

4. CORROSION

- a) **Oxidación** (con ausencia de humedad)
- b) **Corrosión electroquímica** (en ambiente corrosivo)

Oxidación

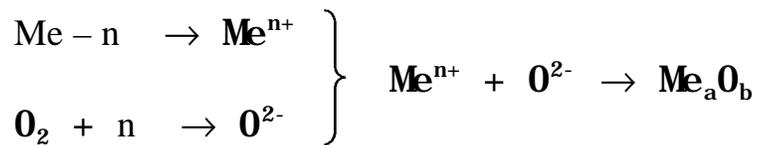
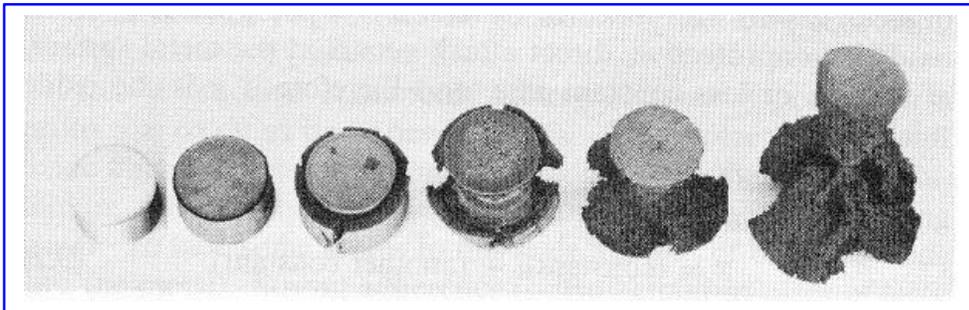


Fig 4-1



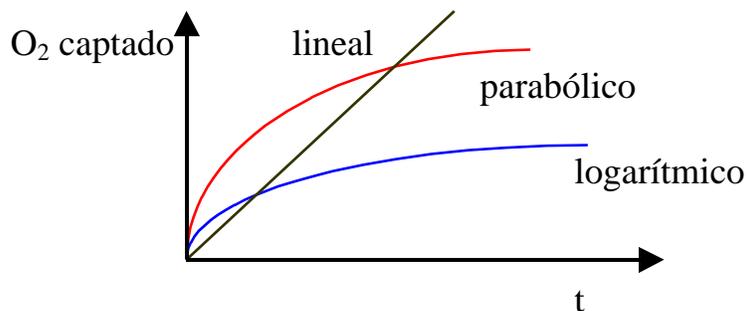
- **Velocidad de oxidación (dx/dt):** $\left\{ \begin{array}{l} \text{temperatura } T \\ \text{propiedades del material} \\ \text{óxido que se forma} \end{array} \right.$

El espesor x del óxido, en función del tiempo t , varía:

a) linealmente: $x = k' t + A'$

b) parabólicamente: $x^2 = k t$ $k = A \exp(-E/RT)$

c) logarítmicamente: $x = A'' \log(Bt + C)$



➤ Mecanismos de oxidación: (función de la razón R)

$R = \text{volumen de óxido/volumen de metal} = Md/(aM)D$ Pilling-Bedworth

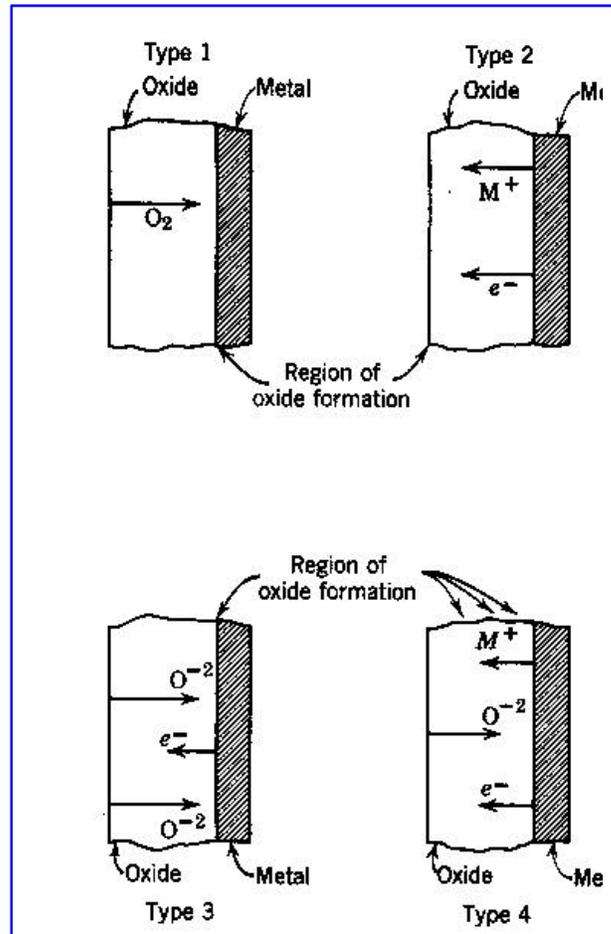
M y D: peso molecular y densidad del óxido Me_aO_b , respectivamente
m y d: peso atómico y densidad del metal Me, respectivamente
a: N° de átomos del Me por molécula de óxido

Si: $R < 1$ Tipo 1, el óxido producido es poroso, el O_2 difunde a través de los poros reaccionando en la interfase metal-óxido (metales alcalinos)

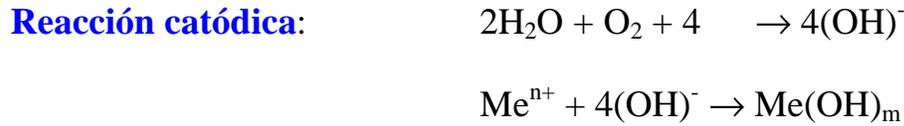
$R \geq 1$ Tipos 2-4, el óxido es más denso y el mecanismo de formación puede ser:

- (i) Reacción de oxidación ocurre en interfase aire-óxido
- (ii) Reacción de oxidación ocurre en interfase metal-óxido
- (iii) Mecanismo combinado de los dos anteriores.

Fig 4-2

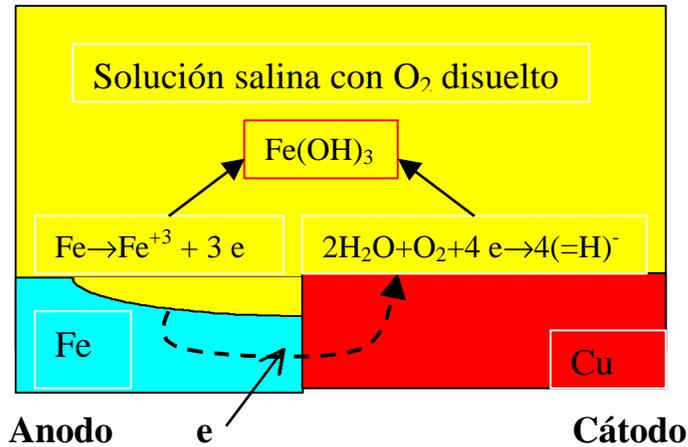


Corrosión electroquímica



Ambiente agresivo

Fig 4-3



Ley de Faraday

Peso de metal disuelto **W (g) = Peso atómico x I x t / (n x 96500)**

I: corriente galvánica (A); n: valencia de iones metálicos; t: tiempo (s)

Potencial de oxidación E° (o de electrodo): energía necesaria para remover electrones, es función del metal y de la solución.

Fig 4-4

Forma de medir el potencial

➤ ΔV entre el material e H₂

a { presión = 1 atmósfera
 concentración = 1

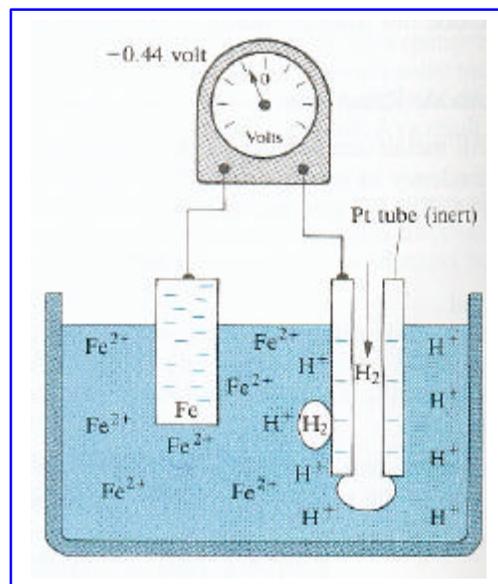


Tabla 4-1 Potencial de electrodo (a 25 °C y solución 1 molar)

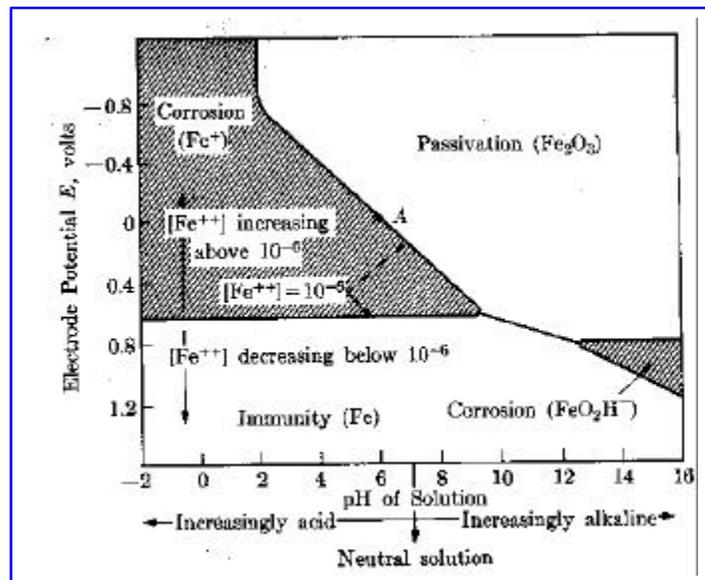
ANODE HALF-CELL REACTION*	ELECTRODE POTENTIAL USED BY ELECTROCHEMISTS AND CORROSION ENGINEERS,† V	
$Au \rightarrow Au^{3+} + 3 e^{-}$	+1.50	<div style="display: flex; flex-direction: column; align-items: center; justify-content: center;"> <div style="margin-bottom: 10px;">↑ Cathodic (noble)</div> <div style="margin-bottom: 10px;">Reference</div> <div style="margin-bottom: 10px;">↓ Anodic (active)</div> </div>
$2 H_2O \rightarrow O_2 + 4 H^{+} + 4 e^{-}$	+1.23	
$Pt \rightarrow Pt^{4+} + 4 e^{-}$	+1.20	
$Ag \rightarrow Ag^{+} + e^{-}$	+0.80	
$Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+} + e^{-}$	+0.77	
$4(OH)^{-} \rightarrow O_2 + 2 H_2O + 4 e^{-}$	+0.40	
$Cu \rightarrow Cu^{2+} + 2 e^{-}$	+0.34	
$H_2 \rightarrow 2 H^{+} + 2 e^{-}$	0.000	
$Pb \rightarrow Pb^{2+} + 2 e^{-}$	-0.13	
$Sn \rightarrow Sn^{2+} + 2 e^{-}$	-0.14	
$Ni \rightarrow Ni^{2+} + 2 e^{-}$	-0.25	
$Fe \rightarrow Fe^{2+} + 2 e^{-}$	-0.44	
$Cr \rightarrow Cr^{3+} + 2 e^{-}$	-0.56	
$Zn \rightarrow Zn^{2+} + 2 e^{-}$	-0.76	
$Al \rightarrow Al^{3+} + 3 e^{-}$	-1.66	
$Mg \rightarrow Mg^{2+} + 2 e^{-}$	-2.36	
$Na \rightarrow Na^{+} + e^{-}$	-2.71	
$K \rightarrow K^{+} + e^{-}$	-2.92	
$Li \rightarrow Li^{+} + e^{-}$	-2.96	

Diagrama de Purbaix (diagrama de potencial E° en función de la concentración del ión H, pH), empleando la relación:

$$E = E^{\circ} - \frac{0,059}{n} \text{Log } c \quad \text{donde } n = \text{valencia y } c = \text{concentración}$$

Ejemplo: Diagrama de Pourbaix del Fe:

Fig 4-5



- i) **Zona de inmunidad del Fe:** $[Fe^{++}] < 10^{-6}$ (cantidad de Fe que se disuelve es despreciable) $\rightarrow E = 0,44 - 0,059/2 \text{ Log}10^{-6} = 0,62 \text{ V}$.
- ii) **Zona de corrosión electroquímica normal:** $[Fe^{++}] > 10^{-6}$ (cantidad de Fe que se disuelve comienza a ser apreciable)
- iii) **Zona de pasivación:** $2Fe^{++} + 3H_2O \rightarrow \underline{Fe_2O_3} + 6H^+ + 2$
- iv) **Zona de corrosión:** $Fe + 2H_2O \rightarrow \underline{FeO_2H^-} + 3H^+ + 2$

Tipos de corrosión (Celdas galvánicas)

La mayor parte de la corrosión es el resultado de celdas galvánicas y las corrientes eléctricas que la acompañan.

- i) **Composición** (depende del E° de los materiales, uno actuará como ánodo y el otro como cátodo)

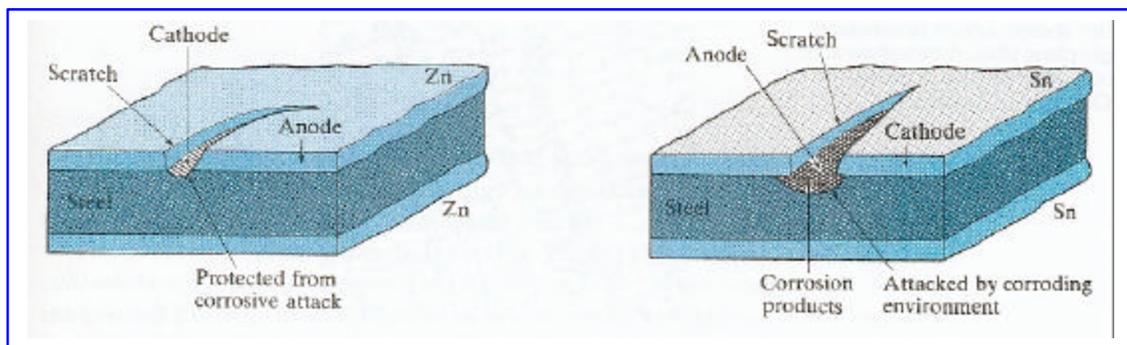


Fig 4-6: Acero galvanizado (Fe – Zn) Acero estañado (Fe – Sn)

$E^\circ (\text{Zn}) = - 0,76$ $E^\circ (\text{Fe}) = - 0,44$ $E^\circ (\text{Sn}) = - 0,14$

- ii) **Esfuerzos** (E° de un metal deformado en frío es más activo que uno no deformado)

Fig 4-7

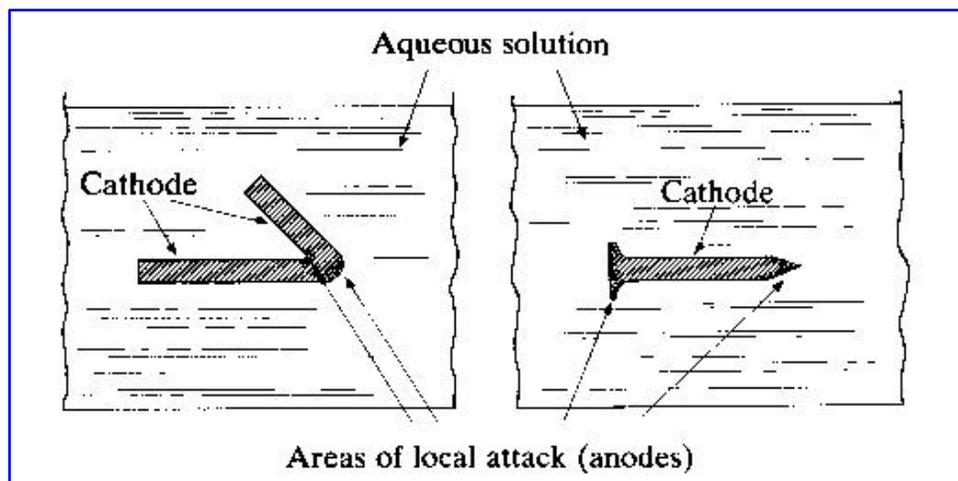
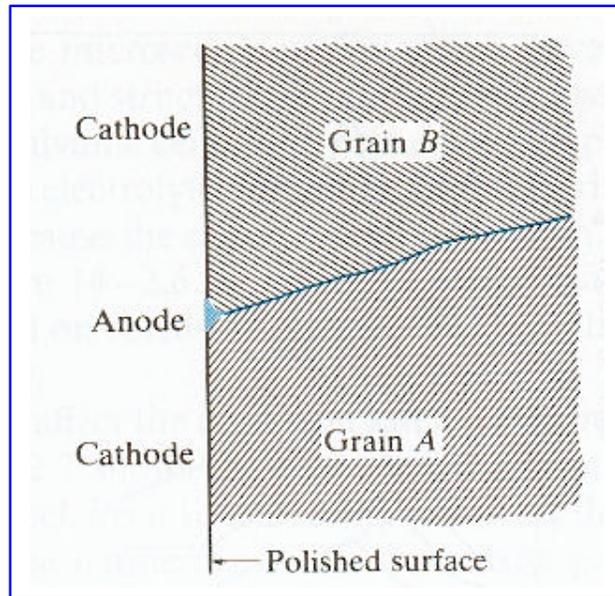


Fig 4-8

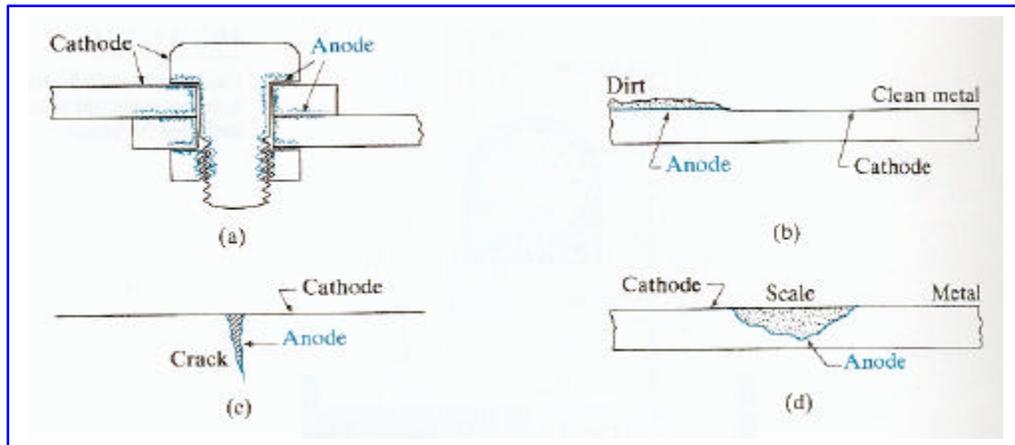
Los átomos de los bordes de grano tienen energía más alta
→ actúan como ánodo



- iii) **Concentración** (zonas menos aireadas actuarán como ánodo, ya que en la reacción catódica hay consumo de O_2)



Fig 4-9



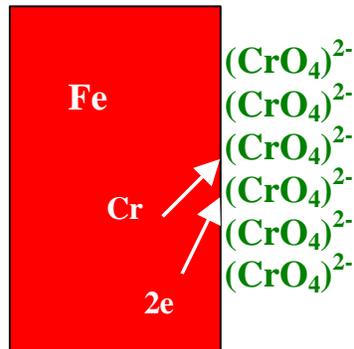
Métodos de protección contra la corrosión

- i) **Superficies protectoras** (aislar el metal del medio corrosivo)
- materiales orgánicos: pinturas, barnices
 - materiales metálicos: cobrizado, niquelado, plateado, etc.
 - materiales cerámicos inertes: esmalte, vidrio, enlozado, etc.
 - recubrimientos por conversión química: ortofosfato ácido de zinc.

- ii) **Protección por pasivación** (el material reacciona con otro elemento y crea una superficie protectora)

Ejemplos: Fe (en la zona de pasivación del diagrama de Pourbaix, forma Fe_2O_3), Al (reacciona con el O_2 forma Al_2O_3), acero inoxidable (reacciona con el Cr y forma $(\text{CrO}_4)^{2-}$).

Fig. 4-10
Acero inoxidable



- iii) **Anodos de sacrificio** (material con E° más activo para proteger uno de E° menos activo)

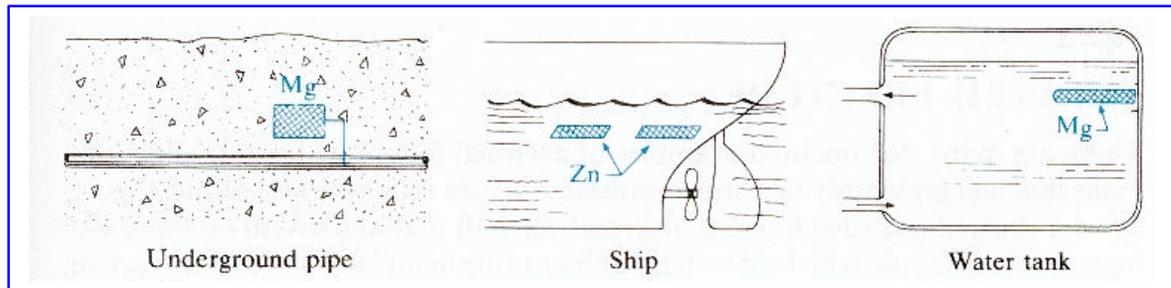
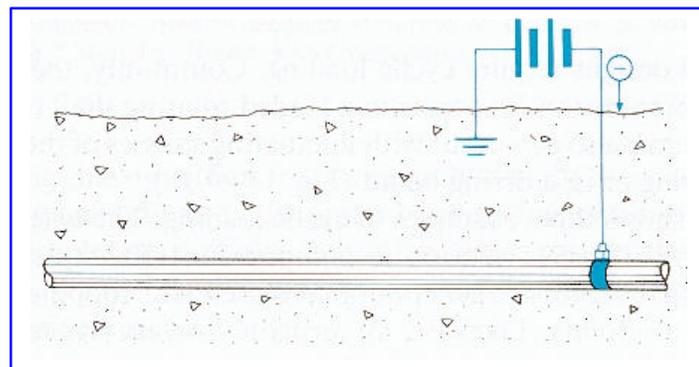


Fig 4-11

- iv) **Protección catódica** -voltaje aplicado (el metal se trasforma en cátodo por efecto de la fuente de electrones)

Fig 4-12



- v) **Control del medio corrosivo.**