

CORROSION LOCALIZADA

F. Räuchle y M.I. Díaz*

Pontificia Universidad Católica del Perú

Corrosión es el ataque destructivo de un metal por reacción química o electroquímica con su medio ambiente [1].

Esta reacción requiere tiempo y abarca —en la mayoría de los casos— toda la superficie metálica. En estos casos la corrosión es calculable a partir del avance de la misma en el tiempo transcurrido anteriormente. Por simple extrapolación se consigue predecir el estado de una estructura metálica en el futuro.

Este tipo de corrosión, llamado uniforme, es el menos peligroso por su morfología de ataque, más bien homogénea. Existen casos en los cuales el desarrollo de la corrosión no interesa a toda la superficie sino sólo a un área reducida de ella. Estos casos peligrosos forman un capítulo aparte en el "cáncer de los metales".

Enumeremos los tipos de corrosión que progresan sobre una extensión muy diminuta:

- Corrosión en resquicios
- Corrosión filiforme
- Corrosión selectiva
- descinificación

* PUCP, Departamento de Ciencias, Sección Química

- espongiosis
- intergranular

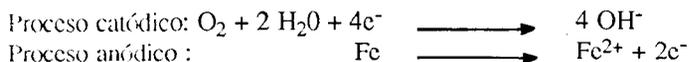
Piedura

A continuación, trataremos brevemente cada uno de estos tipos de corrosión "localizada".

Corrosión en resquicios

Todo el mundo conoce cómo una fisura en la pintura de una carrocería es el punto de partida de una corrosión que no para, teniendo lugar el progreso corrosivo por debajo de la pintura, hasta involucrar buena parte de un guardafango, por ejemplo.

Basándonos en el carácter electroquímico de la corrosión [1], podemos citar las reacciones básicas de la corrosión como sigue:



Como la serie electromotriz es relativa y cualquier región que tenga un potencial más noble (menos noble) se comporta como cátodo (como ánodo), la concentración del oxígeno presente imprime a una zona del metal cómo ha de reaccionar. Según Nernst,

$$E = E^\circ + \frac{0.059}{n} \log [\text{O}_2]$$

es la concentración del oxígeno, y con ella la facilidad de llegada de este elemento oxidante, la que hace que la zona que recibe menos oxígeno sea la que se oxide.

Para un químico menos enterado es sorprendente que, justamente la falta de oxígeno determine que el metal se corra. Hablamos, por eso, de la formación de un elemento de aireación diferencial.

En la Fig. 1 esquematizamos el efecto de una fisura en un recubrimiento orgánico con la debida ampliación.

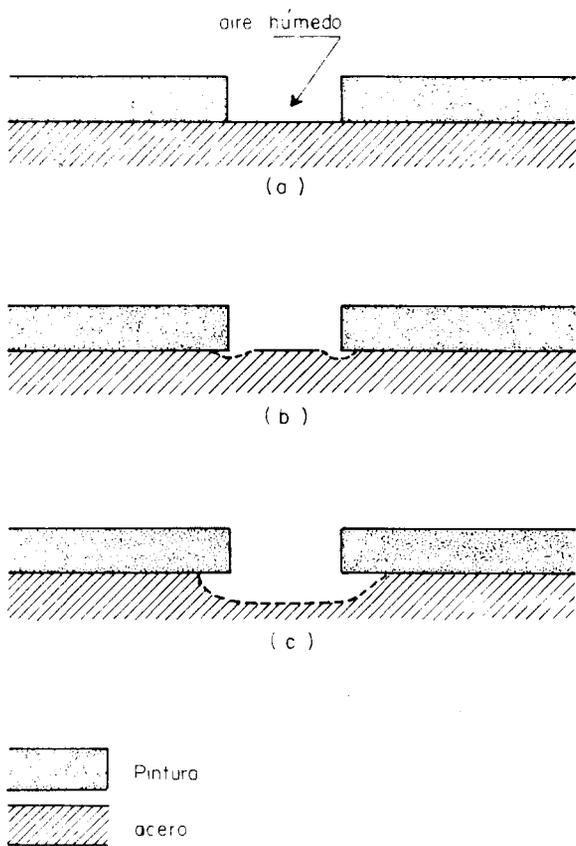


Fig. 1 Efecto de una fisura en una pintura sobre acero. (a) Estado inicial (b) Estado intermedio (c) Estado final (después de meses)

El final es por todos conocido: la pintura ya no tiene apoyo mecánico por parte del sustrato y como no se corroe —por no ser metal— se mantiene intacta. Pero cualquier esfuerzo externo la hará hundirse y así el juego de la corrosión continúa.

Esta "corrosión en rendija", como también se la llama, es también la causante de la destrucción metálica frecuente que tiene lugar debajo de empaquetaduras (en bombas, por ejemplo).

Siempre es la falta local de oxígeno la que origina un elemento electroquímico, imponiendo el carácter anódico a la pequeña zona inaccesible para el oxidante.

Inclusive los aceros llamados "inoxidables" pueden sufrir este tipo de ataque.

Con un "Diagrama de Evans" [2] se puede ilustrar esquemáticamente lo que pasa en una célula de aireación diferencial (Fig. 2).

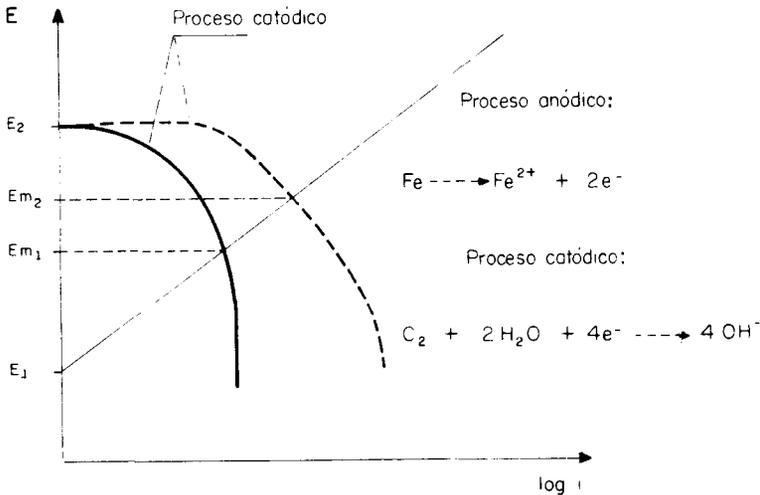


Fig. 2 Diagrama de Evans (E vs log i) para una célula de aireación diferencial

- E_{m_1} = Potencial mixto 1
- E_{m_1} = Ecorrosión en caso de poca aireación
- E_{m_2} = Ecorrosión en caso de mucha aireación
- E_1 = Potencial que corresponde al proceso anódico
- E_2 = Potencial que corresponde al proceso catódico

Nota: El proceso catódico, la reducción del oxígeno, está controlado por la difusión de este gas hacia la superficie metálica (Ley de Fick) y por eso la curva catódica presenta una forma curvada que termina en un valor límite (coeficiente de difusión), resultando casi una paralela a la abscisa.

La prevención de este tipo de corrosión consiste, naturalmente, en la evitación de resquicios tomando las medidas necesarias desde el diseño, por ejemplo. También, si es posible un aumento del pH, éste frenará la disolución del metal creando un precipitado por encima de la zona anódica.

Materiales poco sensibles a esta corrosión localizada contienen como aleante el molibdeno.

Un caso especial de la corrosión atmosférica (normalmente uniforme) es la

Corrosión filiforme

Esta forma de corrosión siempre aparece sobre metales recubiertos con sustancias orgánicas (lacas, barnices) y la razón de este ataque es la presencia de restos de sales que provienen del proceso de decapado previo del metal o de impurezas salinas del baño de enjuague posterior.

Esta corrosión muestra la morfología de "hilos" —de ahí el nombre, *filiforme*— sin cruzarse. Si se unen dos puntas de hilos, el avance de la cabeza se detiene (Fig. 3).

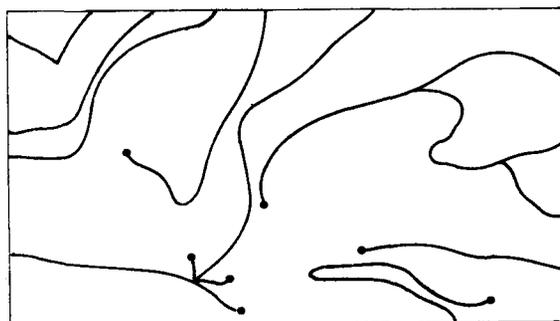


Fig. 3 Corrosión filiforme, según fotografía

Los principios que rigen la corrosión filiforme, constituyen una variante de la teoría de la corrosión atmosférica.

La punta del hilo —la parte que progresa— tiene normalmente un color verdoso, mientras que la cola muestra un color marrón, típico de la herrumbre.

La concentración de las sales de Fe (II) en la punta, hace que, por su carácter higroscópico, sea la parte más voluminosa y que se establezca una pila de aireación diferencial con un déficit relativo de O_2 en la **punta**, comportándose-

se como **ánodo**. Toda la cola constituye el cátodo. En la cabeza de la punta se encontró, asombrosamente, una cierta concentración de OH^- suficiente para hacer levantar la película orgánica (Fig. 4). Normalmente las pinturas, lacas y barnices son sensibles a valores de pH mayores.

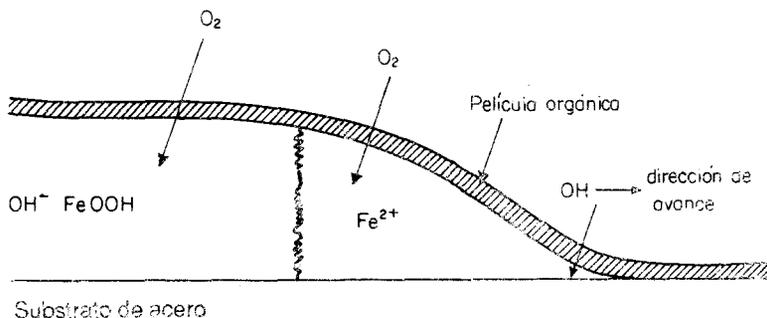


Fig. 4 Efecto de concentración de OH^- en la punta de un hilo en la corrosión filiforme.

Corrosión selectiva

Algunos materiales metálicos sufren la corrosión preferencial de diversos elementos de sus estructuras; esto ocurre normalmente en una aleación constituida por varias fases. Muchas veces queda un "esqueleto" de la fase más noble como residuo del proceso de corrosión.

a) descincificación

Es el ejemplo más conocido de este tipo de oxidación, perdiéndose, en el caso del latón, su fase más activa.

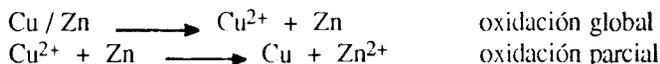
Aparecen dos aspectos morfológicos diferentes:

- 1) descincificación foliar, o en capas
- 2) descincificación cónica, o en forma de cuña

Esta pérdida de cinc se observa siempre por debajo de incrustaciones, o depósitos en general.

Se entiende, hoy en día, el mecanismo de la destrucción del material, como el proceso de disolución de un cristal mixto entero, con una composición química de 70 Cu/30 Zn, por ejemplo. Cuanto mayor sea el contenido de

cinc, más activo será el latón. Luego, ocurre una cementación del Cu (II) por parte del cinc elemental:



Los iones cúpricos por debajo de la incrustación disponen de muy poca movilidad para alejarse. Antes de ser transportados por el fluido, ocurre la *cementación*.

Después de haberse formado una capa de cierto espesor de Cu, la corrosión por desincrustación se convierte en una "simple" corrosión galvánica o corrosión por contacto.

La prevención de este tipo de corrosión estriba en disminuir la dureza del agua (consecuentemente, se reduce la probabilidad de formación de depósitos). Por el lado del material, existe la posibilidad de alejar el latón con estaño, o mejor aún con arsénico en pequeñas cantidades.

b) *espongiosis*

La fundición gris presenta otro caso especial de corrosión selectiva, llamada *espongiosis* o también *grafitización*. El hierro se disuelve, mientras que las fases restantes, como grafito, carburos, nitruros y fosfuros quedan como filigrana porosa.

Característico para esta corrosión es que la causa radica en el ataque de aguas empobrecidas en oxígeno. Esto trae consigo que los iones ferrosos —el producto primario de cualquier corrosión de hierro— no sean oxidados a iones férricos. Esto a su vez, tiene como consecuencia la inexistencia de capas pasivantes del tipo hidróxido (compare el pKs del $\text{Fe}(\text{OH})_2$ con el del $\text{Fe}(\text{OH})_3$), que podrían atenuar la corrosión posterior.

La *espongiosis* progresa rápidamente hacia la profundidad. Un aumento en la concentración de oxígeno frena este tipo de corrosión.

c) *corrosión intergranular o intercrystalina*

Otro tipo de corrosión selectiva es la *corrosión intergranular*.

Todos los materiales metálicos técnicos exhiben una estructura policristalina. Esto significa que existen muchos pequeños cristalitos, distribuidos

aleatoriamente en cuanto a sus ejes cristalográficos. Estos "cristalitos" están separados por estrechos espacios denominados *bordes de grano*.

La parte afectada por la oxidación intergranular es muy reducida, justamente los bordes de grano (Fig. 5), pero los cristalitos pierden su cohesión entre sí y sufren un desmoronamiento. **El material se desintegra en su superficie.** El caso más conocido para este tipo de corrosión lo constituyen los aceros del tipo Ni/Cr austeníticos no estabilizados, es decir, sin la presencia de aleantes como Ti, V, Ta, etc.

Un fenómeno típico es la corrosión paralela a un cordón de soldadura.

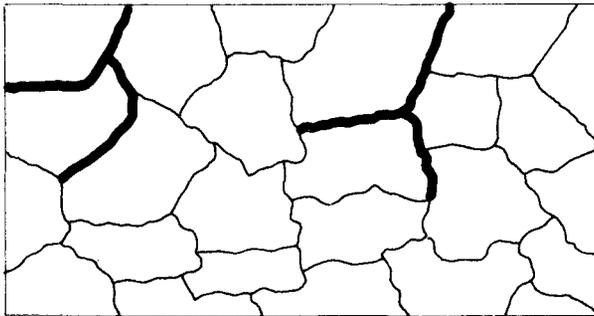
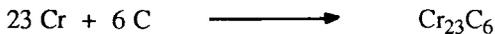


Fig. 5 Corrosión intergranular

Como causa de la corrosión intercrystalina de los aceros austeníticos Cr/Ni se considera la precipitación de carburos de cromo en los bordes de grano. La ecuación química que describe este proceso es la siguiente:



Esta reacción se realiza con suficiente velocidad en el rango de temperatura entre 600-750°C. Por lo tanto, la formación de carburo es el resultado de un tratamiento térmico o de un proceso de soldadura. La zona de corrosión acompaña al cordón de soldadura en forma equidistante en la región llamada "afectada por calor". Generalmente, el cordón mismo no sufre corrosión.

La formación de carburo se realiza dentro de los bordes de grano porque en esta fase la germinación del nuevo compuesto está favorecida [3].

Para que se forme el carburo en el borde de grano, el cromo y el carbono han de difundir desde el seno del grano hacia su exterior. Por la diferencia del

coeficiente de difusión resultan gradientes de concentración que se manifiestan en una estrecha franja empobrecida en cromo (Fig. 6). Es por esta falta de cromo que el material austenítico se comporta electroquímicamente como un acero común, martensítico o ferrítico, de comportamiento anódico. La corrosión empieza en esta zona, perdiéndose toda la pasivación conferida anteriormente por el cromo (por encima de contenidos en cromo del orden de 12.5%). El interior del grano actúa de cátodo y queda inmune.

La prevención de esta corrosión es simple; sin embargo, no siempre es factible en el caso de una geometría complicada de la pieza a tratar. Un tratamiento térmico a 1050°C hace disolver completamente los carburos precipitados. Un enfriamiento rápido evita su reprecipitación.

Atacando el problema desde la raíz (carbono disponible para el bloqueo del cromo), el material austenítico no debe facilitar la síntesis del carburo. Hay que "enmascarar" el carbono en forma de compuestos más estables. Los carburos de Ti, V, Ta Nb, etc. son justamente más estables que el del cromo. Los aceros que llevan estos aleantes son los denominados *aceros estabilizados*.

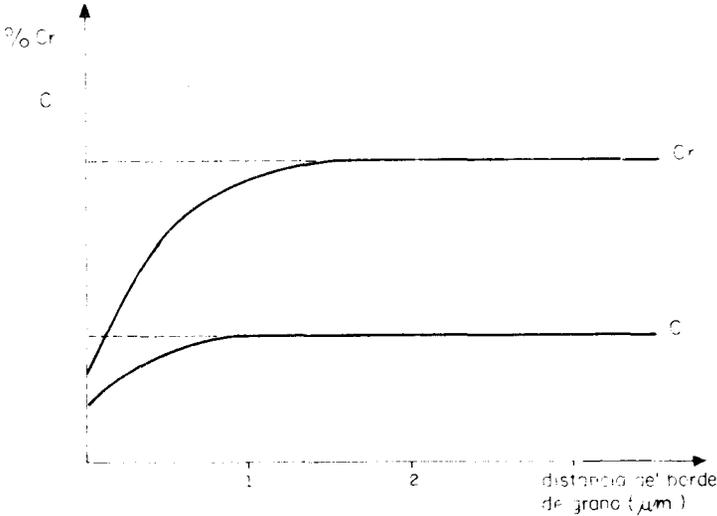


Fig. 6

Fig. 6 Variación de la concentración de cromo y carbono a medida que se aleja del borde de grano.

La corrosión intercrystalina se observa también en materiales en base a aluminio. Debido a tratamientos térmicos precipitan fases del tipo Al/Mg en los bordes de grano. Hasta en aleaciones de Al/Cu se ha apreciado casos de co-

rosión intergranular. Un caso muy singular —según algunos autores— es el aluminio purísimo que en agua destilada y por encima de 100°C mostraría corrosión intercrystalina.

Picadura

Bajo el nombre de picadura se entiende una corrosión muy localizada que principalmente se observa en materiales metálicos que en su superficie llevan una denominada capa pasivante. Una capa pasivante es un estrato finísimo constituido por compuestos oxídicos, no siempre estequiométricos, que preservan las capas subyacentes del ataque del medio agresivo.

Materiales típicos susceptibles a una picadura son, por ejemplo, los aceros inoxidable, el aluminio y sus aleaciones con Mg y Si, y el cromo. La capa pasivante en el caso de las aleaciones de aluminio es esencialmente alúmina; en los otros dos, es óxido de cromo.

La corrosión se concentra en áreas muy reducidas, es decir, el ánodo es muy activo. Resultan densidades de corriente altas que indican directamente la velocidad de corrosión. Para iniciar una picadura hace falta una concentración mínima de iones Cl^- (ó Br^- , ó I^-), omnipresentes en cualquier ambiente natural. Los cloruros tienen la capacidad de perforar muy localmente la capa pasivante dejando al metal subyacente al desnudo. Entonces, el ataque del medio es intenso, dado el carácter muy activo que muestra, por ejemplo, el Al en la serie electromotriz con un potencial de -2,7V, aunque este valor sólo es orientador, porque en la práctica, los corrosionistas no aceptan la serie electromotriz, sino una llamada "galvánica". Se ha medido diferencias de potencial entre boca y fondo de una picadura de hasta 0.5-1V, un voltaje bastante alto, dada la geometría de la picadura.

En la práctica interesa menos el número de picaduras por superficie, que el máximo de profundidad de una picadura, por el peligro evidente de una perforación de un tanque de almacenamiento, por ejemplo. Experimentalmente se encontró que la profundidad de una picadura, en promedio muestra una curva de distribución del tipo Gauss. Eso significa que, **cuanto menos picaduras hay, menos profundidad podemos esperar, y cuanto mayor sea la superficie afectada** (el casco de un buque, por ejemplo), **más probabilidades existen de encontrar una que sea capaz de perforar** las planchas marinas.

Veamos el progreso de una picadura en un ambiente clorurífero:

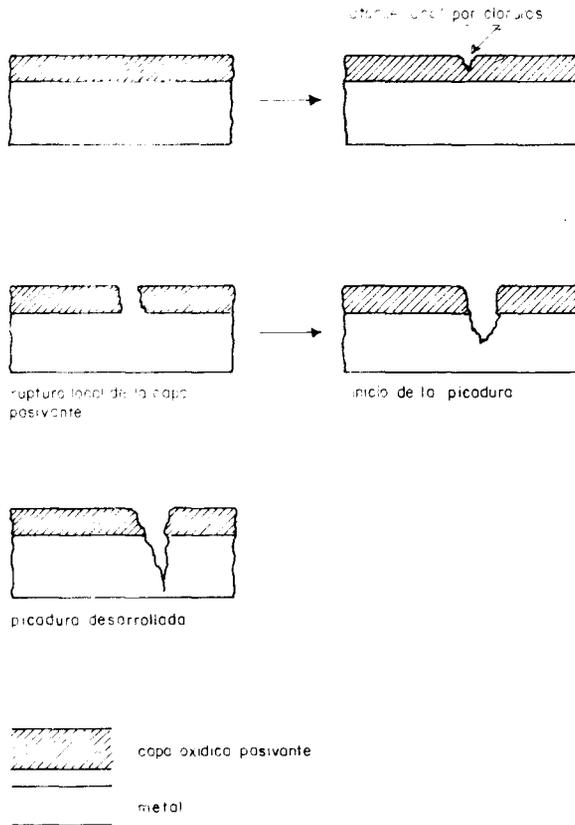


Fig. 7: Esquema de la formación de una picadura en presencia de cloruros

¿Cómo entender la fase de crecimiento de una picadura?

Una vez rota la capa pasivante, la química de la picadura es muy simple y se asemeja al mecanismo electroquímico anteriormente explicado [1].

Sin embargo, hay unas variantes que merecen un comentario adicional. Veamos primero un corte de una picadura de una aleación de Al, visto bajo un microscopio [4] (Fig. 7).

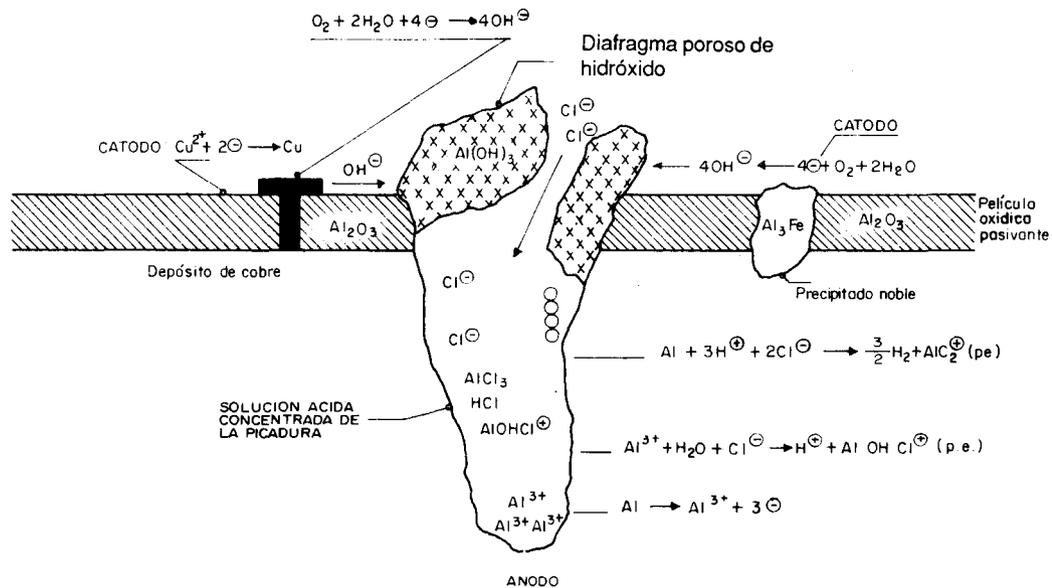


Fig. 8 Mecanismo electroquímico del crecimiento de una picadura en aluminio. Proceso autocatalítico.

La punta de la picadura forma el polo activo (ánodo) en el cual se disuelve el aluminio formando iones hidratados. Los electrones liberados se dirigen a las zonas catódicas (impurezas nobles) donde reducen el oxígeno.

Por hidrólisis del ion Al^{3+} , se crea un pH alrededor de tres, que sirve en un proceso autocatalítico para acelerar la disolución del Al metálico con desprendimiento de hidrógeno elemental:



Como en la punta de la picadura existe un superávit de cargas positivas resulta una atracción electrostática desde el exterior para los iones cloruro e hidroxilo y se inicia una migración de los mismos. Los iones hidroxilo son capturados por los iones de Al^{3+} , formándose en la boca de la picadura hidróxido de aluminio, que llega a tapar, en la práctica, toda la boca.

¿De qué medidas de prevención contra la picadura disponemos?

Posibles remedios:

- Reducir al máximo inclusiones nobles en el aluminio para dificultar (polarizar) el proceso catódico, la reducción de oxígeno.
- Alear el aluminio con Mn y Mg para neutralizar el Fe y el Si y crear así fases menos nobles.
- Aumentar el pH para disminuir la concentración de los H^+ dentro de la picadura (observación: pH muy alcalinos causan corrosión del Al por su carácter anfótero).
- Alear aceros con molibdeno, el cual disminuye sensiblemente la susceptibilidad a la corrosión por cloruros.
- En caso de tuberías: aumentar la velocidad de flujo para
 - a) Reducir el peligro de la formación de incrustaciones;
 - b) Uniformizar la concentración del oxígeno, y con él, aumentar el potencial de la pieza entera, volviéndola más noble.
- En caso de un medio agresivo caliente bajar la temperatura de trabajo.

BIBLIOGRAFIA:

1. Röchle, Fritz; Díaz, M. Isabel, (1987) *Rev. Quím.* (PUCP), **1**, 23-24.
2. Ugaz, D. Alberto; Díaz, M. Isabel, (1988) *Ibid.* **2**, 23.
3. Calvo, Felipe A.; Otero, Enrique; Ballesteros, Antonio; Röchle, Fritz, (1986) "Zur Kinetik der Cr_{23}C_6 Ausscheidung in rostfreiem Stahl mit 18% Cr und 8% Ni", *Steel research*, **57**, 10, 527-530.
4. Wranglén, Gösta, (1972) **An Introduction to Corrosion and Protection of Metals**, Stockolm.
Literatura consultada: Gellings, P.J., (1981) **Korrosion und Korrosionsschutz**, Hanser Verlag München.