

$$E_{\text{pila}} = E_{\text{Cu}} - E_{\text{Zn}} = 0,342 \text{ V} - (-0,763 \text{ V}) = 1,105 \text{ V}$$

Esta diferencia de potencial se llama el potencial de la pila galvánica y a esta pila se la llama pila de Daniell. Un esquema de este experimento puede verse en la **figura 3.13**.

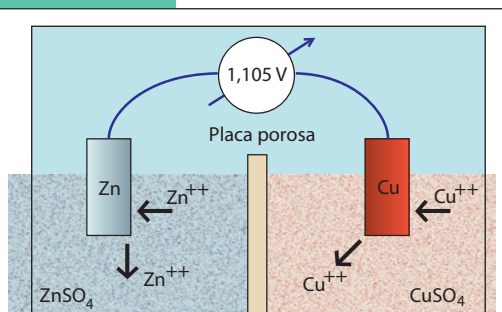
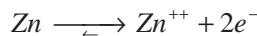


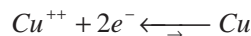
Figura 3.13. Pila de Daniell. Cinc sumergido en 1M ZnSO_4 , $E_{\text{Zn}} = -0,763 \text{ V}$. Cobre sumergido en 1M CuSO_4 , $E_{\text{Cu}} = 0,342 \text{ V}$. $E_{\text{pila}} = E_{\text{Cu}} - E_{\text{Zn}} = 1,105 \text{ V}$.

Lo que ocurre en cada electrodo es la oxidación y la reducción de los metales y de sus cationes, respectivamente, a la misma velocidad. De esta manera, están en equilibrio y por cada átomo metálico que se oxida hay un catión metálico que se reduce. De tal modo que el peso de los electrodos no se modificará con el tiempo de inmersión en la solución. Es un equilibrio dinámico en el cual ocurren oxidaciones y reducciones, o sea ocurren cosas pero ciertas propiedades no cambian, como el peso del electrodo, por ejemplo.

Si ahora se saca el voltímetro y se unen las dos barras metálicas externamente con un conductor metálico (un alambre de cobre, por ejemplo), los potenciales de las dos barras tendrán que igualarse por estar unidas eléctricamente. Si con el auxilio de un electrodo estándar de hidrógeno se midiese el potencial único de ese par galvánico se encontraría que el potencial adquiere un valor intermedio entre $0,342 \text{ V}$ y $-0,763 \text{ V}$. O sea, para el cobre su potencial estará por debajo de su potencial de equilibrio, y para el zinc su potencial estará por encima de su potencial de equilibrio. El cobre está polarizando anódicamente al zinc y el zinc está polarizando catódicamente al cobre. Al no estar en sus potenciales de equilibrio, las reacciones de oxidación y de reducción sobre cada electrodo no ocurrirán a la misma velocidad. Sobre el zinc la reacción de oxidación ocurrirá en mayor proporción que la reducción



Y sobre el cobre será la reacción de reducción la que ocurra en mayor proporción



Y todo debido a que sus potenciales están por encima y por debajo de los potenciales de equilibrio respectivamente.

En consecuencia, habrá pérdida neta de átomos metálicos de zinc en la barra de zinc y ganancia neta de átomos metálicos de cobre en la barra de cobre (**Figura 3.14**). El zinc se corroerá disminuyendo su tamaño y peso y el cobre aumentará su tamaño y peso debido al depósito de iones Cu^{++} desde la solución, como puede verse en la foto de las barras después de tal experimento (**Figura 3.15**).

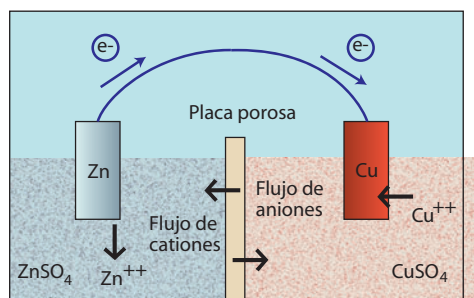


Figura 3.14. Pila de Daniell en cortocircuito. El ánodo de zinc se oxida y el cátodo de cobre incrementa su volumen y peso por depósito de cobre desde la solución.

Todo esto ocurre con circulación de corriente eléctrica a través de la unión externa entre las barras metálicas (los electrodos). Con lo que, si se coloca una lamparita eléctrica en el circuito externo, ésta se encenderá. Éste es el principio de las pilas galvánicas.

3.1.3 Pares galvánicos

Cuando los metales se sumergen en soluciones salinas que no contienen sus iones los potenciales de electrodo variarán con respecto a los valores de sus potenciales normales, pero seguirán en general la misma tendencia. Como se vio anteriormente, en estas condiciones, la reacción anódica será la oxidación del metal y la reacción catódica será la reducción del oxidante, que puede ser el oxígeno del aire disuelto en la solución o los H^+ de una solución ácida. En estas condiciones no se denomina Potencial Normal de Equilibrio porque las reacciones anódicas y catódicas tienen diferente identidad química. Por esta razón se lo llama Potencial Mixto, o más comúnmente Potencial de Corrosión (E_{corr}) o Potencial de Circuito Abierto (PCA). El E_{corr} de un metal es la diferencia de potencial que hay entre el metal y la solución, cuando esa solución no contiene iones del mismo metal.

¿Qué sucedería si se pusiesen en contacto dos metales con diferente E_{corr} , por ejemplo Cu y Zn, sumergidos en una solución salina?

En la **figura 3.16** puede verse un esquema de esta situación. Al estar unidos eléctricamente ambos tienen que tener el mismo potencial, cuyo valor es posible medir empleando un electrodo de referencia. O sea que tendrán que asumir un potencial idéntico e intermedio entre ambos potenciales de corrosión. Por lo tanto, el potencial de este par galvánico Cu-Zn será único e idéntico para ambos metales, de manera que para el Cu ese potencial será inferior a su potencial de corrosión y para el Zn será superior a su propio potencial de corrosión. Como vimos anteriormente el Zn se oxidará perdiendo peso, pero, en este caso, como no hay iones Zn^{++} en la solución las reacciones catódicas sobre el Zn serán las del medio:



La barra Cu no se oxidará porque el potencial al cual está sometida por el contacto eléctrico con la barra de Zn es inferior a su E_{corr} , y como no hay Cu^{++} en solución para que se depositen sobre la barra de Cu, ésta permanecerá inalterable. Pero tienen que ocurrir las mismas reacciones catódicas sobre el Cu que sobre el Zn porque están al mismo potencial. Como la intensidad de las reacciones catódicas tiene que ser igual a la intensidad de las reacciones anódicas para mantener la electroneutralidad del sistema, la oxidación del Zn tendrá que aumentar para cubrir las reacciones catódicas que tienen lugar tanto



Figura 3.15. Electrodos de cobre y cinc luego de haber estado cortocircuitados en la pila de Daniell un tiempo prolongado. Se nota cómo se engrosó la barra de cobre en su parte sumergida en la solución de $CuSO_4$ (inferior) por el depósito de Cu desde la solución y cómo se adelgazó la barra de cinc por corrosión.

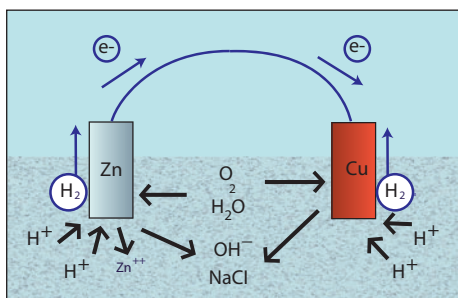


Figura 3.16. Par galvánico Zn-Cu en solución de NaCl. La reacción de corrosión ocurre solamente en el ánodo de Zn. Sobre el Cu no hay corrosión, sólo las reacciones catódicas del medio.

sobre el Zn como sobre el Cu. Se dice que la formación de un par galvánico produce el aumento de las áreas catódicas y la oxidación preferencial del ánodo, dejando al cátodo inalterado (**Figura 3.16**). Otro ejemplo lo constituye el par galvánico formado por acero al carbono y acero inoxidable, en donde el acero inoxidable se mantiene limpio a expensas del acero al carbono que se corroe (**Figura 3.17**).

Al ocurrir estas reacciones sobre el electrodo de Cu no dejarán huellas, salvo si la reacción de reducción del H^+ ocurre con mucha intensidad, se verán burbujas sobre el electrodo de Cu. Cuando se forma un par galvánico con dos metales con E_{corr} muy diferentes, uno de los metales, el menos noble (el Zn en este caso) será un ánodo de sacrificio ya que se corroerá impidiendo que el Cu se oxide.

El concepto de par galvánico es importantísimo en el estudio de las causas de la corrosión y protección de metales. Indica que hay que tener mucho cuidado con que metales diferentes se pongan en contacto eléctrico, ya sea que se toquen físicamente entre sí o que estén unidos por un cable. Uno de ellos puede resultar perjudicado y corroerse más rápidamente que cuando no está en contacto con el otro metal. Eso pasa cuando se necesita reparar una cañería metálica, por ejemplo. No se debe reparar una cañería de acero galvanizado con una de bronce. El bronce es una aleación de cobre que es más noble que el acero, que es una aleación de hierro. La cañería de acero se corroerá rápidamente cuando esté en contacto con otra de bronce porque se formará un par galvánico en el cual el acero será el ánodo. Como consecuencia, la cañería se romperá localmente en sus partes de acero. También es importante tener en cuenta el fenómeno de par galvánico cuando hay que hacer una soldadura. Si el material de aporte con el que se suelda es diferente del metal de la pieza a soldar puede haber corrosión acelerada de la zona soldada y falla de la pieza en poco tiempo.

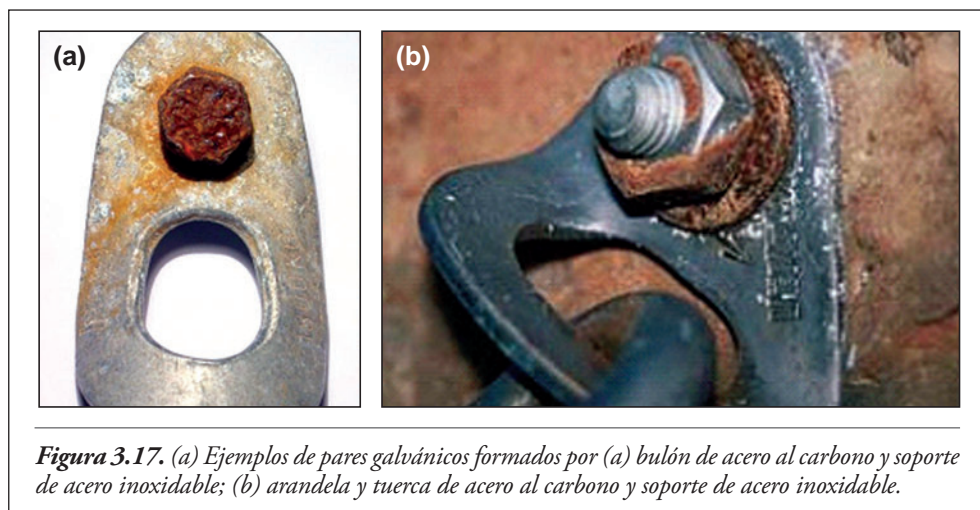


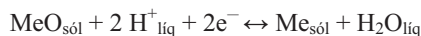
Figura 3.17. (a) Ejemplos de pares galvánicos formados por (a) bulón de acero al carbono y soporte de acero inoxidable; (b) arandela y tuerca de acero al carbono y soporte de acero inoxidable.

Aunque no sólo ocurren catástrofes cuando se forman pares galvánicos. También pueden formarse adrede para proteger ciertas estructuras. Es muy común proteger cañerías enterradas, cascos de barcos, estructuras metálicas de ciertos puentes o termotanques hogareños conectándolos eléctricamente con un metal mucho menos noble que la estructura que se desea proteger (**Figura 3.18**). Estos metales se llaman ánodos de sacrificio pues protegen estructuras metálicas, corroyéndose intensamente. En general los ánodos de sacrificio se fabrican con aleaciones especiales de magnesio o de aluminio.

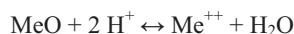
3.1.4 Pasividad de metales

Como se mencionó anteriormente, en ciertas condiciones, al oxidarse un metal sumergido en una solución o medio electrolítico puede formarse un óxido protector en lugar de pasar los iones metálicos a la solución. Este fenómeno se denomina pasividad de los metales y sorprende pues, en algunas condiciones, se esperaría, según la termodinámica, un ataque severo del metal.

Las leyes de la termodinámica predicen qué especies químicas serán estables a determinados potenciales de electrodo y para los distintos grados de acidez o pH de las soluciones. En la **figura 3.19** puede verse un diagrama termodinámico de equilibrio. Este diagrama se llama diagrama de Pourbaix en honor a Marcel Pourbaix que fue quien los desarrolló por primera vez en 1966. Este diagrama tiene en cuenta no solamente las especies estables con respecto al potencial de electrodo que corresponderían a las reacciones de oxidación y de reducción (con intercambio de electrones) de las especies metálicas como en:



sino también las reacciones químicas sin intercambio de electrones como la disolución de un óxido al aumentar o disminuir el pH de la solución:



El diagrama de Pourbaix (**Figura 3.19**) se interpreta de la siguiente manera: dado un punto en el diagrama (un potencial con su correspondiente pH) la especie termodinámicamente estable en el equilibrio es la indicada en la zona en la que cae el punto. Si nuestro sistema metal/solución se encuentra en la zona indicada como “Me”, serán estables los átomos metálicos sin oxidarse (sin haber cedido sus electrones de valencia) y se



Figura 3.18. Casco de barco protegido con ánodo de sacrificio de aleación de aluminio.

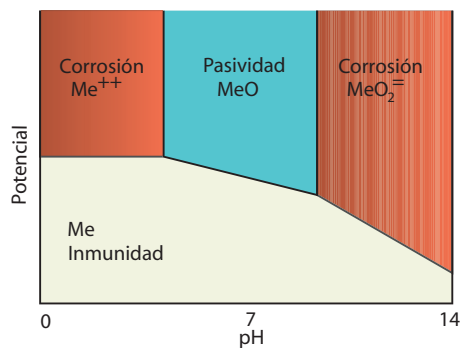


Figura 3.19. Diagrama de Pourbaix esquemático para un metal que se corroe tanto en soluciones ácidas (pH bajo) como básicas (pH alto) y presenta pasividad a pH cercanos al neutro.

dice que es zona de inmunidad. Eso puede suceder con el Cu que es uno de los metales de uso ingenieril más noble. Si el metal se encuentra en zonas como Me^{++} ó MeO_2^- del diagrama, las especies estables son iones solubles en solución y el metal se corroerá rápidamente. Si se encuentra en zonas como MeO , se formará una película de óxido que protegerá al metal de la corrosión y se llamará zona de pasividad.

El caso del hierro en medio ácido es un caso sorprendente porque presenta pasividad en zonas del diagrama de Pourbaix en las cuales se esperaría corrosión. La pasividad del hierro en medio ácido es conocida desde hace más de 150 años. Faraday en 1836 atribuyó este fenómeno a la formación de una película protectora de óxido sobre la superficie metálica, atribución que tiene validez aún hoy.

La explicación para este fenómeno, que va contra la termodinámica de equilibrio, es que, localmente y, a nivel microscópico, en la interfase entre el metal y la solución el pH local (distinto del pH del resto de la solución) permite formar un óxido muy delgado y protector en la superficie del metal y luego, una vez formado, se disuelve muy, lentamente, con el tiempo. Si a la pieza de hierro en medio ácido que se encuentra en zona de pasividad se la deja en esas condiciones el tiempo necesario para alcanzar el equilibrio (pueden ser muchos años), finalmente, todo el óxido de hierro se disolverá químicamente y la pieza metálica desaparecerá. La respuesta a la pregunta del porqué el hierro está pasivo en zonas en las cuales tendría que estar disuelto en solución, es que la causa de esta pasividad es una cinética extremadamente lenta de disolución de la película de óxido. Para los fines prácticos un metal o una aleación en estado pasivo es como si fuese un metal noble pues durante el tiempo que se necesita se mantiene inalterado.

Hay metales pasivos cuyos óxidos se disuelven muchísimo más lentamente que los óxidos de hierro. Es el caso del cromo y del níquel en determinadas condiciones de interés práctico. Pero estos metales son muy caros y menos abundantes que el hierro. Es así como nacen los aceros inoxidable. Son aleaciones fabricadas con gran contenido en hierro (abundante y barato) y porcentajes variables de Cr, Ni. Por obra de la disolución selectiva (se forman más fácilmente los óxidos de Cr que los de Fe) los óxidos de los aceros inoxidable están enriquecidos en Cr si se los compara con la composición del acero del que provienen. Y como el óxido de Cr se disuelve muy lentamente, se obtiene de esta manera una aleación con alta resistencia a la corrosión.

Con el aluminio ocurre todo lo contrario a temperatura ambiente. Cuando está puro (no formando aleación con otros metales), el óxido de aluminio formado en soluciones neutras es termodinámicamente estable. La pasividad en este caso, no se contradice con la termodinámica y no se disuelve en estos medios neutros y, por lo tanto, impedirá que el aluminio entre en contacto con la solución y será de formación muy lenta y protegerá de la corrosión en forma permanente. Si se hace una aleación de aluminio con Cu, Ni o Fe, la corrosión se acelerará. Por lo tanto, formar aleaciones no siempre es beneficioso para la corrosión y hay que estudiar caso por caso.

Los metales pasivos como el aluminio, el circonio, el titanio son llamados metales válvula y tienen la característica de que, en determinados medios y pH pueden formar un óxido

que, además de ser protector e impedir que el metal base se siga oxidando, es aislante eléctrico. Al no permitir la circulación de electrones a su través, no se podrán producir las reacciones electroquímicas de descomposición del agua y, por lo tanto, se podrán aplicar potenciales elevados al metal, lo que llevará a la posibilidad de crecer óxidos muy gruesos sobre esos metales. El espesor del óxido cuando sobrepasa los 10 nm (0,00001 mm) comienza a presentar colores de interferencia y esta propiedad es aprovechada en la joyería artesanal especialmente el Ti (**Figura 3.20**) y en la fabricación de piezas estructurales con distintos colores (especialmente el Al).

Los metales que forman óxidos conductores eléctricos o que permiten el pasaje de electrones a su través no pueden ser anodizados (no se les puede aplicar un potencial muy elevado) como los metales válvula, porque apenas se les aplica un par de volts, el agua de la solución comienza a descomponerse dando oxígeno gaseoso y es imposible seguir aumentando el potencial porque no hay fuente que soporte las altas corrientes que circulan.



Figura 3.20. Pulsera de titanio anodizado. Cada color corresponde un espesor diferente de óxido crecido a diferentes potenciales mientras el resto de la superficie permanecía cubierta por una laca.

□ 3.2 Corrosión localizada

En las secciones anteriores consideramos exclusivamente procesos de corrosión homogénea, en donde en todos los casos el metal era atacado con igual velocidad en toda su superficie. Sin embargo, una de las formas más graves de corrosión es el *ataque localizado*.

El ataque localizado aparece siempre como resultado de una heterogeneidad del sistema, heterogeneidad que puede ser de tipo química (diferente composición del medio en una determinada zona); o bien una heterogeneidad en el metal (diferente composición química o estructura metálica localizada). Debido a ella, una zona del metal se corroe más rápidamente que las otras. Debe destacarse que el ataque localizado es una de las formas más peligrosas en que puede presentarse la corrosión. El motivo es que en los casos de ataque localizado, la cantidad de material afectado es, generalmente, pequeño y no guarda relación con la magnitud de los inconvenientes que puede causar, que es, generalmente, muy grande. En las próximas secciones del presente capítulo se analizarán distintos tipos de ataque localizado: ataque intergranular, picado, corrosión bajo tensión, corrosión fatiga y corrosión microbiológica.

3.2.1 Corrosión intergranular

El ataque o corrosión intergranular se presenta como una zona muy estrecha de ataque que se propaga a lo largo de los límites de grano. Este tipo de ataque se extiende hasta inutilizar el material por completo, desintegrando totalmente una pieza metálica. En la **figura 3.21** puede

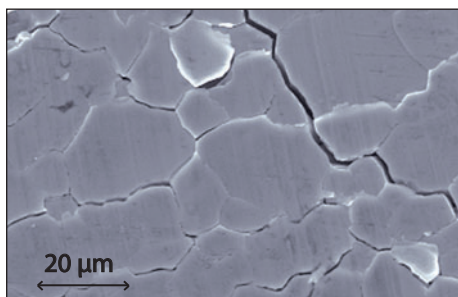


Figura 3.21. Aspecto superficial de una muestra de titanio que ha sufrido corrosión intergranular.

verse el aspecto superficial de un material que ha sufrido corrosión intergranular. Se trata de una muestra de titanio que ha sido expuesta a una solución de yodo y alcohol durante 24 horas.

Este tipo de ataque se ha encontrado en numerosos metales y aleaciones de uso común: hierro y aceros inoxidable, aluminio puro y aleaciones de aluminio, aleaciones de níquel (Incoloy, Inconel, Hastelloy), titanio, etc. En algunos casos el ataque intergranular ocurre sólo en presencia de iones agresivos, como por ejemplo los cloruros o bromuros.

3.2.1.1 Causas de la corrosión intergranular

La causa del fenómeno está relacionada con la diferente estructura que presentan los límites de granos y las zonas próximas a los mismos. Tal como se puede observar en la **figura 3.22**, en la unión de dos granos los átomos presentan una distribución menos compacta que en el seno de los mismos. Esto hace que estas interfases, los límites de grano, tengan propiedades distintas de los granos. Por ejemplo, la movilidad de los átomos en los límites de grano es mucho mayor que en su interior. Además, las impurezas presentes en el metal tienden a concentrarse en los límites de grano. De esta manera, el metal presenta una heterogeneidad en los límites de grano.

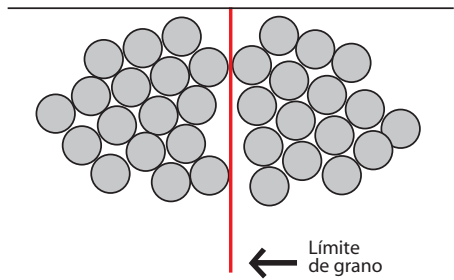


Figura 3.22. Esquema de un límite de grano.

Cuando la diferencia de composición química o de estructura en el límite de grano es muy distinta a la del resto del grano, también son diferentes sus propiedades electroquímicas. Puede ocurrir que el material en el límite de grano tenga menor tendencia a corroerse que en el seno del grano, en cuyo caso no habrá mayores dificultades. Pero si ocurre lo contrario, es decir, si el material del límite de grano se corroe más rápidamente que el del resto del grano, ocurre el fenómeno de corrosión intergranular. Los granos comienzan a separarse y, si la exposición al medio corrosivo es lo suficientemente prolongada, puede ocurrir la desintegración total del metal (**Figura 3.23**).

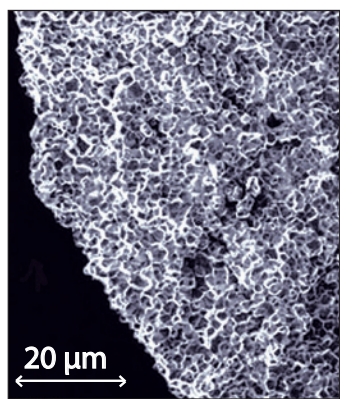


Figura 3.23. Muestra de titanio que ha sufrido intenso ataque intergranular, en la cual se puede apreciar el desgranamiento ocurrido en el material.

3.2.1.2 Algunos casos particulares de corrosión intergranular

La composición química de los límites de grano puede ser distinta a la del seno del grano debido a impurezas que se alojan en los mismos; debido al enriquecimiento de algunos aleantes de la aleación, o bien debido al empo-

brecimiento de determinados aleantes. Por ejemplo, cuando se agregan pequeñas cantidades de hierro al aluminio (donde la solubilidad del hierro es baja), el hierro se ubica, preferencialmente, en los límites de grano y ocasiona corrosión intergranular.

También se observa que el empobrecimiento de cromo en los límites de grano de los aceros inoxidables conduce al ataque intergranular. Este hecho se explica teniendo en cuenta que lo que determina que un acero sea inoxidable es su contenido de cromo. Cuando el contenido de cromo del acero es mayor que 10%, se forma sobre la superficie del acero una capa de óxido de cromo que pasiva o protege al acero, impidiendo que éste se corroa. Si el contenido de cromo es menor, la resistencia a la corrosión del acero disminuye bruscamente. Si en los límites de grano el contenido de cromo disminuye por algún motivo, el efecto protector del óxido de cromo no se manifiesta y la corrosión avanza por el límite de grano. La pregunta es:

¿cuáles son las razones por las cuales podría disminuir el contenido de cromo en los límites de grano?

Cuando esto ocurre se dice que el acero está “sensibilizado” y, en medios agresivos como por ejemplo medios ácidos, se observa un intenso ataque intergranular que puede llegar a perforar el acero. El acero se sensibiliza cuando es calentado entre aproximadamente 600 y 850°C, situación que típicamente ocurre durante el proceso de soldadura de componentes de acero inoxidable. A estas temperaturas precipitan partículas de carburo de cromo (Cr_{23}C_6) en los límites de grano. Luego, en una zona adyacente (pero cercana) al límite de grano disminuye notablemente el contenido de cromo del acero, ya que el cromo se encuentra formando los carburos de cromo (**Figura 3.24**). Esta zona adyacente está empobrecida en cromo y no presenta la capa protectora de óxido de cromo necesaria para evitar la corrosión. Por este motivo se observa un rápido ataque en las zonas próximas a los límites de grano.

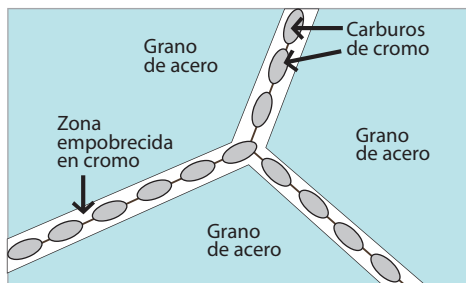


Figura 3.24. Representación esquemática del borde de grano de un acero inoxidable sensibilizado. Se muestran los carburos de cromo y la zona adyacente al límite de grano empobrecida en cromo.

Muchas fallas en aceros inoxidables ocurrieron durante las primeras aplicaciones de este material debido a que se desconocía el mecanismo de corrosión intergranular, y aún siguen ocurriendo cuando este fenómeno no es tenido en cuenta. Para evitar, o al menos disminuir el fenómeno existen cuatro métodos, a saber:

- efectuar un tratamiento térmico del material a altas temperaturas (1.000-1.100°C) de manera que se disuelvan los carburos de cromo y luego enfriar la aleación rápidamente de manera de evitar la formación de nuevos carburos. Así se obtiene una aleación más homogénea;
- agregar a la aleación, durante el proceso de fabricación, elementos estabilizadores.

Estos elementos son aquellos que forman carburos más estables que los carburos de cromo (es decir que tienen mayor afinidad por el carbono que el cromo) y, en consecuencia, “dejan libre” al cromo, evitando el sensibilizado. Ejemplos de elementos estabilizadores son el niobio y el titanio;

- emplear aceros con contenidos de carbono muy bajos (menores que 0,03%), de manera tal que no haya suficiente carbono para que se formen los carburos de cromo. Este método presenta la dificultad de que al reducir el contenido de carbono del acero también se reduce la resistencia mecánica del mismo;
- agregar inhibidores de la corrosión para proteger al acero (por ejemplo la tiourea y sus derivados son eficientes para evitar la corrosión intergranular de los aceros inoxidables en soluciones de ácido sulfúrico), o bien eliminar por completo los iones agresivos del medio, lo cual es generalmente difícil en las aplicaciones prácticas.

Existe un numeroso conjunto de aleaciones de aluminio y cobre (duraluminio) de gran interés tecnológico debido a que, siendo muy livianos, presentan elevada resistencia mecánica cuando son sometidas a tratamientos térmicos adecuados. Por ejemplo, cuando se temple (es decir cuando se enfría rápidamente) una aleación Al-4%Cu desde, aproximadamente, 550°C, se obtiene una única fase cuya resistencia mecánica, medida en términos de dureza, es baja. Sin embargo, si a esta aleación se la recuece hasta, aproximadamente, 200°C, se produce el denominado “envejecimiento”. Durante este proceso se forman precipitados de Al_2Cu en los límites de grano y, como consecuencia de ello, la dureza del material aumenta considerablemente. Sin embargo, este aumento de la resistencia mecánica trae aparejado una disminución del contenido de cobre en las zonas adyacentes al límite de grano. Estas zonas empobrecidas en soluto (cobre en este caso) tienden a corroerse más fácilmente que el resto de la aleación, dando origen al fenómeno de corrosión intergranular.

La conclusión que se extrae del comportamiento de las aleaciones envejecibles de Al-Cu es que conforme mejoran las propiedades mecánicas, empeora la resistencia a la corrosión intergranular, debiendo tomarse medidas adecuadas para proceder a su uso en medios potencialmente peligrosos.

3.2.2 Picado de metales

3.2.2.1 Morfología del picado y características generales del fenómeno

El ataque por picado es una forma de corrosión, extremadamente localizada que produce pequeños agujeros en un metal. Se observa como un ataque muy intenso en áreas del orden del mm^2 , mientras que el resto del metal permanece inalterado. Se trata de un tipo de corrosión muy destructiva que puede provocar la perforación total del metal.

Frecuentemente, la picadura es difícil de detectar debido a que los pequeños orificios pueden ser tapados por los productos de corrosión. Además, el número y profundidad de los orificios puede variar enormemente, y por eso la extensión del daño producido puede ser difícil de evaluar. En los ensayos de laboratorio donde se induce la formación de picaduras se obtienen, en algunos casos, picaduras que se propagan en forma de huecos regulares (**Figura 3.25a**), mientras que en otros se obtienen picaduras que siguen ciertos planos cristalinicos (**Figura 3.25b**). Sin embargo, las picaduras que se generan espontáneamente presentan, en la mayoría de los casos, un aspecto irregular. Un ejemplo típico es el picado de aluminio en soluciones de cloruro, del cual un ejemplo cotidiano lo constituye el picado de ollas de aluminio que, luego de varios años de uso, presentan picaduras hasta la zona donde, usualmente, llega el líquido salado (**Figura 3.26**). Otro ejemplo clásico es el picado de cañerías de acero en agua potable. Hay que destacar que el picado se presenta en numerosos metales, como níquel, magnesio, cobre, estaño, cinc, titanio, así como en muchas aleaciones, entre ellas los aceros inoxidable.

Para que ocurra picado, el medio corrosivo debe contener ciertos aniones “agresivos”, entre los cuales el que aparece con más frecuencia es el cloruro. Otros aniones que causan picado son los bromuros, yoduros, percloratos, nitratos y sulfatos. En general, los iones agresivos son aniones de ácidos fuertes.

Algunos iones son inhibidores del proceso de picado. Por ejemplo, en acero inoxidable se observa que la propensión al picado por cloruros desaparece si se agrega a la solución una concentración determinada de ciertos aniones como nitrato, perclorato, cromato o sulfato.

3.2.2.2 Mecanismo de picado

Se ha observado que la solución dentro de la picadura tiene una mayor concentración salina y un pH mucho más bajo que el resto de la solución. Por ejemplo, dentro de las picaduras de aluminio y hierro el pH suele estar comprendido entre 3 y 4, en tanto que en aceros inoxidable alcanza valores inferiores a 1. Estos valores de pH son independientes del pH de la solución, el cual puede ser mayor a 10.

Estas observaciones se explican a través del siguiente mecanismo de picado. Cuando el metal se corroe pasa a la solución en forma de iones:

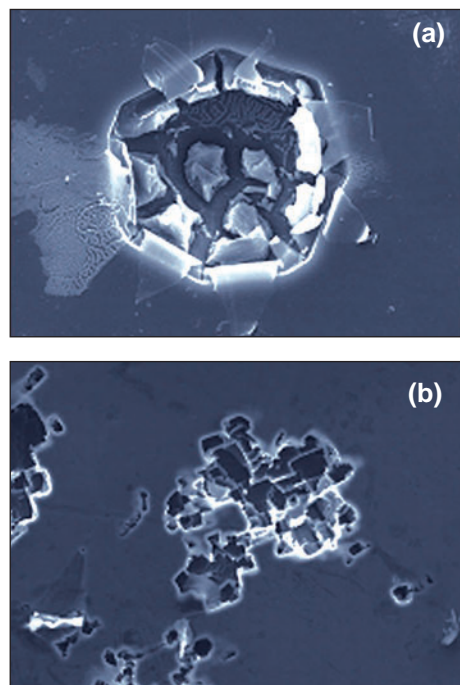


Figura 3.25. (a) Picadura de morfología regular; (b) Picadura de morfología cristalográfica.

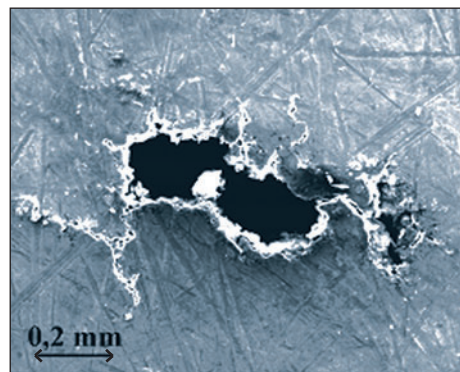


Figura 3.26. Picadura pasante de forma irregular observada en un jarro de cocina de aluminio luego de varios años de uso.



(asumiendo a modo de ejemplo que el metal actúa con valencia 2). A su vez, los iones metálicos reaccionan con las moléculas de agua del medio corrosivo:



La reacción [3.2] muestra una etapa simple de hidrólisis de los iones metálicos. La misma puede continuar de modo que el ion $\text{Me}(\text{OH})^+$ reaccione con otra molécula de agua para dar $\text{Me}(\text{OH})^2$.

Si el medio corrosivo contiene sales de ácidos débiles, o sea sales poco disociadas, los protones producidos en la reacción [3.2] reaccionarán con la sal de ácido débil:



donde L es el anión de un ácido débil. Así, la reacción [3.3] consumirá los protones producidos por la reacción [3.2] y no se observará una modificación importante del pH.

Sin embargo, si el medio contiene, solamente, aniones de ácidos fuertes (cloruros, bromuros, sulfatos) los aniones no captarán protones según la reacción [3.3]. Al sumar las reacciones [3.1] y [3.2] se ve que el proceso de corrosión conduce a una acumulación de protones, es decir, a un descenso del pH o formación de una zona de acidificación localizada. Por otra parte, valores bajos de pH hacen que los óxidos que pasivan a los metales dejen de ser estables. Luego, concluimos que si la disolución del metal ocurre en presencia de sales de ácidos fuertes, desciende el pH y esto conduce a la depasivación localizada del metal y al picado. Por otro lado, la presencia de iones de ácidos débiles (boratos, cromatos, carbonatos) evita el descenso del pH, actuando como inhibidores del picado.

3.2.2.3 Protección contra el picado

De todo lo expuesto se concluye que el picado se puede controlar agregando inhibidores o mediante una adecuada selección de aleaciones. Los inhibidores actúan, generalmente, consumiendo protones y, así, evitan la acidificación localizada. En última instancia, la mejor solución es recurrir a aleaciones que presenten gran resistencia al picado, como por ejemplo, los aceros inoxidable con altos contenido de cromo y molibdeno.

3.2.3 Corrosión bajo tensión

3.2.3.1 Descripción general del fenómeno

La ruptura en forma inesperada de ciertos materiales por la acción del medio ambiente es un problema que, a pesar de haber afectado a la tecnología desde la Edad de Bronce hasta la actualidad, aún no tiene una explicación científica completamente satisfactoria.

Pero,

¿qué es la corrosión bajo tensión? ¿cómo se manifiesta?

Para responder estas preguntas debemos conocer un poco las propiedades de los materiales. La idea de fragilidad está comúnmente asociada a materiales tales como el vidrio o las cerámicas. Si tomamos una pieza de vidrio que se haya partido en dos y unimos ambas partes, encontramos que el conjunto tiene las mismas dimensiones que antes de romperse. Decimos entonces que el material se ha roto en forma frágil, es decir sin deformarse. Por otra parte, materiales como la plastilina se deforman mucho antes de romperse. A este tipo de materiales los denominamos dúctiles. La gran mayoría de los metales son dúctiles. Basta pensar en un alambre de hierro común o en un alambre de algún metal precioso como la plata o el oro para convencerse que los metales pueden ser deformados, extensamente, antes de que se produzca la fractura.

Obviamente, los materiales frágiles son evitados en aplicaciones o estructuras sometidas a fuerzas de tracción. Cuando se trata de calderas, aviones, gasoductos, turbinas, centrales nucleares, implantes para el cuerpo humano, etc., se evitan los materiales frágiles y se opta por los dúctiles. El problema aparece cuando, habiendo elegido un material dúctil, éste se comporta, inesperadamente, como frágil por acción del medio que lo rodea. **Este fenómeno es el que se ha dado en llamar “corrosión bajo tensión”.**

Tal como hemos adelantado, la corrosión bajo tensión es el fenómeno por el cual un material dúctil (metal o aleación) expuesto a la acción de determinado medio corrosivo y en presencia de fuerzas de tracción, se fractura de forma frágil y a niveles de tensión inferiores a las esperadas en ausencia del medio corrosivo (**Figura 3.27**). En la **figura 3.28** se muestran las tres condiciones necesarias, pero no suficientes, para que ocurra el fenómeno de corrosión bajo tensión.

Con respecto a los materiales que sufren corrosión bajo tensión, podemos decir que dicho fenómeno no está limitado a los metales y sus aleaciones sino que los plásticos y los vidrios, también, sufren corrosión bajo tensión. Con respecto al medio ambiente agresivo involucrado, puede ser una solución electrolítica o puede tratarse de otros medios iónicos tales como electrolitos fundidos o no iónicos, soluciones de no-electrolitos en solventes apolares e inclusive medios gaseosos. Las tensiones pueden ser fuerzas externas o tensiones residuales que posea el material como producto del modo de fabricación (cuando un metal es deformado en frío queda sometido a fuerzas internas; éstas sólo pueden ser eliminadas calentando el material durante un determinado lapso, proceso que se conoce como “relevado de tensiones”). La susceptibilidad a la corrosión bajo tensión se presenta sólo para determinadas combinaciones específicas de material y medio corrosivo. En la **tabla 3.1** se muestran algunas combinaciones material-medio corrosivo en donde se ha observado corrosión bajo tensión.

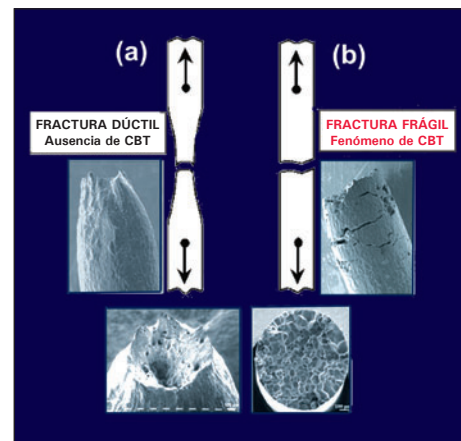


Figura 3.27. (a) Metal sometido a fuerzas de tracción en un medio inerte (fractura dúctil y ausencia de corrosión bajo tensión, CBT). (b) Metal sometido a fuerzas de tracción en un medio corrosivo (fractura frágil y aparición del fenómeno de CBT).

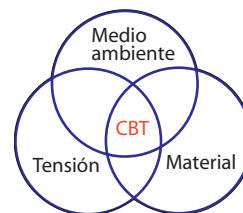


Figura 3.28. Condiciones necesarias, pero no suficientes, para producir corrosión bajo tensión (CBT) en un material.

ALGUNAS DE LAS COMBINACIONES MATERIAL-MEDIO CORROSIVO EN LAS QUE SE HA OBSERVADO EL FENÓMENO DE CORROSIÓN BAJO TENSIÓN. TABLA 3.1

Aleación	Medio
Aceros de baja aleación	Soluciones de nitrato, hidróxido, carbonatos y bicarbonatos
Aceros de bajo contenido de carbono	Electrólitos acuosos, en especial conteniendo ácido sulfhídrico
Aceros inoxidables austeníticos	Soluciones concentradas de cloruro a alta temperatura; vapor contaminado con cloruros
Aleaciones con alto contenido de níquel	Vapor de alta pureza
Latones	Soluciones amoniacales y de nitrito
Aleaciones de aluminio	Soluciones acuosas de cloruro, bromuro y yoduro
Aleaciones de titanio	Soluciones acuosas de cloruro, bromuro y yoduro; líquidos orgánicos; tetróxido de nitrógeno
Aleaciones de magnesio	Soluciones acuosas de cloruro
Aleaciones de circonio	Soluciones acuosas de cloruro; líquidos orgánicos; yodo gaseoso

El fenómeno de corrosión bajo tensión se manifiesta a través de la aparición de fisuras que se propagan en el tiempo hacia el interior del material en dirección perpendicular a la dirección de las fuerzas a las que se encuentra sometido el material (**Figura 3.29**). Estas fisuras no se propagan en forma instantánea, sino que avanzan en el material con una determinada velocidad. La velocidad de propagación de tales fisuras puede variar entre unos pocos milímetros por año hasta varios milímetros por hora. Una de las particularidades de las fisuras por corrosión bajo tensión es que presentan una pequeña abertura (la relación entre la profundidad y el ancho de las fisuras es en general muy grande), lo que hace que la corrosión bajo tensión sea una de las formas más insidiosas de ataque localizado, puesto que las pequeñas fisuras son, en la mayoría de los casos imperceptibles y, sin embargo, llevan a la ruptura total de un componente (**Figura 3.30**).

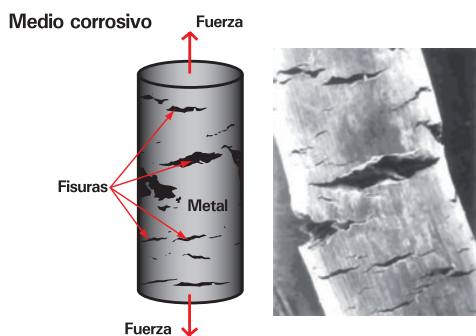


Figura 3.29. Esquema del fenómeno de corrosión bajo tensión, en el cual aparecen fisuras en el material que se propagan perpendicularmente a la dirección de aplicación de la fuerza y fisuras en un alambre de latón.



Figura 3.30. Fisuras en campanas de bronce debidas a corrosión bajo tensión. Catedral de Santiago de Compostela, España.

En su avance hacia el interior del material, las fisuras pueden seguir dos caminos (**Figura 3.31**): o bien la fisura avanza siguiendo los límites de grano (propagación intergranular), o bien avanza a través de los granos (fisuración transgranular). El modo de propagación depende del metal y el medio corrosivo, aunque, en algunos casos, se observan ambos modos de propagación simultánea o consecutivamente (propagación mixta).

3.2.3.2 Antecedentes históricos de corrosión bajo tensión

Es probable que ya en la Edad del Bronce, el hombre haya observado casos de fisuración por corrosión bajo tensión. Estudios arqueológicos muestran que piezas metálicas, particularmente de aleaciones de cobre, sufrían fallas de esta naturaleza. Sin embargo, no fue hasta fines del siglo XIX que se demostró por primera vez que la presencia de tensiones mecánicas sumadas a la acción de un medio corrosivo específico puede llevar a la ruptura frágil de un material dúctil. Se encontró que las aleaciones de oro de 13 quilates, deformadas en frío de manera que estaban sometidas a tensiones residuales, se fisuran cuando se las sumerge en una solución de cloruro férrico. El descubrimiento surgió a raíz del desarrollo de aleaciones nobles con el menor contenido posible de oro para fabricar, entre otras cosas, marcos de lentes. El descubrimiento fue motivado por la alta frecuencia con que estas lentes se fisuraban, posiblemente, por la acción del cloruro contenido en el sudor.

Otro caso importante de corrosión bajo tensión es el del latón (aleación de cobre con alrededor de 30 % de cinc). El descubrimiento ocurrió durante la guerra anglo-boer (a principios del siglo XX), cuando los cartuchos de armas de fuego contruidos en latón y que habían estado almacenados cerca de establos presentaban abundantes fisuras. El problema era que estos cartuchos fisurados explotaban en las armas y causaban más bajas en las tropas propias que en las del enemigo. Luego de numerosos estudios se encontró que el origen del problema radicaba en la combinación de tensiones residuales que tenían los cartuchos con la acción de un medio corrosivo muy específico: el amoníaco que abunda en las zonas cercanas a los establos como resultado de la fermentación.

Con el correr del tiempo se fueron detectando otros metales que sufrían corrosión bajo tensión. Las aleaciones de aluminio (que son livianas y poseen buena resistencia mecánica) presentan características óptimas para la tecnología aeronáutica y aeroespacial. Sin embargo, sufren corrosión bajo tensión y fueron causa de fallas durante la construcción de los dirigibles en Alemania y, más recientemente, en el cohete Saturno y en el módulo lunar, durante el programa Apollo de la NASA. Otra falla por corrosión bajo tensión que sufrió este programa de la NASA fue la fisuración de tanques de combustibles contruidos de una aleación de titanio. Estos tanques se utilizaban para almacenar tetróxido de dinitrógeno N_2O_4 , oxidante muy enérgico que sólo era resistido por el

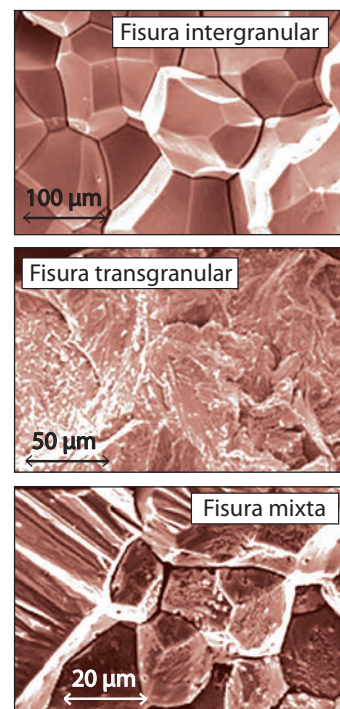


Figura 3.31. Modos de propagación de fisuras por corrosión bajo tensión: intergranular, transgranular y mixta.

titanio. Sin embargo, ocurrieron fallas por corrosión bajo tensión, lo que originó un intenso programa de estudios para determinar las causas de la falla, que representaba un problema muy serio, no solamente por el costo que significaba desechar los recipientes ya fabricados, sino también por el retraso que causaría en el proyecto un cambio de diseño. Finalmente se descubrió que la falla ocurría cuando se usaba N_2O_4 de alta pureza. El proveedor de dicho compuesto, sabiendo que se trataba de un programa de gran interés nacional decidió mejorar la calidad del N_2O_4 . Modificó la línea de producción logrando producir N_2O_4 de 99,99% de pureza, frente al 99,26% de pureza del producto standard. Pero eran las impurezas del producto anterior las que inhibían la corrosión bajo tensión del titanio en dicho medio.

El desarrollo del acero inoxidable sin duda revolucionó las industrias química, alimenticia, farmacéutica y otras, ya que constituye un material relativamente económico que permite manipular productos corrosivos. Sin embargo, este material también sufre corrosión bajo tensión y, en este caso, el agente corrosivo es una simple solución caliente de un compuesto muy extendido en la naturaleza: el cloruro de sodio (sal común). Este hecho es conocido por la comunidad científica desde hace tiempo. Las primeras publicaciones relacionadas con este tema datan del año 1944, a consecuencia de fallas en la industria cafetera y en máquinas para el teñido de lanas. No obstante, no siempre se toman los recaudos necesarios para evitar nuevas fallas.

Prueba de ello es lo que ocurrió en el año 1985, cuando colapsó el cielo raso de una piscina cubierta en Uster, cerca de Zurich, Suiza. El accidente causó 12 muertos y 2 heridos. El techo suspendido de hormigón era de una pieza, de aproximadamente 30 x 40 m, y pesaba unas 160 toneladas. Estaba suspendido por 207 barras de acero inoxidable, 30 de las cuales aparecieron fracturadas por corrosión bajo tensión. El dueño de la empresa constructora y el arquitecto fueron sometidos a juicio y declararon que nadie sabía, hasta 1985, que el acero inoxidable se podía corroer. El fenómeno que produjo la ruptura del techo de las piscinas no fue la corrosión general, sino la corrosión bajo tensión, ocurrida por la acción de las fuerzas a las que estaban sometidas las barras y a un medio ambiente muy húmedo con presencia de cloruro proveniente del cloro agregado a las piscinas, lo que permitió el desarrollo del proceso. El desconocimiento del fenómeno fue lo que produjo la catástrofe. Tanto el dueño como el arquitecto fueron encontrados culpables y condenados a prisión.

El problema se ha seguido repitiendo. Por ejemplo, en Holanda en 2001, un conducto de ventilación de una piscina cubierta se derrumbó por corrosión bajo tensión y ha habido muchos otros casos que no aparecen registrados. Recientemente, se ha tenido conocimiento de otro caso relacionado con un enorme acelerador de partículas, con el cual se busca recrear las condiciones inmediatamente posteriores al "Big Bang."

Se trata del Gran Colisionador de Hadrones (LHC por su sigla en inglés), la mayor y más compleja máquina jamás construida, que podría develar misterios sobre la física y responder interrogantes acerca del universo y su origen. Han participado del Proyecto 150 laboratorios de 34 países distintos. El acelerador es del tipo circular, de 27 km de longitud y está construido en la frontera entre Francia y Suiza. Ha costado 3.800 millones de dólares. Dicho acelerador posee un detector de partículas subatómicas compuesto de un número muy grande de tubos de latón (370.000), doblados en "L" por los cuales circula gas. Una vez finalizada la construcción del detector y antes de que se pusiera en funcionamiento el

acelerador, se encontró que los tubos de latón estaban fisurados por corrosión bajo tensión. Este inconveniente trajo aparejado una demora de un año y medio en el Proyecto, ya que debieron reemplazarse los 370.000 tubos ya instalados. El fenómeno podría haberse evitado, ya que la corrosión bajo tensión del latón es conocida desde la época en que se fisuraban los cartuchos en presencia de amoníaco. Hubiera bastado con realizar un relevamiento de las tensiones de los tubos deformados antes de su instalación. Luego, una vez fisurados, los tubos debieron ser reemplazados. Pero, lo llamativo es que fueron reemplazados por tubos de acero inoxidable, con el convencimiento de que el acero inoxidable no se corroe. Sin embargo, como ya se ha visto, en el caso de las piscinas esto no siempre es cierto. En el caso particular del detector de partículas se sabe que existe una alta humedad en el túnel. Por otra parte, el efecto de la radiación sobre tubos de PVC presentes en el túnel creará un medio muy agresivo (ácido clorhídrico HCl). Si gotas de este ácido cayesen sobre los nuevos tubos de acero inoxidable las consecuencias podrían ser nuevamente negativas, pues, se sabe que el acero inoxidable, sufre corrosión bajo tensión, en atmósfera de HCl, a temperatura ambiente. La conclusión que se obtiene de este hecho es que la cantidad de información acumulada es tan grande que ningún ser humano puede conocer todo. Por lo tanto, ningún proyecto serio se puede llevar adelante sin un enfoque interdisciplinario.

3.2.3.3 Modelos que explican el fenómeno de corrosión bajo tensión

A lo largo de los años se han propuesto numerosos modelos para explicar el fenómeno de corrosión bajo tensión. Algunos de ellos han tenido que ser descartados con el correr del tiempo al conocerse mejor la estructura de los metales. Otros están aún vigentes, pero ninguno de ellos ha sido totalmente exitoso a la hora de explicar el efecto de cada una de las variables sobre el fenómeno. En la Argentina, en la División Corrosión de la Comisión Nacional de Energía Atómica (CNEA), el Profesor Dr. José Galvele, investigador del Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET), se ha dedicado extensamente a estudiar el fenómeno de corrosión bajo tensión y ha propuesto un mecanismo que explica satisfactoriamente el porqué y a qué velocidad ocurre el fenómeno. Este mecanismo, que se ha dado en llamar “Mecanismo de movilidad superficial” (por razones que luego se explicarán brevemente), presenta la ventaja, a diferencia de otros, de que permite predecir nuevos casos de corrosión bajo tensión y la velocidad de propagación de fisuras a partir de ciertas propiedades del metal, del medio agresivo y de la temperatura. Sin embargo, este mecanismo aún no ha tenido aceptación general a pesar de haber sido aplicado exitosamente en muchos casos.

Como ya se ha explicado con anterioridad, los metales son sólidos cristalinos, en los cuales los átomos están perfectamente ordenados. Sin embargo, existen defectos en la estructura cristalina de los metales. Uno de estos defectos se denomina “vacancia” y es la ausencia de

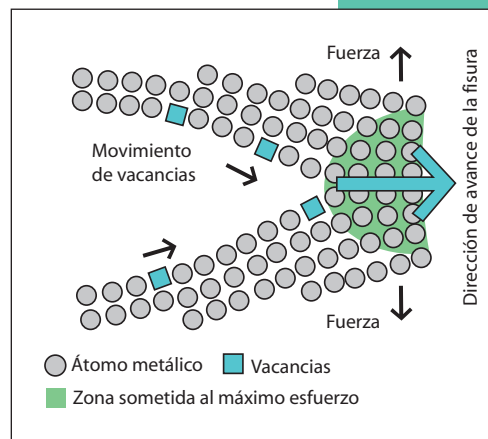


Figura 3.32. Esquema del avance de la fisura en una red metálica.

un átomo de metal dentro de la estructura. Todos los metales poseen cierta concentración de vacancias o sitios en los que falta un átomo. Según el modelo de movilidad superficial, las fisuras se propagan en el metal cuando las vacancias se mueven hacia la punta de la fisura: cada vez que una vacancia llega a la punta de la fisura, ésta avanza una pequeña longitud (aproximadamente, el tamaño de un átomo) (**Figura 3.32**).

Pero,

¿qué es lo que hace que las vacancias se muevan hacia la punta de la fisura permitiendo el avance de la misma?

La movilidad de las vacancias está regulada, entre otras cosas, por la temperatura y por la presencia de ciertos compuestos sobre la superficie del metal. La temperatura aumenta la movilidad de las vacancias, produciendo un aumento de la velocidad con que se propagan las fisuras. Por otra parte, cuando el metal es expuesto a un determinado medio ambiente, se forman compuestos que se depositan sobre la superficie del mismo. Si los compuestos formados poseen bajo punto de fusión, la movilidad de las vacancias aumenta. Además, la existencia de tensiones también favorece el movimiento de las vacancias hacia la punta de la fisura. Por todo lo expuesto se concluye que, en la medida en que se forme un compuesto de bajo punto de fusión y que existan fuerzas de tracción sobre el metal, la presencia de algún defecto sobre la superficie del mismo, hará que una fisura comience a crecer a partir de allí y avance dentro del metal hasta que éste se rompa. Esta es la base del “mecanismo de movilidad superficial”.

A partir de principios termodinámicos es posible hallar una ecuación para calcular la velocidad de avance de las fisuras. Este desarrollo teórico ha sido satisfactoriamente comprobado mediante experimentos en los cuales se ha medido la velocidad de propagación de fisuras, encontrándose buena correlación entre los valores predichos por la teoría y los medidos experimentalmente. Quedan todavía algunas cosas por explicar, pero teniendo en cuenta la complejidad del tema podemos afirmar que es muy probable que el “mecanismo de movilidad superficial” apunte en la dirección correcta, aunque, como toda teoría, necesite quizás de alguna corrección. Según el propio Dr. Galvele la dificultad radica en que no se sabe qué es lo que está ocurriendo a nivel atómico en el fondo de la fisura. Se espera, por lo tanto, que aparezca alguna técnica experimental que responda a esta pregunta, o el modelo computacional lo suficientemente sofisticado como para proveer esta información.

3.2.3.4 Métodos para combatir la corrosión bajo tensión

Los métodos para combatir la corrosión bajo tensión deben tener en cuenta las condiciones necesarias para que se produzca el fenómeno. Por ello, las medidas preventivas a adoptar pueden ser:

- eliminar las tensiones mecánicas, residuales o de servicio. Las tensiones residuales pueden ser eliminadas mediante adecuados tratamientos térmicos. Otra forma es convertir

las tensiones de tracción en tensiones superficiales de compresión mediante el bombardeo superficial con esferas de acero o de otro tipo (granallado). Las tensiones de servicio, por su parte, son prácticamente imposibles de eliminar;

- actuar sobre el medio corrosivo eliminando los iones agresivos que inducen al fenómeno, ya sea por destilación, desmineralización, degasificación, etc. En caso de no ser posible, se pueden agregar inhibidores al medio para contrarrestar su efecto;
- utilizar recubrimientos orgánicos que actúen como barrera entre el medio agresivo y el material para evitar el fenómeno, principalmente cuando estos recubrimientos son aplicados conjuntamente con inhibidores;
- modificar la aleación utilizando materiales con el agregado de determinados aleantes que disminuyen la susceptibilidad al fenómeno;
- realizar tratamientos superficiales. La modificación química y física de la superficie produce modificaciones importantes en el comportamiento de un material dado. Por ejemplo, los aceros de alta resistencia mejoran sus propiedades frente a la corrosión bajo tensión cuando se les efectúa un descarburizado superficial. El bombardeo superficial con esferas de acero, como ya se vio, también mejora las propiedades.

3.2.4 Corrosión-fatiga

3.2.4.1 Fatiga de los materiales

Se denomina fatiga a la tendencia de un material a fracturarse bajo la acción repetida de fuerzas cíclicas. Generalmente, estas fallas ocurren a niveles de tensiones bajos (menores al límite de fluencia del material) y luego de muchas aplicaciones cíclicas de las tensiones. En estos casos se origina una fisura por la fatiga y ésta se propaga hasta que el material se fractura. Al examinar una estructura que haya fallado por fatiga se observa que la falla comenzó en una grieta microscópica o en otro defecto similar. En cada ciclo de carga, la grieta va en aumento. Durante las cargas sucesivas, la grieta se va propagando por toda la sección y el material no dañado resulta insuficiente para soportar las cargas, entonces, de forma abrupta ocurre la rotura del elemento debido a la sobrecarga estática. Aun en el vacío, en gases inertes y en líquidos inertes como por ejemplo aceites, aparecen fisuras aunque la amplitud de la carga aplicada sea inferior al límite de ruptura del material.

Los ensayos para evaluar si un determinado material es susceptible a la fatiga son realizados sometiendo el material a tensiones o cargas cíclicas de varias magnitudes (S) y registrando el número de ciclos necesarios para que se produzca la fractura (N). Los resultados de tales ensayos son ejemplificados en la **figura 3.33**. Por medio de estos ensayos se encuentra, por ejemplo, que el tiempo de

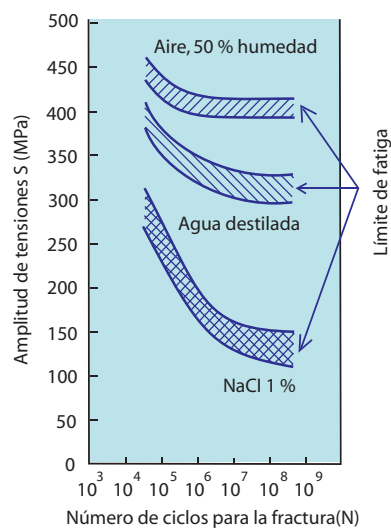


Figura 3.33. Curvas S-N para un acero ensayado en aire (50% humedad), en agua destilada y en solución de cloruro de sodio 1%.

vida de un acero u otra aleación ferrosa sometida a fatiga a bajos niveles de tensiones, es independiente del nivel de tensiones y este valor es llamado "límite de fatiga". En general, se asume que si un metal es tensionado por debajo de su límite de fatiga, perdurará un número infinito de ciclos sin fracturarse, es decir que es inmune al fenómeno de fatiga. Por su parte, los materiales no ferrosos tales como el aluminio y el magnesio, no poseen límite de fatiga. Su resistencia a la fatiga disminuye a medida que el nivel de tensiones disminuye, pero no llega a ser independiente del nivel de las mismas.

3.2.4.2 Corrosión-fatiga: descripción del fenómeno

Por su parte, la corrosión-fatiga puede ser definida como la acción combinada de un medio agresivo y fuerzas cíclicas, que conducen a la ruptura prematura del material. En esta definición, el término "combinada" debe ser enfatizado, puesto que ha sido demostrado que ni la aplicación de tensiones cíclicas por sí mismas (por ejemplo, en aire) ni el ataque corrosivo debido al medio, aplicados en forma separada, producen el mismo daño que su acción conjunta. Esto es, un material precorroido no muestra, necesariamente, una reducción en su resistencia a la fatiga, mientras que un material prefatigado al aire tampoco incrementa su velocidad de corrosión. En la **Figura 3.33** se muestra el efecto de la corrosión-fatiga para un acero en agua destilada y en solución acuosa de cloruro de sodio. Se puede observar que en estos medios el material sufre una brusca disminución de su resistencia a la fatiga.

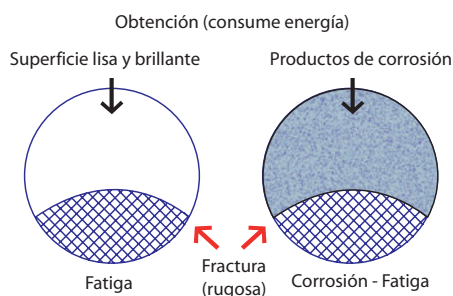


Figura 3.34. Esquema de las diferencias entre la superficie de fractura correspondiente a un fenómeno de fatiga "pura" y la correspondiente a corrosión-fatiga.

Como se ha mencionado anteriormente, los materiales se fracturan por fatiga y por corrosión-fatiga. Las superficies de fractura de los materiales que han sufrido fatiga "pura" son diferentes de las que han sufrido corrosión-fatiga. Mientras que en el primer caso se observa siempre una zona que corresponde a una superficie lisa y brillante, que es la que corresponde al fenómeno de fatiga, en el segundo caso puede ocurrir que la zona correspondiente al fenómeno de corrosión-fatiga se encuentre enmascarada por productos de corrosión que se van formando a medida que la fisura progresa (**Figura 3.34**). La mayoría de los casos observados de fallas por fatiga, son en realidad fallas por corrosión-fatiga, puesto que únicamente la fatiga que se produce en el vacío puede ser denominada como fatiga "pura". Se ha observado que para varios metales, aún el aire tiene una fuerte influencia al incrementar la velocidad de propagación de las fisuras por fatiga.

La primera observación de corrosión-fatiga data de 1917 cuando se notó el efecto que tenía el agua de mar sobre cables de acero. En este caso, obviamente, las fuerzas cíclicas eran originadas por las mareas y el movimiento del mar. En la actualidad, se le asigna una gran importancia al estudio de la corrosión-fatiga, debido a las roturas catastróficas potenciales en estructuras aeroespaciales, nucleares y marinas (plataformas offshore, submarinas), etc., y aunque es generalmente aceptado el hecho de que la corrosión-fatiga en medios acuosos es un proceso electroquímico, no se ha en-

contrado hasta el momento un mecanismo que sea capaz de explicar completamente el porqué del decrecimiento de la resistencia a la fatiga de un material en un medio corrosivo y la influencia de las diversas variables involucradas en el proceso.

3.2.4.3 Factores que afectan el fenómeno de corrosión-fatiga

Los factores ambientales influyen fuertemente en la resistencia a la corrosión-fatiga. En fatiga “pura”, la frecuencia del ciclo de tensiones tiene poca influencia sobre el fenómeno. Este hecho es muy ventajoso puesto que los ensayos pueden llevarse a cabo rápidamente a altas frecuencias del ciclado de tensiones. Sin embargo, la corrosión-fatiga es fuertemente afectada por el ciclo de tensiones, siendo más pronunciada a bajas frecuencias. Esta dependencia puede ser debida al hecho de que a bajas frecuencias, se produce un mayor contacto metal-medio corrosivo para un mismo número de ciclos. Luego, al evaluar la susceptibilidad a la corrosión-fatiga es importante llevar a cabo los ensayos bajo las mismas condiciones experimentales que las que se encuentran en la práctica.

La presencia de determinados agentes corrosivos: el contenido de oxígeno, la temperatura, el pH y la composición de la solución influyen en la corrosión-fatiga. Por ejemplo, el hierro, los aceros, los aceros inoxidables y los bronce al aluminio poseen buena resistencia a la corrosión-fatiga en agua. Sin embargo, en agua de mar, los bronce al aluminio y los aceros inoxidables austeníticos retienen el 70 u 80% de su resistencia a la fatiga y las aleaciones con alto contenido de cromo sólo retienen el 30 ó 40%.

Los ensayos para determinar si un material es susceptible a la corrosión-fatiga son llevados a cabo aplicando tensiones cíclicas para lo cual se emplean máquinas hidráulicas. En estos ensayos se registra el número de ciclos hasta la fractura. Los resultados obtenidos son graficados en una curva del tipo S-N: la amplitud del ciclo de tensiones como una función del número de ciclos hasta la rotura (**Figura 3.33**).

3.2.4.4 Mecanismos tendientes a explicar el fenómeno de corrosión-fatiga

A la hora de explicar el fenómeno de corrosión-fatiga, ninguna de las teorías propuestas da una explicación exhaustiva. En general, estas teorías están basadas en alguno de los siguientes fenómenos:

- *existencia de concentración de tensiones en la base de picaduras creadas por un proceso corrosivo.* Esta propuesta se basa en la observación de que los materiales que fallaron por corrosión-fatiga presentan gran cantidad de fisuras que se originan en picaduras hemisféricas sobre la superficie del material;

- *ataque electroquímico donde se produce la ruptura de películas protectoras.* La ruptura de la película pasiva debida a las tensiones mecánicas incrementaría el ataque corrosivo en dichas zonas. Según esta explicación bajas frecuencias permitirían dar tiempo para la reparación de la película y se encontraría un aumento de la resistencia a la corrosión-fatiga;
- *efecto de moléculas adsorbidas sobre el metal.* Esta explicación se basa en el hecho de que la resistencia mecánica de un acero puede ser reducida por el mojado de la superficie con agua, alcohol y otros agentes químicos. Dicho mojado produce una dilatación en el cuerpo sólido debido a la reducción de la energía superficial, y consecuentemente la posterior deformación mecánica puede ser llevada a cabo más fácilmente;
- *ataque electroquímico que ocurre, preferencialmente, sobre áreas deformadas del metal.* El metal distorsionado actuaría como ánodo mientras que el metal sin deformar actuaría como cátodo. Luego, las fisuras avanzarían por la combinación de una acción mecánica con una electroquímica. Según este mecanismo la corrosión-fatiga aparecería cuando el metal es tensionado cíclicamente y cuando los átomos en la punta de la fisura se transforman en electroquímicamente activos. Si estos átomos no están activos (condición estática) el material deja de ser susceptible al fenómeno.

3.2.4.5 Prevención de la corrosión-fatiga

La prevención del fenómeno de corrosión-fatiga puede llevarse a cabo de las siguientes formas:

- reduciendo o eliminando las tensiones sobre el componente en cuestión. Si se trata de tensiones externas, se debe modificar el diseño de la estructura. Por ejemplo, se ha encontrado corrosión-fatiga en materiales sometidos a vibraciones. Por lo tanto en la etapa de diseño se debe asegurar la ausencia de vibraciones estructurales significativas. Por otro lado, si se trata de tensiones internas del material se puede optar por realizar tratamientos térmicos de relevados de tensiones, o por el granallado de la superficie que induce la presencia de tensiones de compresión (las cuales son inofensivas);
- usando inhibidores de corrosión;
- realizando recubrimientos tales como zinc electrodepositado, níquel, cobre o nitruros depositados sobre la superficie del material de manera que lo protejan del medio ambiente;
- utilizando materiales con bajo límite de fluencia (en la medida de lo posible). El aumento del límite de fluencia de un material, mejora la resistencia a la fatiga “pura”, pero tiene efectos opuestos sobre la corrosión-fatiga. En el caso de resistencia de la fatiga “pura”, las aleaciones con alto límite de fluencia ven dificultada la formación de fisuras. Sin embargo, una vez que se nucleó una fisura en un material de alto límite de fluencia, ésta generalmente se propaga mucho más rápidamente que en un material de bajo límite de fluencia. Dado que en la corrosión-fatiga las fisuras son nucleadas por la acción corrosiva del medio, los materiales de alto límite de fluencia presentan una baja resistencia a la corrosión-fatiga.

3.2.5 Corrosión microbiológica

3.2.5.1 Generalidades

La corrosión microbiológica es un proceso de corrosión electroquímica en el cual participan microorganismos. El sistema de dos componentes (metal+solución) presente en la corrosión electroquímica cambia a un sistema de tres componentes (metal+solución+microorganismos). Por ende, la corrosión microbiológica constituye un área de estudio interdisciplinario donde deben aunarse criterios de varias especialidades científicas. A partir de la década del 60 la cantidad creciente de problemas de ensuciamiento biológico y corrosión debida a la presencia de microorganismos en diversas industrias (principalmente en la del petróleo y sus derivados) ha motivado que se haya tomado mayor conciencia de la necesidad de entender mejor estos procesos y desarrollar métodos de protección y prevención.

La corrosión microbiológica se presenta en numerosas industrias. El 50% de los casos de corrosión en estructuras metálicas enterradas en suelos (cañerías de distribución) son de origen biológico. La industria del petróleo también presenta numerosos problemas de corrosión y ensuciamiento biológico. La corrosión microbiológica de tanques integrales de aviones construidos en aleaciones de aluminio, así como los problemas de taponamiento de filtros y mal funcionamiento del instrumental de medida e inyectores, es reconocida en la aviación comercial y militar desde el uso masivo de aviones a retropropulsión como consecuencia de los contaminantes microbianos de los combustibles tipo querosene.

Obviamente, la presencia de microorganismos también afecta a la industria naval en general, atacando cascos de embarcaciones, motores marinos, tanques de combustibles y plataformas marinas de extracción de petróleo. Otras actividades industriales afectadas por la corrosión microbiológica son la distribución y almacenamiento de agua potable, las industrias petroquímicas y de procesos químicos, alimentaria, de producción de papel, refinerías de alcohol, etc. Finalmente, entre otros casos relacionados con degradación microbiana cabe citar el deterioro del mármol, del hormigón y la destrucción de la madera.

En la corrosión microbiológica, la acción de los microorganismos tiene lugar en la interfase entre el metal y el líquido circundante, en donde se forma una biopelícula. En general, los tamaños de los microorganismos involucrados en los procesos de corrosión (bacterias, hongos, levaduras y microalgas) varían bastante, pero se encuentran dentro del orden de los micrómetros. Estas dimensiones tan pequeñas permiten que los microorganismos puedan colonizar áreas generalmente inaccesibles como el interior de picaduras y resistir a la fuerza de desplazamiento proveniente del flujo de líquido en una tubería. Las reducidas dimensiones y peso, a su vez, facilitan una rápida dispersión de los microorganismos por los factores ambientales. Estos factores, sumados a la gran capacidad de multiplicación de los microorganismos (una bacteria se reproduce con un tiempo de generación promedio de 30 minutos, de modo que de una sola célula inicial se originan un millón de células en tan solo 10 horas), permiten entender que la interfase metal/solución puede ser totalmente modificada por la presencia microbiana en pocas horas.

La pregunta que surge es ¿por qué la presencia de bacterias sobre la superficie de un metal puede resultar nociva para el mismo? La razón es que gran parte de los productos metabólicos producidos por los microorganismos son de naturaleza corrosiva y transforman el medio circundante al metal de inerte en agresivo. Además, la alta relación superficie/volumen de la mayoría de los microorganismos les permite interactuar en forma muy activa con el medio líquido circundante haciendo que un proceso de corrosión incremente su velocidad en mil a cien mil veces.

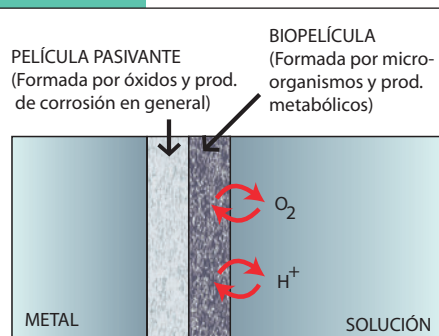


Figura 3.35. Esquema idealizado de la interfase metal-solución en presencia de una biopelícula. Se muestra la transferencia a través de la interfase de los dos reactivos más importantes en los procesos de corrosión.

En presencia de microorganismos la interfase metal/solución se cubre de depósitos orgánicos vivos o de sus productos de descomposición, proceso denominado *bioensuciamiento*. Los microorganismos se adhieren firmemente a casi todas las superficies que se sumergen en un medio acuoso. Estas células microbianas inmovilizadas en la interfase crecen y se reproducen produciendo además, material polimérico extracelular. Esta producción de material polimérico es propia de los microorganismos encontrados en ambientes industriales y naturales caracterizados por la presencia de bajos niveles de nutrientes y no se encuentra en los microorganismos cultivados en laboratorio en medios ricos en nutrientes. La biopelícula puede alcanzar rápidamente un espesor cercano a dos milímetros y puede contener aproximadamente un millón de bacterias o varios cientos de miles de microalgas por centímetro cuadrado. Luego de establecida esta microcomunidad, es seguida por la colonización de microorganismos de mayores dimensiones,

fácilmente visibles a simple vista en instalaciones portuarias, cascos de embarcaciones o instalaciones fuera de la costa. La presencia de biopelículas en el casco de una embarcación puede ser aceptada sin consecuencias importantes como no sean el aumento de la fricción con el agua y el consiguiente incremento del consumo de combustible, pero su presencia en la superficie interna de tubos de intercambiadores de calor puede ser altamente perjudicial. Así, la existencia de una película de 250 micrómetros de espesor puede ocasionar una reducción de hasta un 50% en el coeficiente de transferencia de calor en un equipo intercambiador de energía térmica oceánica.

Un esquema simplificado de la interfase metal/solución en presencia de una biopelícula es mostrado en la **figura 3.35**, en la cual se ha señalado la transferencia a través de la estructura mixta (película pasivante inorgánica/biopelícula) de protones y oxígeno, reactivos importantes del proceso de corrosión. Si se considera que los microorganismos pueden alterar la concentración o difusión de esas dos especies a través de la respiración (consumo de oxígeno) o la producción de metabolitos ácidos (producción de protones) se puede comprender la importancia de las biopelículas en las reacciones de corrosión.

3.2.5.2 Mecanismos de corrosión microbiológica

A continuación se presentan los ejemplos más frecuentes de corrosión microbiológica, con sus correspondientes mecanismos, clasificando estos casos según el efecto que los microorganismos producen sobre el medio:

- corrosión debida a la formación de ácidos;
- corrosión por la acción de bacterias reductoras;
- corrosión por aireación diferencial;
- corrosión por la acción combinada de bacterias;

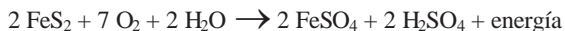
3.2.5.2.a Corrosión debida a la formación de ácidos

Un grupo de bacterias del género *Thiobacillus* oxida al azufre y a sus compuestos con la producción de ácido sulfúrico que actúa como agente corrosivo. Estas bacterias son aerobias y autotróficas, es decir necesitan del oxígeno y sintetizan su propio material celular a partir de compuestos inorgánicos de nitrógeno y carbono (**Figura 3.36**). La energía para dicha síntesis proviene justamente de la oxidación del azufre y sus compuestos a ácido sulfúrico, a través de la siguiente reacción:



La temperatura óptima para el crecimiento de estas bacterias está entre los 25 y 30°C, y no sobreviven por encima de los 60°C. Sus procesos metabólicos originan pH cercanos a 2. Como ejemplo de corrosión causada por estas bacterias, cabe señalar la destrucción de tuberías de hormigón o de aceros al carbono que conducen aguas poluídas y que contienen H_2S , aunque también la fuente de azufre puede ser la misma atmósfera poluída. La protección contra esta forma de corrosión se basa en eliminar la fuente de azufre, el empleo de protección catódica (que se describirá más adelante) o la sustitución de tubos de acero o de cemento por tubos plásticos como polietileno o poliéster reforzado con fibra de vidrio.

Otro ejemplo lo constituyen las bacterias del género *Ferrobacillus ferrooxidans*, capaces de acelerar la oxidación de depósitos de pirita (FeS_2) a ácido sulfúrico:



Estas bacterias son responsables de la oxidación de pirita a ácido sulfúrico en minas de carbón y de oro, y debido a la naturaleza ácida del agua generada, se produce corrosión en las máquinas de bombeo y en todas las instalaciones de las minas. La protección contra la corrosión está dada por el empleo de materiales resistentes al ácido sulfúrico en bombas y cañerías o por la neutralización de la acidez mediante el agregado de cal (CaO).

3.2.5.2.b Corrosión por la acción de bacterias reductoras

El hierro en medios desaireados tales como aguas o suelos, normalmente no sufre una corrosión considerable. Sin embargo, en ciertos casos se presenta una corrosión impor-

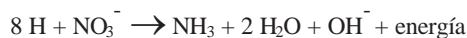


Figura 3.36. Bacteria *Acidithiobacillus ferrooxidans* responsable de oxidar al azufre y a sus compuestos. El nombre de esta bacteria indica varias cosas: *Acidithiobacillus*, es acidófilo, porque crece en pH ácido, es thio, porque es capaz de oxidar compuestos de azufre y es un bacillus, porque tiene forma de bastón, y ferrooxidans, porque además puede oxidar el hierro.

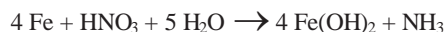
tante. Eso ocurre en aguas o suelos húmedos que contienen bacterias capaces de utilizar en sus metabolismos hidrógeno libre o combinado con compuestos orgánicos. Dentro de dichas bacterias se encuentran las siguientes:

- bacterias reductoras de nitrato (*Micrococcus denitrificans*);
- bacterias reductoras de dióxido de carbono (*Methanobacterium omeliansky*);
- bacterias reductoras de sulfato (*Desulfovibrio desulfuricans*).

Las reacciones a las que dan lugar son, respectivamente:



Tomando como ejemplo la corrosión del hierro, las reacciones correspondientes son:



Estas bacterias, que son anaerobias, y que por lo tanto se desenvuelven en ausencia de aire, obtienen la energía necesaria para sus procesos metabólicos a partir de las reacciones arriba señaladas.

En el campo de la corrosión, los casos más frecuentes son los relacionados con la presencia de bacterias reductoras de sulfato. Estas bacterias se encuentran generalmente en regiones estancas, debajo de depósitos, en el interior de picaduras, en filtros (principalmente de arena), alrededor de estructuras enterradas o en pozos de recuperación secundaria de petróleo.

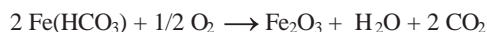
Como métodos de protección para este tipo de corrosión podemos citar los siguientes:

- protección catódica;
- revestimientos protectores como asfalto, concreto, etc;
- empleo de materiales no ferrosos como caños plásticos y en algunos casos cobre, aluminio o plomo;
- empleo de cromatos como inhibidores del crecimiento de bacterias. Este método es empleado en sistemas cerrados, como intercambiadores, tanques de almacenamiento, sistemas de agua caliente, etc., aunque en los últimos años, y por razones ecológicas, se trata de evitar el uso de cromatos;
- empleo de bactericidas, tales como telurito de potasio, bromuro de cetil piridinio, o-nitrofenol, selenuros inorgánicos, fenoles halogenados (pentaclorofenóxido de sodio es el de mejores resultados), cloro, sales de amonio cuaternario, imidazolin, etc.

3.2.5.2.c Corrosión por bacterias oxidantes del hierro

Varios microorganismos tales como algas, hongos y bacterias forman productos metabólicos insolubles que quedan adheridos a la superficie metálica bajo la forma de películas o tubérculos. Los sistemas de refrigeración presentan condiciones particularmente adecuadas para la supervivencia y crecimiento de los microorganismos (temperatura y presencia de nutrientes) y, en ellos, se produce un gran desarrollo bacteriano. Por ejemplo, las bacterias aerobias del hierro tales como la *Gallionella ferruginea*, oxidan los iones Fe^{2+} presentes en el agua a iones Fe^{3+} , que forman $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ o $\text{Fe}(\text{OH})_3$ insolubles. Estas bacterias se desarrollan en un ámbito de temperaturas entre 0 y 40°C, siendo el rango óptimo entre 6 y 25°C, y a valores de pH entre 5,5 y 8,2, siendo el mejor 6,5.

Si el agua del sistema de refrigeración contiene bicarbonato de hierro (II) soluble, se tiene la siguiente reacción que es acelerada por las bacterias del hierro:



El óxido férrico (Fe_2O_3), insoluble, se adhiere a las paredes de las cañerías formando tubérculos que ocasionan inconvenientes tales como la disminución del diámetro de la cañería imposibilitando altos caudales y las interferencias en la transferencia de calor.

Para evitar los inconvenientes causados por las bacterias del hierro, las medidas más importantes a tomar son:

- remover el hierro del agua oxidándolo por aireación o por cloración y luego filtrándolo;
- precipitar el hierro durante el proceso de ablandamiento del agua por medio de hidróxido de calcio y burbujeo de aire;
- usar biocidas;
- limpiar periódicamente el sistema. Esta limpieza puede ser efectuada con el sistema parado o en funcionamiento. En sistemas parados se puede emplear ácido clorhídrico que contenga inhibidores de corrosión. Para sistemas en operación deben usarse reactivos no ácidos, conteniendo complejantes del hierro tales como el etilendiamino tetraacetato de sodio o el gluconato de sodio conjuntamente con agentes dispersantes y tensioactivos;
- emplear inhibidores como silicato de sodio o polifosfatos que evitan la formación de tubérculos.

3.2.5.2.d Corrosión por la acción combinada de bacterias

Varios casos de corrosión microbiológica son debidos a la acción simultánea de diversas bacterias, como por ejemplo:

- reducción de sulfato y formación de un medio ácido: en este caso actúan conjuntamente las bacterias reductoras de sulfato, formando H_2S que luego es oxidado a H_2SO_4 por la especie *Thiobacillus thiooxidans*;

- acción conjunta de bacterias reductoras de sulfato y bacterias del hierro que actúan simultáneamente cuando en el centro de los tubérculos ocasionados por las bacterias del hierro, crecen bacterias anaerobias reductoras del sulfato, ocasionando corrosión localizada por debajo de los tubérculos y produciendo picaduras. Cuando se remueve un tubérculo de $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ se observa un residuo negro de sulfuro de hierro (FeS) y un residuo oscuro de magnetita (Fe_3O_4), producto formado por un proceso de corrosión localizada.

3.2.5.3 Protección general contra la corrosión microbiológica

Como medidas generales y más importantes contra la corrosión ocasionada por el crecimiento microbiano deben ser citadas las siguientes:

- limpieza sistemática de los equipos: puede ser química o mecánica;
- eliminación de áreas estancas: esta medida en general dificulta el crecimiento microbiano;
- empleo adecuado de biocidas: puede ser efectuado por medio de la adición continua de pequeñas cantidades o por el agregado periódico de grandes cantidades. En algunos casos suele emplearse una mezcla de biocidas o alternar el tipo empleado a efectos de evitar que los microorganismos generen resistencia a determinados biocidas;
- aireación: evita el desarrollo de bacterias reductoras de sulfato que son anaerobias;
- variación del pH: a pH elevados se dificulta el desarrollo de bacterias. No es aconsejable la disminución del pH debido a que el medio ácido generado es frecuentemente corrosivo;
- revestimientos: para la protección externa de cañerías enterradas se aconseja usar revestimientos de polietileno, PVC o alquitrán;
- protección catódica: además de proteger a los aceros al carbono de otros tipos de corrosión, genera sobre la interfase metal-medio un pH alcalino que impide el desarrollo de bacterias (esto se describirá en detalle en la próxima sección).

□ 3.3 Métodos generales de protección contra la corrosión

Básicamente, todos los métodos que existen para lograr controlar la corrosión de los materiales metálicos son intentos para interferir con el mecanismo que la genera, de manera tal que se pueda hacer que ésta sea lo más lenta posible. Para que exista el fenómeno de corrosión deben existir simultáneamente una reacción anódica (la disolución del metal), una reacción catódica (que consume los electrones generados en la reacción anódica), un conductor metálico y una solución conductora, además de una diferencia de potencial entre los electrodos o zonas anódicas y catódicas. Si se elimina alguno de estos componentes será factible detener al proceso de corrosión. En la práctica, existen tres maneras de lograr esto:

- 1) empleando recubrimientos protectores. Esto puede lograrse mediante el empleo de pinturas o resinas, depósitos metálicos de espesor suficiente o por la aplicación de

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

- 2) protegiendo catódicamente. Por ejemplo, si se conecta eléctricamente al acero con un metal más activo (cinc o magnesio), se puede 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. Éste es el principio de la protección catódica, que también se puede lograr “inyectando” electrones al metal que se quiere proteger;
- 3) agregando inhibidores de corrosión. La adición en el medio agresivo de ciertas sustancias, llamadas inhibidores, puede llegar a disminuir o detener el proceso de corrosión. En la práctica, esto lleva a una modificación del entorno o medio ambiente al cual está expuesto el metal.

A continuación se verá con cierto detalle, en qué consiste cada una de las tres maneras propuestas de luchar contra la corrosión.

3.3.1 Recubrimientos protectores

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

Dentro de los recubrimientos no-metálicos se pueden incluir a las pinturas, barnices, lacas, resinas naturales o sintéticas y a las grasas, ceras y aceites empleados durante el almacenamiento o transporte de materiales metálicos ya manufacturados y que proporcionan una protección temporal. También se encuentran dentro de este grupo a los recubrimientos orgánicos de materiales plásticos tales como esmaltes vitrificados resistentes a la intemperie, al calor y a los ácidos.

Por su parte, los recubrimientos metálicos pueden lograrse mediante la electrodeposición de metales como el níquel, cinc, cobre, cadmio, estaño, cromo, etc.; por inmersión en metales fundidos tal como el cinc (galvanizado en caliente) o aluminio (aluminizado), etc.; o por proyección del metal fundido tal como el cinc, aluminio, estaño y plomo mediante el empleo de una pistola atomizadora.

También es posible realizar un recubrimiento metálico por reducción química, sin el pasaje de corriente, por medio de un proceso denominado *electroless*. Por ese procedimiento se pueden lograr depósitos de níquel, cobre, paladio, etc. Los recubrimientos formados por modificación química de la superficie del metal son los denominados recubrimientos de conversión, y 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 los recubrimientos de fosfato, de cromato y los producidos por anodizado.

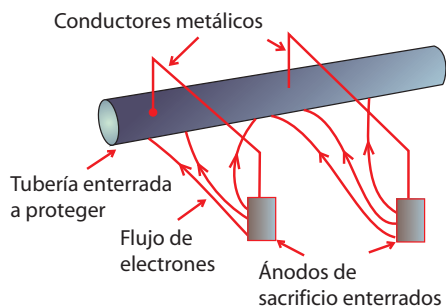


Figura 3.37. Protección catódica de estructuras enterradas mediante el empleo de ánodos de sacrificio.

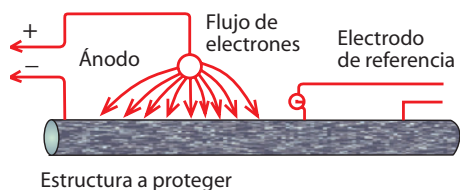


Figura 3.38. Protección catódica mediante el empleo de corriente impresa.

El fosfatado se aplica, principalmente, al acero, pero también puede realizarse sobre cinc y cadmio y consiste en tratar al material 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. El recubrimiento de cromato se puede 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. Finalmente, los recubrimientos producidos por anodizado consisten en efectuar un proceso electrolítico en el cual sobre el metal tratado se produce 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.

Entre los recubrimientos con modificación de la superficie del metal también se pueden incluir los procesos de cementación. En este proceso, se convierte la superficie externa de la parte 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, polvo de aluminio o un compuesto gaseoso de cromo. Se obtienen capas de un considerable espesor y muy resistentes a la corrosión.

3.3.2 Protección catódica

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. Como la corrosión es un fenómeno electroquímico, se puede intentar combatirlo conectando eléctricamente 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 de manera de "obligarlo" a que se encuentre dentro de la zona de *Inmunidad* del Diagrama de Pourbaix. El primer caso constituye la protección catódica con los denominados *ánodos de sacrificio* y el segundo la protección catódica por *corriente impresa*.

Una estructura puede ser protegida contra la corrosión mediante un ánodo de sacrificio, conectando eléctricamente al metal que se quiere proteger con uno más activo, que es el que actuará como ánodo de sacrificio. De esta manera la estructura actuará como cátodo y quedará protegida por el "sacrificio" del ánodo que se corroerá. Este método se utiliza cuando resulta inconveniente una fuente externa de corriente (ver más adelante protección por

corriente impresa) y los ánodos de sacrificio más habituales son de magnesio, aleaciones base de magnesio, cinc y aluminio (**Figura 3.37**).

En cuanto a la protección catódica por corriente impresa, 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 o titanio, por ejemplo) localizado a una determinada distancia de la estructura a proteger y el terminal negativo se conecta a la estructura metálica (**Figura 3.38**). Algunos de los materiales que se pueden proteger por este método incluyen al acero, cobre, plomo y bronce (aleación cobre-estaño). Las aplicaciones de esta técnica incluyen barcos, tuberías, tanques de almacenamiento, puentes, etc. En la práctica, la corriente necesaria para proteger una estructura desnuda suele ser demasiado grande como para ser rentable económicamente. Es por ese motivo que la estructura 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.

Dentro de las aplicaciones prácticas de la protección catódica cabe destacar la protección de depósitos de agua dulce. Estos depósitos de agua potable, tanto industriales como domésticos, se pueden proteger mediante el empleo de ánodos de sacrificio. Es lo que ocurre en las instalaciones domiciliarias de agua caliente, donde los termotanques contienen en su interior barras de metal activo (magnesio, generalmente) que protegen al acero del tanque, y que deben ser reemplazados periódicamente para que puedan seguir cumpliendo con su función.

La protección de tuberías enterradas es, probablemente, uno de los casos donde es más empleada la protección catódica. 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 eléctrica del suelo para identificar aquellos lugares en los cuales tal resistencia es baja, ya que es indicio de posibilidad de corrosión.

Sólo se han citado algunas de las aplicaciones de la protección catódica ya que su campo es mucho más amplio. En general, por este procedimiento se pueden proteger los metales que están en contacto con medios conductores agresivos.

3.3.3 Los inhibidores de corrosión

Los inhibidores de corrosión 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 sobre la superficie del metal que se corroe, un compuesto insoluble o absorber una determinada materia orgánica que lentifique el fenómeno de la 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: por un lado están los denominados inhibidores anódicos, que desfavorecen la reacción de disolución del metal. Dentro de este grupo se encuentran el hidróxido de sodio, carbonato, silicatos y borato de sodio, ciertos fosfatos, cromato de sodio, nitrito y benzoato de sodio, etc. Los inhibidores catódicos, a su vez, impiden la ocurrencia del proceso catódico. Dentro de este grupo cabe destacar al sulfato de cinc, sulfato de magnesio, bicarbonato de calcio, etc.

Por ejemplo, la disolución del acero en aguas de pH neutro tiene lugar en zonas asociadas 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. 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 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 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, citando como más frecuente al 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, que suelen ser 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 por modificación del medio ambiente. En este contexto, 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 la composición de la misma ya que, tanto en los procesos industriales como de otra naturaleza, 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 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 dióxido de carbono (CO_2) de las aguas, antes de su uso, constituye un camino importante para el control de la corrosión no sólo de los aceros, sino también del cobre, bronce, cinc y plomo. El oxígeno puede ser eliminado por medios físicos de desaireación o químicos de desactivación. La desaireación se puede llevar a cabo subiendo la temperatura, bajando la presión o purgando el agua por el paso de un gas inerte; mientras que la desactivación química se realiza por tratamiento del agua con algún reductor como la hidrazina o sulfito de sodio.

En cuanto a la corrosión atmosférica, hay que tener en cuenta que la corrosión depende fundamentalmente de dos factores: de la presencia de contaminantes (partículas sólidas en suspensión, impurezas gaseosas como el anhídrido sulfuroso, SO_2 , etc.) y del contenido de humedad del aire. La humedad relativa es muy importante al considerar los problemas relacionados con la corrosión atmosférica. El hierro (acero) libre de óxido no desarrolla herrumbre en aquellas atmósferas cuya humedad relativa es menor del 70%. En general, para cualquier metal que se pueda corroer en la atmósfera, hay un valor crítico de humedad relativa, por debajo del cual no se corroe. Este valor crítico de humedad está determinado por la naturaleza higroscópica (tendencia a retener agua) de algún contaminante sólido que pueda estar presente y por la del producto o productos de corrosión formados. Por ello, es de destacar la gran influencia ejercida por los contaminantes atmosféricos.

Los métodos de control más efectivos para minimizar la corrosión atmosférica tienen que ver con la modificación de la atmósfera, eliminando los contaminantes, particularmente el SO_2 . Esto, obviamente, no puede realizarse fácilmente para estructuras expuestas al ambiente exterior y por ello 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 influida 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).

3.3.4 Selección de materiales

El control de la corrosión es sólo uno de los muchos factores que intervienen en la selección de un material. Cuando se efectúa una determinada selección deben tenerse en cuenta una serie de factores tales como las propiedades físicas y mecánicas del material, resistencia a la corrosión, disponibilidad, facilidad de trabajo, etc., además de los aspectos económicos. 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 es adecuado seleccionar un material muy resistente a la corrosión, y por lo general muy caro, pero 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. Este control debe realizarse, siempre que sea posible, desde la etapa misma del diseño del componente o de la planta. Por ejemplo, hay que evitar dentro de las limitaciones del propio diseño, la formación de cavidades en las 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 durante el servicio.

Ya que la corrosión es un proceso electroquímico, un camino obvio para evitarla es el empleo de materiales químicamente resistentes. Entran dentro de esta categoría los plásticos, cerámicas, vidrios, gomas y cemento. Sin embargo, el problema es que en muchos casos no reúnen las propiedades -diferentes a la de 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 muy resistentes a muchos medios agresivos; el cromo y el titanio tienen una buena resistencia a la corrosión; mientras que el acero, el cinc 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 caso de que exista suficiente oxígeno en el medio como para reparar los defectos en la película a medida que se formen. El objetivo consiste en seleccionar el material más económico compatible con las demandas y especificaciones de la aplicación en particular.

Por ejemplo, el acero tiene una resistencia "intrínseca" a la corrosión pequeña, pero aleándolo con otros metales se tiene la forma de combinar lo económico del acero con la intrínsecamente alta resistencia a la corrosión de metales más costosos. Por ejemplo, si se añade 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 también 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.

A continuación se describirán algunos de los tipos más comunes de aleaciones resistentes a la corrosión utilizados en la práctica.

- *Aceros inoxidables*

Existen tres tipos principales: los **martensíticos**, **ferríticos** y **austeníticos**. Los dos primeros contienen entre 11 y 18% de cromo, mientras que el acero inoxidable austenítico contiene aproximadamente entre 16 y 27% de cromo y de 8 a 22% de níquel, siendo estos últimos los que presentan una resistencia a la corrosión más elevada.

Los aceros inoxidables 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 rendijas (crevice) 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 al agua de mar, agua fría o caliente, ácidos deaireados y no oxidantes y al ataque atmosférico. Ciertos elementos aleantes mejoran sus propiedades físicas y mecánicas y también su resistencia a la corrosión. De allí 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. 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 mientras que 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 lo utiliza en plantas químicas y como biomaterial para implantes.

Ya hemos visto que la corrosión de metales es un proceso electroquímico, que se da particularmente en los materiales metálicos debido a la virtud de estos de liberar electrones de su capa de valencia. Luego, para evitarla, se podrían utilizar materiales con otro tipo de unión química que no permita dicha liberación. Es así que se podría pensar que la utilización de vidrios o cerámicos evitaría los problemas de corrosión. Sin embargo, estos materiales también se degradan. ¿Sabían que algunos temblores son producidos por la degradación de las rocas (material cerámico) adyacentes a represas de agua? ¿Saben a qué se debe dicho fenómeno? En el próximo capítulo daremos la respuesta.