

## ASPECTOS FISICO-QUIMICOS DE LA CORROSION AMBIENTAL

Fritz Räuchle y M. Isabel Díaz\*

*Pontificia Universidad Católica del Perú*

### INTRODUCCION

La corrosión está definida como la reacción de los metales (y los plásticos) con el ambiente que los rodea y ella lleva consigo, normalmente, un deterioro de este material.

Según un informe de unos científicos ingleses bajo la dirección del Dr. Hoar, las pérdidas originadas por la corrosión alcanzan anualmente la suma increíble de 3-3.50/o del PNB de cada país. Unos más, otros menos, según el grado de industrialización y la posición geográfica de los países, pero también según la concientización de las personas en el campo de la corrosión. En el caso del Perú, son alrededor de 500 millones de US\$ que se pierden anualmente por este proceso de oxidación, intrínseco de los metales. El Perú tiene dos agravantes en contra suyo: (a) la industrialización ha progresado mayormente en la zona costera del país, es decir, en la cercanía relativa al mar; y (b) la alta humedad de esta zona junto con la ausencia de lluvias limpiadoras, inciden favorablemente en el progreso de la corrosión.

---

\* PUCP. Departamento de Ciencias - Secc. Química.

## ¿Por qué se corroen los metales?

Los metales y aleaciones estructurales no se encuentran en su estado elemental en la tierra. Fe, Cr, Ni, Ti, Al, etc., se hallan bajo las condiciones atmosféricas en forma de óxidos o de sulfuros en la corteza terrestre, o sea, en forma oxidada. Si consideramos el contenido energético de los metales que se invierte en el proceso de obtención a través de los altos hornos y bajo condiciones fuertes de temperatura y poder reductor, estos materiales metálicos frente a la atmósfera oxidante son termodinámicamente inestables. En una primera aproximación, podemos medir a través de esta energía el carácter corrosible de un metal.

### PROCESO DE LA OXIDACION LENTA DE LOS METALES

La moderna teoría de la corrosión interpreta el proceso corrosivo como evolución de una pila electroquímica a escala micro, y en algunas ocasiones, macro.

En la superficie metálica se forman innumerables microánodos (Fig. 1). Como, salvo pocas excepciones, siempre está presente humedad para formar un electrólito, hablaremos de la corrosión húmeda o electroquímica, que con su juego redox destruye millones de dólares anuales.

En los microánodos, observamos la disolución del metal según la ecuación general:

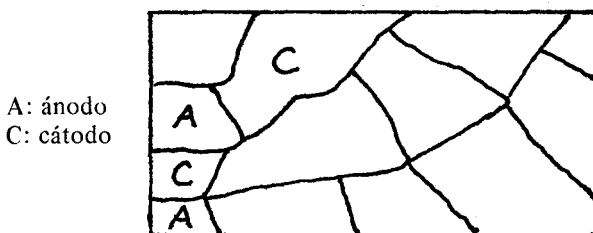
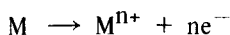


Fig. 1: Microánodos y microcátodos en la superficie de un metal

Los electrones liberados viajan a través del metal desde las zonas anódicas a las catódicas, completándose el circuito eléctrico a través del electrólito (solución de conductividad iónica). Los iones del electrólito natural son del tipo cloruro y sulfato alcalino.

En las zonas catódicas (fuentes de electrones) tiene lugar una reacción de reducción, que generalmente es la reducción del oxígeno, por su omnipresencia (Fig. 2):

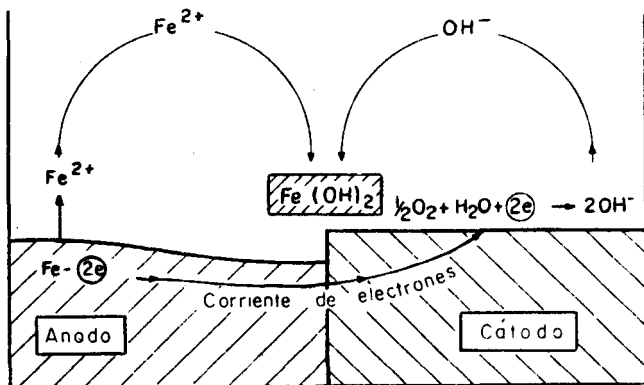
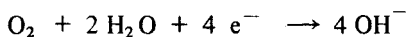


Fig. 2: Esquema del funcionamiento de una pila de corrosión en solución neutra aireada

El metal catódico, en principio, no sufre cambios químicos porque en su superficie sólo se realiza la electronización del oxígeno. Obsérvese que la oxidación del metal no se realiza en la zona en donde se reduce el oxígeno.

Como la distribución de los microelectrodos no es estacionaria sino dinámica, en un momento dado toda la superficie pasa por instantes que imponen carácter anódico y después catódico, y así el juego continúa hasta el consumo completo del metal.

La unión eléctrica de los metales distintos, por ejemplo el cinc y el cobre (la conocida pila de Daniell) nos da un par metálico donde entendemos perfectamente el juego redox. Las zonas más activas (o los metales activos) se comportan anódicamente y viceversa.

*¿De qué medios químicos disponemos para interpretar analíticamente esta teoría?*

El experimento de la gota de solución salina de Evans nos proporciona la fenomenología macroscópica del proceso.

Se coloca una gota de solución de NaCl al 30/o sobre una superficie de hierro finamente lijada. La solución contiene además pequeñas cantidades de hexacianoferrato (III) de potasio (para la detección de  $\text{Fe}^{2+}$ ) y fenolftaleína (para la comprobación de la existencia de  $\text{OH}^-$ ).

Al inicio del experimento, se vé bajo una lupa, la siguiente distribución de áreas:

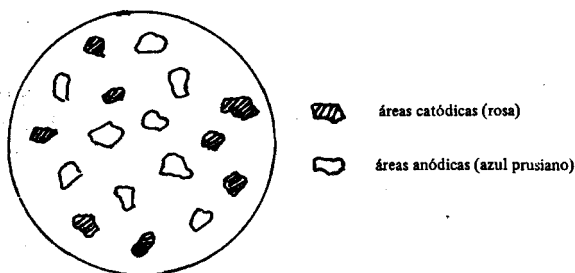


Fig. 3. Distribución inicial de los microelectrodos (Caso A)

Una vez completada la reducción del oxígeno disuelto en el interior de la gota, la reacción posterior se distribuye geográficamente en zonas anulares. Las zonas periféricas bañadas por más oxígeno de la atmósfera, se vuelven catódicas, y las zonas centrales se vuelven anódicas (Fig. 4).

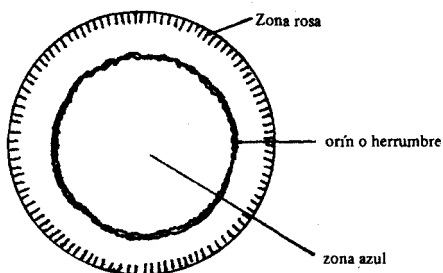
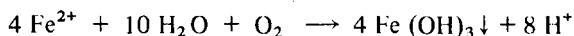


Fig. 4: Distribución posterior de dos zonas anulares: anódica y catódica (Caso B)

En la fase final del experimento, aparece el orín o la herrumbre, como producto del encuentro con iones férricos, consecuencia de la reacción de los  $\text{Fe}^{2+}$  iniciales con el oxígeno y los  $\text{OH}^-$  :



Obsérvese la fuerte acidificación de la zona anódica debido a los  $\text{Fe}^{2+}$  iniciales.

Una vista de corte permite visualizar con mayor claridad los fenómenos:

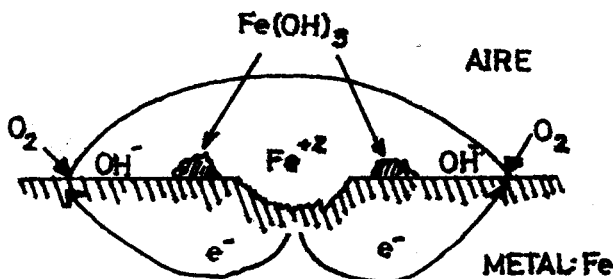


Fig. 5: Vista de corte transversal de la gota salina de Evans (Caso C)

Las zonas centrales son de carácter ácido (por la hidrólisis del ion férrico) y las periferias son alcalinas por la abundancia del oxígeno y la consecuente formación de iones  $\text{OH}^-$ .

Es interesante notar que si se hubiese trabajado con una solución desoxigenada, por ejemplo, hirviéndola, se habría obtenido la distribución B de las diversas zonas desde el primer momento.

Hay que fijarse también que, en ausencia total de oxígeno, no se puede iniciar el proceso de corrosión por falta de un consumidor de electrones engendrados en la disolución del metal.

Es importante tener en cuenta que el cloruro sódico no participa en la reacción anódica ni catódica de estos experimentos. La función del electrolito es suministrar un medio de alta conductividad para la corriente iónica. Podría utilizarse otros electrolitos y producirían el mismo efecto; con tal que no reaccionen con los productos originados en las zonas anódica y catódica.

Por las razones expuestas el lector puede deducir, también, en una primera aproximación, que el agua dulce es menos agresiva que el agua de mar.

*¿De qué medios físicos disponemos para comprobar eléctricamente esta teoría expuesta?*

El siguiente ensayo demostró cualitativamente la naturaleza electroquímica de la corrosión.

Se sumergió parcialmente una placa de acero dulce en una solución de cloruro de potasio al 30/o. Las áreas anódica y catódica formadas sobre dicha placa eran de dimensiones macroscópicas, indicadas en la Fig. 6:

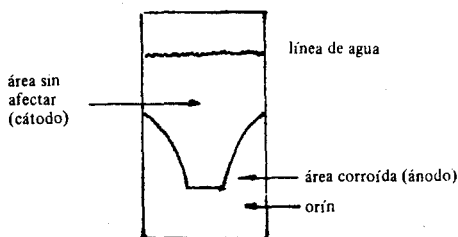


Fig. 6: Distribución macroscópica de los electrodos en dulce sumergida parcialmente una placa de acero en KCl 30/o

Se cortó entonces la placa, siguiendo la línea trazada por la naturaleza, que dividían el área catódica de la anódica.

Las dos piezas se unieron nuevamente, pero intercalando un aislante entre las dos y se conectaron a un miliamperímetro (Fig. 7):

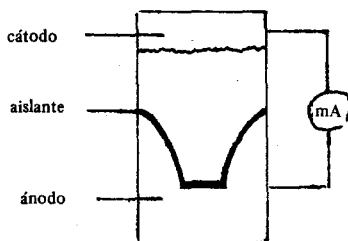


Fig. 7: Medición de la corriente entre los electrodos

Se encontró que el flujo de corriente eléctrica iba del ánodo al cátodo y que equivalía electroquímicamente a la pérdida de peso de la parte anódica inferior, según la Ley de Faraday, lo cual demostraba el mecanismo electroquímico de la corrosión.

No es común esta separación entre las áreas anódicas y catódicas. Resumiendo el fenómeno de la corriente, encontramos que la corriente eléctrica positiva fluye radialmente desde el centro hacia la periferia de la gota y después vuelve al centro a través del metal (Fig. 8).

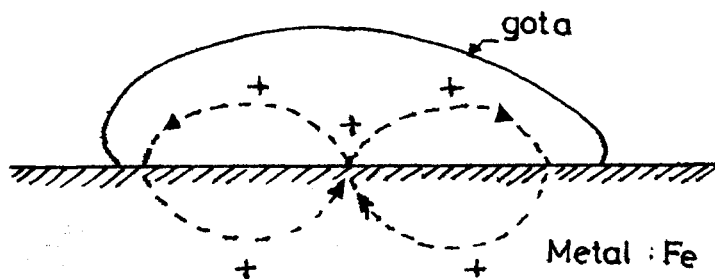


Fig. 8: Flujo de corriente en el experimento de la gota salina de Evans

En realidad, la existencia de estas corrientes radiales se puede demostrar cuando el experimento de la gota salina se realiza en un campo magnético vertical; entonces, la gota empieza a rotar como un rotor de un motor eléctrico, un experimento que primero realizó Blaha.

Esta “corrosión electroquímica” es la base también de la llamada “atmosférica”, que forma parte de ella.

### CORROSION ATMOSFERICA

La corrosión de los metales en contacto con la atmósfera es una de las formas más extendidas de destrucción de metales y aleaciones. A las condiciones atmosféricas están expuestas aproximadamente el 80% de las estructuras metálicas y más del 50% de las pérdidas totales por corrosión corresponden a la corrosión atmosférica. Otro dato que corrobora la importancia de este tipo de corrosión, es que el 50% de los gastos dedicados a la lucha contra la corrosión es para combatir la corrosión atmosférica.

En función del grado de humedad del ambiente, Tomashov, un investigador ruso, distingue entre corrosión atmosférica seca y corrosión atmosférica húmeda. La corrosión atmosférica seca transcurre por un mecanismo semejante al que gobierna la corrosión a temperaturas elevadas, por lo que a temperatura ambiente sus efectos son insignificantes, conduciendo, en los metales de utilización industrial, a la formación de una capa de corrosión de pocas decenas de  $\mu\text{m}$ .

La corrosión atmosférica húmeda requiere para su desarrollo un valor mínimo de humedad que se llama humedad crítica. Esta humedad crítica es una medida de la humedad relativa y por debajo de ella no hay corrosión apreciable.

La necesidad del concurso de la humedad para que tenga lugar una corrosión que suponga un deterioro real a temperatura ambiente o moderada, equivale a admitir el mecanismo electroquímico de ella.

El electrolito puede ser una película de humedad retenida extremadamente delgada e invisible, o una película acuosa cuando el metal aparece perceptiblemente mojado.

La corrosión depende del tiempo durante el cual la película de humedad permanece sobre la superficie metálica.

Sin electrolito, sin humedad, no puede existir corrosión atmosférica.

Los factores que intervienen directamente son: humedad, temperatura, lluvia, condiciones de exposición, contaminación atmosférica, composición del metal y propiedades de los productos de corrosión formados.

Distinguimos entre humedad y lluvia porque la humedad empapa y la lluvia puede limpiar.

Aún a humedades atmosféricas francamente inferiores al 100% de humedad relativa, empieza la corrosión (Fig. 9). El valor crítico varía de metal a metal, pero el 60% es un valor representativo.

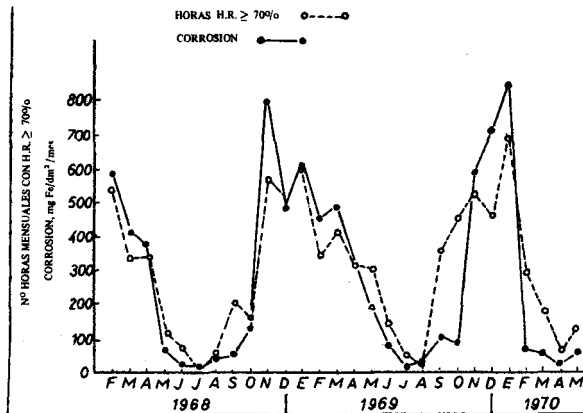


Fig. 9: Dependencia de la corrosión atmosférica respecto a las estaciones del año



Como ya sabemos que el proceso catódico que acompaña la disolución del metal es la reducción del oxígeno, merece una especial atención la llegada de éste a la superficie metálica donde se realiza la electronización del gas. Cuando las capas de humedad son muy delgadas, la llegada del  $O_2$  hasta el metal es relativamente fácil. Llega por difusión, y la ley reguladora de este proceso de transporte es la Ley de Fick.

Esto implicaría una corrosión apreciable a estas condiciones, pero se observó lo contrario. Cuando escasea el electrolito indispensable, la hidratación de los iones metálicos es difícil y el proceso anódico se dificulta también (Caso A). Cuando hay abundancia de electrolito, la llegada del  $O_2$  será más difícil por el crecido espesor de la capa electrolítica. La hidratación será fácil, pero el proceso catódico se ve obstaculizado (Caso B). En el Caso A hay que considerar todavía la limitada conductividad iónica de las capas electrolíticas delgadas, lo cual significa otra barrera para que se inicie el juego de la pila entre los dos polos.

### PAPEL DE LA HERRUMBRE

Cuando el proceso de corrosión se prolonga, se forman hidróxidos, óxidos y películas diversas sobre la superficie de los metales, las que, actuando de barrera, disminuyen, a menudo, la velocidad de corrosión. Así, la magnitud del fenómeno corrosivo depende de la influencia de los propios productos de corrosión. Cualquier cambio en las propiedades de la herrumbre u óxidos formados, motivado por cambios en la composición del acero o material ensayado o en el grado y tipo de contaminación del medio ambiente, podrá desempeñar un importante papel en la evolución de las pérdidas por corrosión.

El óxido férrico hidratado, que se forma durante la corrosión del acero, contiene moléculas de agua en exceso. Realmente, el segundo componente en importancia de la herrumbre es la humedad; alrededor del 120% de la herrumbre está constituida por agua, de la que cerca de la mitad es humedad libre disponible para el proceso corrosivo. Con el envejecimiento, la herrumbre se deshidrata y cambia algo de volumen, lo que da origen a quebraduras y desconchaduras en la capa de óxido. Si desde el principio la velocidad de corrosión es muy alta, se produce una especie de acción de cuña en la intercara metal/óxido, que repercute desfavorablemente en la continuidad de la capa de herrumbre. Por ello, la velocidad de corrosión suele amortiguarse con el tiempo tanto más lentamente cuanto más corrosiva es la atmósfera.

Otro ejemplo lo suministra el cinc, cuya superficie expuesta a la atmósfera se recubre de una delgada y compacta capa de hidróxido, de excelentes propiedades aislantes, que retrasa drásticamente el proceso de corrosión. La corrosión progresa sólo en los poros de dicha capa por lo que una gran parte de la superficie metálica permanece electroquímicamente inactiva.

## LA CONTAMINACION ATMOSFERICA

Los principios contaminantes corrosivos de la atmósfera son el NaCl y el SO<sub>2</sub>. La sal llega del mar y el anhídrido sulfuroso se encuentra en el aire de centros urbanos e industriales junto con el NO<sub>x</sub>.

Al estudiar la corrosión atmosférica de los tres metales Cu, Zn y Fe, se observó una notable diferencia entre el Fe y los otros dos metales, cuando las atmósferas no eran rurales, donde los valores de corrosión eran muy semejantes (Fig. 10).

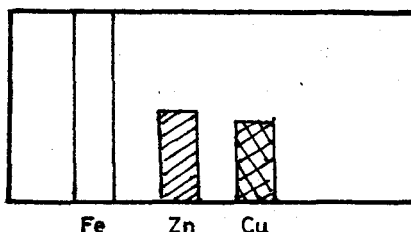


Fig. 10: Velocidades de corrosión relativas de los tres metales Fe, Cu y Zn en atmósferas no contaminadas

Se encontró otra relación en atmósferas contaminadas, como se puede observar en la Fig. 11:

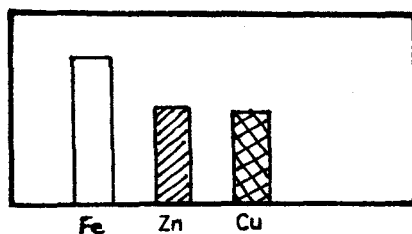
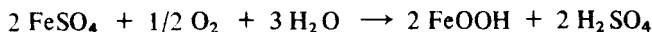
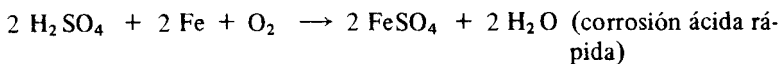
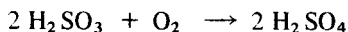


Fig. 11: Velocidades de corrosión relativa de los tres metales Fe, Cu y Zn en atmósferas contaminadas con Cl<sup>-</sup> y SO<sub>2</sub>

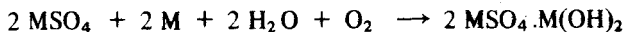
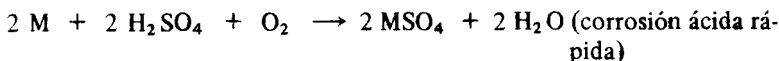
La causa de la marcada diferencia no radica ni en la humedad relativa, ni en la contaminación, que son iguales para los tres. Estriba en el mecanismo que nos explica la cinética tan dispar.

Vamos a discutir las reacciones químicas pertenecientes a cada proceso, en ecuaciones parciales:



Los productos de corrosión, en el caso del hierro, con goetita y ácido sulfúrico, que circula como catalizador que no se consume. La goetita es capaz de catalizar la oxidación de  $\text{H}_2\text{SO}_3$  al  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

En el caso del Zn y del Cu, las reacciones finales son diferentes:



En el producto de corrosión del Cu y del Zn, el ion sulfato es retenido y no puede circular y catalizar una corrosión posterior. El ion cloruro puede sustituir perfectamente al ion sulfato.

El resultado es que el hierro no puede utilizarse en la mayoría de las atmósferas naturales sin un sistema adecuado de protección contra la corrosión (por ejemplo, con el Zn), mientras que el Cu y el Zn no requieren, por lo general, la adopción de medidas protectoras, ya que los mismos productos de corrosión desempeñan tal misión.

En resumen, es prácticamente imposible señalar en unas cuantas páginas, generalidades acerca de todos los tipos de corrosión que se pueden presentar, pero la corrosión atmosférica constituye un tipo representativo de "enfermedad" generalizada de los metales y aleaciones empleados principalmente en construcciones y sistemas de operación en nuestro medio. Lo que se ha pretendido resaltar, es la necesidad de adquirir los criterios básicos que permitan, al profesional que lo requiera en su campo de acción, efectivizar la prevención y el control de la corrosión utilizando los medios y recursos naturales con que cuenta el país, lo cual determinaría importantes beneficios en el plano económico para las empresas, y en consecuencia, un notable alivio para la economía nacional.

*Agradecimiento:* Agradecemos la colaboración del Ing. Carlos Fosca Pastor en la confección de los dibujos.

## REFERENCIAS

- Gonzalez J.A. (1984) **Teoría y práctica de la lucha contra la corrosión** CENIM, Madrid.
- Scully J.C. (1968) **Fundamentos de la Corrosión** Ed. Alhambra, Madrid.