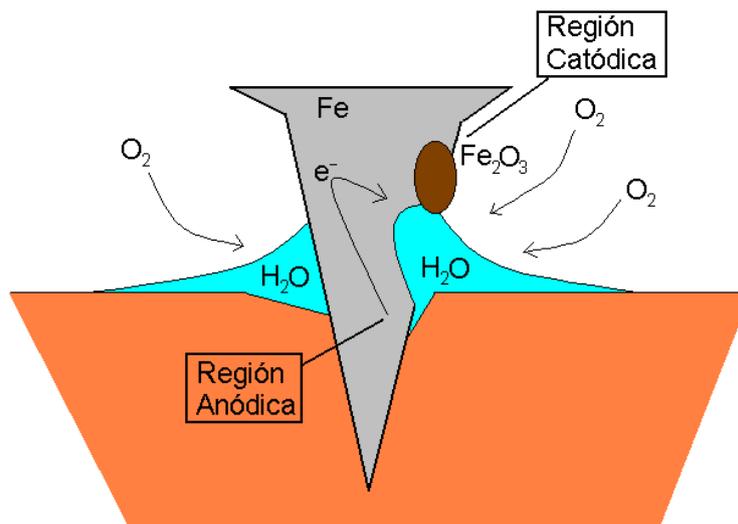
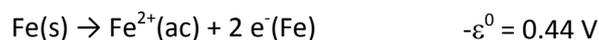


## Fundamentos de corrosión

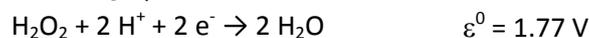
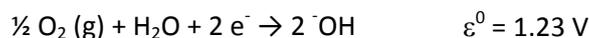
- Corrosión húmeda.
  - Intervención de una disolución acuosa.
  - Sobre el metal aparecen multitud de regiones que presentan distinto comportamiento electroquímico: región anódica y región catódica.
  - Distribución heterogénea de los productos de corrosión.
    - Se trata de las mismas causas que explican el funcionamiento de una pila galvánica.
      - En la corrosión de un clavo de hierro intervienen *multitud de micropilas* distribuidas a lo largo de su superficie.



- Región anódica:



- Región catódica:



La presencia de  $\text{O}_2$ , ya sea procedente de la atmósfera o disuelto en la disolución, favorece la corrosión. Como la semirreacción de reducción lleva asociado un  $\varepsilon^0 = 1.23 \text{ V}$ , representa un incentivo termodinámico para que se dé el proceso.

La reacción de reducción del  $\text{H}^{+}$  (con  $\varepsilon^0 = 0 \text{ V}$ ), no supone un gran incentivo termodinámico al proceso, sin embargo la reacción es muy rápida porque la movilidad del este ión es la máxima conocida ( $349.65 \text{ S cm}^2 \text{ mol}^{-1}$ ) y esto facilita el movimiento de cargas lo que supone un incentivo cinético.

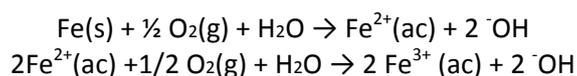
Para evitar que continúe la corrosión en piezas arqueológicas metálicas extraídas de

los fondos marinos, se mantienen sumergidas en disoluciones de NaOH, que aportan un medio alcalino libre de H<sup>+</sup>.

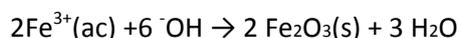
Otro incentivo cinético corresponde a la presencia de cloruros, Cl<sup>-</sup> (conductividad molar 76.31 S cm<sup>2</sup> mol<sup>-1</sup>) en el medio acuoso. Como este anión tiene mucha movilidad, dota de gran conductividad eléctrica al medio, favoreciendo que los procesos redox tengan lugar a mayor velocidad.

Un caso estándar de corrosión podría estar caracterizado por las siguientes reacciones:

- En la región anódica:



- En la región catódica:



El hierro libre de óxido no desarrolla herrumbre en atmósferas cuya humedad relativa es del 70% o menor.

En general, para cualquier metal que pueda corroerse en la atmósfera, hay un valor crítico de humedad relativa por debajo del cual no se corroe.

Este valor crítico depende básicamente de la naturaleza higroscópica de algún contaminante sólido.

### Métodos para evitar la corrosión

La lucha contra la corrosión se basa en disminuir la corriente eléctrica en el electrolito de la *celda de corrosión*. Existen tres formas básicas de hacerlo,

1. Aislado eléctricamente el material a proteger.
2. Cambiando el sentido de la corriente de corrosión (protección catódica).
3. Polarizando el mecanismo electroquímico (empleo de inhibidores de la corrosión).

#### 1. Aislado eléctricamente el material a proteger.

- Recubrimientos no metálicos: Pinturas, barnices, esmaltes, lacas, resinas naturales o sintéticas. También grasas, ceras y aceites empleados durante el almacenamiento o transporte de materiales metálicos. Aportan una protección temporal.
- Recubrimientos metálicos
  - Electrodeposición
  - Inmersión en metal fundido
  - Proyección de metal fundido
  - Recubrimiento de cromato

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

#### Anodizado: Pasivación o protección anódica

El anodizado está relacionado con el concepto de *pasivación* o *protección anódica*. Consiste en hacer que la pieza que queremos proteger de la corrosión se oxide de tal manera que se forme una película de óxido protector sobre su superficie, que lo vuelva inoxidable.

Por ejemplo, cuando se introduce un trozo de hierro en ácido nítrico diluido aceleramos el proceso de corrosión y obtención de herrumbre ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ).

Si, por el contrario, el trozo de hierro se sumerge en ácido nítrico concentrado, la corrosión se inhibe porque tiene lugar una oxidación tan espontánea y homogénea que se forma una capa protectora de óxidos sobre su superficie, que dotan a la pieza de impermeabilidad hacia los agentes corrosivos.

### 2. Cambiando el sentido de la corriente de corrosión (protección catódica).

La pieza a proteger se conecta eléctricamente a:

- a. Otro metal menos noble.
- b. Al polo negativo de una fuente exterior de corriente continua.

La protección catódica representa el método más importante de los empleados para prevenir la corrosión en estructuras metálicas enterradas en el suelo o sumergidas en medios acuosos.

En la práctica, la estructura se recubre con algún revestimiento, reservándose la protección catódica sólo para aquellos puntos en los que el revestimiento sea insuficiente.

La opción a. se emplea cuando resulta inconveniente el empleo de una fuente de corriente externa. En este caso, los ánodos de sacrificio más empleados son de Mg, aleaciones de Mg, de Zn y de Al. Como los ánodos de sacrificio se oxidan para proteger a la pieza metálica, es preciso sustituirlos cada cierto tiempo por piezas nuevas.

### 3. Polarizando el mecanismo electroquímico (empleo de inhibidores de la corrosión).

Estas especies ralentizan el proceso de corrosión porque polarizan el mecanismo electroquímico, es decir, porque disminuyen la intensidad de corriente al aumentar la resistencia del medio.

El *inhibidor* es una sustancia química cuyo principio de funcionamiento consiste en formar sobre la superficie de la pieza a proteger, o bien un compuesto insoluble, o bien una materia orgánica que contribuya al aumento de la resistencia eléctrica del sistema.

Existen dos tipos de inhibidores: anódicos y catódicos.

#### Inhibidores Anódicos:

Son los más eficaces. Como ejemplos tenemos NaOH, NaCO<sub>3</sub>, Na<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub><sup>1</sup>, Na<sub>2</sub>BO<sub>4</sub>, fosfatos, cromato sódico, nitrito y benzoato de sodio, etc.

Cuando una pieza metálica protegida por anodizado permanece mucho tiempo en aguas a pH neutro, puede llegar a tener lugar la formación de regiones anódicas asociadas con defectos en la capa superficial protectora de óxido.

Sin embargo la reacción catódica puede ocurrir en cualquier lugar de la superficie.

La combinación de ánodos muy pequeños y una gran superficie catódica, conduce a la llamada corrosión localizada (picaduras).

Los inhibidores anódicos actúan formando un compuesto insoluble, el cual precipita en los lugares anódicos, evitando la reacción anódica y por tanto, inhibiendo la corrosión.

Uno de los principales problemas de los inhibidores anódicos es que tienen que estar presentes en una concentración suficiente, con objeto de asegurar que cualquier posible defecto en la película de óxido será cubierto, ya que, de lo contrario puede ocurrir una corrosión por picaduras muy intensa.

#### Inhibidores Catódicos:

ZnSO<sub>4</sub>, Mg<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, bicarbonato de calcio, etc.

Actúan sobre toda la superficie. Reducen la corrosión mediante la formación de una capa o película de alta resistencia eléctrica sobre toda la superficie expuesta, que funciona como una barrera para la corriente de corrosión.

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.

---

<sup>1</sup> Incluido en la composición de detergentes como agente inhibidor: Na<sub>2</sub>O·xSiO<sub>3</sub> con x entre 3 y 5.