

I. BLOQUE: MATERIALES

2. OXIDACIÓN Y CORROSIÓN

2.1. INTRODUCCIÓN

La acción del medio y el uso continuado de los materiales, provoca en éstos la aparición de alteraciones que provocan una pérdida de cualidades.

Los metales que se encuentran en atmósferas o ambientes agresivos con altas t° y presiones, agua, agentes químicos, etc... Se ven afectados por la oxidación y la corrosión que provocan su deterioro y la pérdida progresiva de sus propiedades iniciales.

2.2. OXIDACIÓN

(1) $X + O_2 \rightarrow X_2O_n \pm e$

Quando un material se combina con el oxígeno, se crean óxidos, debido a un proceso de oxidación. (1). Este proceso de oxidación puede desprender energía (+), siendo por lo tanto exotérmico y produciéndose con relativa facilidad; o por el contrario, precisar la aportación de energía (-), siendo endotérmico, produciéndose con mayor dificultad. La energía desprendida o absorbida suele ser calorífica, luego dependiendo de la t° a la que se encuentre el material será más fácil o más difícil que se oxide (2). A mayor t° es más fácil la oxidación.

La energía que desprende o necesita cada material para oxidarse, se determina a 273 K y se mide en $\frac{KJ}{mol de O_2}$. El único metal que no se oxida a 273 K = 0°C, es el oro (el único endotérmico a 273 K).

Esta cualidad de los materiales determinará su facilidad a oxidarse, cuánto mayor e_{ox} desprendan, mayor facilidad de oxidación.

(2) $e_{ox} \sim T^{\circ}$
 $T^{\circ} \uparrow \rightarrow e_{ox} \downarrow$

2.2.2. VELOCIDAD DE OXIDACIÓN

Es crítico conocer la velocidad a la que se oxida un material a la hora de determinar su utilidad, ya que los óxidos presentan cualidades mucho más bajas, como alta fragilidad.

La energía de oxidación de un material, es decir, la facilidad que presente para oxidarse, no es determinante en cuanto a su velocidad de oxidación. Aunque se oxide muy fácilmente, es posible que su velocidad de oxidación (de la pieza) sea muy lenta, debido a otros factores.

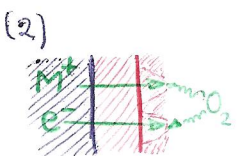
Para estudiar los factores que afectan la velocidad de oxidación, debemos redefinir el proceso o la reacción de oxidación. El proceso global de oxidación se divide en dos fases:

- Oxidación: se da cuando un átomo o grupo de ellos, pierden e^- , aumentando su carga positiva. Ej: metal divalente: $M \rightarrow M^{2+} + 2e^-$

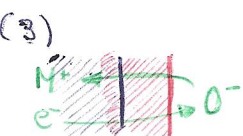
- Reducción: se da cuando un átomo o grupo de átomos ganan e^- , aumentando su carga negativa. Ej: oxígeno: $\frac{1}{2} O_2 + 2e^- \rightarrow O^{2-}$



Cuando un metal se encuentra en una atmósfera oxidante ^{gana e^-} tiende a oxidarse (perder e^-) y reaccionar con el oxígeno ambiental (que se reduce), creándose una capa de óxido de dicho metal. Una vez creada esta capa de óxido superficial, para que el material se siga oxidando ~~podría~~ existen dos caminos:



1.- Difusión catiónica: se produce la oxidación del metal, creándose un ión positivo del metal (catión M^{2+}) y liberándose electrones (ne^-). Ambos elementos atraviesan por difusión la capa de óxido, para completar el proceso de oxidación al llegar al contacto con el O_2 del ambiente, creando óxido del metal en la superficie. (2)



2.- Difusión aniónica: se produce la oxidación del metal creándose un catión y e^- sueltos pero solo los e^- atraviesan la capa de óxido para reducir el oxígeno. Así se crea un anión (O^{2-}) que cruza el óxido para terminar el proceso. (3)

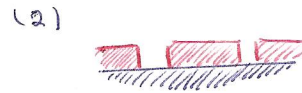
La capa de óxido superficial se opone a estas difusiones, funcionando como una capa protectora, cuya eficiencia depende de:

- = La adherencia del óxido al metal, cuanto más mejor.
- = Un elevado punto de fusión del óxido favorece la protección.
- = La fragilidad del óxido reduce su eficiencia protectora
- = baja conductividad dificulta la difusión de los e^-
- = Oposición que ejerce a la difusión

Además de estos factores también influye la relación del volumen de óxido y el volumen de material consumido para crearlo, denominada relación Pilling-Bedworth, (A) que puede ser:

$$(A) \text{ Relación P.B.} = \frac{V_{\text{óxido}}}{V_{\text{metal usado}}}$$

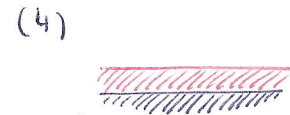
- La relación es menor que 1, luego el óxido no ocupa toda el lugar que ocupaba el material creando grietas y exponiendo directamente el material (2)



- La relación es mayor que 1, luego el óxido ocupa más volumen que el material, provocando esfuerzos de compresión que romperán la capa de óxido (3)



- La relación es cercana a 1, luego el óxido ocupa aproximadamente el espacio del material, actuando como capa protectora. (4)

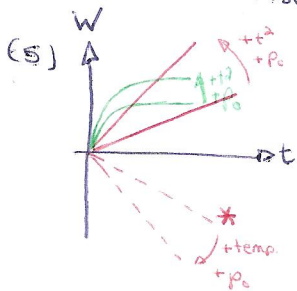


Una forma habitual de expresar la velocidad de oxidación de un material consiste en el uso de gráficas que comparan la ganancia de peso por área en función del tiempo (W). Se gana peso al oxidarse, ya que la masa molecular del óxido del material siempre es mayor que si éste se encuentra sólo.

La velocidad a la que se produce la oxidación (y por extensión la ganancia de peso), viene determinada por los factores del material (E_{ox} , etc...) y los ambientales. Cuanta mayor presión de oxígeno y temperatura se encuentre el material, mayor será la velocidad de oxidación.

Dependiendo del material que se oxida, la ganancia de peso posee dos comportamientos:

- Lineal: se produce en materiales con relaciones P.B. muy alejadas de 1, lo que provoca que la capa de óxido no actúe como protección. La ganancia de peso en estos casos queda definida por: $w = K_L \cdot t$, $K_L = \text{cte. material}$, con la gráfica (5)



Algunos materiales volátiles, producen una pérdida de peso al oxidarse ya que su óxido se evapora rápidamente. Ej: W, Mo. Este efecto es la oxidación catstrófica,

- Parabólico: la ganancia de peso es elevada al principio, pero después se ralentiza debido a la protección de la capa de óxido creada. (5). Viene definido por: $w^2 = K_p \cdot t$; $K_p = \text{cte del material}$.

2.2.b. Protección contra la oxidación

Existen dos métodos de intentar prevenir la aparición de óxido sobre un metal:

- Tratamientos superficiales: consisten en aplicar un recubrimiento superficial (por baño, pulverización, electrolisis, pintura, etc...) que posea unas características concretas que dificulten o impidan que el óxido se forme o llegue a la pieza. Tienen el inconveniente de que la protección se puede perder si se sufren rayaduras, golpes, etc... Ej: cromado, galvanizado, níquelado, etc...

= Aleaciones: existen ciertos metales, que una vez aleados, ejercen de protección contra la oxidación, ya que se oxidan rápidamente y ejercen como capa protectora. Este método es muy efectivo ya que nunca se pierde la protección, ^{puesto} que forma parte de su composición. Los mejores aleantes son: cromo, níquel, aluminio, ... Ej: aceros inox (Aceros + Cr)

2.3. CORROSIÓN

Si la oxidación tiene lugar en un ambiente húmedo o con sustancias agresivas presentes, se denomina corrosión. Es mucho más dañina ya que nunca se mantiene una capa de óxido sobre el material, ^{puesto} que lo quitan los agentes externos, y queda expuesto.

La mayoría de las reacciones de corrosión son procesos electroquímicos.

2.3.1. REACCIONES ELECTROQUÍMICAS (1) $Zn + CuSO_4 \rightarrow Cu + ZnSO_4$

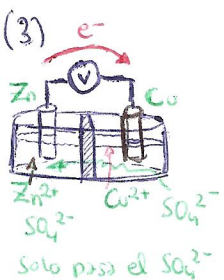
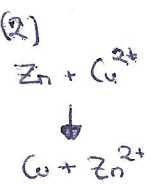
Son reacciones oxidación-reducción que ocurren cuando dos materiales distintos se ponen en contacto a través de un electrolito.

Por ejemplo, un electrodo (esquina) de Zn que se encuentre en sulfato de cobre ($CuSO_4$), reaccionará espontáneamente para formar sulfato de zinc ($ZnSO_4$), mediante (4), hasta que se deshaga y solo queda cobre disuelto en sulfato de zinc. En la reacción los aniones sulfato (SO_4^{2-}) no sufren ningún cambio, ya que solo reaccionan el cobre y el zinc (2). Esta reacción se puede dividir en dos fases:



Este proceso se puede observar mediante una pila Daniell (3) donde se observa que existe un flujo de e^- . Esto demuestra que hay una diferencia de potencial eléctrico entre los dos cátodos, que viene dada por su naturaleza más electronegativa o no.

El proceso de destrucción del Zn es un ejemplo de corrosión que podría ser real, lo que mermaría en gran medida las propiedades de la pieza.



2.3.b. Potenciales de electrodo (E°)

La corrosión mediante procedimientos electroquímicos, vendrá determinada por la facilidad que tenga el material de sufrir una oxidación o reducción, es decir, del potencial eléctrico que posea en relación con los demás materiales presentes en el ambiente (determinado por su electronegatividad).

$$M = \frac{\text{moles soluto}}{\text{L disolución}}$$

$$(A) \\ T = 298K \\ [H^+] = 1M^* \\ p = 1atm$$

Para crear una escala de potenciales, se compara el potencial de cada material en presencia de un electrodo de hidrógeno de potencial cero. Se realiza en condiciones controladas (A)

Si el potencial del electrodo es:

- positivo (respecto a el hidrógeno): tiende a ganar electrones (ser reducido), luego se dice que es catódico. Ej: Cu $E^\circ > 0$

- negativo: tiende a perder electrones (oxidarse), luego es anódico. Ej: Zn $E^\circ < 0$

2.3.c. Efectos de la concentración en los E°

Cuando la concentración de iones en la disolución varía de 1M o cambia la temperatura de 298K (25°C), el potencial de electrodo cambia, calculándose mediante la ecuación de Nernst:

$$E = E^\circ - 2,303 \cdot \frac{RT}{nF} \cdot \log_{10} C$$

E = potencial de electrodo final

E° = potencial de electrodo estándar

R = cte. gases = $\frac{8,31 \text{ J}}{\text{K} \cdot \text{mol}}$

T = t^2 en Kelvin

n = n° de electrones en juego en la reacción

F = cte de Faraday = 96500 C (e⁻ en 1 mol)

$$C = \frac{\text{Molaridad 2º miembro}}{\text{Molaridad 1º miembro}}$$

Dado que el potencial de electrodo depende de la concentración de la disolución, 2 electrodos iguales, a distinta concentración, reaccionarían. P: las de concentración. En estos casos el electrodo en la disolución más concentrado tiende a ser reducido. Si existe una menor concentración de O_2 en una disolución que en otra, ese electrodo tenderá a ser oxidado.

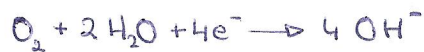
2.3.d. Celdas galvánicas en la corrosión

Si dos electrodos con potenciales eléctricos distintos, se encuentran sumergidos juntos en un mismo recipiente con una disolución sin iones metálicos y concentración uniforme. Se verifica que el material con menor potencial actuará de ánodo (se oxidará) y el material con mayor potencial se reducirá. Las reacciones químicas dependerán del tipo de disolución:

- dis. ácida: la reacción alrededor del cátodo será: $2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2$

* Si además de ser una disolución ácida, existe algún elemento oxidante, como el agua, la reacción ~~del~~ ^{cerca} del cátodo será: $O_2 + 4H^+ + 4e^- = 2H_2O$

- dis. básica o neutra; con presencia de oxígeno; la reacción cerca del cátodo será:

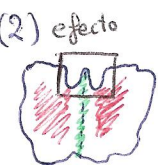


Esto indica que aunque no existan iones metálicos, la corrosión del elemento que actúa como ánodo, se sigue produciendo.

Se ha observado la formación de celdas galvánicas entre los granos de los metales, debido a la diferencia de composición ^(estructura o tensiones) en la aleación, lo que provoca que unos granos actúen como cátodos y ánodos. También se puede producir corrosión entre la zona limítrofe de un grano y su zona central, dependiendo de la tendencia del límite puede ser:

- anódica: si el límite actúa como ánodo (se oxida) (1)

- catódica: si el límite actúa como cátodo (se reduce) (2)



2.3.e. Velocidad de corrosión

En situaciones reales, el potencial de electrodo no es determinante a la hora de conocer la velocidad de corrosión

La cantidad de material que se disuelve o se deposita, fue determinada en 1833 por Faraday, que concluyó que la masa en gramos sería igual a: (3)

$$(3) \quad m = \frac{I \cdot t \cdot P_{eq}}{F}$$

I = intensidad de corriente

t = tiempo durante el que circula I

$P_{eq} = \frac{\text{masa atómica}}{\text{valencia}}$

F = cte de Faraday = $96500 \frac{C}{mol}$

En vez de (I), se suele usar la densidad de corriente (4) de forma que quedaría (5).

Para conocer la velocidad de corrosión, se suele expresar el resultado como la masa (m) que pierde, en función del tiempo (t). Ej: $mg \cdot dm^2 / día$. También se expresa como la profundidad en función del tiempo: $mm/año$

(4) $j = \frac{I}{S}$

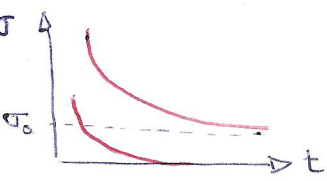
(5) $m = S \cdot j \cdot t \cdot P_{eq} / F$

$m \sim S$
 $m \sim I$

S = superficie electrodo

2.3.F. TIPOS DE CORROSIÓN (8)

Se distinguen los siguientes tipos de corrosión:

- Corrosión uniforme: se produce uniformemente en toda la superficie del material.
- Corrosión galvánica: tiene lugar cuando coinciden dos electrodos con potenciales muy distintos. Es muy peligrosa, sobre todo si el área del cátodo es mucho mayor que la del ánodo.
- Corrosión por picadura: es una corrosión localizada y muy destructiva, difícil de detectar ya que se produce en pequeños agujeros que pueden quedar ocultos con los subproductos de la corrosión; por ello suele ocasionar fallos inesperados. Su aparición es muy lenta, aunque posteriormente su crecimiento es muy rápido. Las picaduras tienden a producirse en las partes bajas de los elementos, con dirección de la gravedad y sobre todo en zonas con impurezas o defectos.
- Corrosión por grietas: es una corrosión localizada en hendiduras o bajo superficies protegidas, con disoluciones estancadas. Es frecuente donde existen elementos de unión desmontables (tornillos,...) Por ello es preferible los juntas con soldadura o estancos, como con teflón.
- Corrosión intergranular: tiene lugar cuando se producen diferencias en la composición de los granos del material, perdiendo resistencia mecánica. Ej: al soldar aceros inoxidables, la alta t° desplaza el cromo de la aleación hacia los límites del grano, desprotegiendo a éste. Se conoce como "deterioro por soldadura" y puede solucionarse usando estabilizadores como Ti o Niobio.
- Corrosión bajo tensión: la corrosión unida a esfuerzos estáticos, provoca un efecto semejante a la fatiga. En ciertas atmósferas corrosivas, se produce un incremento de las grietas del material hasta producirse una rotura, a pesar de que sea una tensión menor que la σ_R .
(A) 

Al aumentar la tensión del material la rotura sobreviene antes. Existen ciertos materiales (aceros) que por debajo de una tensión, aún sufriendo corrosión, no llegan a romper (4). Si el esfuerzo es cíclico (fatiga) la rotura sobreviene mucho antes.
- Corrosión erosiva: se trata de un fenómeno de corrosión unido a un desgaste superficial de un elemento, debido a la fricción de dos elementos y que depende del óxido que actúa como abrasivo. Esto se verifica también en tuberías.
- Corrosión selectiva: consiste en la eliminación preferencial en una aleación, usando la corrosión. El ejemplo más común es el desincado de los latones, donde se elimina el zinc para dejar el cobre.

2.3.g. CONTROL DE LA CORROSIÓN

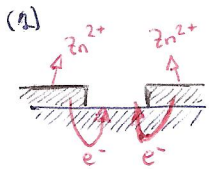
La corrosión se puede prevenir o controlar mediante diversos métodos:

2.3.g.I. Selección de materiales

Se trata de seleccionar los materiales para realizar una función, que mejor resistencia presenten a la corrosión, en las condiciones en las que será utilizado.

2.3.g.II Recubrimientos

La corrosión se puede evitar dotando a los materiales de una capa protectora que puede ser:



- Recubrimientos metálicos: se aplican en finas capas que aíslan al metal de la atmósfera corrosiva. A veces actúan como ánodos de sacrificio (como el Zn) que se corroen en vez del metal que protegen (acero galvanizado). El ánodo de sacrificio protege aunque se produzcan grietas o huecos ya que circulan sus electrones por el metal y se reducen con el elemento ambiental (1). En otras ocasiones el comportamiento anódico del recubrimiento no será tan radical, por lo que si quedan huecos o rayaduras, se corroerá el metal "base".
Ej: ^{nojelatas} ~~Estano~~: en presencia de O_2 se oxida Fe , pero al vacío (estas) se oxida el estano.

Los recubrimientos metálicos se pueden aplicar:

- electroquímicamente: produciendo que el metal que recubre se deposite sobre el otro
- por baño: se introduce la pieza en el metal fundido, ej: Sn, Zn, Al, Pb .
- por difusión o cementación: se crea una aleación superficial por difusión, que se realiza a altas temperaturas. Ej: Cr, Al, B, Zn

- Recubrimientos inorgánicos: se puede recubrir el material con una fina capa de vidrio que lo aisle de la atmósfera corrosiva.

- Recubrimientos orgánicos: los materiales se cubren con pinturas, barnices, polímeros, ... sobre superficies preparadas que los protegen de la corrosión. No es conveniente recubrir un recubrimiento metálico (como el galvanizado) ya que si entrase un líquido corrosivo, la superficie del ánodo de sacrificio sería tan pequeña que no podría actuar, corroyéndose el metal base.

También se pueden emplear recubrimientos plásticos que no conducen la elec. protegiéndolos de la corrosión.

2.3.g.III. Diseño

Existen ciertas normas para evitar la corrosión como:

- evitar los uniones desmontables o que sean estancas $\frac{1}{2}$ catódicas.
- usar materiales con potenciales similares o separarlos dieléctricamente.
- evitar la erosión, con ángulos poco pronunciados en las tuberías.
- calcular las secciones, teniendo en cuenta el efecto de la corrosión.
- proporcionar sistemas de limpieza, sobre todo en depósitos de agentes agresivos.
- situar los elementos expuestos a corrosión, de forma que se puedan inspeccionar con facilidad.

2.3.8. IV. Alteración del entorno

Dado que la corrosión se produce por un ataque químico del entorno sobre la pieza, podemos intentar cambiar el entorno, para reducir la corrosión, mediante:

- una disminución de la temperatura (excepto el agua del mar, puesto que aumenta el O_2 presente)
- una disminución de la velocidad de los flujos, evitando la corrosión erosiva.
- una reducción de la concentración de O_2
- una disminución de los iones corrosivos presentes.
- la existencia de inhibidores químicos como: disoxidantes que eliminan el O_2 ambiental, etc...

2.3.8. V. Protección catódica

Consiste en convertir nuestra pieza en el cátodo de la reacción, de forma que evitamos su corrosión. Para ello se suministran artificialmente los e^- que el material tiende a perder. Esto se puede realizar por dos medios:

- Uniendo la pieza al polo negativo de una fuente continua, que se obtiene de un rectificador, unido a un ánodo de sacrificio que es el que proporciona los electrones y que puede ser chatarra. Este método se denomina: protección catódica por corriente impresa.
- Mediante un acoplamiento galvánico con un material con menor potencial, con un medio conductor entre ambos electrodos. Esto es: protección catódica por ánodo de sacrificio.

Esta protección se suele usar para tuberías o depósitos subterráneos, y es necesario sustituir el ánodo de sacrificio cada cierto tiempo.

2.3.8. VI. Protección anódica

Se basa en la creación de películas pasivas (similar a las películas de óxido) alrededor del metal (que será el ánodo), que actuarán como protección. Esto se consigue mediante la aplicación de altas intensidades por el material que crean una capa pasiva y después mantener intensidades muy pequeñas. Si la capa se rompe se corroe rápidamente, siendo necesario volver a someter a la pieza a una alta intensidad de nuevo.