria y el hierro primario, también llamado arrabio. En otros muchos procesos pirometalúrgicos tales como aquellos empleados para obtener cobre, zinc, níquel, plomo y otros metales, el consumo de energía ocurre de una manera similar. En estos procesos también se utilizan calor y atmósferas calientes como fuentes de energía

para facilitar la obtención del metal. Otra manera alternativa para recuperar ciertos metales consiste en la descomposición de un electrolito por medio del paso de corriente eléctrica. Un electrolito es un medio iónico conductor de la electricidad. Puede ser una disolución acuosa de una sal conteniendo al metal de interés, por ejemplo, sulfato de cobre, o bien la misma sal fundida, la alúmina u óxido de aluminio como ejemplo. Esta descomposición ocurrirá, como se mencionó, por el efecto del paso de una corriente eléctrica a través del electrolito, dando como principal producto el depósito, en uno de los electrodos, del metal que estamos interesados en recuperar. De ésta y otras muchas maneras el hombre obtiene metal en forma libre, consumiendo por ello grandes cantidades de energía.

Sin embargo, y como el lector puede deducir, el estado de existencia más estable para un metal es su forma combinada, o dicho desde un punto de vista termodinámico, es el estado de más baja energía, ya sea en forma de óxido, sulfuro, cloruro, sulfatos o carbonatos. En realidad lo que nosotros hacemos para extraer el metal es ir en contra de una reacción que ocurre espontáneamente en la naturaleza, por ejemplo, la reacción de formación de un mineral oxidado. Muchas de las formas combinadas de los metales han permanecido tal y como las encontramos ahora por muchos miles de millones de años. Es muy posible que cuando los elementos aparecieron en el universo, poco tiempo después de la creación de éste, hará aproximadamente unos 15 mil millones de años, muchas de las especies metálicas comenzaron a reaccionar con otros elementos recién formados. Con el paso del tiempo y con la formación y estabilización de galaxias y sistemas solares, muchos planetas, y entre ellos el nuestro, acumularon una gran cantidad de metales en su interior, que fueron reaccionando con el medio ambiente y con la atmósfera reinante entonces. El paso de metal a forma combinada fue cosa de millones de años. Lentamente, el metal iba pasando de un estado inestable a uno más estable que es la forma combinada. Aunado a esta transformación espontánea venía un cambio en energía. El sistema en proceso de transformación cedía energía lentamente y pasaba a un estado de energía mínima, a un estado estable, en equilibrio.

Industrialmente lo que hacemos hoy en día es suministrar al mineral o mena una cantidad de energía equivalente a la que la reacción cedió a través de mucho tiempo para pasar a la forma combinada. Al obtener un metal en forma libre volvemos al estado inicial. El metal libre, poseyendo una energía elevada y con fuertes tendencias a bajarla, tenderá a estabilizarse, reaccionando con el medio ambiente y volviendo a su forma de mineral original. El cobre, el cinc, el níquel, el cromo, el hierro, el aluminio, el plomo, el estaño y la mayoría de los metales ingenieriles que usamos, sufren esa tendencia después de ser obtenidos en su forma libre. Se puede decir, como una aceptable generalización, que cuanto mayor haya sido la cantidad de energía invertida en la obtención de un metal a partir de su mineral (térmica, eléctrica o de otro tipo), mayor será su tendencia a volver a combinarse para estabilizarse. Figura 1.

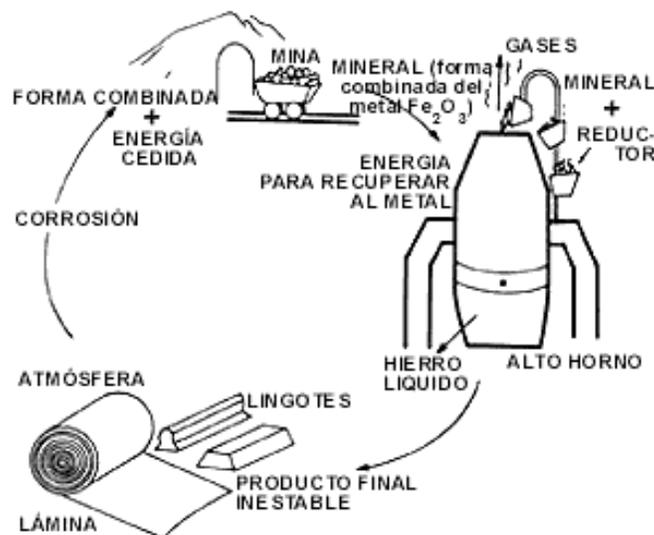


Figura 1.

Es interesante el pensar que un pedazo de metal puede permanecer estable por un período indefinido, si es que se le mantiene en el vacío, es decir, en donde el metal no entre en contacto con ningún medio o sustancia, incluyendo al aire por supuesto. Parece ser que la gran mayoría de los metales adquieren esa

estabilidad tan deseada sólo cuando se les aísla del ambiente terrestre. Si este aislamiento no ocurre, los metales pueden reaccionar con el medio ambiente y formar compuestos tal y como lo mencionamos anteriormente. Estos compuestos permanecen sobre la superficie del metal y son por lo general frágiles, de mal aspecto y fácilmente desprendibles, por ejemplo los óxidos del hierro, lo que origina una transformación continua del metal al repetirse periódicamente el proceso de oxidación. Sin embargo, esta forma de degradación metálica no es la única. Existen muy diversas formas por las cuales un metal o aleación deja de ser útil a consecuencia de su inestabilidad frente al medio. El metal bien puede disolverse lentamente y llegar a transformarse totalmente en otra especie (corrosión uniforme).

Asimismo, los metales, bajo ciertas condiciones, pueden formar grietas y romperse catastrófica y súbitamente al estar sujetos simultáneamente a un medio agresivo y a un esfuerzo mecánico moderado (corrosión bajo tensión). También pueden ser atacados muy localizadamente en forma de pequeños agujeros profundos que avanzan rápidamente, llegando a perforar gruesas secciones de estructuras metálicas, haciendo a éstas deficientes en sus propiedades mecánicas e inutilizándolas por completo (corrosión por picaduras). Los metales también pueden sufrir de fatiga con la consecuente pérdida de resistencia cuando son sometidos a esfuerzos periódicos (corrosión, fatiga) o fragilizarse súbitamente y ser inoperativos (fragilidad por hidrógeno). Es entonces precisamente cuando todos los conocimientos que se tienen de la lucha contra la corrosión deben de ser aplicados para que un metal o aleación perdure más años en servicio, sin transformarse rápidamente en formas combinadas (óxidos, sulfuros, etc.) o en sistemas degradados localizadamente que no cumplan con los requisitos exigidos a los metales o aleaciones originales, tales como resistencia, dureza, lustre, apariencia, etc.

Para tal fin se emplean diversas técnicas de protección tales como la alteración superficial de los metales, consistente en crear o provocar una barrera protectora producto del mismo metal, como es el caso del anodizado. En este proceso el metal puesto a proteger se oxida electrolíticamente, es decir, se le somete a condiciones tales que produce una película superficial de óxido del mismo metal, óxido que por lo general es de apariencia agradable, transparente, duro y muy protector; ejemplo, el aluminio anodizado. Asimismo, un metal dado puede combinarse o alearse con otros metales, no tanto con el fin de conseguir una alteración benéfica en sus propiedades mecánicas, sino para mejorar su resistencia a algún tipo de corrosión. Un ejemplo típico lo constituye el acero inoxidable, en donde el hierro se combina con elementos tales como el cromo, níquel, molibdeno, etc, los cuales incrementan notablemente la resistencia de esa aleación a degradarse químicamente.

También se puede aislar físicamente al metal del medio en que se encuentra expuesto. Esto se efectúa por medio de recubrimientos aislantes como las pinturas anticorrosivas. La mayoría de estas pinturas contienen, aparte de los elementos de una pintura convencional, sustancias que inhiben activamente el deterioro de un metal por corrosión, en caso de que la pintura presente algún defecto tal como porosidad, fractura, etc.

Debido a que los procesos de corrosión son en esencia electroquímicos, es decir, transformaciones químicas que se llevan a cabo en presencia de diferencias de potencial eléctrico (tema que trataremos con más detalle en los capítulos siguientes), también se puede alterar la velocidad de corrosión de un metal al modificar las diferencias de potencial eléctrico existentes. A las técnicas que tratan acerca de este sistema de protección metálica se las conoce como protección catódica y anódica. Por último, al proceso de aplicar ciertas sustancias orgánicas e inorgánicas a la superficie del metal, que adhiriéndose a ella aminoran la velocidad con que el metal se transforma a un compuesto poco servible, se le conoce como inhibición de la corrosión.

Queremos poner énfasis en que la estabilidad de los metales está determinada por lo que sucede en la interfase entre el metal y el medio agresivo y que, en muchos casos, la resistencia interna de un metal está influenciada a largo plazo por los sucesos que suceden en esta interfase. La mayor parte de las degradaciones que un metal o aleación sufren en su apariencia o en su resistencia mecánica comienza pues en su superficie.

Indice



I. LA CORROSIÓN EN LA VIDA DIARIA

LA PALABRA corrosión evoca en muchas personas la imagen tan conocida de la "herrumbre", propia de los metales ferrosos, como si sólo el hierro fuera susceptible de presentar este fenómeno.

En realidad, la corrosión es la causa general de la alteración y destrucción de la mayor parte de los materiales naturales o fabricados por el hombre. Si bien esta fuerza destructiva ha existido siempre, no se le ha prestado atención hasta los tiempos modernos, como efecto de los avances de la civilización en general y de la técnica en particular. El desarrollo de los métodos de extracción y uso de los combustibles, muy especialmente del petróleo, así como la expansión de la industria química, han modificado la composición de la atmósfera de los centros industriales y de las aglomeraciones urbanas.

La producción de acero y la mejora de sus propiedades mecánicas han hecho posible su empleo en los dominios más variados. Desgraciadamente, el desarrollo en la utilización de los productos siderúrgicos va acompañado, paralelamente, de un aumento en el tributo que cada año se paga a la corrosión. Para tener una pequeña idea de lo que esto pueda suponer, sépase que aproximadamente un 25% de la producción anual de acero es destruida por la corrosión.

La corrosión de los metales constituye por lo tanto, y con un alto grado de probabilidad, el despilfarro más grande en que incurre la civilización moderna. Las roturas en los tubos de escape y silenciadores de los automóviles, la sustitución de los calentadores de agua domésticos (cerca de 2.5 millones de unidades en los EUA en 1967), explosiones por fugas de gas en los tanques de almacenamiento o tuberías de conducción, roturas en las conducciones de agua, incluso el derrumbe de un puente, son algunos de los problemas con los cuales se encuentra el hombre. Nada metálico parece ser inmune a este tipo de acontecimientos.

A veces los daños causados por un problema de corrosión pueden ser muy amplios. Pensemos en la reparación de la falla de un oleoducto de crudo, resultante de problemas de corrosión interna o externa. Aparte del costo inherente a la sustitución del tramo de tubería dañado, hay que tener en cuenta el daño causado por el aceite derramado al terreno, muchas veces irreversible, así como el posible paro de la refinería y los consiguientes problemas de desabastecimiento que ello puede llegar a acarrear. Y sin embargo, un proceso esencialmente de corrosión lo utilizamos diariamente para producir energía eléctrica: la pila seca. En el capítulo III se describe el principio del funcionamiento de la pila seca, pudiéndose comprobar cómo una de las partes esenciales de la misma es precisamente una reacción de corrosión.

Veamos, con un poco más de detalle, algunos ejemplos de corrosión que ocurren con cierta frecuencia en la vida diaria.

LAS TUBERÍAS DE AGUA

La corrosión forma parte del diario quehacer. Desgraciadamente, no sufrimos sus efectos hasta que estos se hacen visibles.

Un ejemplo común lo constituye la rotura de una tubería de agua. Inicialmente, al abrir el grifo, el agua, en vez de presentar su claridad habitual tiene una cierta tonalidad o coloración castaña. Al probarla, nos parece percibir un sabor que nos recuerda bastante al de las sales de hierro. Ha empezado a atacarse el material base de la tubería galvanizada: el acero de la red de distribución de agua potable.

La continuación puede ser una historia conocida para muchos. Al cabo de poco tiempo, al abrir el grifo del agua caliente del lavabo, especialmente al aumentar la salida del agua, empieza a salir ésta turbia y rojiza, con gran cantidad de partículas en suspensión. Algunas de éstas parecen ser de arcilla que estarían sedimentadas sobre la pared de las tuberías de conducción y distribución y que se han incorporado al agua

al pasar ésta a régimen turbulento. Otras partículas tienen un aspecto gelatinoso y una coloración pardo rojiza (característica del hidróxido férrico). A continuación hacemos la misma comprobación con el grifo del agua fría. El agua sale limpia, incolora. Sólo cuando el régimen de circulación es claramente turbulento se observa una cierta turbiedad y algunas partículas en suspensión que parecen provenir del sedimento que pudiera existir ya en el interior de la tubería de conducción de agua. Aquellas partículas rojizas, gelatinosas, no se observan en esta ocasión.

La aparición de humedades y goteras es una consecuencia que no se deja esperar. Al inspeccionar con más detalle la zona en que ha aparecido la gotera, podemos tener la sorpresa de que la aparición de la humedad, que creíamos debida a la perforación de la tubería por el lado del agua, ya que el agua rojiza que salía por el grifo desde tiempo atrás así lo hacía presagiar, ha tenido lugar en cambio en la parte exterior. Retirado el tubo que presentaba la perforación, pudimos observar en él que el ataque perforante provenía del exterior.

En este caso, el responsable de la avería no era el agua transportada, sino el material de construcción que se hallaba en estrecho contacto con el exterior del tubo. Un análisis más cuidadoso nos permite observar claramente que la zona afectada coincidía con la existencia de "restos" de yeso que sin duda pusieron los albañiles en la etapa de fijación de los tubos.

El yeso tiene la particularidad de que además de ser corrosivo por sí mismo frente al hierro y acero galvanizado, entre otros materiales metálicos, es higroscópico, por lo cual tiene tendencia a captar y retener la humedad y con ello proseguir la corrosión hasta sus últimas consecuencias.

LA LAVADORA AUTOMÁTICA

Otro caso que se presenta con cierta frecuencia hace referencia a la lavadora automática. Cierta día, al funcionar la lavadora, se nota que hace algunos ruidos extraños. Al vaciar el tambor, nos encontramos con la sorpresa de que tiene una fisura. No había ni rastro de herrumbre, que en el caso de la tubería de agua nos había servido de indicio para suponer que algo andaba mal. Aquí, sólo unos ruidos extraños.

El tambor, a pesar de ser de acero inoxidable, había sufrido un cierto tipo de corrosión, conocido por los especialistas como corrosión fisurante, precisamente por el tipo de daño provocado.

Este tipo de corrosión, muy localizada en una determinada zona del tambor de la lavadora, es especialmente insidiosa y preocupante porque uno no se da cuenta de su existencia sino cuando se produce la falla.

EL AUTOMÓVIL

Empiezan apareciendo manchitas y picaduras minúsculas en los parachoques, que si bien no afectan su resistencia mecánica, sí deslucen su presentación. Posteriormente, se pueden localizar puntos aislados de ataque en las partes cubiertas por molduras que iban fijadas en agujeros de la carrocería; cada vez que lavamos el coche observamos la afluencia de herrumbre que sale de debajo de tales molduras

Bajo las alfombrillas han aparecido picaduras perforantes y lo que es peor, el sonido emitido al percutir es análogo al de una hojalata llena de herrumbre. Problemas similares han aparecido en los guardabarros, especialmente en las zonas más escondidas, donde se había acumulado barro. Del mismo modo hemos detectado una fuente corrosión en los alveolos de los faros delanteros que sufren la influencia desfavorable de las salpicaduras de lodo de los vehículos que nos preceden en la época de lluvias.

Este efecto de agentes corrosivos sobre la carrocería se agrava en las zonas costeras, por la influencia de la brisa marina que llega a poner en contacto con la carrocería gotitas cargadas de cloruro de sodio (sal). Asimismo, es pernicioso la acción de la sal común que se echa en invierno sobre las calzadas heladas, en muchos países con inviernos largos y duros, con el fin de que puedan transitar los vehículos por ellas.

La corrosión sufrida por la carrocería aumenta con el grado de humedad y con la temperatura, todo ello

acrecentado por el contenido de gases sulfurosos en la atmósfera. Por ello, no es raro ver en ciudades costeras e industriales una verdadera legión de auténtica chatarra rodante.

CONSTRUCCIONES DE CONCRETO

Un buen observador puede haber notado, especialmente en las grandes ciudades o en las zonas costeras, la aparición de manchas de herrumbre en las estructuras de concreto, por ejemplo, en un estacionamiento subterráneo, un puente o en los postes de las líneas de distribución de corriente eléctrica.

Estas estructuras están reforzadas interiormente con varillas de acero, las cuales se cubren de concreto (mezcla de cemento Portland, arena, agua y agregado de pH alto, aproximadamente 12) con el objeto de proporcionar una adecuada resistencia mecánica a la estructura. En condiciones normales, o sea en un medio con atmósfera limpia, no debe ocurrir nada que afecte a la estructura, ya que el concreto es un medio perfectamente compatible con el acero, precisamente por el alto valor del pH.

El concreto es un material discontinuo, duro y de alta densidad. Debido a su propia constitución, contiene una gran cantidad de poros, los cuales pueden estar interconectados, siendo por tanto permeable a líquidos y gases. Esto es de una gran importancia para el proceso de corrosión del acero de refuerzo, pues tanto el oxígeno como el agua pueden difundirse hacia el acero a través de la masa de concreto. Por ejemplo, cuando la estructura de concreto está en contacto frecuente con agua que contenga iones de cloruro (agua de mar), a través de la propia porosidad del concreto puede llegar a las varillas de acero. En este momento se inicia la corrosión del acero. La herrumbre que se va formando como resultado del proceso de corrosión en el acero, por una parte disminuye la sección original de la varilla, y por otra, hace perder la adherencia inicial y deseada entre el acero y el concreto. El óxido de hierro formado (herrumbre) ocupa un volumen aproximadamente cuatro veces mayor que el acero sin corroer. A medida que se va formando herrumbre por la corrosión del acero, ésta ejerce una gran presión sobre el concreto que lo rodea. Las fuerzas son de tal magnitud dentro del concreto que provocan grietas que lo fragilizan, perdiendo éste sus buenas propiedades mecánicas. El proceso continúa hasta que la herrumbre llega a aparecer en la superficie del concreto y se pueden observar las estructuras "manchadas".

La presencia de herrumbre en una determinada estructura es por tanto evidencia de que el proceso de corrosión de la varilla de acero de refuerzo está muy avanzado y de que la seguridad de la estructura, por ejemplo en el caso de un puente, deja mucho que desear.

El efecto producido por los cloruros (agua de mar) en un medio ambiente marino, es sustituido por el dióxido de azufre o anhídrido sulfuroso (SO_2), proveniente de industrias que queman gasóleo, escapes de los autos, etc., en el caso de las grandes ciudades, produciendo las mismas consecuencias.

LA CORROSIÓN DE ENVASES METÁLICOS PARA CONSERVAS

Cuando guardamos un bote o lata de conserva durante mucho tiempo, podemos tener la sorpresa de encontrarlo con un hinchamiento anormal, de tal manera que lo desechamos. Esta deformación abombada es debida a la acumulación de gas hidrógeno y es una manifestación extrema de la corrosión. Significa el final de la vida útil de la conserva y ocurre, por lo general, tras un prolongado periodo de almacenamiento.

Antes de llegar a estos extremos tienen lugar otras consecuencias prácticas del fenómeno de corrosión, que afectan tanto al envase como al producto envasado, incidiendo más o menos desfavorablemente sobre la calidad de la conserva, como por ejemplo:

—cambios en los atributos sensoriales —color, olor, sabor— y características nutritivas del producto envasado; —desestañado de la hojalata con pérdida de su aspecto brillante, o bien un desestañado intenso localizado en los envases barnizados, que puede originar el rechazo del consumidor por presentación inadecuada;

—incorporación de iones metálicos, particularmente estaño, hierro y plomo, al producto envasado.

Los materiales de uso más frecuente en la fabricación de los envases son el aluminio, la hojalata y la chapa cromada, si bien la hojalata sigue siendo el material de mayor utilización.

La corrosión de la hojalata por los alimentos envasados es un proceso electroquímico que se desarrolla como consecuencia de la propia estructura del material. Las distintas capas constituyentes de la hojalata presentan siempre una estructura discontinua como consecuencia de su propia porosidad y de los daños o defectos mecánicos derivados de las manipulaciones a que es sometido el material. La falta de continuidad de las capas metálicas permite que el producto envasado entre en contacto con los distintos metales constituyentes de la hojalata, con la consiguiente formación de pilas galvánicas, actuando el alimento como electrolito.

La presencia de la aleación soldante utilizada en la costura lateral del envase convencional de tres piezas, así como el barnizado de la hojalata, con la conductividad propia de la película de barniz, significan una contribución adicional a la formación de pilas galvánicas. Dada la presencia mayoritaria de hierro y estaño en la hojalata, en la práctica el sistema descrito puede compararse a una pila formada por ambos metales.

La corrosión de la hojalata por los alimentos ácidos produce la disolución del estaño y la formación de gas hidrógeno, consecuencia de la reacción catódica de los iones de hidrógeno del medio (véase en el capítulo II las reacciones catódicas más comunes) que pasa a acumularse en el espacio de cabeza del envase.

Hasta aquí hemos visto y analizado una serie de problemas de corrosión, más o menos comunes en la vida diaria y que se presentan con cierta frecuencia. Existen, sin embargo, como ya se dijo, muchos otros tipos y formas de corrosión que afectan a la industria y el transporte, y que son muy específicos de cada actividad. Los más peligrosos son aquellos que tienen lugar sin un aviso previo, sin presentar manifestaciones externas visibles como la presencia de la herrumbre. Por lo general, están relacionados con el empleo de metales y aleaciones especiales. El metal falla, sin más, poniendo en peligro muchas veces vidas humanas.

En la actualidad, los problemas derivados de la presencia simultánea de un medio agresivo y un esfuerzo mecánico (corrosión bajo tensión, corrosión-fatiga), o de la corrosión muy localizada (corrosión por picaduras) son demasiado frecuentes. Algunas veces se producen en aleaciones que fueron específicamente diseñadas para resistir en un determinado medio. Los problemas de corrosión tienen mucho que ver con el grado de avance tecnológico y, desgraciadamente, muchas veces no se conocen las verdaderas limitaciones de un material, hasta que este falla.

En los capítulos siguientes se presentan los conceptos que permiten una mayor comprensión del fenómeno de la corrosión metálica, así como una explicación más amplia del mecanismo de las diferentes formas de corrosión y de los medios de que se dispone actualmente para prevenirla y controlarla. Mediante estos conocimientos se puede afrontar con mayores garantías los problemas que origina, y si muchas veces no se podrá lograr evitarla, sí al menos se tendrán las bases para un efectivo control o prevención de la corrosión.



II. ¿POR QUÉ EXISTE LA CORROSIÓN?

EN EL capítulo anterior hemos visto una serie de casos que suelen presentarse con cierta frecuencia en la vida diaria, todos ellos atribuibles a la corrosión.

Ahora bien, uno puede preguntarse ¿por qué existe la corrosión? Podemos empezar diciendo que la corrosión de los metales es en cierto sentido inevitable, una pequeña venganza que se toma la naturaleza por la continua explotación a que la tiene sometida el hombre. Recordemos que los metales, salvo alguna que otra rara excepción, como los metales nobles (oro, platino, etc., se encuentran en estado nativo en la Tierra), no existen como tales en naturaleza, sino combinados con otros elementos químicos formando los minerales, como los óxidos, sulfuros, carbonatos, etc.

Para la obtención de los metales en estado puro, debemos recurrir a su separación a partir de sus minerales, lo cual supone un gran aporte energético. Pensemos solamente en el enorme consumo de energía eléctrica que supone el funcionamiento de una acería para obtener un material tan indispensable para el desarrollo actual, como el acero. Pues bien, producido el acero, éste prácticamente inicia el periodo de retorno a su estado natural, los óxidos de hierro.

Esta tendencia a su estado original no debe extrañar. Si después de milenios el hierro se encuentra en los yacimientos bajo la forma de óxido, es que este compuesto representa el estado más estable del hierro respecto al medio ambiente. El mineral de hierro más común, la hematita, es un óxido de hierro, Fe_2O_3 . El producto más común de la corrosión del hierro, la herrumbre, tiene la misma composición química. Un metal susceptible a la corrosión, como el acero, resulta que proviene de óxidos metálicos, a los cuales se los somete a un tratamiento determinado para obtener precisamente hierro. La tendencia del hierro a volver a su estado natural de óxido metálico es tanto más fuerte, cuanto que la energía necesaria para extraer el metal del mineral es mayor. El aluminio es otro ejemplo de metal que obtenido en estado puro se oxida rápidamente, formándose sobre su superficie una capa de alúmina (Al_2O_3 , óxido de aluminio). La razón de ello estriba en el gran aporte energético que hay que realizar para obtener una determinada cantidad del metal a partir del mineral, bauxita (Al_2O_3) en este caso.

Entonces, la fuerza conductora que causa que un metal se oxide es consecuencia de su existencia natural en forma combinada (oxidada). Para alcanzar este estado metálico, a partir de su existencia en la naturaleza en forma de diferentes compuestos químicos (minerales), es necesario que el metal absorba y almacene una determinada cantidad de energía. Esta energía le permitirá el posterior regreso a su estado original a través de un proceso de oxidación (corrosión). La cantidad de energía requerida y almacenada varía de un metal a otro. Es relativamente alta para metales como el magnesio, el aluminio y el hierro y relativamente baja para el cobre y la plata.

En la tabla se presenta una lista de algunos metales, situados en orden a la cantidad de energía requerida, de mayor a menor, para convertirlos desde su estado mineral al estado metálico.

Posiciones relativas de algunos metales en cuanto a la energía requerida para convertir sus minerales en metales.

Mayor requerimiento de energía:

Potasio

Magnesio

Berilio

Aluminio

Cinc

Cromo

Hierro

Níquel

Estaño

Cobre

Plata

Platino

Menor requerimiento de energía:

Oro

De las diversas operaciones que deben realizarse para extraer el metal del mineral, la primordial se puede resumir en una sola palabra: *reducción*. Inversamente, las transformaciones sufridas por el metal que retorna a su estado original, también pueden resumirse en: oxidación.

Según esto, la corrosión puede describirse en primer término como una reacción de oxidación, semejante por tanto a cualquier oxidación química. Por esto mismo, debe y puede ser regida por las leyes establecidas por la física y la química. Un metal sólo podrá corroerse, o sea, pasar a un estado más oxidado, cuando sea inestable con respecto a los productos formados por su corrosión. Esta inestabilidad puede preverse en términos energéticos.

La termodinámica permite realizar los balances de energía que, para el caso de los metales puros colocados en una situación bien determinada, permitirán predecir su comportamiento; en este caso, si aparecerá o no en ellos tendencia a la corrosión.

La energía de un determinado sistema puede medirse en los términos de lo que se llama la energía libre. Se pueden presentar tres casos:

a) la energía libre es positiva. El metal es activo y puede haber corrosión. Es el caso más frecuente entre los metales de uso común (hierro, aluminio, cinc);

b) la energía libre es positiva, pero el metal en vez de presentar corrosión, permanece inatacado aparentemente. Se dice que el metal está pasivo o pasivado;

c) la energía libre es cero o negativa. El metal es indiferente a los agentes agresivos habituales, no siendo posible ninguna reacción de corrosión. Es el caso de los metales nobles.

Podemos resumir todo lo anterior diciendo que es posible prever el comportamiento de un determinado metal en un medio ambiente dado, ayudándonos de las predicciones que nos aporta la termodinámica. Así si el sistema formado por el metal y el medio ambiente posee una energía libre positiva, es posible que tenga lugar la corrosión. Si bien los entornos o ambientes para un metal pueden ser muy específicos (pensemos por ejemplo en los metales con los que se construye un reactor nuclear), uno de los más generales, es el más común a la vida humana: *la atmósfera*.

Como se verá más adelante, la presencia simultánea de agua (electrolito) y oxígeno (oxidante) hacen

prácticamente inevitable la corrosión en estas condiciones para la mayoría de los metales más utilizados (hierro, aluminio, cinc, etc.). La reacción de oxidación en el sistema formado presenta una energía libre positiva. Volvemos a lo que decíamos al principio: *la corrosión parece inevitable*.

LA CORROSIÓN ELECTROQUÍMICA

En presencia de un medio acuoso, la corrosión es de naturaleza electroquímica. Tal corrosión es un proceso espontáneo que denota la existencia de una zona anódica (que sufre la corrosión), una zona catódica y un electrolito, siendo imprescindible la presencia de estos tres elementos para que este tipo de corrosión pueda existir (se requiere asimismo de contacto eléctrico entre la zona anódica y la catódica).

El término *ánodo* se emplea para describir aquella porción de una superficie metálica en la que tiene lugar la corrosión (disolución) y en la cual se liberan electrones como consecuencia del paso del metal en forma de iones, al electrolito. La reacción que sucede en el ánodo, por ejemplo para el caso del cinc, es:



o sea, una reacción de oxidación.

Como los electrones, en un conductor metálico, se mueven en sentido opuesto al convencional, en el ánodo la corriente eléctrica sale del metal para entrar a la solución (figura 2). El término *cátodo* se aplica a la porción de una superficie metálica en la cual los electrones producidos en el ánodo se combinan con determinados iones presentes en el electrolito.

Las reacciones catódicas más comunes en presencia de agua son:



o sea, reacciones de reducción.

En el cátodo, la corriente eléctrica sale del electrolito para entrar al metal (figura 2), cerrándose el circuito eléctrico a través de un conductor metálico externo.

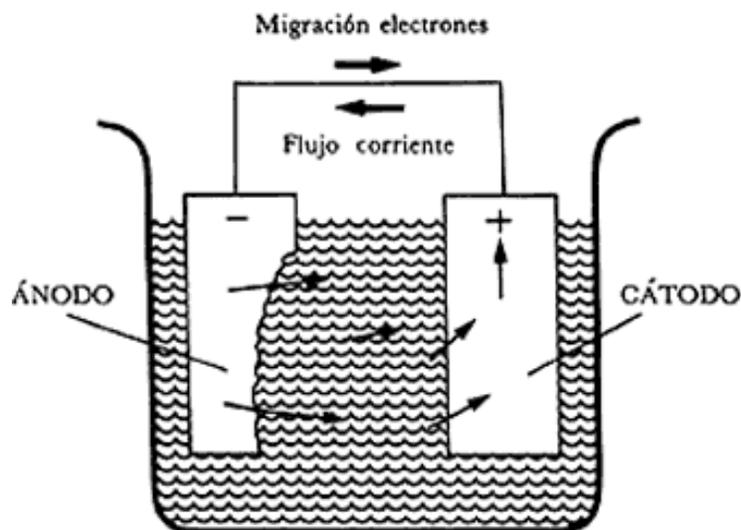


Figura 2. Dirección del flujo de corriente entre un ánodo y un cátodo en una celda de corrosión.

Los componentes esenciales se presentan en la figura 2. Las flechas representan corrientes eléctricas (no electrones) fluyendo a la solución desde el ánodo (—) al cátodo (+) y regresando desde el cátodo al ánodo a través de un hilo metálico conductor (cobre por ejemplo).

La corrosión más frecuente es toda de naturaleza electroquímica y resulta de la formación de multitud de zonas anódicas y catódicas sobre la superficie metálica, siendo el electrolito, caso de no estar el metal sumergido o enterrado, el agua de condensación de la atmósfera, para lo cual se necesita que la humedad relativa del aire sea del orden del 70% o superior.

El proceso de disolución de un metal en un ácido (por ejemplo, cinc en ácido clorhídrico) es igualmente un proceso electroquímico. La infinidad de burbujas que aparecen sobre la superficie metálica corresponden a la formación de hidrógeno, H_2 , gaseoso, poniendo de manifiesto la existencia de infinitos cátodos, mientras en los ánodos se va disolviendo el metal.

Al cambiar continuamente de posición estas zonas anódicas y catódicas, llega un momento en que el metal se disuelve continuamente. Este tipo de corrosión se caracteriza porque casi siempre es más pronunciada en una zona que en otras, y su forma de manifestarse más característica es la aparición de picaduras.

LAS MANIFESTACIONES DE LA CORROSIÓN

Como vimos en el primer capítulo, la corrosión, especialmente la de naturaleza electroquímica, se puede manifestar de muy diversas maneras.

Por lo que hace referencia al metal más comúnmente empleado, el hierro, la presencia de la herrumbre constituye la manifestación de que se está desarrollando un proceso de corrosión. Pero entonces, la pregunta que nos podríamos hacer es ésta: ¿Qué hay más allá de la herrumbre?

El producto primario de la oxidación del hierro es el hidróxido ferroso blanco, $Fe(OH)_2$ que a su vez se oxida a hidróxido férrico de color rojizo, $Fe(OH)_3$.

Ayudémonos de una experiencia muy sencilla para comprender lo anterior. Veamos el ataque producido por una gota de agua salada. Esta experiencia es debida a Evans, uno de los investigadores que más han contribuido al conocimiento de la corrosión. Evans demostró que en el caso de una gota de agua salada, las diferencias en la cantidad de oxígeno disuelto en el líquido en contacto con la superficie metálica, lo que se conoce como *aireación diferencial*, crean pilas de corrosión en las que el ataque del metal ocurre en las áreas menos oxigenadas, provocando una corrosión rápida e intensa. Si se deposita una gota de agua salada (agua y cloruro de sodio) sobre la superficie horizontal de una lámina de acero perfectamente limpia y desgrasada, como en la figura 3, se puede observar, por ejemplo después de unos 30 minutos, un precipitado en el medio de la gota

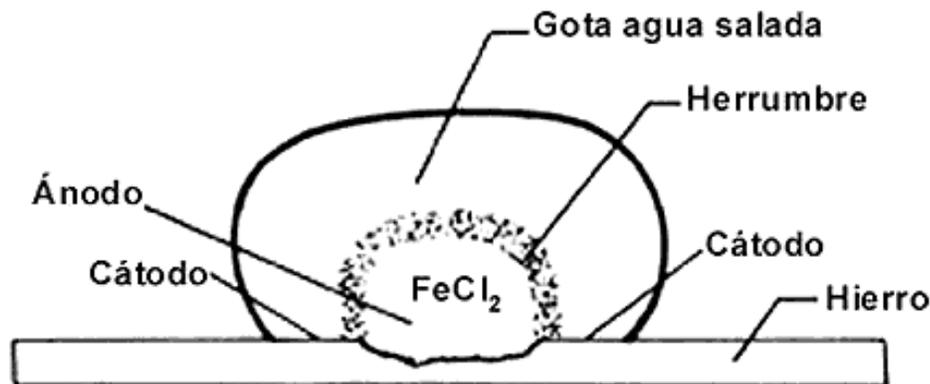


Figura 3. Ataque producido por una gota de agua salada.

La parte periférica o más exterior de la gota, más aireada (con un más fácil acceso para el oxígeno) que el centro, juega el papel de lo que hemos llamado cátodo, con relación al centro, que a su vez se convierte en ánodo. Entre estas dos zonas se forma una membrana de hidróxido de hierro (herrumbre). Con ayuda de un tubo capilar, se puede atravesar la membrana y comprobar la formación en el centro de la gota de una sal ferrosa (FeCl_2 , cloruro ferroso).

La presencia de la herrumbre es una manifestación clara de la existencia de corrosión para el caso del hierro y sus aleaciones (aceros). Para la mayoría de los metales, las manifestaciones de la corrosión pueden estudiarse en función de la forma o tipo de corrosión. En soluciones acuosas o en atmósferas húmedas, como ya se ha indicado, el mecanismo de ataque envuelve algunos aspectos electroquímicos. Debe de existir un flujo de electricidad desde unas ciertas áreas a otras en la superficie metálica, a través de una solución (electrolito) capaz de conducir la electricidad, tal como el agua de mar o el agua dura (agua con un alto contenido de sales).

Una solución que conduce la electricidad es un electrolito. Su cualidad para conducir la electricidad es debida a la presencia de iones. Éstos, son átomos cargados positiva o negativamente o bien agrupaciones de átomos con una cierta carga eléctrica, en solución.

El agua pura está ionizada en proporción muy pequeña. Sólo una mínima fracción de las moléculas de agua se disocia en iones hidrógeno, H^+ (protones), y iones hidroxilo, OH^- . El ión hidrógeno se une a una molécula de agua, H_2O , para formar un ión hidronio, H_3O^+ , aunque por facilidad lo representaremos por H^+ .

La disociación del agua, H_2O , puede representarse así:



A efectos prácticos, el agua es un aislador casi perfecto. Entonces, cabría preguntarse ¿por qué una sustancia iónica disuelta en agua produce iones? La respuesta está en las propiedades dieléctricas del agua, o, en otras palabras, en las propiedades polares de las moléculas de agua. Cada molécula de agua es un pequeño dipolo, esto es, sus cargas positiva y negativa no coinciden. Podemos representar estos dipolos de un modo exagerado por estructuras de forma oval.

Alrededor de un ión positivo habrán agrupadas un cierto número de moléculas de agua con sus extremos negativos próximos al catión. De modo análogo, los extremos positivos de algunas moléculas de agua se agruparán alrededor del ión negativo. De acuerdo con esta explicación, los iones de las sustancias disueltas deben estar libres en cualquier disolvente polar, como lo es el agua, como así ocurre en realidad.

Un electrolito capaz de formar un ambiente corrosivo puede ser, en principio, cualquier solución, lluvia o incluso la humedad condensada del aire. Puede abarcar desde el agua dura o salada hasta los ácidos y álcalis fuertes.

Los ánodos y cátodos involucrados en un proceso de corrosión se conocen como *electrodos*. Los electrodos pueden consistir en dos diferentes tipos de metal. En el *electrodo negativo* (ánodo) es donde tiene lugar la corrosión.

Podemos resumir lo anterior diciendo que para que exista corrosión deben cumplirse unas ciertas condiciones mínimas. Éstas son:

1. Debe haber un ánodo y un cátodo.
2. Debe existir un potencial eléctrico entre los dos electrodos (ánodo y cátodo).
3. Debe haber un conductor metálico que conecte eléctricamente el ánodo y el cátodo.

4. Tanto el ánodo como el cátodo deben estar sumergidos en un electrolito conductor de la electricidad, el cual está ionizado.

Una vez cumplidas estas condiciones, puede circular una corriente eléctrica dando lugar a un consumo de metal (corrosión) en el ánodo.

La diferencia de potencial creada entre el ánodo y el cátodo provoca una migración de electrones desde el *ánodo al cátodo* a lo largo del conductor metálico externo, un alambre de cobre por ejemplo, como se indica en la figura 4.

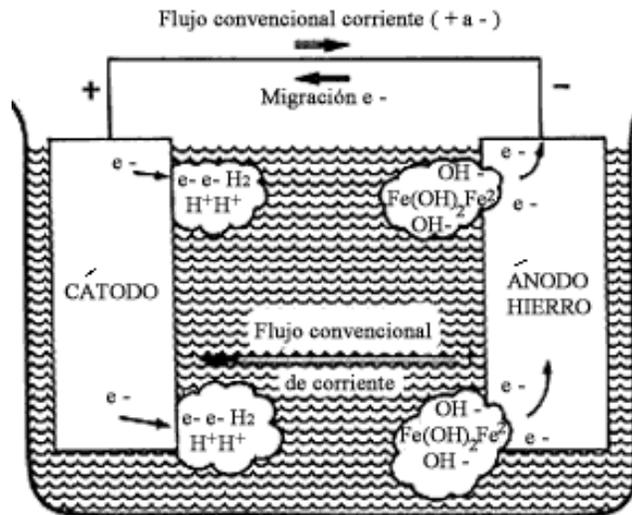


Figura 4. Sentido del flujo de electrones y del flujo convencional de la corriente eléctrica en una celda de corrosión.

En el ánodo, al perder electrones, quedan iones hierro cargados positivamente, Fe^{2+} , los cuales pueden combinarse con iones cargados negativamente, OH^- , que se encuentran en las inmediaciones del ánodo, pudiéndose formar ocasionalmente hidróxido ferroso, $Fe(OH)_2$, el cual puede reaccionar con posterioridad para formar hidróxido férrico, $Fe(OH)_3$, la familiar y conocida herrumbre.

En el cátodo y procedentes del ánodo van llegando, a través del conductor metálico externo, electrones. Estos electrones cargados negativamente, al llegar a la interfase cátodo-solución, se combinan con los iones hidrógeno cargados positivamente, H^+ , para formar hidrógeno gas, H_2 . Cuando los iones hidrógeno se convierten en hidrógeno gaseoso, al combinarse con los electrones procedentes del ánodo, se crea un exceso de iones OH^- en las inmediaciones del cátodo. Este exceso de iones OH^- hace que aumente la alcalinidad y, por tanto, el pH del electrolito adyacente al cátodo.

Desde un punto de vista conceptual, hay algunos puntos de importancia que conviene aclarar por lo que respecta al flujo de la corriente eléctrica. El concepto convencional de corriente supone un flujo desde un potencial positivo (+) a un potencial negativo (-). Esto puede llevar a una cierta confusión, ya que la representación convencional del flujo de la corriente eléctrica es precisamente en la dirección opuesta al flujo de los electrones, como se indica en la figura 4.

Conviene recordar los siguientes puntos, en los términos del flujo de corrientes convencionales:

- 1) La corriente eléctrica, de acuerdo con la convención, circula desde el polo positivo (+) al negativo (-) en un circuito eléctrico. Esto indica que en nuestro caso la corriente circulará del cátodo hacia el ánodo, a través del conductor metálico.
- 2) En el electrolito, el transporte de la corriente eléctrica tendrá lugar entonces del ánodo al cátodo.

3) Habrá un consumo y por tanto la consiguiente pérdida de metal, en aquellos lugares del ánodo en que la corriente abandone el electrodo para pasar al electrolito.

PRODUCCIÓN DE UNA CORRIENTE ELÉCTRICA EN UN PROCESO DE CORROSIÓN

Podemos plantear un experimento sencillo para visualizar la producción de una corriente eléctrica en un proceso de corrosión. La producción de una corriente eléctrica por aireación diferencial fue llevada a cabo en el año de 1923 por el profesor Ulick R. Evans y por este motivo se lo conoce como experimento de Evans. En la figura 5. se presentan los detalles del mismo.

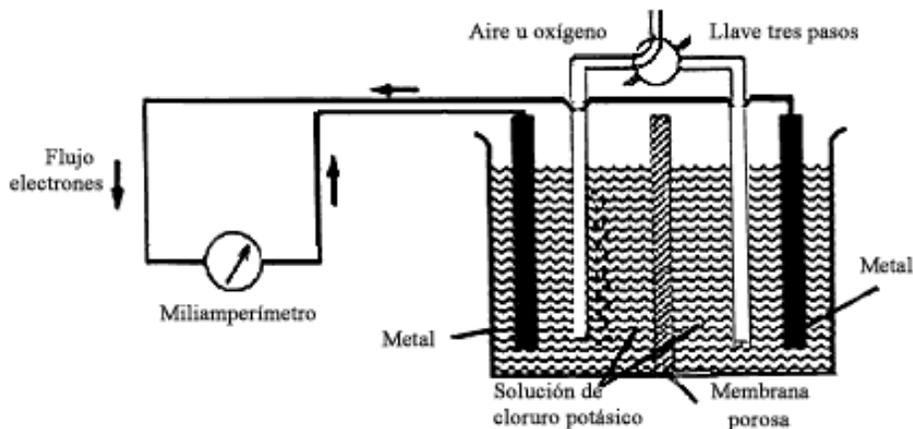
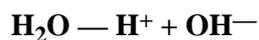


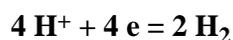
Figura 5. Producción de una corriente eléctrica por aireación diferencial. Experimento de Evans.

Dos muestras de hierro se conectan a través de un amperímetro, con el cero en el centro de la escala, y se colocan en una solución de una sal, separadas por una membrana porosa. Cuando se hace pasar aire u oxígeno hacia el compartimiento de la izquierda, se puede observar el paso de una corriente eléctrica a través del amperímetro y la corrosión del hierro situado en el compartimiento de la derecha, en el cual precisamente no hay oxígeno.

Parece evidente entonces que la presencia del oxígeno en el compartimiento izquierdo está promoviendo la corrosión del hierro precisamente en el compartimiento donde no hay oxígeno. Si se mueve la llave de tres pasos de manera que el oxígeno (aire) pase ahora al compartimiento de la derecha en vez del de la izquierda, la dirección de la corriente, observable en el amperímetro, cambia progresivamente, al mismo tiempo que se puede observar que la corrosión del hierro tiene lugar en el compartimiento en que no hay oxígeno, el de la izquierda. Tales hechos pueden explicarse fácilmente, si se tiene en cuenta que la mayoría de las reacciones involucradas no son de naturaleza química sino electroquímica. Las reacciones químicas son reacciones en las cuales toman parte únicamente especies químicas. Por ejemplo, la disociación química del agua (H_2O) en sus iones, H^+ y OH^-



Las reacciones electroquímicas, en cambio, son reacciones en las cuales no sólo toman parte especies químicas, sino también cargas eléctricas, por ejemplo, electrones negativos. Dos ejemplos de reacciones electroquímicas lo constituyen la reacción de los iones hidrógeno a hidrógeno gas:

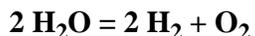


y la oxidación del agua a oxígeno gas:



La combinación de estas dos reacciones electroquímicas conduce a la reacción química global de

descomposición del agua.



Para estudiar las reacciones electroquímicas es conveniente utilizar el concepto de potencial de electrodo, el cual veremos con detalle en el capítulo siguiente. Podemos adelantar que si un metal está en contacto con un electrolito, su potencial electrodo será precisamente el potencial eléctrico de este electrodo medido con respecto al potencial eléctrico de un electrodo de referencia.

IMPORTANCIA DE LA CORROSIÓN EN LA PRODUCCIÓN Y EN EL DESARROLLO ECONÓMICO Y SOCIAL

Un estudio reciente efectuado por el National Bureau of Standards de los Estados Unidos (*Efectos económicos de la corrosión metálica en los Estados Unidos*, Departamento de Comercio, 1979) señala que tomando como base el año 1975, los costos totales de la corrosión metálica pueden estimarse del orden de los 70 billones de dólares, lo cual supone un 4.2% del Producto Nacional Bruto (PNB). El estudio señala que aproximadamente un 15%, o sea 10.5 billones de dólares (0.6% del PNB) pudiera haberse evitado. En un país de un nivel de desarrollo tecnológico más parecido a México, como Egipto, se ha realizado un estudio similar. Durante una investigación en la que se invirtió un periodo de 3 años, se evaluaron los efectos económicos provocados por la corrosión de los materiales metálicos, los cuales se estimaron en aproximadamente 475 millones de dólares, un 4.9% del PNB de Egipto.

Los estudios de que disponemos hasta la fecha han sido realizados entre 1949 y 1979 y provienen básicamente de 9 países. Los resultados globales están reproducidos en la siguiente tabla, con la indicación del costo total de la corrosión expresado en dólares americanos del valor del año de estudio. Asimismo y en aquellos casos en que ha sido posible, se expresa el porcentaje del Producto Nacional Bruto para el año en que se realizó el estudio.

Costo de la corrosión por año.

Año	País	En millones de dólares EUA	En % del PNB
1949	EUA	5 500	
1960-61	India	320	
1964	Suecia	58 a 77	
1965	Finlandia	47 a 62	0.58 a 0.77
1968-69	RFA	6 000	3.0
1969	URSS	6 700	2.0
1969	Gran Bretaña	3 200	3.5
1973	Australia	550	1.5 a 3.0
1974	URSS	18 850	4.1
1975	EUA	70 000	4.2

Para varios de los países de que se dispone de datos, el costo de la corrosión representa aproximadamente entre un 2 y un 4% del PNB. No existen muchos datos sobre cómo se reparten estos costos. El estudio realizado en la Gran Bretaña, conocido como informe Hoar, precisa que para este país los costos debidos a la corrosión soportados por algunos sectores industriales, se pueden desglosar aproximadamente así: transportes (26%), naval (21%), la industria de la construcción (18%), el petróleo y la química (13%), etc. Muchos de los estudios efectuados han señalado que entre un 20 y un 25% del costo total de la corrosión pudiera haberse evitado, mediante una mejor aplicación de las diferentes técnicas anti-corrosión existentes, y con una mayor toma de conciencia de los riesgos que conlleva la corrosión. Mas allá de la frialdad de los números y de los porcentajes del Producto Nacional Bruto, los problemas derivados de la corrosión se dejan sentir en tres vertientes:

- 1) económica (pérdidas directas e indirectas);
- 2) conservación de recursos (agotamiento de las reservas naturales);
- 3) seguridad humana (fallos fatales en medios de transporte, corrosión de bidones que contienen residuos radioactivos, escapes en tuberías de refrigeración de plantas nucleares, etc.)

La pérdida de vidas humanas es, desgraciadamente, una posibilidad que se puede presentar como una consecuencia directa o indirecta de la corrosión. ¿De qué datos se dispone en México para realizar un estudio semejante al efectuado en otros países sobre los costos de la corrosión? No disponen a la fecha los autores del presente libro de un estudio, siquiera aproximado, de lo que pueden suponer las pérdidas debidas a la corrosión.

Una encuesta realizada muy recientemente sobre los problemas que plantea la corrosión a la Industria Química Mexicana (*Ciencia y Desarrollo* núm. 64 p. 103, septiembre-octubre 1985) ha señalado la incidencia del fenómeno en más de un 90% de las empresas que contestaron la encuesta. Ello habla por sí mismo de la gravedad del problema, y seguramente a nivel nacional, englobando a todos los sectores productivos, representa una cantidad más que respetable de dinero. No obstante, no son tanto los indicadores económicos lo preocupante, sino la incidencia que la corrosión tiene en la seguridad humana. El costo social de la corrosión puede llegar a ser tan elevado que debería prestársele una mayor atención por el lado de las autoridades, empezando por la propia toma de conciencia personal. Lo "normal" desgraciadamente entre los utilizadores de metales en su mayor o menor grado de ignorancia acerca del cómo y cuándo puede ocurrir la corrosión y el modo de prevenirla o evitarla.

A la corrosión, en los apretados programas de las carreras técnicas, si acaso, se le reserva el papel de una materia optativa, muchas veces para cubrir unos créditos sobrantes al finalizar los estudios de ingeniería. La preparación de los profesionales que tienen que ver con la utilización de materiales metálicos, redundaría en una acertada utilización de los recursos anticorrosivos de que se dispone a la fecha y con ello se conseguiría un considerable ahorro en la monstruosa cifra que anualmente representan las pérdidas originadas por la corrosión.

En estos días de recortes presupuestales, de ahorro de energía y de conservación de los recursos naturales, parece increíble que no se haga aún nada al respecto.

NOTAS

1 El sentido de una corriente eléctrica se define como el sentido del movimiento de las cargas libres. Sin embargo, surge la dificultad de

que en un conductor electrolítico están en movimiento en sentidos opuestos cargas libres de ambos signos (cationes y aniones). Cualquiera que fuera el sentido asignado a la corriente, habría cargas moviéndose en sentido opuesto. Ya que ha de adoptarse algún convenio, se ha coincidido en hablar del sentido de una corriente como si los portadores fueran todas cargas positivas.

En un conductor metálico, sólo son libres las cargas negativas o electrones libres. De aquí que toda la corriente en un conductor metálico se produce por el movimiento de cargas negativas y, por tanto, los electrones se mueven en sentido opuesto al convencional.



III. LA FÍSICA Y LA QUÍMICA DE LA CORROSIÓN. LA CORROSIÓN METÁLICA COMO CIENCIA APLICADA

YA EN EL capítulo II habíamos mencionado que algunos metales son más activos que otros debido a la energía acumulada que poseen. En el presente capítulo haremos hincapié en la naturaleza de dichas energías, su cuantificación y los efectos que acarrearán durante un proceso de corrosión.

La experiencia nos ha enseñado que todos los metales que conocemos poseen diferentes tendencias a corroerse. Es decir, unos serán más resistentes que otros a reaccionar frente a un mismo medio. Ejemplo de esto son el oro y el hierro en agua dulce. El primer metal posee una alta inmunidad frente al agua, conservando inalteradas todas sus propiedades físicas y químicas. En cambio el hierro se degrada y poco a poco se transforma en otro compuesto. El cuestionarnos el porqué de tal diferencia entre uno y otro metal, es regresar a los orígenes automáticos de los elementos químicos, es decir, a la estructura y composición atómica de los metales en sí.

Si recordamos un poco nuestras clases de química elemental, nos daremos cuenta que un elemento químico cualquiera, como cada uno de los metales, está constituido por átomos idénticos y únicos en el Universo. Cada átomo está formado de un núcleo conteniendo partículas elementales como los protones y los neutrones. Rodeando a este núcleo se encuentran los electrones, unidades elementales de carga eléctrica negativa que forman una nube que envuelve al núcleo atómico. Los electrones en un átomo ocupan niveles energéticos específicos y de diverso orden. Es decir, de acuerdo a la posición de un electrón en el átomo, aquel poseerá mayor o menor energía. Dependiendo de la complejidad del átomo, esto es, del número de electrones, las capas y orbitales se irán llenando de éstos en diversos niveles y por lo tanto sus energías serán diferentes de átomo a átomo. Esta estructura está reflejada en el arreglo encontrado en la tabla periódica de los elementos.

Las energías de un átomo surgen pues de energías de correlación debidas principalmente a interacciones entre electrones afectando su campo electrostático. Esto es muy importante en la química de los elementos ya que las energías que se involucran están directamente relacionadas con las reactividades químicas o con las diferentes tendencias para cambiar de un estado libre, como en el caso de un metal, a un estado de ión metálico, en donde el átomo ha cedido uno o más electrones.

Para ilustrar esta diferencia, tomemos de la naturaleza el ejemplo de los llamados metales *nobles* tales como el oro y el platino, que se encuentran usualmente como metales libres en la tierra y no como compuestos. Por otro lado, existen los llamados metales *activos* o *base* tales como el sodio, aluminio y magnesio, los cuales jamás se podrán encontrar como metales libres en nuestra atmósfera terrestre, sino como compuestos. Existen ocasiones en que ciertos metales con actividades intermedias a los anteriormente citados, pueden encontrarse en la tierra como elementos libres. Ejemplo de tales metales son el cobre, la plata y el hierro.

Los metales más "nobles", tales como el oro y el platino, son los menos "activos" y por tanto presentan la mayor resistencia a la corrosión. A estos metales se les refiere como metales relativamente *catódicos*. En cambio los metales menos "nobles" como el caso del aluminio y el magnesio, son más "activos" y poseen una resistencia menor a la corrosión y se les conoce como metales que son relativamente *anódicos*.

Una reacción de corrosión puede expresarse parcialmente por la ionización de un metal, es decir, el proceso por el cual un átomo metálico pierde electrones y queda cargado con un exceso de cargas positivas (iguales a las cargas negativas de los electrones que se perdieron). Dicha entidad cargada constituye un ión positivo o catión. Así pues:



siendo M un metal de valencia n, M^{+n} su forma iónica y e el número de electrones cedidos (figura 6).

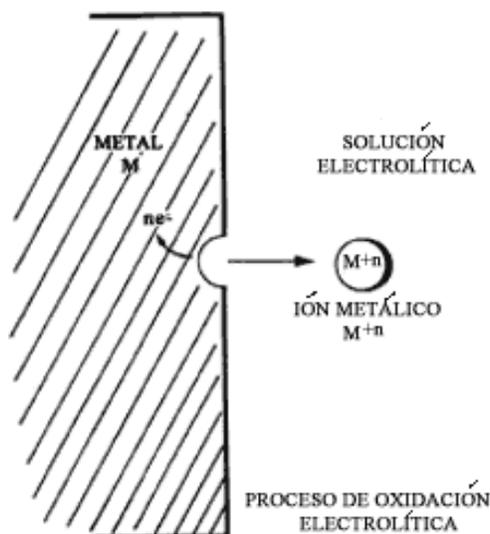


Figura 6.

Ahora bien, si nosotros deseamos conocer la posibilidad de que una reacción de corrosión ocurra espontáneamente bajo ciertas condiciones reales dadas, tendremos forzosamente que estudiar primeramente cuales serían los cambios energéticos asociados con la reacción. Esto es, ver la magnitud de la energía que el metal poseía inicialmente antes de corroerse y luego ver la energía que poseen finalmente los productos de esa corrosión. Esto es precisamente a lo que se dedica la termodinámica de la corrosión. La termodinámica nos puede indicar una posibilidad de reacción, pero jamás nos dirá nada acerca de la velocidad con que se llevará a cabo, si es que la reacción es posible. Esto se decide por otros factores ajenos a la termodinámica, factores propios de lo que conocemos como cinética.

Con el fin de que la distinción entre la aplicación de la termodinámica y la cinética en un proceso de corrosión le quede al lector lo suficientemente claro, vamos a usar una analogía muy útil. Supongamos que una persona ha subido a lo alto de un tobogán y está a punto de deslizarse. Por su posición, esta persona posee una energía dada (energía potencial) para hacer un trabajo. Al deslizarse hacia abajo, su energía cambia, disipándose gradualmente; al llegar al suelo nuestra persona ha adquirido otra energía debido a su posición, la cual es un poco menor que la inicial, cuando se encontraba arriba. La diferencia entre ambas energías fue lo que propició la caída. Se dice pues que hubo un cambio de energía durante el proceso de bajada. Así también cuando hablamos de una reacción de corrosión, estamos hablando de la energía que el metal y otros reactivos tienen al inicio de la reacción y la energía que poseen los productos finales de tal reacción. Habrá también un cambio en energía del estado inicial y del estado final. La magnitud y signo de tal diferencia nos indicarán la mayor o menor tendencia a que el proceso ocurra. Para cualquier proceso, el cambio de energía se calcula de acuerdo a:

$$\text{Diferencia de energía} = \text{Energía final} - \text{Energía inicial}$$

y para un proceso químico:

Cambio de energía	=	Energía libre	-	Energía libre
libre de reacción		de los productos		de los reactivos

Cuanto mayor sea dicho cambio de energía, mayor será la tendencia a que el suceso ocurra. Si el signo del balance es negativo implica que se está pasando de un estado de mayor energía a otro de menor. A este tipo de proceso se le llama espontáneo y ocurre en la naturaleza por sí solo, disipando energía. Ejemplo, la caída de una piedra desde un puente, la degradación de hierro en un medio ácido, etc. Esto es lo que estudia la termodinámica, cambios de energía, tendencias a que el proceso ocurra o no, sin decirnos nada acerca de la rapidez con que el proceso o la reacción se llevan a cabo.

La cinética nos da por otro lado los factores que afectan la velocidad del proceso. En el ejemplo del tobogán podemos decir que aun sabiendo que existía una probabilidad energética muy alta para que una persona dada resbalara desde la parte más alta hasta el piso, habrían factores que debían tomarse en cuenta para darnos una idea de cuan lento podría resultar el suceso. Por ejemplo, debimos considerar si el ángulo de deslizamiento del tobogán era adecuado o si estaba muy empinado o muy tendido, haciendo más fácil o más difícil el movimiento; también había que tomar en cuenta la superficie del tobogán, es decir, su rugosidad, la fricción causada entre el cuerpo que resbala y el canal del tobogán, la sinuosidad misma del camino a recorrer hacia abajo, etc. Hay muchos más factores que podríamos considerar que obstaculizaban o facilitaban el proceso mismo, haciéndolo más o menos difícil. Así pasa con la cinética de una reacción electroquímica como lo es el caso de la corrosión, en donde siempre habrá una dificultad dada a vencer para que el proceso ocurra, a pesar de que la termodinámica nos diga que la reacción es espontánea y que ocurrirá desde un punto de vista energético.

CELDA GALVÁNICAS

Cuando dos metales diferentes, que tienen, por lo tanto reactividades diferentes, son sumergidos en una misma solución conductora, a la cual llamamos electrolito, y son conectados eléctricamente entre sí, tendremos un flujo de electrones del metal más activo o anódico hacia el metal más noble o catódico, dejando al material anódico con una deficiencia de electrones (figura 7). Esto trae como consecuencia que el metal más activo o ánodo se disuelva, es decir, se corra.

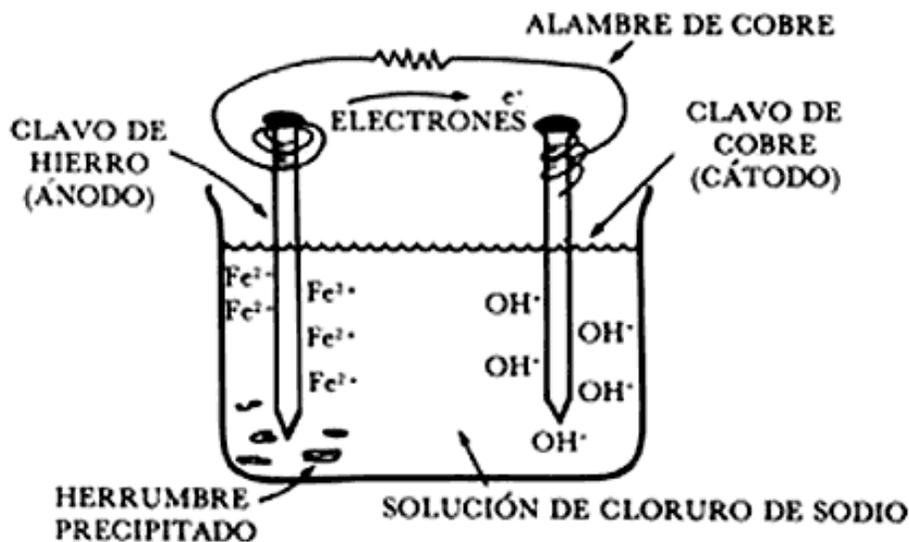


Figura 7.

El lector recordará del capítulo anterior que a este sistema se le denomina una pila de corrosión, la cual está caracterizada por tener los componentes básicos para que un proceso de corrosión ocurra, que son: dos fases eléctricamente conductoras (el hierro y el cobre), un medio acuoso en donde existan iones conductores de la corriente eléctrica (la solución de cloruro de sodio) y, para cerrar el circuito, un conductor eléctrico que una a las dos fases conductoras (el alambre de cobre). Es bien sabido que si uno de estos componentes falla, la corrosión no tendrá lugar. La corrosión ocurre en lo fundamental como se ha descrito anteriormente: una reacción electroquímica (porque hay flujo de electrones y también transformaciones químicas) que se lleva a cabo simultáneamente en zonas catódicas y anódicas.

Dejemos que la mente nos ayude a construir una imagen de lo que realmente sucede a nivel atómico durante un proceso de corrosión. Vayamos a la zona anódica de la reacción, es decir, a la zona en donde el hierro se esta destruyendo gradualmente (figuras 7, 8(a)).

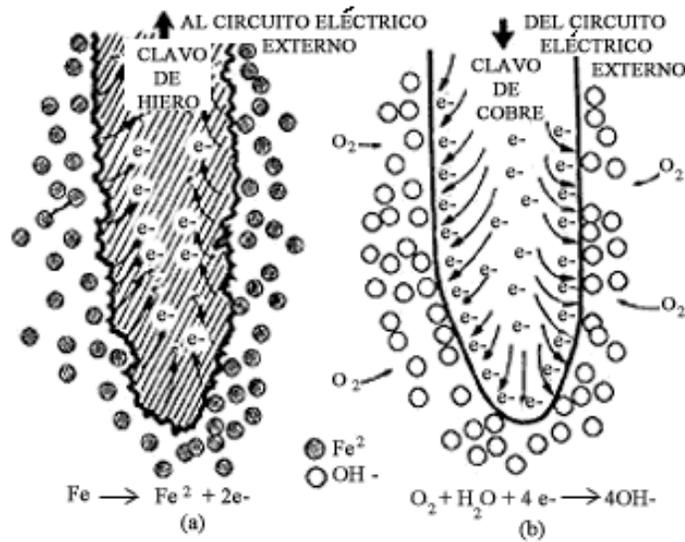


Figura 8.

En ese lugar, el material anódico (el hierro) cede electrones al circuito eléctrico externo (alambre de cobre) debido a la diferencia de potencial creado por el par hierro cobre. Como habíamos explicado anteriormente, cada metal (hierro y cobre) posee una estructura atómica diferente y, como consecuencia de ello, una reactividad eléctrica local a través de la interfase entre el metal y el medio que lo rodea. Al entrar en contacto el hierro y el cobre se crea pues una diferencia de potencial eléctrico entre los dos metales, que hace que se mueva un flujo de electrones entre ellos.

Las partículas metálicas sobre la superficie del clavo de hierro (que en un principio eran neutras) ceden electrones y se convierten en átomos cargados positivamente (**iones Fe^{2+}**) los cuales al interactuar con las moléculas de agua pasan a la solución como especies solubles hidratadas. Reacciones químicas posteriores harán que estos iones Fe^{2+} se transformen en el óxido rojizo o herrumbre, tan familiar para nosotros.

Pero ¿qué ocurre con los electrones cedidos por los átomos de hierro que pasan la disolución?, ¿hacia dónde van a parar? Anteriormente ya habíamos planteado esta pregunta y vimos que la respuesta era simple. Debido a la diferencia de potencial creada, los electrones viajan a lo largo del circuito conductor externo hacia el cátodo (el clavo de cobre, figuras 7, 8(b)). Ahí, los electrones en exceso, presentes sobre la superficie catódica, se combinan con otras especies en solución con el fin de balancear la reacción química de corrosión. El oxígeno del aire disuelto en la solución es una de las especies que tienen afinidad por los electrones y que en combinación con el agua se transforma en especies oxhidrilo (**OH^{-}**). Así pues, el metal anódico se desintegra, mientras que el material catódico, el clavo de cobre en el ejemplo, permanece casi sin ser afectado.

Debe quedar claro que un proceso de corrosión involucra tanto la reacción anódica como la catódica, y que si una de las dos reacciones falla, el proceso de corrosión se detiene.

A la actividad electroquímica de esta naturaleza se le conoce como acción galvánica, base de cualquier reacción de corrosión. La acción galvánica constituye también el principio de las llamadas pilas "secas" que todos conocemos. El lector empieza a sospechar que un metal que se corroe es análogo a un sistema capaz de producir energía electroquímica, tal como lo es una pila. En estos sistemas también se establece la formación de un par galvánico, una diferencia de potencial producida por la presencia de dos fases diferentes y un electrolito entre ambas fases. Supongamos que establecemos la celda galvánica mostrada en la figura 9.

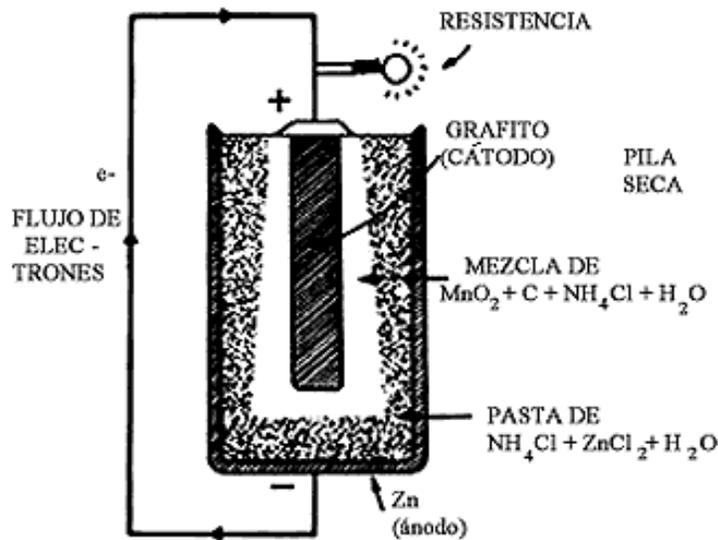


Figura 9.

Siendo el cinc más activo que el grafito, aquél se disolverá preferencialmente constituyéndose en el ánodo de la pila. Los electrones fluirán externamente a través de una resistencia. Para mantener esta corriente eléctrica, el cinc continuará disolviéndose y la barra de grafito sosteniendo reacciones catódicas con la pasta electrolítica. De modo que el par cinc-grafito es una celda productora de energía y se comporta muy similarmente a la celda galvánica de hierro-cobre mostrada en la figura 7, en donde suceden procesos anódicos y catódicos similares.

Por lo dicho anteriormente, el lector podría pensar correctamente que entonces cualquier par galvánico es capaz de crear energía en forma de una diferencia de potencial capaz de mover electrones y, aún más, que la corrosión es un proceso que produce energía. Correcto. El lector está en lo cierto. Un par galvánico, como el que está presente en cualquier proceso de corrosión, es capaz de generar una cierta energía. Sin embargo, y ésto hay que admitirlo tal cual es, la energía generada por la corrosión no puede ser recuperada o usada. Se desperdicia sin que podamos hacer algo. Esto debido a que los procesos de corrosión ocurren a niveles microscópicos, en donde los pares galvánicos son sistemas tan locales que inclusive el conductor eléctrico externo, necesario en la constitución de una pila de corrosión, es la misma estructura metálica que se corroe. Aquí radica la diferencia entre un sistema productor de energía, la cual podemos extraer y usar (en una linterna, en el encendido del motor de un coche, etc), y un proceso de corrosión, análoga en sus reacciones, pero donde la energía no puede ser usada y es, en cambio, desperdiciada

Hagamos referencia a un ejemplo de corrosión muy común para todos nosotros: el deterioro del acero en la atmósfera. Esto lo vemos muy seguido en las varillas de acero usadas en la industria de la construcción, en tuberías, en carrocerías de coches que no están protegidas por pintura, etc. En primer lugar, tendremos que decir que el acero es una aleación de hierro y carbono (contenido máximo de 2% en peso) que presenta diferentes fases, producto de la historia metalúrgica del acero, tal como el método usado en su fabricación, la concentración de carbono, la presencia de aleantes, la refinación del acero y su tratamiento térmico, el cual es necesario para imprimirle ciertas propiedades mecánicas.

A nivel microscópico, una sección de la pieza de acero puede presentar la microestructura típica que se representa esquemáticamente en la figura 10. Se observan principalmente dos fases. Una fase rica en hierro que los metalurgistas llaman ferrita y otra fase conteniendo carburos de hierro en una matriz de ferrita. A esta última fase se le denomina perlita. Puesto que son dos fases diferentes y ambas son conductoras, es fácil establecer un par galvánico con la presencia de un electrolito.

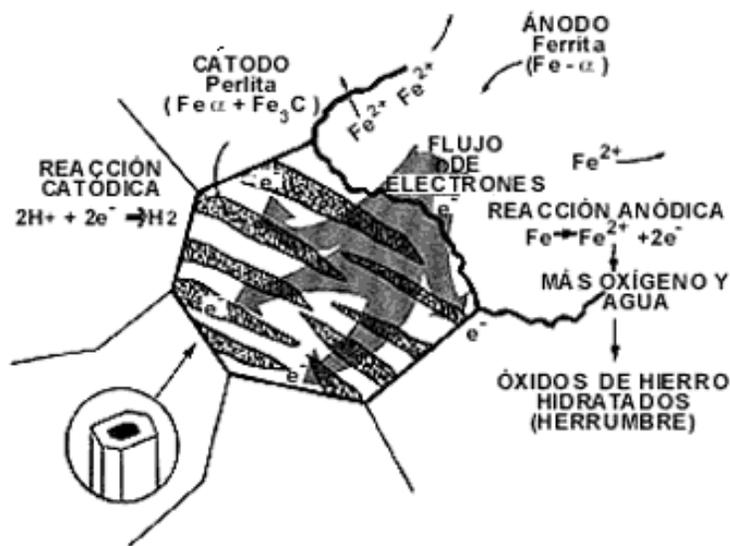


Figura 10.

El electrolito lo constituirá la humedad que existe en la atmósfera, la cual forma películas muy finas y casi imperceptibles sobre la superficie metálica. Esta película de agua acumulará y concentrará ciertos elementos e impurezas que están presentes en el aire, tales como el oxígeno, bióxido de carbono, anhídrido sulfuroso, cloruros, etc., dando como resultado una solución muy conductora y específicamente agresiva. En climas secos, con menos del 50% de humedad relativa, la oxidación del hierro es casi despreciable. Así pues, la pila de corrosión queda constituida, la conexión eléctrica es la misma pieza metálica y el electrolito formado sobre la estructura baña a ambas fases. La ferrita es siempre más anódica (activa) que la fase perlítica (noble). La corrosión se produce a nivel de microceldas; millones de ellas están distribuidas a lo largo y a lo ancho de la pieza de acero. El mecanismo heterogéneo de la corrosión tiende a fijar las reacciones anódicas y catódicas en sitios definidos de la superficie metálica. El lector seguramente ha concluido que basta la presencia de heterogeneidades, aún dentro de una sola fase metálica, para que la corrosión se presente, existiendo, claro está, la presencia de un electrolito. Estas heterogeneidades pueden ser de un tipo o de otro, por ejemplo, diferentes fases metalúrgicas de una aleación, tales como la perlita y la ferrita, producto de muchas variables metalúrgicas como se mencionó anteriormente, la presencia de impurezas, una distribución no uniforme de esfuerzos en el metal, arreglos diferentes en la red cristalina, etc.

De cualquier manera, la lámina de acero se degradará con el tiempo. Fue preciso un gran flujo de electrones durante el proceso de corrosión, pero desgraciadamente en sucesos como estos, no se puede aprovechar nada de esa energía disipada.

CONVERSIÓN DE LA ENERGÍA DE UNA REACCIÓN QUÍMICA EN ENERGÍA ELÉCTRICA

Hemos estado hablando de energías eléctricas disipadas que provienen de una transformación de las energías originadas en una creación química. El objetivo de esta sección es el de correlacionar la energía química de una reacción con la energía eléctrica, en forma de diferencia de potencial eléctrico presente en una reacción electroquímica como lo es la de corrosión.

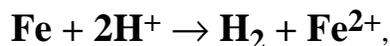
Cuando una reacción química sucede espontáneamente, libera energía. Este tipo de energía puede ser empleada parcialmente para efectuar algún tipo de trabajo, y es a lo que los termodinámicos denominan energía libre de una reacción y la representan como ΔG . Si el cambio de energía libre en una reacción es igual al trabajo reversible total que se puede realizar, esto se puede representar de la siguiente manera:

$$-\Delta G = W$$

en donde $-\Delta G$ es el cambio de energía libre de una reacción espontánea y W es cualquier tipo de trabajo, por ejemplo eléctrico, de expansión (en motores de combustión interna), gravitacional, etcétera.

Cuando nos referimos a una reacción de corrosión, tal como la representada en la figura 10, teníamos que por el lado anódico el hierro se disolvía a través de cantidades equivalentes, químicamente hablando, a las generadas en la cátodo. En este último los protones tomaban los electrones dejados por el hierro para transformarse en una molécula de gas hidrógeno.

La reacción global era de hecho:



Habiendo ocurrido un cambio en la energía libre asociada con esta reacción. Pero también ha ocurrido algo más, esto es, el transporte de dos cargas eléctricas debido a la diferencia de potencial existente entre las dos fases diferentes que constituyen el sistema de corrosión (ferrita y perlita en el sistema acero). A esta diferencia de potencial se le llama potencial de celda. Vamos a suponer que esta diferencia de potencial es igual a la diferencia de los potenciales termodinámicos en equilibrio de ambas fases.

Volviendo al transporte de las cargas, es obvio que tuvo que existir un trabajo para transportarlas de una fase a otra. A este trabajo se le llama trabajo eléctrico y se le define como la carga total transportada (dos electrones por molécula de hidrógeno formada) multiplicada por la diferencia de potencial existente entre las dos fases, es decir, ΔE° . Se tiene entonces que:

$$\text{trabajo eléctrico} = nF\Delta E^\circ$$

Aquí, el número de electrones transportados, n , es afectado por F , una constante de transformación electroquímica llamada Faraday y usada para homogeneizar unidades. Como no se obtiene otro tipo de trabajo de una reacción de corrosión, resulta ser que la cantidad máxima de trabajo útil que se puede obtener de una reacción química se ha transformado en energía eléctrica, al transportar las cargas entre las dos fases, es decir:

$$-\Delta G = nF\Delta E^\circ$$

el cambio de energía libre de una reacción química es directamente proporcional al potencial de celda generado. Este concepto es muy importante en el tratamiento de pilas "secas" o "húmedas" y en fuentes de energía alterna como lo son las celdas de combustible.

Las diferentes tendencias de los metales a corroerse: la Serie Galvánica

A través de mediciones de laboratorio, es posible construir un cuadro de metales o aleaciones de acuerdo a su tendencia relativa a corroerse. Estas mediciones están basadas en el principio de la acción galvánica que existe entre dos metales cuando se sumergen en un electrolito común. Todo lo que necesitaríamos para hacer tal cuadro sería medir la diferencia de potencial entre pares de distintos metales y aleaciones, teniendo una solución conductora común que bien podría ser agua de mar. Los metales se irían ordenando de acuerdo a su mayor o menor tendencia a corroerse. A tal enumeración se le conoce como Serie Galvánica, en donde el arreglo de los metales dependerá del electrolito escogido. La tabla siguiente muestra una Serie Galvánica para agua de mar.

Extremo noble

oro

acero inoxidable (pasivo)

níquel (pasivo)

	cobre
	bronce al aluminio
	níquel (activo)
	latón naval
	estaño
	acero inoxidable (activo)
	hierro forjado
	aluminio
Extremo base	cinc
	magnesio

Por experiencia, se ha observado que aquellos metales que poseen un potencial más positivo no sufren tanto por la corrosión y se les conoce como metales nobles. Ejemplo: el oro, el acero inoxidable pasivo, el cobre, etc. Por otro lado, sabemos que aquellos metales con potenciales más negativos se corroen rápidamente y se les conoce como metales base. Como ejemplo tenemos al zinc, al magnesio y al aluminio.

El lector observará en esta Serie que algunos metales o aleaciones aparecen dos veces, dependiendo de la condición en que se encuentra su superficie, es decir, activa o pasiva. Brevemente, podemos decir que el término pasivo se refiere a una superficie metálica que contiene alguna película de óxido protector. El término activo se refiere a la superficie metálica desprovista de tal película. Las superficies activas siempre están asociadas con potenciales más activos o base que las superficies pasivas.

Sin embargo, es importante establecer que la información contenida en estas series carece de una base científica precisa. Sus posiciones relativas dependen de una concentración específica del electrolito y también de la temperatura. Durante aplicaciones de campo, la tendencia de un metal o aleación a corroerse puede alterarse si es que hay variaciones en el medio ambiente. Si el electrolito cambia o al menos su concentración lo hace, tendríamos seguramente un nuevo arreglo de los metales en el cuadro ofrecido.

Serie electromotriz de potenciales estándar de electrodo

Un intento más para poner todo lo anterior en una base más cuantitativa, lo constituye el diseño de una escala en donde los diversos metales se colocaban en soluciones que contenían sus mismas sales. Las condiciones de medida son muy rígidas, especificando precisamente valores idénticos de temperatura, de presión y de concentración de los electrolitos. Al conjunto de estas condiciones se les conoce como condiciones estándar. En la práctica cada metal se observa en equilibrio en una solución de sus propios iones a una concentración de un gramo ión por litro de solución, a una temperatura estándar de 25°C y a una presión atmosférica estándar. Así por ejemplo, el hierro sería medido bajo esas condiciones en una solución que contuviera iones hierro y el cobre en una solución con iones cobre, etc.

Cuando un metal M_1 , en contacto con sus sales en disolución M_1^{n+} es medido en condiciones estándar contra otro metal diferente M_2 haciendo de igual manera contacto con sus sales M_2^{n+} , la lectura de la diferencia de potencial resultante entre los dos sistemas será irrelevante si es que desconocemos los valores absolutos de cada una de las intercaras metal/solución. De hecho, es posible conocer el valor absoluto del potencial de cualquier interfase metal/solución, ya que en el mero intento de efectuar una medición con cualquier instrumento, siempre se tendrá que emplear una segunda terminal para cerrar el circuito de medida, introduciendo así una segunda interfase, cuyo potencial absoluto también se desconoce. Debemos de estar conscientes, pues, de que nunca podremos saber el potencial "verdadero" o absoluto de un metal sumergido en una solución de sus propias sales, por ejemplo, cobre en contacto con una solución saturada de sulfato de cobre. Ante esta situación, se pensó en seleccionar arbitrariamente alguna interfase como patrón de referencia contra la cual se pudieran medir relativamente todos los demás

potenciales de electrodo. Se seleccionó para ello la reacción de equilibrio de hidrógeno: $1/2 \text{H}_2 = \text{H}^+ + e^-$, llevada a cabo sobre un electrodo de platino y bajo las mismas condiciones estándares. A esta configuración de referencia se la conoce como electrodo estándar de hidrógeno y se le asigna un valor de 0.000 volts. A partir de esta convención es posible pues, medir potenciales estándar de electrodo de cualquier metal... relativos a la reacción de hidrógeno e indicarlos de esta manera: E°_{H} .

A la lista de metales en equilibrio con sus propios iones junto con sus potenciales estándares obtenidos de tales mediciones, se les llama la Serie de Fuerza Electromotriz, de la cual se ofrece una versión muy reducida en la tabla siguiente.

La Serie de Fuerza Electromotriz

Reacción en Equilibrio		E°_{H} (volts)
NOBLE		
Au^{+2}	+ $2e^- = \text{Au}$	+ 1.7
$1/2 \text{O}_2$	+ $2\text{H}^+ + 2e^- = \text{H}_2\text{O}$	+ 1.23
Pt^{+2}	+ $2e^- = \text{Pt}$	+ 1.20
Ag^{+1}	+ $1e^- = \text{Ag}$	+ 0.80
Cu^{+2}	+ $2e^- = \text{Cu}$	+ 0.34
2H^+	+ $2e^- = \text{H}_2$	0.00 (por definición)
Ni^{+2}	+ $2e^- = \text{Ni}$	- 0.13
Fe^{+2}	+ $2e^- = \text{Fe}$	- 0.44
Cr^{+3}	+ $3e^- = \text{Cr}$	- 0.70
Zn^{+2}	+ $2e^- = \text{Zn}$	- 0.76
Al^{+3}	+ $3e^- = \text{Al}$	- 1.66
BASE		

La información contenida en esta serie electromotriz, representa simplemente la tendencia termodinámica (el potencial) de los varios sistemas ahí en lista destinados a corroerse. Cuanto más negativo sea el valor de potencial E°_{H} mayor será la tendencia a la corrosión. La serie electromotriz nos puede explicar cuantitativamente, por ejemplo, la tendencia y el porqué de una adherencia de cobre metálico sobre un clavo de acero cuando sumergimos el clavo en una solución de sulfato de cobre. En este caso la fase noble la constituye el cobre que se encuentra en disolución y la activa o base el clavo de acero. La Serie nos indica que existe una diferencia de potencial, bajo condiciones estándar, entre el cobre y el hierro de 0.78 volts, siendo el hierro el metal con mayor tendencia a ionizarse. De esta manera el cobre que está en solución como iones cobre, tomará los electrones liberados al formarse los iones hierro y pasará a depositarse como metal sobre el clavo. Lo que ocurrió aquí, una vez más, fue la presencia de un par galvánico.

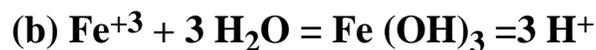
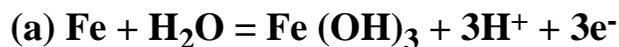
Sin embargo, al ponernos a reflexionar sobre ejemplos prácticos de corrosión, casos que suceden a diario, nos damos cuenta de que muchas estructuras se corroen o fallan por corrosión en la ausencia de otro metal más noble que complete el par galvánico de la pila de corrosión. Por ejemplo, ¿cual fue la reacción catódica o de reducción, en el ejemplo de la figura 10 para la corrosión de una pieza de acero que cerrara el balance galvánico? ¿Existían iones metálicos más nobles en la solución agresiva? La respuesta es negativa. No había tales iones metálicos más nobles, pero si reacciones tales como la reducción del oxígeno y de hidrógeno iónico, cuyo equilibrio, según nos dice la Serie de Fuerza Electromotriz es más noble que el hierro. Entonces podemos tomar estas reacciones como si se trataran de reacciones de "metales nobles" que en unión con un metal más activo desencadenan el proceso de corrosión.

Así entonces, haciendo esta consideración, podemos decir que todos los metales que se encuentran por debajo de reacción de reducción de hidrógeno se disolverán siempre que estén en contacto con un medio que contenga H^+ , tal como el agua o las soluciones ácidas. Así, tanto el hierro como el cinc se corroerán totalmente en soluciones acuosas o ácidas. En cambio, el cobre permanecerá inmune a la reacción de hidrógeno, pues de acuerdo a su posición en la Serie, esta última reacción es más activa que el mismo cobre. En cambio, el cobre es más activo y susceptible a disolverse en presencia de la reacción de reducción de oxígeno. Por ejemplo, es muy común la corrosión del cobre en contacto con agua aerada, es decir, agua que contenga oxígeno disuelto (ver figura 12). Sólo el oro permanece intacto ante soluciones que contienen protones H^+ u oxígeno atmosférico, ya que su equilibrio es más noble que los de estas reacciones.

Diagramas de Pourbaix

La serie de fuerza electromotriz posee severas limitaciones a pesar de toda esa cantidad de información termodinámica tan interesante. La serie no considera el efecto que tiene una película de óxido presente en la superficie de un metal, en el potencial de equilibrio de ese sistema, siendo así que estas situaciones prácticas son las que a un ingeniero de planta le gustaría saber. Por ejemplo, la serie considera que tanto el aluminio como el cromo son sumamente reactivos (-1.66 y -0.70 volts respectivamente) y sin embargo, nosotros sabemos que el aluminio, tal como lo conocemos, es muy resistente a la corrosión en condiciones normales y que al cromo incluso se le usa como elemento de aleación en los aceros para imprimirles mayor resistencia a la corrosión. Lo que sucede es que la Serie no considera la condición oxidada tanto del aluminio (Al_2O_3) como del cromo (Cr_2O_3), los cuales son así excepcionalmente resistentes a la corrosión; la serie sólo considera sus estados activos, es decir, no pasivos.

Otras reacciones que la Serie no toma en cuenta son reacciones muy comunes entre un metal y un medio acuoso. Tomemos por ejemplo las reacciones siguientes:



Aquí (a) nos indica la reacción que sufre el hierro en contacto con el agua para formar el hidróxido férrico. El equilibrio de esta reacción ya no depende solamente de un potencial eléctrico que haga mover esos tres electrones por mol de $Fe(OH)_3$ formado, sino también del pH, es decir, de la acidez del medio, de la concentración de iones H^+ . (b) no depende del potencial sino sólo del pH del medio. Aquí no hay transferencia de electrones, es una reacción química, no electroquímica. Ambas reacciones y muchas otras son importantes para saber el estado en que se encontrará una estructura de acero, dependiendo del potencial y de la acidez del medio, por ejemplo, si habrá o no formación de herrumbre.

Si se contara con los equilibrios de todas las reacciones posibles entre un metal y el agua, nos podríamos dar una mejor idea de la tendencia que poseería ese metal ante un conjunto dado de condiciones de potencial y de pH, es decir, podríamos decir si hay en el metal tendencia a formar óxidos o hidróxidos, si tenderá a disolverse completamente o si, bajo esas condiciones, el metal permanecerá intacto.

Hace algunas décadas, el investigador belga Marcel Pourbaix no sólo obtuvo esos equilibrios sino que los representó gráficamente como función del potencial y del pH a través de unos diagramas que llevan su nombre. En estos diagramas, los equilibrios existentes entre un metal y agua a 25°C son representados por líneas que dependen del potencial, del pH o de ambos, delimitando así zonas termodinámicamente estables en donde el metal existe en alguna de sus formas (disuelto, como óxido, o como hidróxido, como metal, etc.).

La figura 11 (a) nos muestra el diagrama simplificado para el hierro en contacto con agua. Un aspecto importante de los Diagramas de Pourbaix es que contienen una división natural del campo gráfico en tres

regiones, las cuales pueden ser clasificadas de acuerdo a su conducta de corrosión en: pasividad, corrosión e inmunidad, figura 11(b). La zona de pasividad, se aplica para cuando el metal posee películas oxidadas o de hidróxidos sobre su superficie que inhiben la corrosión. En la zona de corrosión, el metal se disuelve activamente, siendo los productos de corrosión solubles. En cambio en la zona de inmunidad, el metal se encuentra perfectamente preservado y estable bajo ciertas condiciones muy especiales de potencial y de pH.

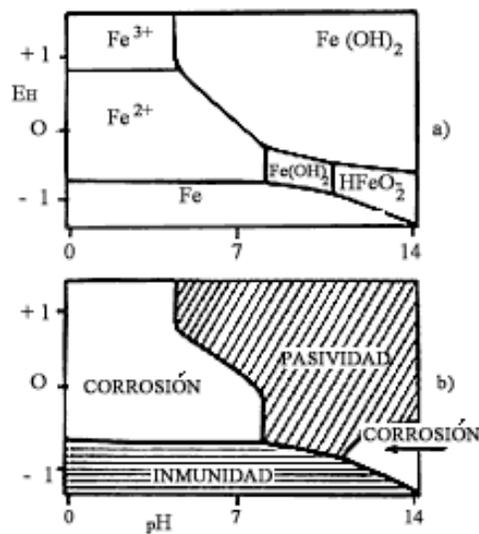


Figura 11.

Antes de cerrar esta sección dedicada a la termodinámica en los procesos de corrosión, queremos nuevamente recordar a nuestro amable lector que en el estudio termodinámico de un proceso de corrosión no se incluyen los datos cinéticos. Esto significa que la velocidad del proceso no se toma en cuenta, solo la tendencia a que la corrosión ocurra.

Cinética de un proceso de corrosión

Establecimos en la sección anterior que la termodinámica aplicada a procesos de corrosión puede ser usada a través de reacciones en equilibrio para determinar si el proceso puede o no puede ocurrir. Si se demuestra que la reacción es posible, la termodinámica no dará, sin embargo, ninguna idea acerca de la velocidad de la reacción. Para predecir la velocidad a la cual el metal se va a corroer necesitamos incluir factores cinéticos. A final de cuentas, lo que buscaremos de la cinética es que nos diga qué cantidad de metal por unidad de tiempo se está disolviendo en un medio dado, cuando este sistema esté desplazado de una situación de equilibrio. Para introducirnos al mundo de la cinética de corrosión debemos olvidarnos por un momento de la corrosión y pensar en un metal que no se corroa cuando se le sumerge en cierto electrolito.

Pensemos que ese metal sea el cobre y que esté sumergido en una solución conteniendo iones cobre. La solución no contiene oxígeno disuelto. Bajo estas condiciones nuestra pieza de cobre no se corroerá. Esto se debe fundamentalmente a que el cobre es mucho más noble que la reacción de desprendimiento de hidrógeno según lo indica la Tabla de la Fuerza Electromotriz, $E_{Cu} > E_H$. Aparte del hidrógeno iónico no existe otro reactivo más catódico en ese medio, por lo tanto decimos que el cobre establece un equilibrio del tipo



que ocurre precisamente al potencial relativo estándar $E^\circ_{Cu/Cu^{2+}}$ establecido anteriormente.

Al decir que la pieza de cobre no se corroa cuando está en contacto con una disolución de sus propios iones, queremos expresar que no hay una transformación química neta. Sin embargo, debemos dejar muy

claramente establecido que aun cuando el sistema se encuentre en equilibrio, éste no es estático sino dinámico. Al potencial E° , existen reacciones de oxidación por las cuales se disuelve cobre, y también reacciones de reducción en donde cobre en solución se deposita como metal. Estas reacciones ocurren de continuo y simultáneamente, siendo iguales en la magnitud de la carga transferida, aunque en sentido contrario. La velocidad con que se disuelve el cobre de la pieza es igual a la velocidad con que el cobre en solución se deposita. En resumen, en el equilibrio dinámico E° , no existe flujo de electrones ni, por lo tanto, transformación química netos. Figura 12.

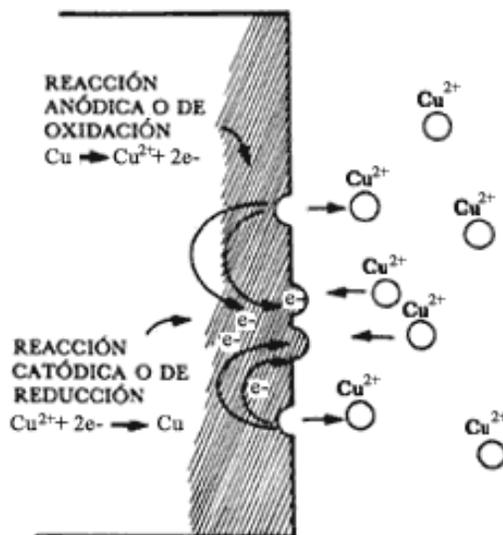


Figura 12.

Es como si pensáramos en una cantidad de personas que entran y salen por la puerta de un gran almacén. En una situación de equilibrio diríamos que el mismo número de personas que entra al almacén sale de él. Por lo tanto, no existe cambio alguno en el número de personas del lado de la calle ni dentro del almacén; parecería como si nunca hubiera habido un movimiento. En electroquímica, a este flujo de electrones generados en la reacción de disolución (oxidación), el cual es igual al flujo de electrones consumidos en la reacción de reducción, se le llama densidad de corriente de intercambio i_0 , siendo una característica de un metal en equilibrio. Cada interfase tendrá una i_0 característica y su magnitud refleja la facilidad que posee esa interfase metal/solución para soltar y aceptar electrones. Volviendo al ejemplo del almacén, podemos pensar en magnitudes diferentes de flujos opuestos de personas que entran y salen, pero que siempre mantendrán el mismo número dentro y fuera del almacén. Así por ejemplo, si el almacén tiene en un momento dado 1 000 personas y en la calle hay otras 5 000 para mantener esta relación bien pueden entrar al almacén 10 personas y salir simultáneamente otras 10. Pero bien podrían haber entrado 100 y haber salido también 100, manteniendo el mismo número de personas dentro y fuera. Tal vez un aumento grande en el flujo de entrada y salida del almacén se deba a que las puertas sean más anchas, es decir, que la facilidad de traspaso sea mayor. Lo mismo sucede con interfases electroquímicas, a mayor i_0 , mayor facilidad de transferencia de carga, y viceversa.

Como lo mencionamos, cada interfase en equilibrio posee una i_0 específica, cuya magnitud proviene de consideraciones cinéticas con más fundamento, tales como arreglos atómicos, enlaces electrónicos, etc, que no son consideradas en este libro. Sin embargo, la importancia de i_0 en los procesos de corrosión será tratada más adelante en este capítulo.

Por supuesto, como las velocidades de oxidación y de reducción son iguales en magnitud pero de signo opuesto, no habrá un flujo de electrones *neto* y, por lo tanto, será imposible medir la i_0 en un instrumento.

Si la corriente anódica (de oxidación) se representa por \vec{i} y la corriente catódica (de reducción) como \overleftarrow{i} , en el equilibrio

$$\vec{i} = \overleftarrow{i} = i_0$$

en donde i_0 es, como ya lo dijimos, la densidad de corriente de intercambio.

Cualquier desviación que haya de la condición de equilibrio, desplazará el potencial del electrodo y entonces modificará las magnitudes de las velocidades anódicas y catódicas, produciéndose un flujo neto de electrones. Supongamos que nuestra pieza de cobre, inicialmente en equilibrio con sus propios iones, se conecta a una laminilla de platino sumergida en el mismo electrolito a través de una fuente de poder. Si asumimos que al manipular la fuente de poder podemos establecer una diferencia de potencial entre el cobre y el platino que haga fluir electrones entre estos metales, entonces se estarán modificando las condiciones de equilibrio reinantes en cada una de las interfases del cobre y del platino. Imaginemos que la diferencia de potencial impuesta por la fuente propicie que el cobre se disuelva, actuando éste como ánodo, pasando a solución como iones cobre Cu^{2+} . Habrá entonces un flujo de electrones generados que viajarán hacia el platino (que actuará entonces como cátodo) a través de las conexiones eléctricas. El flujo de electrones ha propiciado que los potenciales de equilibrio de cada una de las fases se desvíen de su valor inicial. Esto es lo que precisamente significa el término *polarización*, el desplazamiento de un potencial de equilibrio hacia otro valor por medio de un flujo de corriente eléctrica. Un símil hidráulico muy útil en este caso es el ejemplo de los vasos comunicantes. Supongamos que se tienen dos vasos o recipientes llenos con agua a diferente nivel. Si dichos vasos están comunicados entre sí a través de una llave de paso, cuando ésta se abra y deje pasar el flujo, los niveles iniciales de los líquidos serán modificados (figura 13). La magnitud del cambio de nivel dependerá, en el símil hidráulico, de la velocidad del agua que fluye; algo parecido sucede con un proceso de corrosión en donde hay una diferencia de potencial eléctrico entre dos fases diferentes.

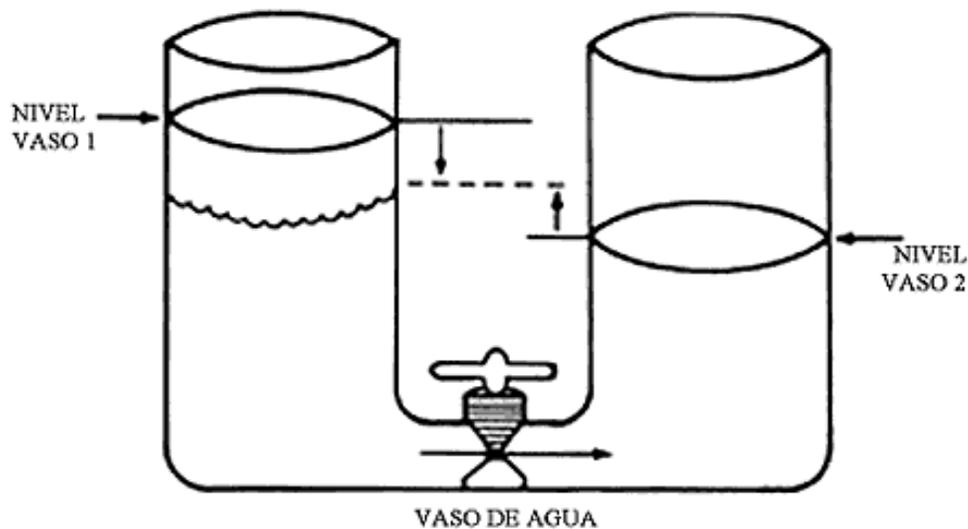


Figura 13.

En la interfase cobre/solución se dejará sentir pues, un incremento en la velocidad de oxidación del cobre. Las reacciones de reducción en esa interfase aún existirán, aunque ahora comparativamente más pequeñas que las de oxidación. Las viejas condiciones de equilibrio han desaparecido para dar cabida a nuevas situaciones al no equilibrio. En la lámina de cobre, la magnitud de la corriente indicará el grado en que la velocidad de oxidación, por decir algo, excederá a la reducción. Es decir, nos dará una indicación de la *corriente neta* del proceso. La velocidad neta del proceso de oxidación o anódico estará dada por:

$$i_a \text{ (neta)} = \overleftarrow{i} - \vec{i}$$

A principios de este siglo, un investigador llamado Tafel halló en forma experimental que, a menudo, el flujo neto de corriente variaba linealmente con la magnitud de la desviación que tiene el potencial de equilibrio, η , a través de la relación:

$$\eta = a + b \log i(\text{neta})$$

en donde η se le conoce como *sobrepotencial* y se le define como

$$\eta = E(\text{aplicado}) - E(\text{equilibrio})$$

Es decir, η es la magnitud de la desviación del potencial electroquímico del sistema en observación (en este caso cobre) a partir de su valor de equilibrio original, i_{neta} es la densidad de corriente neta anódica o catódica y a y b son constantes. A esa relación se le llama, en honor de dicho investigador relación de Tafel y es de suma importancia en el análisis cinético de un proceso de corrosión. El lector habrá notado seguramente que esta relación de Tafel es la de una ecuación de una recta, en donde la variable independiente es la corriente presentada en forma logarítmica y la variable dependiente es el sobrepotencial, figura 14.

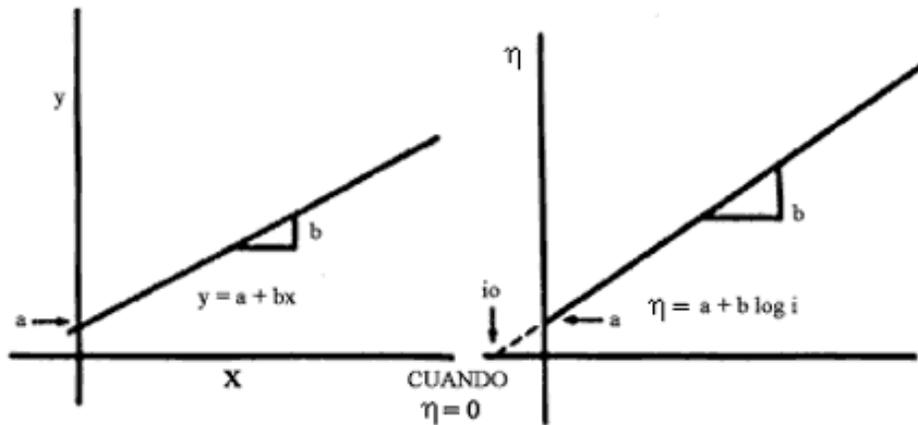


Figura 14.

El valor de la constante "a" esta relacionado con la velocidad de las reacciones anódicas y catódicas (i_0) bajo condiciones de equilibrio, es decir, cuando el sobrepotencial η es cero. Cuando la desviación del potencial de equilibrio es positiva ($+\eta$) se dice que el proceso es anódico, o sea, el metal se oxida o disuelve. Si la desviación es negativa ($-\eta$), el potencial aplicado toma valores más negativos que el de equilibrio y el proceso es catódico, habiendo reacciones de reducción en la interfase metal/medio electrolítico.

La figura 15 representa gráficamente la relación de η contra $\log i$ para la reacción anódica de disolución (corrosión) metálica de la pieza de cobre considerada en el ejemplo cuando su potencial de equilibrio sufre una desviación en la dirección positiva ($+\eta$) (cuadrante superior derecho). Se observa que al incrementar la desviación en la dirección anódica, se estimula la velocidad de disolución de **Cu** ($\log i$). En la misma figura se aprecia la conducta que sucedería en el caso de que la lámina de cobre hubiera sido alejada del equilibrio pero ahora en la dirección negativa o catódica ($-\eta$) (cuadrante inferior izquierdo). Esto se realizaría simplemente cambiando la polaridad de las conexiones en la fuente de poder. La reacción catódica que se efectuaría, sería predominantemente la depositación de cobre como se indica. Ambos procesos giran alrededor del potencial de equilibrio.

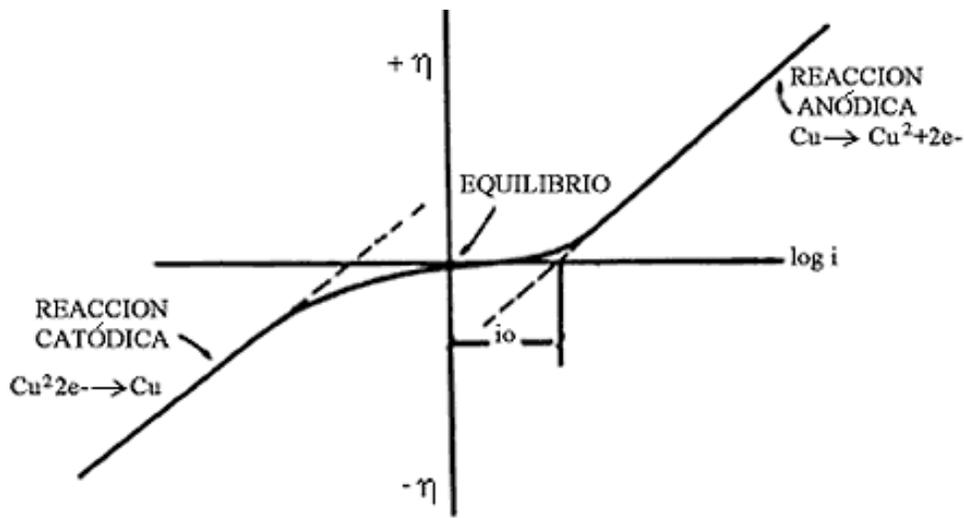


Figura 15.

Algunas veces es difícil de interpretar la figura 15, especialmente cuando tratamos con la magnitud de i_0 . Una manera más familiar y también fácil de ver esta misma relación es como la que se representa en la figura 16. Esta representación se obtiene al doblar el lado izquierdo sobre el derecho tal y como se muestra en el recuadro. A este tipo de diagramas se les conoce con el nombre de Diagramas de Evans.

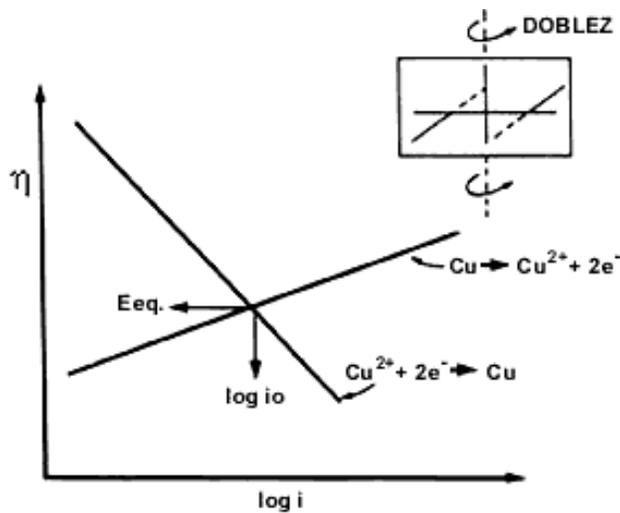


Figura 16.

Un ejemplo sencillo de la Cinética de un Proceso de Corrosión

En contraste al caso del cobre, cuando un pedazo de zinc se pone en una solución acuosa de aireada de sus propios iones, éste se corroe. Esto es debido a que el desprendimiento de hidrógeno es termodinámicamente posible ($E_{\text{Zn}} < E_{\text{H}}$). Debido a heterogeneidades presentes en la superficie del metal zinc, se establecen de inmediato zonas anódicas y zonas catódicas las cuales desarrollan entre sí diferencias de potencial, acarreado como consecuencia de ello un flujo neto de electrones de las zonas anódicas a las catódicas y con ello, el establecimiento de la corrosión. Así es que los dos sistemas electroquímicos presentes, uno basado en el equilibrio Zn/Zn^{2+} y el otro en el equilibrio H^+/H_2 , buscan inicialmente mantener un equilibrio sobre la misma superficie del metal. Sin embargo, la corrosión que ocurre lo impide. Por un lado el zinc se disuelve y por el otro el hidrógeno gaseoso se desprende de zonas metálicas que funcionan como cátodos. Al haber corrosión, hay un flujo de corriente y por lo tanto ninguno de los sistemas electroquímicos está en equilibrio. De ahí se desprende que ambos sistemas se desvían de sus potenciales de equilibrio (se polarizan) y alcanzan un potencial común de electrodo en donde sucede que la corriente anódica de disolución (la velocidad con que se corroe el zinc) es igual a la corriente catódica (la velocidad con que se desprende el hidrógeno). El diagrama de Evans de la figura 17

muestra el análisis de este suceso.

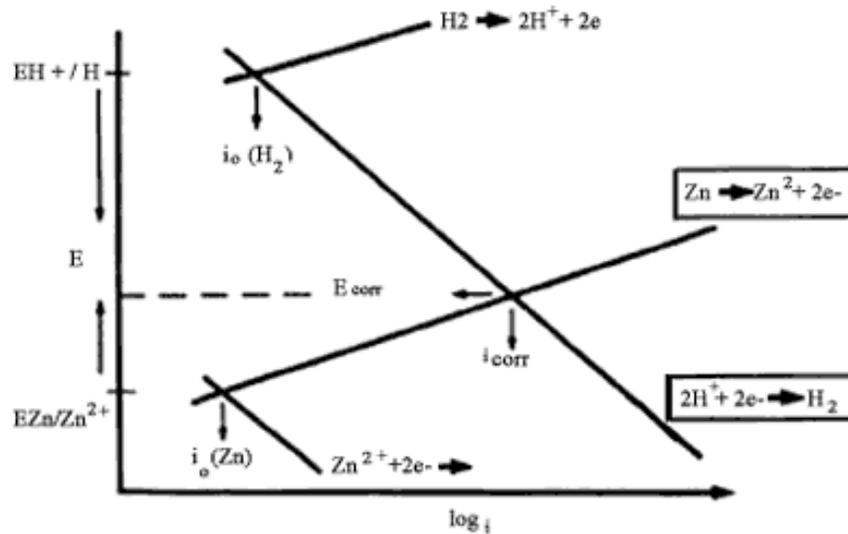


Figura 17.

El potencial uniforme al que se llega sobre la superficie metálica se llama el potencial de corrosión (E_{corr}). La velocidad de corrosión está dada por i_{corr} , la cual puede ser convertida a pérdida de peso usando las Leyes de Faraday. El lector recordará de la sección anterior que aunque exista una disolución de zinc neta, ocurre también un desprendimiento neto de hidrógeno pero que no hay manera de poder medir o usar el flujo de corriente entre los pares galvánicos establecidos. Toda esta energía se desperdicia.

El ejemplo anterior pone de manifiesto, una vez más, que durante el proceso de corrosión de un metal se llevan a cabo simultáneamente reacciones anódicas y catódicas sobre la superficie de éste. En las zonas anódicas el metal se disuelve y en las zonas catódicas ocurren reacciones de reducción entre el metal y el medio, por ejemplo la reducción de H^+ . Ni las fases anódicas ni las catódicas se encuentran en su potencial de equilibrio ($E_{\text{Zn/Zn}^{2+}}$ y $E_{\text{H/H}^+}$ respectivamente). Según la figura 17 ambos potenciales de equilibrio son desplazados a un valor común, el potencial de corrosión, en el cual la velocidad de oxidación del metal (corrosión) es igual a la velocidad de reducción del protón H^+ . Por lo general, cuando medimos el potencial de un metal sumergido en un medio agresivo, contra un electrodo de referencia, lo que realmente medimos es el potencial de corrosión mixto, E_{corr} .

La velocidad de corrosión de un proceso, i_{corr} , puede tomar diversos valores dependiendo de varios factores que modifican su magnitud destacando:

a) la densidad de corriente de intercambio, i_0 . La figura 18 demuestra este punto. La i_0 para una reacción depende mucho de la superficie en donde se lleve a cabo. Así por ejemplo, es más fácil desprender hidrógeno sobre hierro (i_{02}) que sobre zinc (i_{01}). La velocidad de corrosión aumentará de $i_{\text{corr}2}$ a $i_{\text{corr}3}$

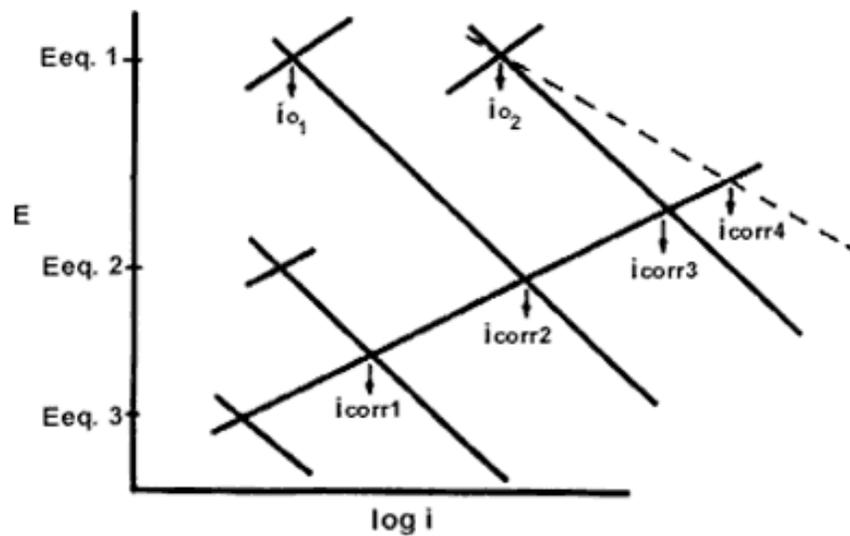


Figura 18.

b) la fuerza motriz para llevar a cabo la corrosión, es decir, la diferencia de potencial termodinámico del par galvánico. La figura 18 muestra que mientras más grande sea la diferencia de potencial entre la reacción anódica y la catódica, mayor será la velocidad de corrosión. Para (Eeq.2 - Eeq.3) corresponde una i_{corr1} . En cambio para (Eeq.1 - Eeq.3) la velocidad de corrosión es i_{corr2} .

c) un último factor lo constituye el valor de la pendiente de Tafel, la cual nos dice de la facilidad o dificultad de transferir cargas esta vez cuando una fase se aleja del equilibrio (las unidades de la pendiente son: volts/década de corriente). Haciendo referencia a la misma figura 18 observamos que al disminuir la magnitud de la pendiente para la reacción catódica (línea punteada), ésta se vuelve más fácil, aumentando por lo tanto la velocidad de corrosión de i_{corr3} a i_{corr4} .

Cuando la conducta de Tafel se desvía

Como ya lo hemos mencionado en más de una ocasión, si un metal se corroe es porque hay reacciones anódicas y catódicas que se llevan a cabo simultáneamente sobre su superficie. En cada una de las áreas anódicas y catódicas el proceso global de una reacción es consumado a través de varias etapas. Así por ejemplo, en la reacción catódica de desprendimiento del gas hidrógeno, inicialmente el protón solvatado tuvo que migrar y difundirse hacia el electrodo, sufrir la transferencia de un electrón para convertirse en un átomo solitario de hidrógeno y esperar a que se repitiera la misma operación para que finalmente el par de átomos de hidrógeno se unieran formando una molécula de gas. Algo similar debió de ocurrir en el ánodo. La disolución de átomos metálicos y su conversión final en productos de corrosión característicos que permanecen sobre la superficie metálica o que se difunden lejos de ella, se habría llevado en varias etapas. Cada etapa tienen su propia rapidez. Siendo así, podemos decir que la velocidad global de un proceso considerado esta sujeta, o más bien depende de la etapa que se realice más lentamente. No debemos perder de vista que dentro del proceso anódico y catódico presentes en un metal que se corroe están las etapas de transferencia de cargas tanto de oxidación como de reducción respectivamente. Siendo así, nuestros lectores podrán pensar entonces que es posible que una sola etapa, sin importar si pertenece a la reacción anódica o a la catódica, sea la responsable de la velocidad global del proceso de corrosión de un metal en algún medio, si es que esa etapa es la más lenta de todas. Supongamos que la etapa más lenta sea la transferencia de un electrón del metal al protón, y que efectivamente sea este paso el más difícil. Entonces la reacción catódica se llevará a cabo con la máxima velocidad con que se transfiere el electrón al protón. Pero como en la corrosión la velocidad de la reacción anódica debe ser igual a la velocidad de la catódica, pues la velocidad de la reacción de corrosión es la misma que la velocidad de la etapa más lenta, es decir, la de la transferencia del electrón al protón.

Todo lo dicho anteriormente se justifica, ya que lo que se establece a continuación es importante. La conducta de Tafel se observa solamente cuando las velocidades de las reacciones anódicas o catódicas

sean gobernadas por la etapa de transferencia de carga en la interfase metalelectrolito. Esto es, cuando esta transferencia sea el paso difícil o más lento.

Un ejemplo que clarifica mejor el concepto de un proceso realizado en multietapas, teniendo como etapa o paso limitante a la más lenta, la etapa de transferir cargas, o de activación como también se le conoce, es el ejemplo de un aficionado a la pesca. Esta persona sale temprano de su casa, toma su coche y se dirige al lago. Al llegar ahí nuestro pescador toma los arreos necesarios para la pesca, como son la caña, anzuelo, carnada, etc.; sube al bote y rema hasta el centro del lago en donde hay mayor cantidad de peces. Estando ahí lanza el anzuelo y espera que los peces piquen. Así, esta persona pasa el resto del día pescando tranquilamente. Si nos fijamos, el paso lento del proceso es la acción de los peces al picar; todos los demás pasos que el pescador tomó para efectuar el "proceso de pescar" son mucho más rápidos que el paso de obtener un pez. Así sucede también con los procesos regidos por la transferencia de carga (electrones) tanto en el ánodo como en el cátodo, de los cuales se dice que siguen la conducta de Tafel.

Sin embargo, las desviaciones a la conducta de Tafel surgen cuando la velocidad de la reacción pasa a ser controlada por una etapa más lenta en la secuencia del proceso. Imaginemos que nuestro pescador se encuentra cierto día con la novedad de que los peces no abundan en el lago. La lentitud del proceso de pescar ahora ya no será culpa de la facilidad o dificultad que tenían los peces de picar, sino de que no hay suficientes peces. Nuestro pescador tiene que esperar más tiempo para que un pez llegue al anzuelo que el que le tomaba para pescarlo. A este fenómeno similar en proceso de corrosión se le llama polarización por concentración y surge por deficiencia en el abastecimiento de reactivos que toman parte en una reacción electroquímica.

Polarización por concentración

La ecuación de Tafel sugiere que la densidad de corriente, i , aumentará continuamente al aumentar el sobrepotencial, η figura 14. De hecho, la velocidad de la reacción se verá limitada a menudo al aumentar η , debido a la poca rapidez con que los reactivos llegan a la superficie del electrodo o bien a la velocidad con que se difunden hacia el seno de la solución los productos de la reacción. La velocidad ya no es controlada por un paso lento de transferencia de carga y por consiguiente habrá desviaciones a la conducta de Tafel. Esto implica que se necesitará un mayor sobrepotencial que el que predice la relación de Tafel para poder seguir sosteniendo una corriente dada. Si hacemos una distinción entre el sobrepotencial por activación o transferencia (dado por Tafel) y el sobrepotencial por concentración (debido a la escasez de reactivos o exceso de productos) entonces el sobrepotencial total será dado por:

$$\eta_{\text{total}} = \eta_{\text{act.}} + \eta_{\text{conc.}}$$

Esto es demostrado en la figura 19. Se observa que para condiciones críticas de abastecimiento, se llega a una corriente límite, valor que no se incrementa aún y cuando el η se incrementa. Esto quiere decir que el proceso no puede ir más rápido que la velocidad que impone el transporte de las especies hacia el electrodo.

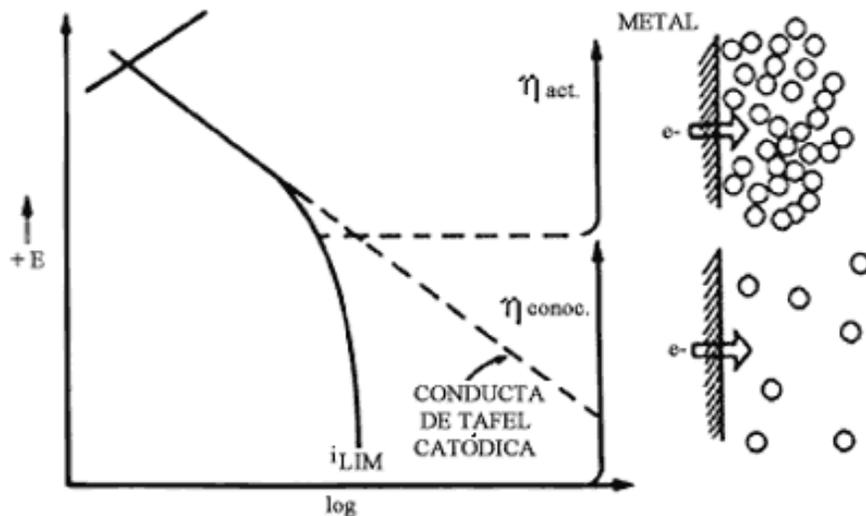


Figura 19.

Las implicaciones de la polarización por concentración para un sistema que se corroe son muy importantes. En casos prácticos, lo más común es que la concentración por polarización afecte la reacción catódica debido, por ejemplo al abastecimiento de H^+ o de oxígeno disuelto. En la figura 20 se exponen dos ejemplos, en uno de los cuales, (a), la i_{Lim} es grande y por lo tanto la polarización por concentración no es importante. Esto es debido a que la curva anódica interseca a la catódica en la región de Tafel.

En el ejemplo (b) de la figura 20 se tiene que si i_{Lim} es pequeña las dos curvas se intersectan en la región controlada por difusión. Ahí $i_{\text{Lim}} = i_{\text{corr}}$, y la velocidad de corrosión depende totalmente del transporte de reactivos catódicos hacia la superficie metálica. En este último caso el pobre abastecimiento del reactivo catódico, ya sea por una concentración baja de H^+ o de oxígeno atmosférico disuelto en el medio agresivo, ayudarán a reducir la velocidad de un proceso de corrosión al controlar la reacción catódica.

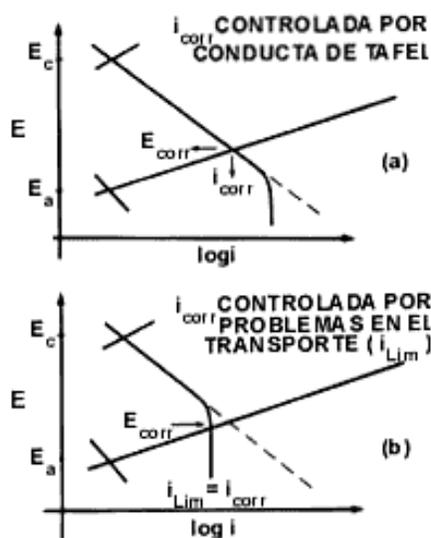


Figura 20.

Indice |



IV. ¿SE PUEDE MEDIR LA CORROSIÓN?

DESDE un punto de vista práctico, es interesante conocer *a priori* la resistencia a la corrosión de un determinado metal o aleación en un medio ambiente específico. Sobre la base de ensayos en el laboratorio, se pueden llegar a establecer las condiciones ambientales más fielmente parecidas a la realidad y, por tanto, estudiar el comportamiento de un metal o varios metales en este medio.

La realización de estos ensayos en el laboratorio puede ser fácil o extraordinariamente difícil, según la naturaleza del medio estudiado.

Dos casos extremos nos podrán servir de ejemplo para ilustrar lo anterior. Si se necesita evaluar el comportamiento o la resistencia a la corrosión de un acero respecto a un ácido mineral, por ejemplo, clorhídrico, bastará con preparar soluciones de diferente concentración de este ácido y sumergir en cada una de ellas, una muestra del acero que se piensa ensayar. La resistencia a la corrosión de tal acero se puede evaluar, por ejemplo, por la pérdida de peso experimentada antes y después del ensayo. Obtendremos para cada solución ensayada un valor de la velocidad de corrosión que nos permitirá prever el comportamiento de este acero en unas condiciones muy cercanas a las de su utilización. La realización de estos ensayos, en este caso, no representa excesivas dificultades.

Pensemos ahora que estamos interesados en prever la corrosión de un acero que se va a emplear para la construcción del casco de un barco. Aquí, dada la naturaleza del medio es muy difícil, por no decir imposible, poder fijar en el laboratorio las condiciones ambientales en las que se va a encontrar el barco. Pensemos en la misma naturaleza del agua de mar, mezclas de sales, su diferente composición en cuanto a los mares que pueda surcar el barco, diferencia de temperaturas y un muy largo tiempo de navegación, etcétera.

En este caso, los ensayos de laboratorio son tremendamente complicados y difíciles, no siendo casi nunca posible fijar las condiciones experimentales en el laboratorio, siquiera de una manera aproximada a la realidad. Son tan numerosos y complejos los factores de la corrosión que intervienen en los medios naturales que es prácticamente imposible reproducirlos en el laboratorio.

De una manera muy general y en función del objetivo perseguido (selección de materiales, estudios de la resistencia a la corrosión o bien del mecanismo de la corrosión, etc.) los ensayos de corrosión se pueden englobar en dos grandes categorías:

- a) ensayos acelerados realizados en el laboratorio;
- b) ensayos de larga duración efectuados en los medios naturales.

MÉTODOS DE EVALUACIÓN DE LA VELOCIDAD DE CORROSIÓN

El método utilizado tradicionalmente y que se viene creando hasta la fecha, es el de medida de la pérdida de peso. Como su nombre indica, este método consiste en determinar la pérdida de peso que ha experimentado un determinado metal o aleación en contacto con un medio corrosivo.

Las unidades más frecuentemente utilizadas para expresar esa pérdida de peso son: miligramos decímetro cuadrado día (mdd), milímetros por año (mm/año), pulgadas por año o milipulgadas por año (mpy, abreviatura en inglés). Así por ejemplo, si para una determinada aplicación podemos evaluar, mediante una serie de ensayos previos, la pérdida de peso de dos aceros en el mismo medio agresivo, podemos tener una idea de qué material se podrá emplear con mayores garantías, desde un punto de vista de resistencia a la corrosión, sin tener en cuenta otros muchos requerimientos y propiedades que para nuestro ejemplo, vamos a suponer iguales.

Supongamos que el resultado de los ensayos efectuados sea el siguiente:

	Pérdida de peso
Acero	4.1
1.....	mm/año
Acero	2.3
2.....	mm/año

Evidente, la selección en este caso favorecerá al acero con una menor velocidad de corrosión, el acero 2.

Las unidades anteriormente citadas constituyen las de mayor utilización en Ingeniería de la Corrosión.

MEDIDA DE LA VARIACIÓN DE LAS PROPIEDADES MECÁNICAS

Hemos visto en el primer capítulo que existen diferentes formas de corrosión. La medida de la velocidad de corrosión por el método de la medida de la pérdida de peso supone el caso de la corrosión generalizada o uniforme, que es la que sufre el acero con más frecuencia.

La corrosión localizada supone muy a menudo una pérdida mínima de material, pero en cambio puede alterar drásticamente sus propiedades mecánicas. Por tanto, un control de esas propiedades mecánicas puede poner de manifiesto este tipo de ataque. Por ejemplo, un ensayo de tracción permitirá determinar la resistencia del metal atacado en comparación con una probeta del mismo material que no haya sido sometida a las condiciones del medio agresivo.

Diferentes formas de corrosión, entre ellas la corrosión fisurante que se vio como responsable de la rotura del tambor de las lavadoras automáticas, son posibles de detectar y en su caso de controlar, mediante los ensayos y sus variaciones correspondientes en las propiedades mecánicas.

La aplicación masiva de los aceros inoxidable ha traído consigo la aparición de nuevas formas de corrosión, a las que son especialmente susceptibles éstos. Por ejemplo, los aceros inoxidable austeníticos pueden sufrir la llamada corrosión intergranular, debida a una precipitación de carburos de cromo en los bordes de grano, como consecuencia de un tratamiento térmico inadecuado. La localización de este tipo de corrosión puede realizarse mediante un examen metalográfico con un microscopio clásico de luz reflejada que permite visualizar la estructura superficial del metal, haciendo presente cualquier tipo de ataque, sea intergranular, como en el caso citado, o bien transgranular.

El desarrollo de los microscopios electrónicos de barrido permite actualmente lograr una excelente identificación de las formas de corrosión localizada que ocurren en los diferentes metales y aleaciones. La presencia, en muchos microscopios electrónicos de barrido, de un analizador de rayos X, permite además, un análisis puntual y con ello determinar la naturaleza de los constituyentes afectados por el proceso de corrosión, así como estudiar la influencia de ciertas adiciones y el efecto de diversos tratamientos térmicos, capaces de modificar la estructura del metal o aleación empleado.

La demostrada naturaleza electroquímica de los procesos de corrosión, especialmente de los que tienen lugar a la temperatura ambiente (corrosión atmosférica) o a temperaturas inferiores a los 100°C (frecuente en la mayoría de procesos industriales) ha permitido la aplicación de los métodos electroquímicos modernos, al estudio de la corrosión de los metales y en consecuencia, a la medición de la velocidad de corrosión.

Todas las técnicas electroquímicas modernas están basadas prácticamente en el desarrollo de un aparato que se conoce con el nombre de potenciostato. El potenciostato es un instrumento electrónico que permite

imponer a una muestra metálica colocada en un medio líquido y conductor, un potencial constante o variable, positivo o negativo, con respecto a un electrodo de referencia. Este electrodo de referencia no forma parte del circuito de electrólisis y, por el mismo, no circula corriente alguna. Su presencia se debe exclusivamente a que sirve de referencia para poner a prueba en todo momento el potencial de la probeta metálica que se está ensayando.

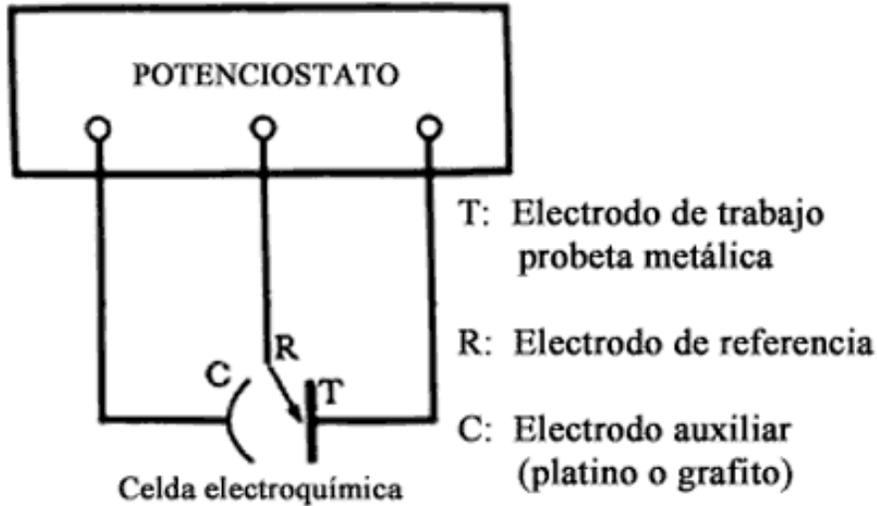


Figura 21. Potencióstato.

Para cerrar el circuito de electrólisis se utiliza un tercer electrodo, por lo general de un material inatacable por el medio en que se realiza la experiencia (platino o grafito, por ejemplo).

De una manera sencilla podemos entender el funcionamiento del potencióstato. Tomemos al hierro como metal de prueba. Si una solución (por ejemplo, un ácido mineral) es muy agresiva con el hierro, el ataque del metal producirá un paso importante de electrones, en forma de iones de hierro cargados positivamente, a la solución. Esta producción de electrones es la responsable del alto potencial negativo de disolución del hierro en un medio agresivo. Se puede entender fácilmente que con la ayuda de una fuente externa de corriente, será posible tanto acelerar como frenar esta emisión de electrones y, por consiguiente, aumentar o detener la corrosión del hierro por modificación de su potencial.

Si a partir del valor del potencial de corrosión, y mediante la fuente externa de potencial, aumentamos éste en la dirección positiva (anódica), se puede llegar a obtener el llamado diagrama o curva de polarización potencióstática, la cual es de mucha utilidad para prever y predecir el comportamiento de materiales metálicos en unas condiciones dadas.

En la figura se presenta el diagrama que se obtiene para el caso de un acero en una solución de ácido sulfúrico, H_2SO_4 .

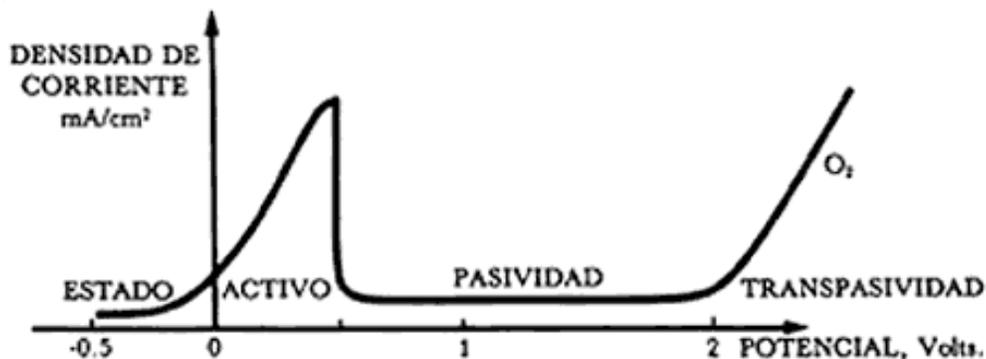


Figura 22.

Indice



V. ¿SE PUEDE LUCHAR CONTRA LA CORROSIÓN? EL CONTROL DE LA CORROSIÓN

BÁSICAMENTE todos los métodos que existen para lograr controlar la corrosión de los materiales metálicos, son intentos para interferir con el mecanismo de corrosión, de tal manera que se pueda hacer que éste sea lo más ineficiente posible. Por ejemplo, disminuyendo el flujo de electrones entre los componentes metálicos de la celda de corrosión por el aumento de la resistencia eléctrica del metal, de alguna manera disminuiría la corriente de corrosión y, por tanto, la velocidad de corrosión. Esto no es practicable generalmente, pero disminuir el flujo de corriente en el componente electrolítico de la celda de corrosión produciría el mismo efecto, y esto sí es practicable.

Dado que para que exista un proceso de corrosión, debe formarse una pila o celda de corrosión y, por tanto, un ánodo, un cátodo, un conductor metálico y una solución conductora, además de una diferencia de potencial entre los electrodos o zonas anódicas y catódicas, la eliminación de alguno de los componentes esenciales de la mencionada pila, podría llegar a detener el proceso.

En la práctica, existen tres maneras de lograr lo anterior y por tanto de luchar contra la corrosión:

1) Aislamiento eléctrico del material. Esto puede lograrse mediante el empleo de pinturas o resinas, depósitos metálicos de espesor suficiente o por aplicación de recubrimientos diversos.

De esta forma, se puede lograr aislar el metal del contacto directo con el medio agresivo (agua, suelo y atmósfera por lo general).

2) Cambiando el sentido de la corriente en la pila de corrosión.

Conectando eléctricamente, por ejemplo, el acero con un metal más activo (cinc o magnesio) podemos llegar a suprimir la corrosión del acero, ya que dejará de actuar como ánodo y pasará a comportarse como cátodo, dejando el papel de ánodo al metal más activo (cinc o magnesio).

Este es el principio de la protección Catódica.

3) Polarización del mecanismo electroquímico.

Esto se puede lograr bien eliminando el oxígeno disuelto, bien mediante la adición en el medio agresivo de ciertas sustancias llamadas inhibidores, las cuales pueden llegar a polarizar uno de los electrodos de la pila de corrosión y por lo tanto, llegar a detener o cuanto menos disminuir sus efectos. En la práctica, lo anterior conlleva una modificación del entorno o medio ambiente, al cual está expuesto el metal.

Veamos con un poco más de detalle, en qué consisten cada una de las tres maneras propuestas de luchar contra la corrosión.

1. RECUBRIMIENTOS PROTECTORES

Estos recubrimientos se utilizan para aislar el metal del medio agresivo. Veamos en primer lugar aquellos recubrimientos metálicos y no-metálicos que se pueden aplicar al metal por proteger, sin una modificación notable de la superficie metálica.

Recubrimientos no-metálicos: Podemos incluir dentro de éstos las pinturas, barnices, lacas, resinas naturales o sintéticas. Grasas, ceras, aceites, empleados durante el almacenamiento o transporte de materiales metálicos ya manufacturados y que proporcionan una protección temporal.

Recubrimientos orgánicos de materiales plásticos: Esmaltes vitrificados resistentes a la intemperie, al calor y a los ácidos.

Recubrimientos metálicos: Pueden lograrse recubrimientos metálicos mediante la electrodeposición de metales como el níquel, cinc, cobre, cadmio, estaño, cromo, etcétera.

Inmersión en metales fundidos: Cinc (galvanización en caliente), aluminio (aluminizado), etc.

Proyección del metal fundido mediante una pistola atomizadora. Metalizaciones al cinc, aluminio, estaño, plomo, etc.

Reducción química (sin paso de corriente): electroles. Por ese procedimiento se pueden lograr depósitos de níquel, cobre, paladio, etc. Recubrimientos formados por modificación química de la superficie del metal. Los llamados recubrimientos de conversión consisten en el tratamiento de la superficie del metal con la consiguiente modificación de la misma. Entre las modificaciones químicas de la superficie del metal podemos distinguir tres tipos principales:

Recubrimientos de fosfato: El fosfatado se aplica principalmente al acero, pero también puede realizarse sobre cinc y cadmio. Consiste en tratar al acero en una solución diluida de fosfato de hierro, cinc o manganeso en ácido fosfórico diluido. Los recubrimientos de fosfato proporcionan una protección limitada, pero en cambio resultan ser una base excelente para la pintura posterior.

Recubrimiento de cromato. Se pueden efectuar sobre el aluminio y sus aleaciones, magnesio y sus aleaciones, cadmio y cinc. Por lo general, confieren un alto grado de resistencia a la corrosión y son una buena preparación para la aplicación posterior de pintura.

Recubrimientos producidos por anodizado. El anodizado es un proceso electrolítico en el cual el metal a tratar se hace anódico en un electrolito conveniente, con el objeto de producir una capa de óxido en su superficie. Este proceso se aplica a varios metales no-ferrosos, pero principalmente al aluminio y a sus aleaciones. Proporciona una buena protección y también resulta un buen tratamiento previo para la pintura posterior.

Podemos incluir también entre los recubrimientos con modificación de la superficie del metal los procesos de cementación. En este proceso, se convierte la superficie externa de la porción metálica que se quiere proteger, en una aleación de alta resistencia a la corrosión. El proceso consiste en calentar la superficie metálica en contacto con polvo de cinc (sherardizado), polvo de aluminio (calorizado) o un compuesto gaseoso de cromo (cromizado). Se obtienen capas de un considerable espesor.

Propiedades físicas de los recubrimientos metálicos

Refiriéndonos al caso del acero como el material de más amplia utilización, la selección de un determinado recubrimiento metálico se puede efectuar y justificar sobre la base de una de las siguientes propiedades físicas, cuando se trata de proteger de una manera eficaz y económica la superficie del acero en condiciones determinadas:

- Impermeabilidad, esto es, que el recubrimiento sea continuo y de espesor suficiente, lo cual permitirá aislar la superficie del acero de los agentes agresivos.

- Resistencia mecánica de los metales utilizados en los recubrimientos, para garantizar una buena resistencia a los choques, rozamientos ligeros o accidentales, etc.

- Buena adherencia al acero.

-Posibilidad de proporcionar superficies pulidas o mates, capaces de conferir a los objetos un acabado con fines decorativos.

Para obtener buenos resultados con los recubrimientos metálicos, hay que tener en cuenta una serie de operaciones que deben llevarse a cabo con anterioridad a la aplicación del recubrimiento.

Estado de la superficie a proteger. Preparación de la superficie

La limpieza y puesta a punto de la superficie del acero antes de la aplicación de un recubrimiento metálico, son operaciones indispensables, sea cual sea el procedimiento de aplicación escogido. De la calidad de la preparación de la superficie dependerá la adherencia y, en consecuencia, la eficacia de la capa protectora.

Según el estado actual de la superficie por proteger, más o menos oxidada, se puede seleccionar el procedimiento mecánico de limpieza más adecuado, desde el granallado, chorreado de arena, pasando por una limpieza química o electroquímica, como los baños ácidos, con corriente eléctrica o sin ella.

La selección de un recubrimiento está en función de las dimensiones de los objetos y de la extensión de la superficie que se quiere recubrir.

Los procedimientos que se aplican en recintos como hornos, cubas electrolíticas o crisoles, sólo pueden utilizarse para aquellas piezas cuyas dimensiones no están limitadas por su capacidad. Esto es válido para la galvanización, electrólisis, tratamientos térmicos. Por el contrario, la metalización con pistola permite efectuar recubrimientos metálicos independientemente de las dimensiones de la pieza, en razón de la movilidad del equipo.

Por ejemplo, si se trata de hacer un recubrimiento de cinc o cadmio sobre unos tornillos, la operación se puede realizar mediante una electrólisis. Para proteger un bote de acero con un recubrimiento de cinc, se puede recurrir a la galvanización en caliente. En fin, si se trata de proteger una obra de arte o la puerta de una esclusa, se debe recurrir al cinc proyectado por una pistola de metalización.

Tanto la naturaleza como el espesor del metal protector son función de muchos parámetros, entre los cuales uno de los más importantes es el precio. Asimismo, es muy importante conocer con la mayor precisión posible el medio ambiente al cual va a estar sometida la pieza. En lo que concierne a los medios naturales, debe conocerse si es posible si se trata de una atmósfera exterior (y en este caso es de mucha ayuda conocer el tipo de atmósfera: rural, urbana, industrial, marina, etc.) o interior (climatizada, con calefacción, etc.).

Para los entornos diferentes a los naturales, es preciso conocer la mayor información posible sobre la composición química del medio, impurezas eventuales, estado físico, temperatura, etc. Por ejemplo, los recubrimientos de cinc aguantan el contacto con soluciones de pH comprendido entre 6 y 11; los recubrimientos de estaño son convenientes en contacto con ciertos productos alimenticios, etc.

Procedimientos de aplicación

Los procedimientos más comúnmente empleados en la práctica para obtener recubrimientos metálicos sobre el acero son:

- inmersión en un metal
- metalización por proyección con pistola
- electrólisis
- tratamientos termoquímicos de difusión
- placado

Los procedimientos de aplicación son de suma importancia en cuanto a la eficacia de la protección contra

la corrosión, pues tanto el espesor, porosidad, como la naturaleza misma de las capas obtenidas son función del procedimiento de aplicación. Así, por ejemplo, los recubrimientos electrolíticos que tienen espesores de algunos micrones, se reservan generalmente para su utilización en medio poco agresivo. En cambio, los recubrimientos obtenidos por inmersión en un metal fundido tienen espesores mayores.

Los recubrimientos obtenidos mediante proyección permiten obtener espesores más grandes y perfectamente controlables. Se utilizan especialmente en condiciones severas de corrosión.

El placado del acero permite asociar a la calidad mecánica del soporte, la resistencia a la corrosión del recubrimiento.

La selección entre los diferentes procedimientos de aplicación de los recubrimientos metálicos se realiza, pues, siguiendo criterios tales como: el espesor de protección, dimensión de las piezas, agresividad del medio, duración prevista, etc. Muy brevemente vamos a describir cada uno de los procedimientos citados.

Inmersión en un metal en fusión

Después de una adecuada preparación superficial (un decapado ácido por ejemplo), las piezas de acero se sumergen momentáneamente en un baño de un metal en fusión. Esta operación puede realizarse para una sola pieza o para un conjunto, o también en continuo para productos siderúrgicos como tuberías láminas, trefilados, etc. Tal técnica se utiliza habitualmente para los recubrimientos de cinc (galvanización en caliente), aluminio (aluminizado), estaño y plomo.

Después del enfriamiento, las piezas ya recubiertas pueden someterse a un tratamiento complementario de pasivación en ciertos casos.

Metalización por proyección con pistola

Esta técnica consiste en proyectar sobre la superficie del acero, ya preparada en unas condiciones especiales (por chorreado con arena o granallado), un metal en estado de fusión por medio de una pistola.

El espesor del recubrimiento se puede controlar fácilmente por el operador y puede variar según la naturaleza del metal proyectado y el resultado que se espera obtener. La mayoría de los metales o aleaciones pueden aplicarse de esta manera: cinc, aluminio, acero inoxidable, estaño, plomo, níquel, cobre, etc.

Electrólisis

Después de una cuidadosa preparación superficial que incluye un decapado ácido, seguido de neutralización y lavado, las piezas por tratar se sumergen en soluciones que contienen sales de los metales a depositar. Las piezas se colocan en posición catódica, conectadas al polo negativo de un generador. Bajo la acción de la corriente eléctrica proporcionada por el generador, el acero se recubre del metal contenido en el baño o bien puede ser suministrado por un ánodo soluble del metal en cuestión.

Los metales corrientemente depositados por vía electroquímica son: cromo, cobre, níquel, cinc, cadmio y estaño. Los depósitos obtenidos son por lo general de espesor pequeño (2 a 30 micrones).

Tratamientos termoquímicos de difusión

Los tratamientos termoquímicos de difusión, también conocidos como cementación, consisten en colocar las piezas de acero a tratar en una mezcla de polvo metálico y de enlazante (cemento) en un recinto a alta temperatura. El metal protector (recubrimiento) se difunde superficialmente en el metal base y forma una capa eficaz contra la corrosión. Los metales corrientemente aplicados por este método son el cinc (sherardización) y el aluminio.

Después de un tratamiento superficial especial, la lámina del metal para aplicar y el metal base se someten a un proceso de colaminación en caliente, obteniéndose al final lámina de acero recubierta del metal aplicado. Este proceso puede efectuarse sobre una o las dos caras de la lámina del acero. El acero inoxidable, níquel, monel y el cobre se aplican comúnmente por esta técnica.

2. PROTECCIÓN CATÓDICA

La corrosión suele ser un fenómeno electroquímico por lo que se puede intentar combatirlo conectando el metal que se quiere proteger a otro metal menos noble, según la serie galvánica, que actuará entonces como ánodo de sacrificio (también llamado galvánico) o bien conectándolo al polo negativo de una fuente exterior de corriente continua.

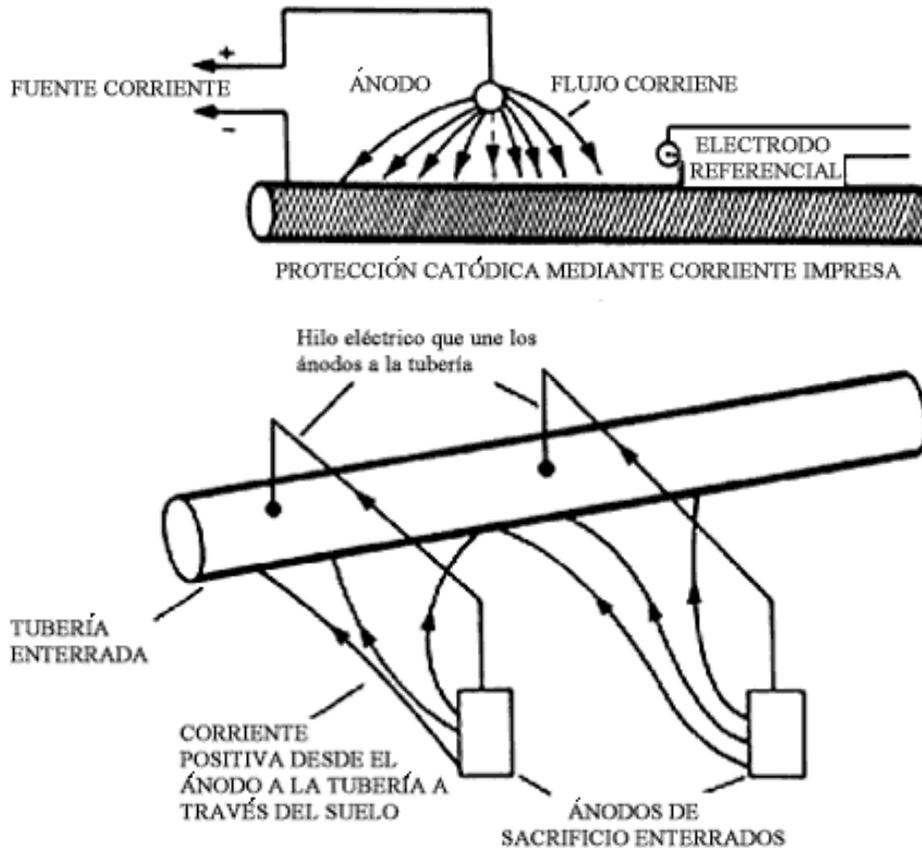


Figura 23. Protección catódica mediante ánodos de sacrificio.

El primer caso constituye la protección catódica con ánodos galvánicos o de sacrificio y el segundo la protección catódica con corriente impresa. La protección catódica constituye sin duda, el más importante de todos los métodos empleados para prevenir la corrosión de estructuras metálicas enterradas en el suelo o sumergidas en medios acuosos.

Tanto el acero como el cobre, plomo y bronce son algunos de los metales que pueden ser protegidos de la corrosión por este método. Las aplicaciones incluyen barcos, tuberías, tanques de almacenamiento, puentes, etc. La protección se logra aplicando una corriente externa a partir de un rectificador que suministra corriente continua de bajo voltaje. El terminal positivo de la fuente de corriente se conecta a un ánodo auxiliar (grafito por ejemplo) localizado a una determinada distancia de la estructura a proteger y el terminal negativo se conecta a la estructura metálica.

En la práctica, la corriente necesaria para proteger una estructura desnuda suele ser demasiado grande como para ser rentable económicamente. La estructura entonces, se recubre con algún revestimiento para

proporcionarle protección frente al medio agresivo, reservándose la protección catódica para proteger la estructura sólo en aquellos puntos en que no pueda lograrlo el revestimiento.

Una estructura también puede protegerse contra la corrosión mediante un ánodo galvánico o de sacrificio. Si el electrodo auxiliar es de un metal más activo que el metal que se quiere proteger, actuará de ánodo en la celda de corrosión. En este caso, la estructura actuará como cátodo y quedará protegida por el "sacrificio" del ánodo que se corroerá.

Este otro método de proteger catódicamente una estructura se utiliza cuando resulta inconveniente una fuente externa de corriente. Esencialmente, el ánodo de sacrificio (de magnesio, aleaciones base de magnesio, cinc y aluminio) suministra la energía eléctrica necesaria para la protección de la estructura.

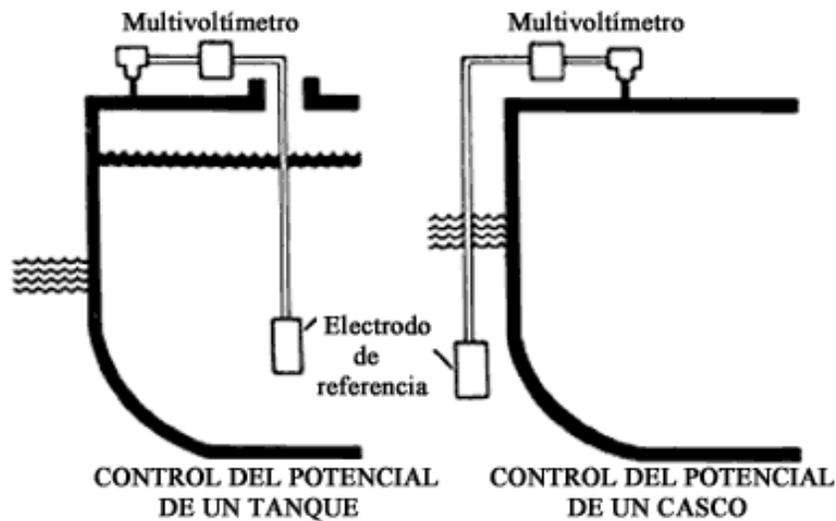
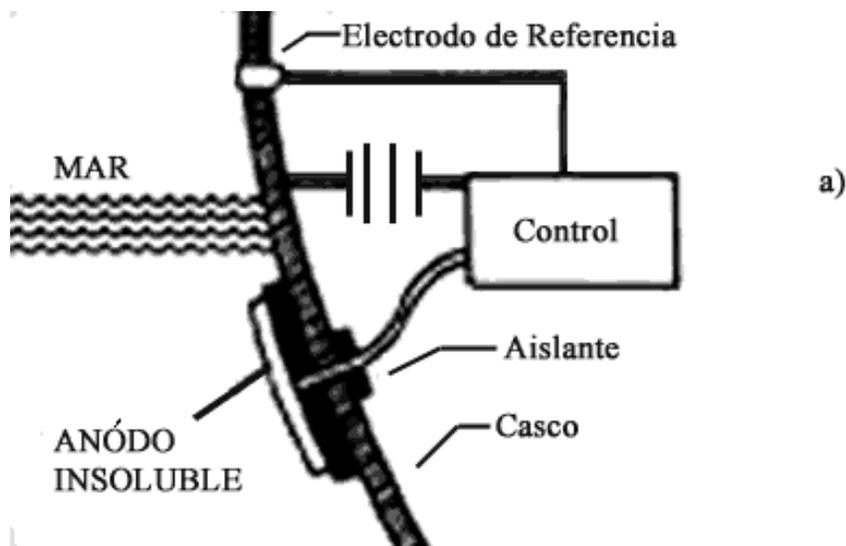


Figura 24.

En un montaje de protección catódica conviene comprobar periódicamente la buena marcha del sistema de protección, lo cual se realiza con ayuda de un electrodo de referencia y un milivoltímetro. Los electrodos de referencia más empleados son el de plata/cloruro de plata (Ag/AgCl) y el de cobre/sulfato de cobre (Cu/CuSO_4)

Los esquemas de la figura muestran como hacerlo en el caso de control del casco de un barco o de una cisterna de un petrolero.



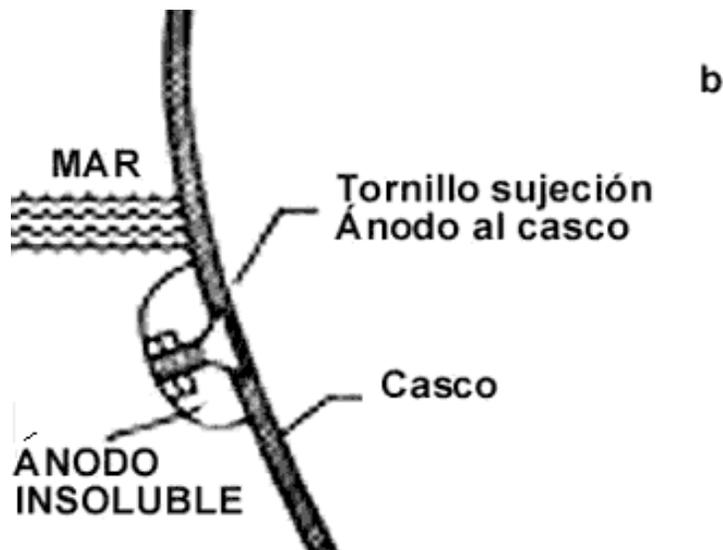


Figura 25. Protección catódica del casco de un barco. a) Mediante corriente impresa, b) mediante ánodos de sacrificio.

Aplicaciones prácticas de la protección catódica

Protección catódica de depósitos de agua dulce. Los depósitos de agua potable, tanto industriales como domésticos, también se pueden proteger de la corrosión mediante protección catódica. En este caso se prefiere el sistema de ánodos galvánicos o de sacrificio. En la figura 26 se ilustra la protección de un tanque de agua potable con ayuda de un ánodo de sacrificio.

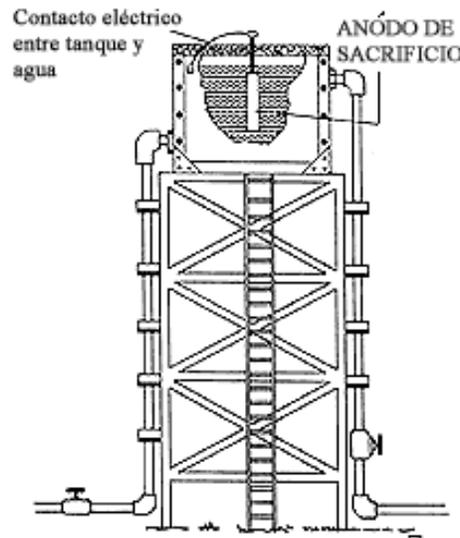


Figura 26. Esquema de protección catódica con ánodo de sacrificio de un tanque de agua.

Protección catódica de tuberías enterradas. Quizá uno de los casos donde es más empleada la protección catódica es en las tuberías enterradas. Los miles y miles de kilómetros de tuberías enterradas que se utilizan para transportar agua o petróleo están protegidos por lo general mediante tratamiento catódico, además de determinados revestimientos, cuando el caso lo requiere. Básicamente, se determina la resistencia del suelo para identificar aquellos lugares en los cuales, cuando tal resistencia es baja es indicio de posibilidad de corrosión.

En la figura se representa el esquema de un montaje de protección catódica de una tubería con ánodos de sacrificio, comúnmente empleado en la práctica. Se citan estos ejemplos, como algunas de las aplicaciones más frecuentes de la protección catódica. Ahora bien, su campo es mucho más amplio ya que, en general, por este procedimiento se pueden proteger los metales que están en contacto con medios conductores agresivos.

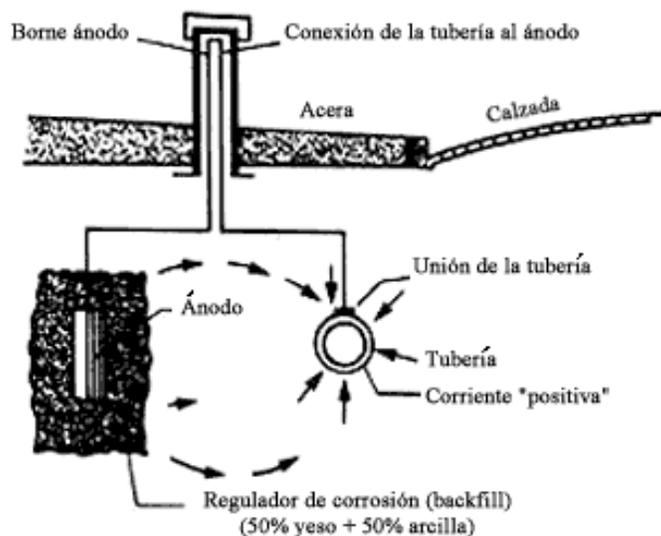


Figura 27. Protección de una tubería enterrada con ánodo de sacrificio.

3. LOS INHIBIDORES DE LA CORROSIÓN

Los inhibidores son sustancias químicas que protegen al metal contra el ataque electroquímico de soluciones agresivas. Son usados ampliamente por la industria para modificar el comportamiento de las aguas, a efectos de un mejor control de la corrosión.

El principio del funcionamiento de los inhibidores es formar en la superficie misma de los electrodos de la pila causante de la corrosión, sea un compuesto insoluble, sea la fijación de una determinada materia orgánica, con el objeto de polarizar la pila de corrosión.

El comportamiento de los inhibidores puede ser muchas veces peligroso, ya que en función de la concentración o de las circunstancias, pueden jugar tanto el papel de inhibidores como de estimuladores de la corrosión.

Los hay de dos tipos, aunque a veces se utiliza una combinación de ambos: —inhibidores anódicos— hidróxido sódico, carbonato, silicato y barato de sodio, ciertos fosfatos, cromato sódico, nitrito y benzoato de sodio, etc; —inhibidores catódicos— sulfato de cinc, sulfato de magnesio, bicarbonato de calcio, etc.

La disolución del acero en aguas de pH neutro tiene lugar en ánodos asociados con defectos en la capa superficial del óxido formado sobre el acero. En cambio, la reacción catódica puede ocurrir en cualquier lugar de la superficie. La combinación de ánodos muy pequeños y una gran superficie catódica, conduce a la llamada corrosión localizada (picaduras). Los inhibidores anódicos actúan formando un compuesto insoluble (óxido férrico), el cual precipita en los lugares anódicos, evitando la reacción anódica y por tanto, inhibiendo todavía más la corrosión.

Los inhibidores catódicos, en cambio, actúan sobre toda la superficie y son menos eficaces. Reducen la corrosión mediante la formación de una capa o película de alta resistencia eléctrica sobre la superficie, la cual funciona como una barrera para la corriente de corrosión.

Uno de los principales problemas de los inhibidores anódicos es que tienen que estar presentes en una concentración suficiente, con el objeto de asegurar que cualquier posible defecto en la película de óxido será cubierto, ya que, de lo contrario puede ocurrir una corrosión por picaduras (localizada) muy intensa. Este riesgo se puede minimizar utilizando los llamados sistemas de inhibidores de efecto sinérgico, los cuales, básicamente, son mezclas de inhibidores anódicos y catódicos. El constituyente catódico disminuye la velocidad de corrosión y así permite al constituyente anódico "sellar" la capa de óxido con una concentración mucho menor que si estuviera actuando solo. Actualmente, los sistemas de inhibidores que se están empleando para el control de la corrosión de aguas son de este tipo, por ejemplo, el sistema cromato/polifosfato de cinc. En los medios ácidos, los cuales disuelven la película superficial protectora de

óxido formada sobre el acero, los inhibidores anteriores, obviamente, no tienen efecto. En este caso se emplean los llamados inhibidores de adsorción específica —moléculas orgánicas— que aíslan el metal del medio ácido, protegiendo la superficie por adsorción. Algunos inhibidores de adsorción actúan predominantemente sobre la reacción anódica, mientras otros lo hacen sobre la catódica.

Hay que tener muy presente cuando se emplean estos inhibidores que los procesos de adsorción, muy a menudo son muy específicos y están afectados por muchos factores, como la temperatura, la velocidad de flujo del medio y las impurezas presentes en la superficie metálica. Todos estos factores deben ser evaluados cuidadosamente, antes de recomendar el uso de un inhibidor de adsorción.

El empleo de los inhibidores de la corrosión, entra dentro del control de ésta por modificación del medio ambiente. Los ambientes más comunes asociados con la corrosión son de tres tipos: aguas, la atmósfera y los suelos.

En el caso del agua hay que tener en cuenta todos los aspectos de la composición de ésta. Todas las aguas que están en contacto con metales, tanto en los procesos industriales como de otra naturaleza, provienen sea del agua de mar, sea del agua de lluvia. Por tanto, puede haber una gran variación en su composición química.

El principal método de tratamiento de aguas para control de la corrosión es la eliminación del oxígeno disuelto, junto con la adición de inhibidores. La presencia de oxígeno disuelto en el agua acelera la reacción catódica y, consecuentemente, la velocidad de corrosión aumenta en proporción a la cantidad de oxígeno disponible en el cátodo.

La eliminación tanto del oxígeno disuelto como del anhídrido carbónico (CO_2) de las aguas, antes de su uso, constituye un camino importante para el control de la corrosión no sólo del hierro y acero, sino también del cobre, bronce, cinc y plomo. El oxígeno puede ser eliminado por medios físicos de-aireación o químicos-de activación.

La de-aireación se puede llevar a cabo subiendo la temperatura, bajando la presión o purgando el agua por paso de un gas inerte.

La de-activación química se realiza por tratamiento del agua con hidrazina o sulfito sódico.

Por lo que se refiere a la atmósfera hay que tener en cuenta que la corrosión depende fundamentalmente de dos factores: la presencia de contaminantes (partículas sólidas en suspensión, impurezas gaseosas como el anhídrido sulfuroso, SO_2) y el contenido de humedad del aire.

La humedad relativa es muy importante al considerar los problemas relacionados con la corrosión atmosférica. El hierro libre de óxido no desarrolla la herrumbre en aquellas atmósferas cuya humedad relativa es del 70% o menor. En general, para cualquier metal que se pueda corroer en la atmósfera, hay un valor crítico de la humedad relativa, por debajo del cual no se corroe. Este valor crítico de la humedad está determinado grandemente por la naturaleza higroscópica de algún contaminante sólido que pueda estar presente y por la del producto o productos de corrosión formados. De aquí la gran influencia ejercida por los contaminantes atmosféricos.

Los métodos de control más efectivos para minimizar la corrosión atmosférica tendrían que ver con la modificación de la atmósfera, eliminando los contaminantes, particularmente el SO_2 . Esto no puede realizarse en el exterior y debe recurrirse a la protección de las estructuras y equipos sometidos a la intemperie, por alguno de los métodos citados anteriormente (pinturas, recubrimientos metálicos, etc.).

La corrosión en los suelos se parece en muchos aspectos a la corrosión por las aguas. En ambos casos, el electrolito contiene sustancias disueltas que alteran su comportamiento. La corrosión de un suelo puede cambiar de un área a otra por simple cambio de composición. Los principales factores que determinan

cuándo un suelo es susceptible de ser agresivo con respecto a una estructura metálica enterrada son: la humedad, el acceso de oxígeno (aireación), conductividad eléctrica (la cual está influenciada por la presencia de sales disueltas) y el pH del suelo. No hay que olvidar que muchos problemas de corrosión de metales enterrados provienen de las llamadas corrientes eléctricas parásitas o vagabundas, producidas por ejemplo por los trenes eléctricos.

Como ya se ha indicado, el método más utilizado para prevenir la corrosión de metales o estructuras enterradas es la protección catódica, junto con un adecuado revestimiento (tela asfáltica por ejemplo).

Selección de materiales en medios agresivos

El control de la corrosión es sólo uno de los muchos factores que intervienen en la selección de un material. El ingeniero de materiales al efectuar una determinada selección debe tener en cuenta una serie de factores, como propiedades físicas y mecánicas del material, resistencia a la corrosión, disponibilidad, facilidad de trabajo, etc., además de los aspectos económicos, antes que pensar en el material en sí mismo. La selección debería realizarse en base al material más económico, pero que reuniera la combinación de propiedades necesarias para el uso que se le va a dar.

Las consideraciones económicas son muy importantes, así como el tiempo de vida esperado para el equipo e instalación. No se trata, por ejemplo, de esperar un material más barato, si el costo de la demora puede llegar a ser mayor que el de un material más caro, pero del que se tiene una disponibilidad inmediata. Tampoco se trata de seleccionar un material muy resistente a la corrosión, y por lo general muy caro, que supere largamente la duración prevista para el equipo. Lo mismo puede aplicarse en el caso de los recubrimientos.

Tanto el diseño como el mantenimiento planificado deben ser tenidos muy en cuenta a la hora de realizar la selección de un material con miras a un buen control de la corrosión.

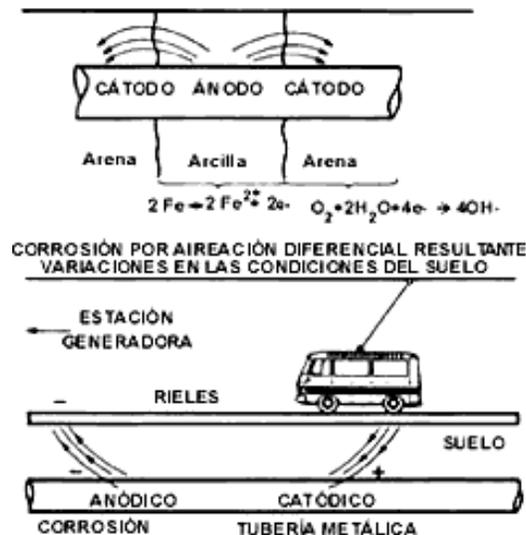


Figura 28. Corrosión de una tubería enterrada causada por corrientes eléctricas parásitas producidas por un tranvía.

El control de la corrosión debe realizarse, siempre que sea posible, desde la etapa misma del diseño del componente o de la planta. Evitar dentro de las limitaciones del propio diseño la formación de huecos o cavidades en los cuales pueda quedar atrapada el agua, eliminar el contacto directo de metales disímiles (pares galvánicos), así como proporcionar un acceso fácil para un posterior y planificado mantenimiento por pintura durante el servicio, por ejemplo, constituyen alguna de las normas de buena práctica que ayudarán a un mejor control de la corrosión.

Tipos de materiales disponibles

Ya que la corrosión es un proceso electroquímico, un camino evidente para evitarla es el empleo de

materiales químicamente resistentes. Plásticos, cerámicas, vidrios, gomas, asbesto y cemento entran dentro de esta categoría. El problema es que en muchos casos no tienen o no reúnen aquellas otras propiedades —diferentes a la resistencia a la corrosión— como para satisfacer los requerimientos de servicio.

Los metales difieren mucho en cuanto a su resistencia a la corrosión. Por ejemplo, los metales nobles como el platino y el oro son inherentemente resistentes a muchos medios agresivos; el cromo y el titanio tienen una buena resistencia a la corrosión; el acero, el zinc y el magnesio se corroen fácilmente. La resistencia a la corrosión "intrínseca" de un metal depende de muchos factores, incluyendo su posición en la serie galvánica, así como la adherencia y compacidad de la película formada en su superficie en contacto con el aire o el medio de servicio. Con una película de óxido protectora, el material se comporta como un metal noble, en el supuesto de que exista suficiente oxígeno en el medio como para reparar los defectos en la película, a medida que se formen.

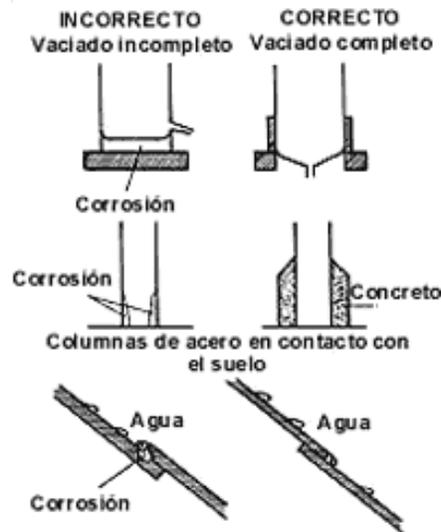


Figura 29. Diseños "geométricos" que pueden contribuir a evitar la corrosión.

El objetivo en último término, consiste en seleccionar el material más económico compatible con las demandas y especificaciones de la aplicación en particular.

Aparte de la resistencia a la corrosión, la selección obvia para muchas aplicaciones es un acero al carbono. El acero tiene una resistencia "intrínseca" a la corrosión pequeña, pero aleándolo se tiene el medio de combinar lo económico del acero con la intrínsecamente alta resistencia a la corrosión de metales relativamente costosos, como el cromo.

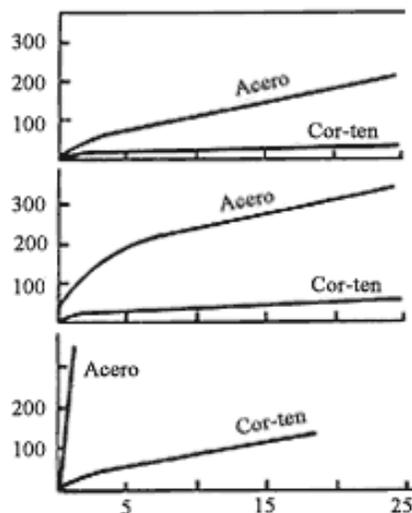


Figura 30. Efecto de pequeñas adiciones de aleantes en la resistencia del acero a la corrosión atmosférica. El acero Cor-ten (acero patinable) contiene 2-3% de aleantes, particularmente cobre, cromo, fósforo.

Añadiendo cuanto menos un 0.2% de cobre a un acero al carbono se aumenta considerablemente su resistencia a la corrosión atmosférica, transformando la herrumbre en un producto más compacto y adherente.

El cromo, aluminio, titanio, silicio, tungsteno y molibdeno forman películas de óxidos protectores y sus aleaciones están similarmente protegidas.

El níquel también forma aleaciones con una buena resistencia a la corrosión en medios ácidos, incluso cuando el contenido de oxígeno del medio es bajo.

Veamos algunos de los tipos más comunes de aleaciones resistentes a la corrosión utilizados en la práctica.

Aceros inoxidable

Existen tres tipos principales. Los aceros inoxidable martensítico y ferrítico contienen entre un 11 y un 18% de cromo. El acero inoxidable austenítico contiene aproximadamente entre un 16 a 27% de cromo y de un 8 a 22% de níquel. La resistencia más elevada a la corrosión se logra con el acero inoxidable austenítico.

Los aceros inoxidable mejoran sus características de resistencia a la corrosión en medios oxidantes o de buena aireación, que aseguran el mantenimiento de su película protectora superficial, pero están sujetos a corrosión por picaduras, por hendiduras y corrosión bajo tensión en ciertos medios específicos, y son resistentes a la corrosión atmosférica, ácido nítrico, algunas concentraciones de ácido sulfúrico y muchos ácidos orgánicos.

Aleaciones de cobre

El cobre es resistente en agua de mar, agua corriente fría o caliente, ácidos deareados y no-oxidantes y al ataque atmosférico.

Ciertos elementos aleantes mejoran sus propiedades físicas y mecánicas y también su resistencia a la corrosión. De aquí la utilización de los bronce de aluminio y de las aleaciones cobre-níquel para los tubos de los condensadores. Los bronce de aluminio también se emplean para la construcción de los cuerpos de las bombas y de las hélices de los barcos.

Aleaciones de aluminio

El aluminio ofrece una buena resistencia a la corrosión atmosférica y a muchos otros medios agresivos, como por ejemplo: ácido acético, ácido nítrico ácidos grasos, atmósferas sulfurosas, etc. Se fabrican aleaciones de aluminio con pequeñas adiciones de otros metales, principalmente con el objeto de mejorar sus propiedades mecánicas y físicas las aleaciones aluminio—magnesio y aluminio—manganeso son las que presentan una mayor resistencia a la corrosión, seguidas por las aleaciones de aluminio—magnesio—silicio y aluminio—silicio. En cambio las aleaciones de aluminio que contienen cobre son las que presentan menor resistencia a la corrosión.

Aleaciones de níquel

El níquel es resistente a los álcalis en frío y caliente, ácidos orgánicos y ácidos inorgánicos no oxidantes diluidos, así como a la atmósfera. La adición de cobre mejora su resistencia a la corrosión en los medios reductores y en el agua de mar.

El cromo aumenta su resistencia a la corrosión en los medios oxidantes. La presencia de molibdeno como aleante también aumenta la resistencia en condiciones reductoras. La adición de cobre y molibdeno mejora la resistencia a la corrosión tanto en medios reductores como oxidantes.

Aleaciones de titanio

El titanio y sus aleaciones tienen una gran resistencia a la corrosión en agua de mar y en atmósferas industriales, de tal manera que no necesitan protección. También se pueden utilizar con buenas garantías en las plantas químicas.



CONTRAPORTADA

En *Más allá de la herrumbre*, los autores se plantean, antes de entrar en materia, la necesidad de modificar y adaptar el complicado lenguaje científico con el fin de ampliar el alcance de la obra. Así, el trabajo de Joan Genescá Llongueras y de Javier Ávila Mendoza representa un adelanto considerable en la enseñanza y divulgación de los temas de la química y la física y pudiera decirse que la motivación es el postulado de partida de este libro.

La corrosión es un fenómeno químico que todos conocemos. Desde que el hombre encontró la forma de obtener metales a partir de los minerales que los contienen, puso en reversa el proceso natural que había llevado a los metales, combinados con otros elementos, a formar parte de diversas formaciones geológicas. Y algo tenía que pagar la especie humana por el atrevimiento de ponerse en contra del proceso espontáneo de la degradación metálica imposible de detener en una biósfera que contiene tanto oxígeno, agua y sales.

El bienestar del hombre depende en gran parte de los materiales que fabrica y emplea para vestirse, construir estructuras, viviendas y transportes, producir y conservar alimentos, así como las incontables mercancías que expende el comercio. En especial, la industria metalúrgica es altamente costosa en energía, de modo que el estudio de la corrosión ha permitido el hombre ahorrar enormes sumas de dinero. Con la lectura de este libro, se empezará a reconocer el papel central que desempeña la química en la preservación de los objetos metálicos, la recuperación de los recursos minerales, el desarrollo de materiales sustitutos y la búsqueda de fuentes de energía. Pero, sobre todo se habrá tomado conciencia del fenómeno de la corrosión, sus efectos y como la ciencia y la tecnología química contribuyen a su control y remedio.

Joan Genescá se doctoró en ingeniería química en el Instituto Químico de Sarriá (Barcelona) y tiene un largo *curriculum*, en especial en los temas de la corrosión y la electroquímica, en varios institutos y universidades de Europa y Estados Unidos. Desde 1983 es profesor titular del Departamento de Metalurgia de la Facultad de Química de la UNAM.

El doctor Ávila es egresado de la Facultad de Química de la UNAM. Cursó la maestría en The City University de Londres y el doctorado en la Universidad de Oxford, Inglaterra. A partir de 1983 es jefe del Departamento de Metalurgia de Posgrado en la UNAM.

