

Qué es la corrosión

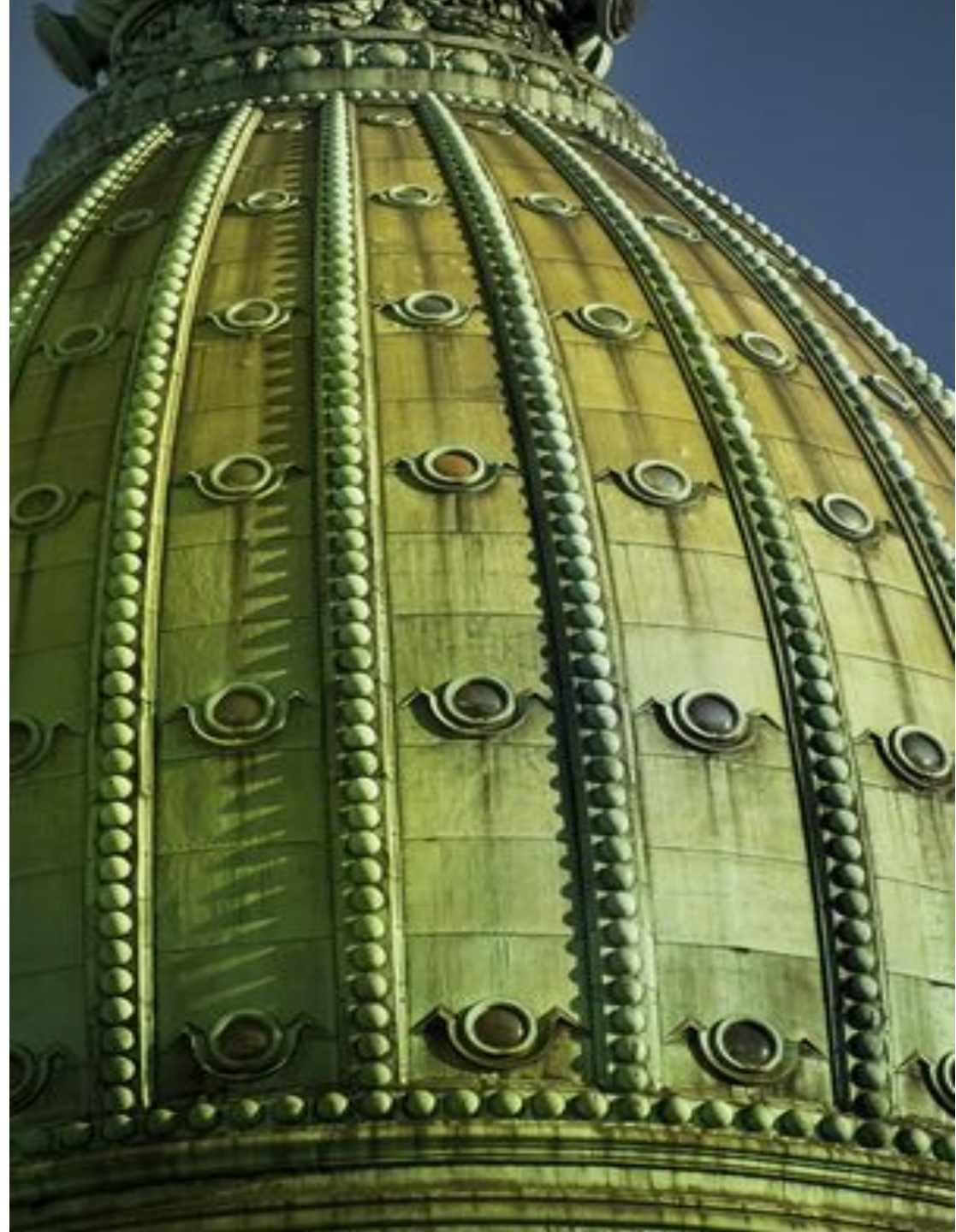
¿Cómo nos impacta la corrosión?



- El estado natural del Acero es oxidado, a diferencia de los metales nobles, por ej Oro (Au) y Plata (Ag).
- Necesitamos emplearlo en su estado metálico pero sin protección tiende a regresar a su estado natural, por los procesos de oxidación o corrosión.
- **Corrosión:** ataque destructivo de un metal por reacción química o electroquímica con su medio ambiente.
- **Oxidación:** En general como fenómeno se refiere a la reacción química entre el metal y el oxígeno.
- **Pasividad.** Fenómeno por el cual la velocidad de corrosión decae muy abruptamente a pesar de la tendencia termodinámica a la corrosión. Ocurre debido a la formación de films de óxidos, hidróxidos, carbonatos, etc.

Ejemplos

- Pátina estable en revestimientos de cobre.



Ejemplos

- Falta de mantenimiento
- Diseño inadecuado

La corrosión es importante por 3 razones:

- Seguridad
- Economía
- Conservación

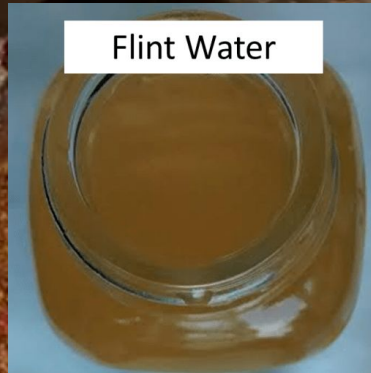
Naufragio Prestige



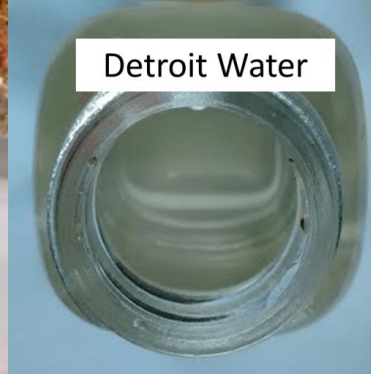
Cañerías de la red de Flint MI



Flint Water



Detroit Water



¿Cómo nos impacta la corrosión?

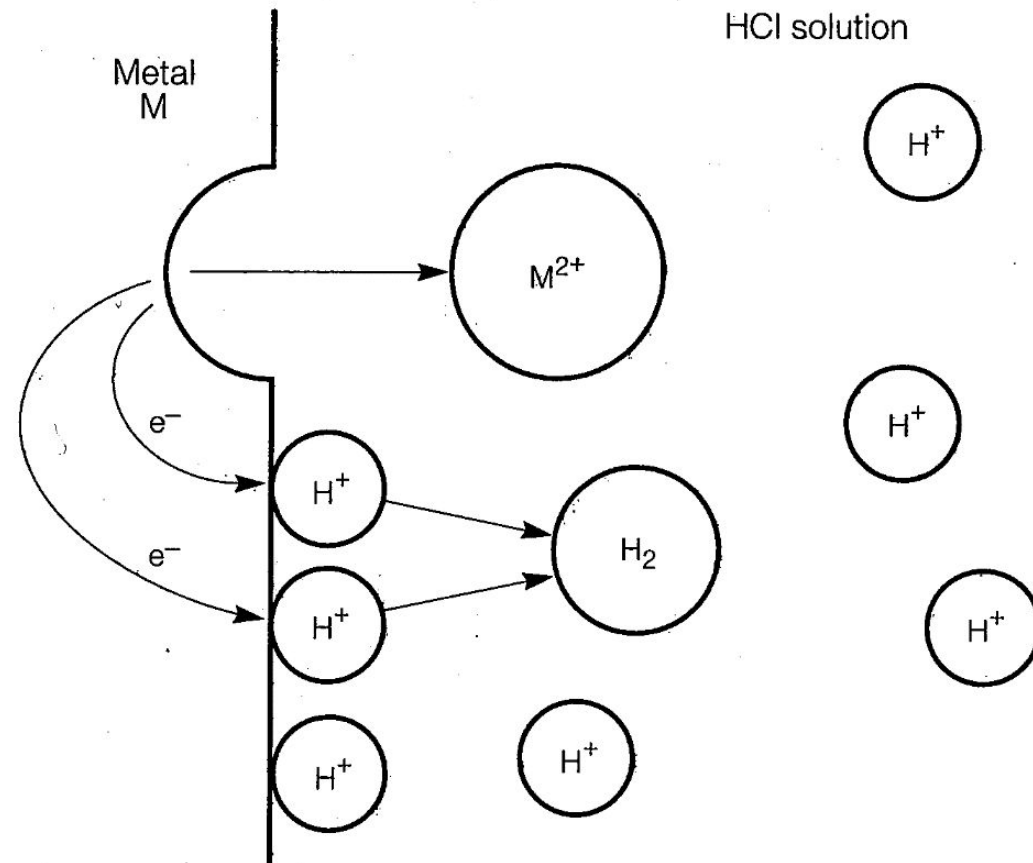


- La corrosión es uno de los principales tipos de causa de falla catastrófica en el ambiente industrial y civil.
- **La corrosión electroquímica en general causa daños a la infraestructura civil o la infraestructura de procesos**
- **La corrosión química, es muy usual en los servicios industriales de alta exigencia**

Es tan importante como otras causas?

Introducción

- Ataque destructivo de un metal (o aleaciones) por reacción química o electroquímica con su entorno. El primer caso es menos habitual a temperaturas bajas.



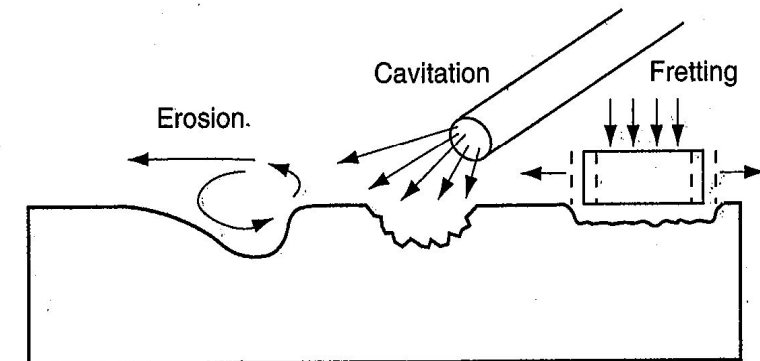
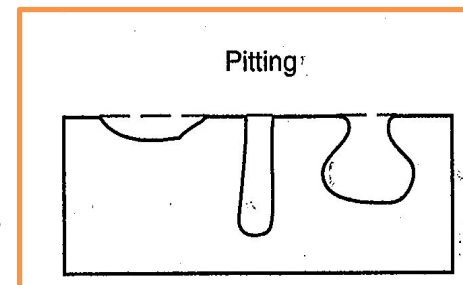
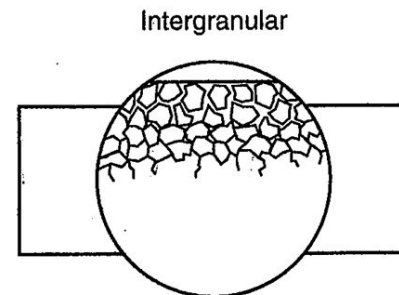
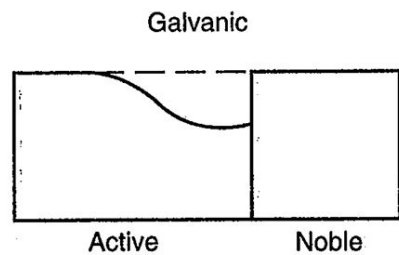
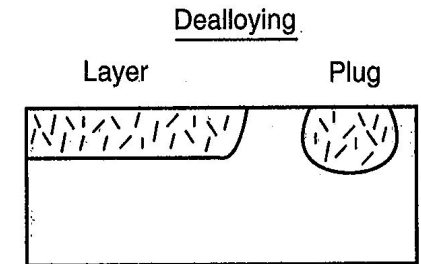
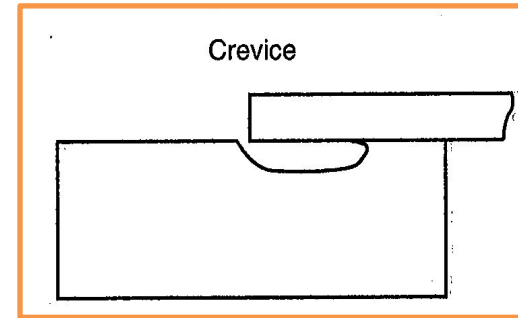
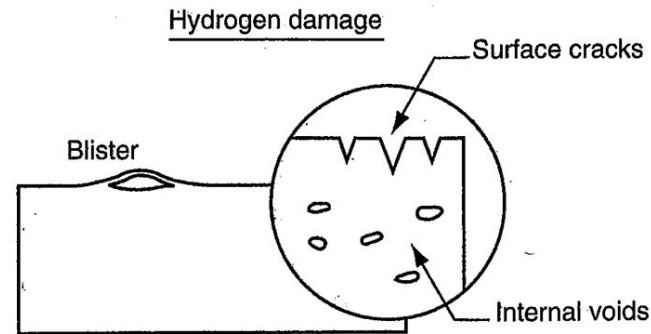
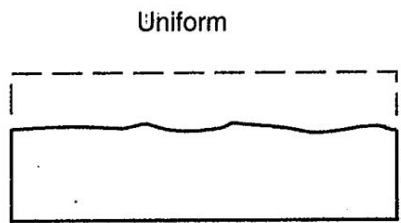
Diferentes Formas de Corrosión

- Corrosión por Picadura
- Corrosión Galvánica
- Corrosión de Hendidura



Diferentes formas de corrosión

- La corrosión uniforme como problema de ingeniería es raro.
- Proceso localizado, heterogéneo, concentrado.

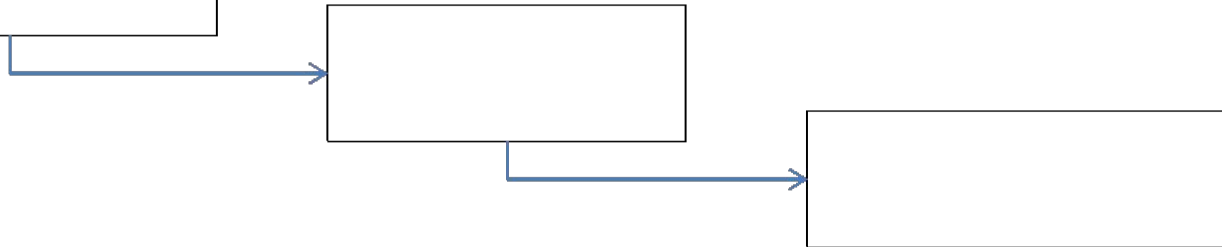


Aspectos fisicoquímicos de la corrosión



~~La corrosión es un proceso de oxidación que ocurre a expensas de la energía que se libera en el proceso de oxidación.~~

CORROSIÓN

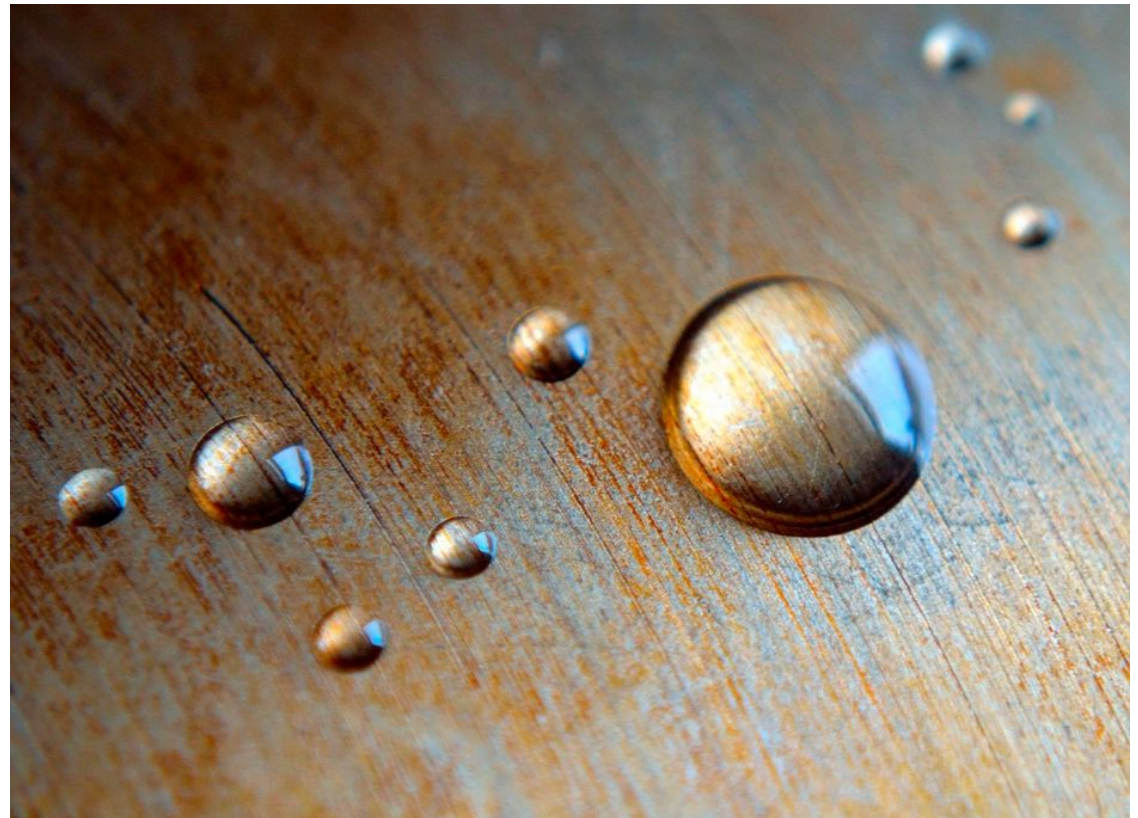


- Para que ocurra el fenómeno de corrosión deben darse factores termodinámicos y cinéticos que determinan la posibilidad y la velocidad para que se produzca

Definición

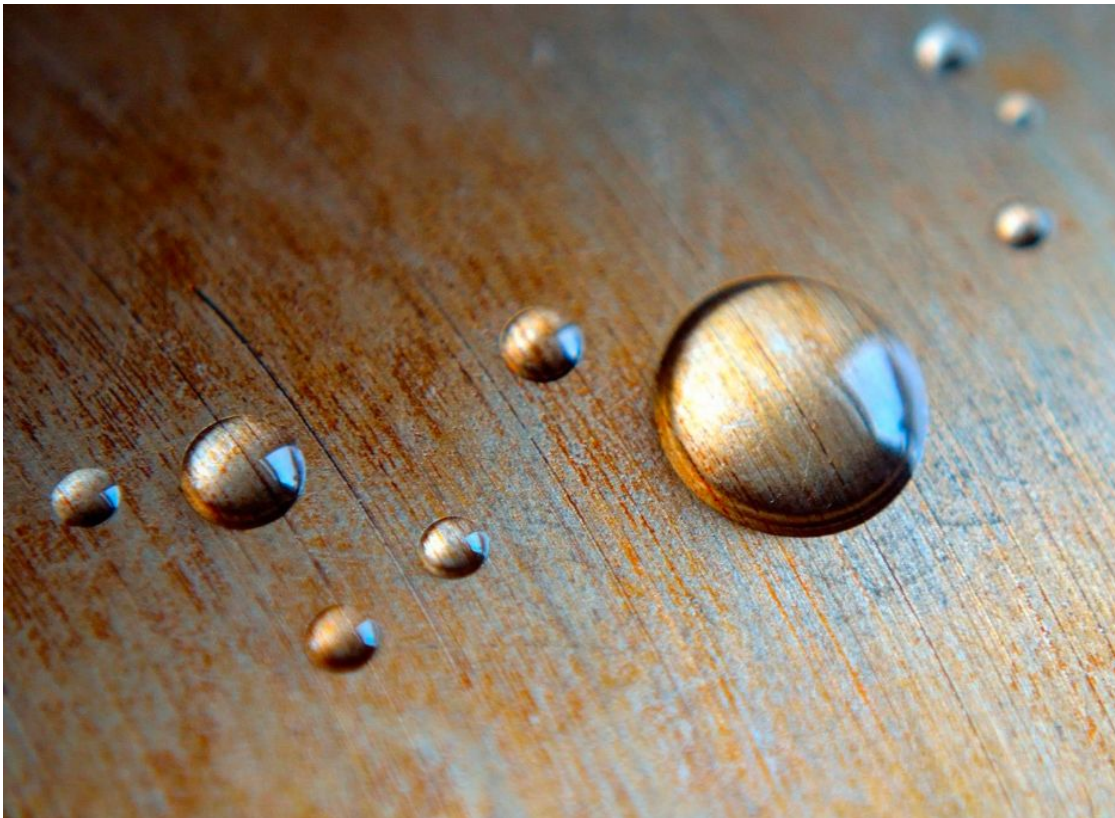


Ataque destructivo de un material por acción de un proceso químico o electroquímico. Corrosión seca (química) y húmeda (electroquímica).

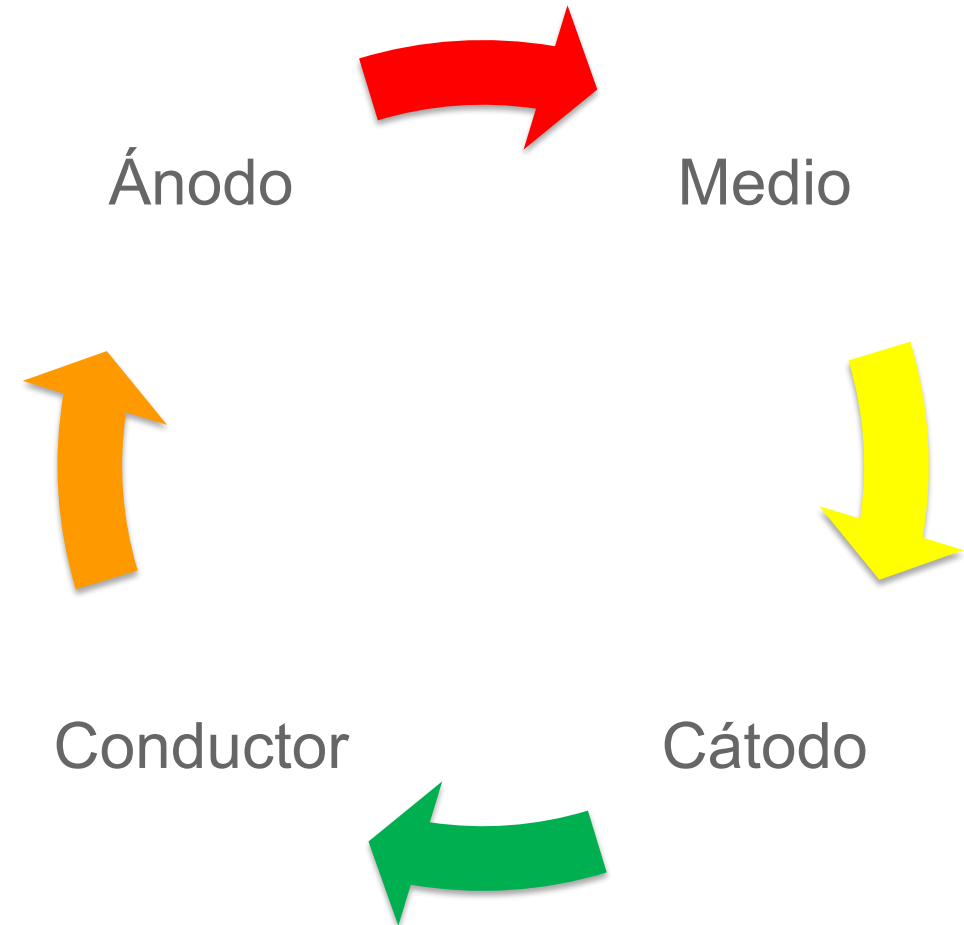


Definición

La corrosión electroquímica tiene los mismos componentes que las pilas. En el caso habitual el medio es acuoso, el metal es el ánodo.

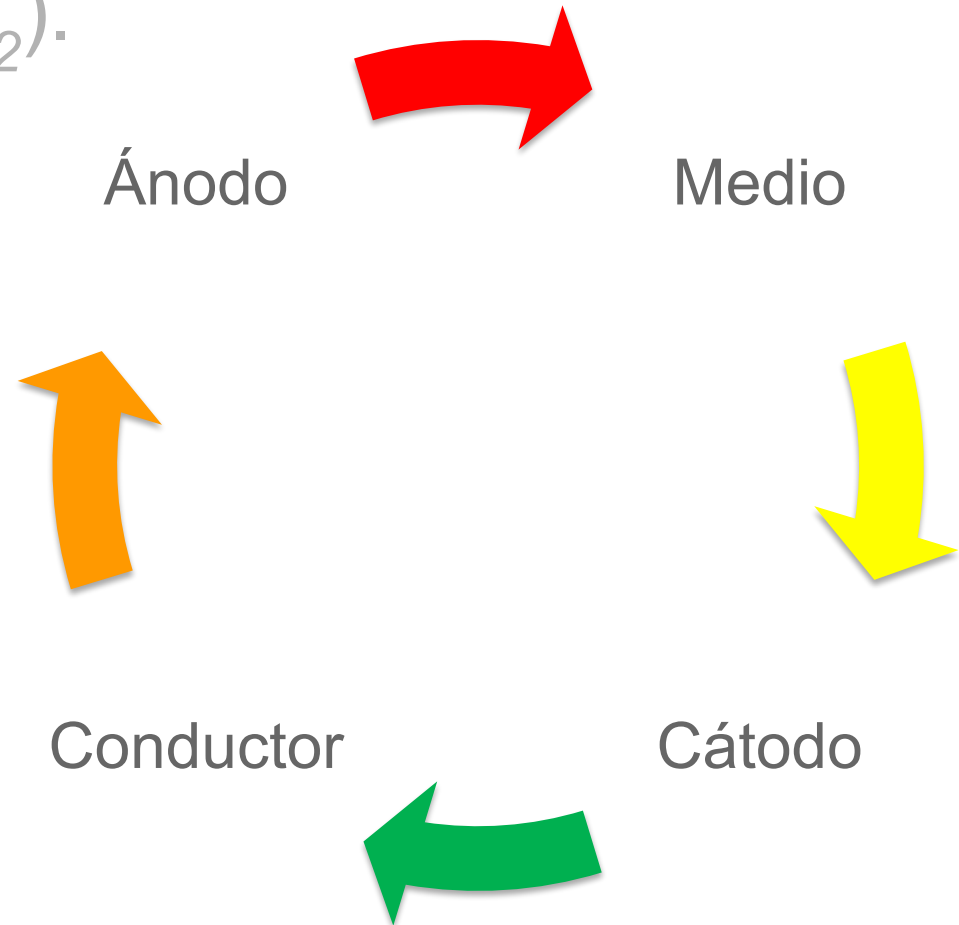
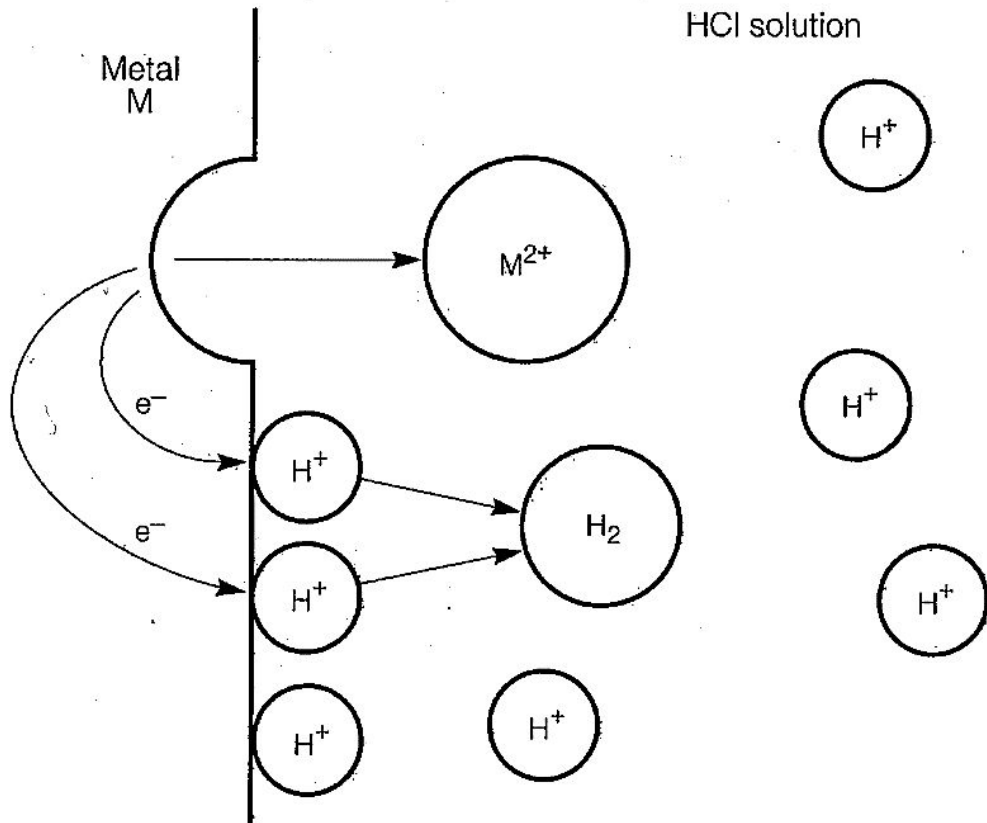


Que es la corrosión en Materiales. Iernium | Ernesto Di Libero



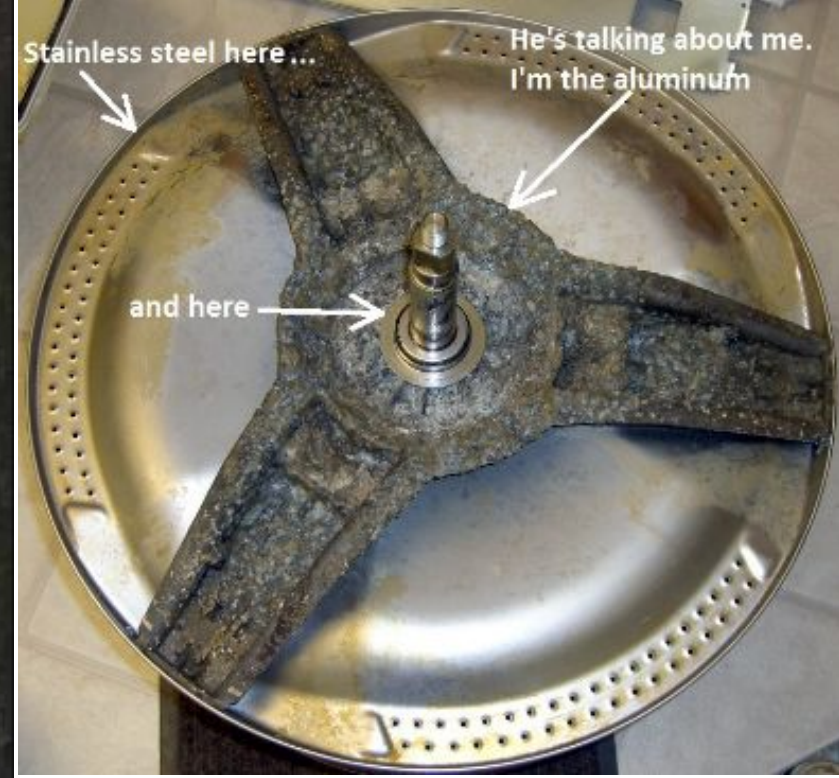
Descripción del sistema

Se desarrolla espontáneamente una zona anódica (donde se desgasta el material) y una catódica (*típicas en medio acuoso... evolución de H_2 o de O_2*).



Diferentes formas

- Uniforme
- Galvánica
- Picadura (*Pitting*)
- Hendidura (*Crevice*)
- Intergranular
- Dealloying



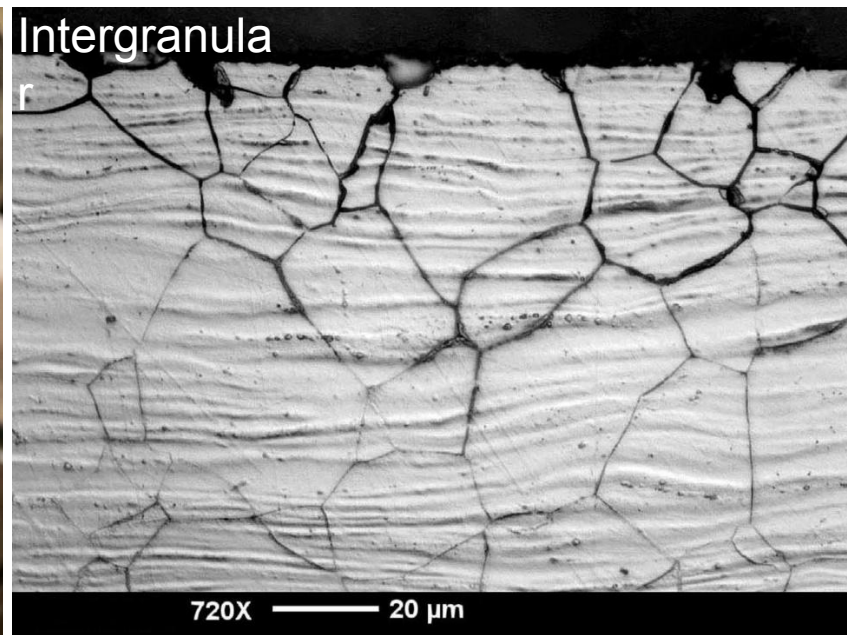
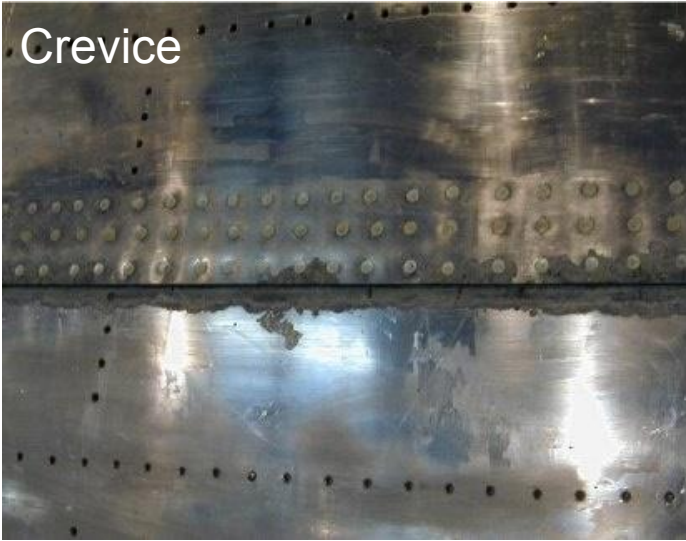
Diferentes mecanismos



Los mecanismos de origen son todos aquellos que generan estados fuera del equilibrio electroquímico.

- Diferencia de potencial entre la reacción anódica y catódica
- Gradiente de concentración (o temperatura)
- Unión de metales de diferente potencial

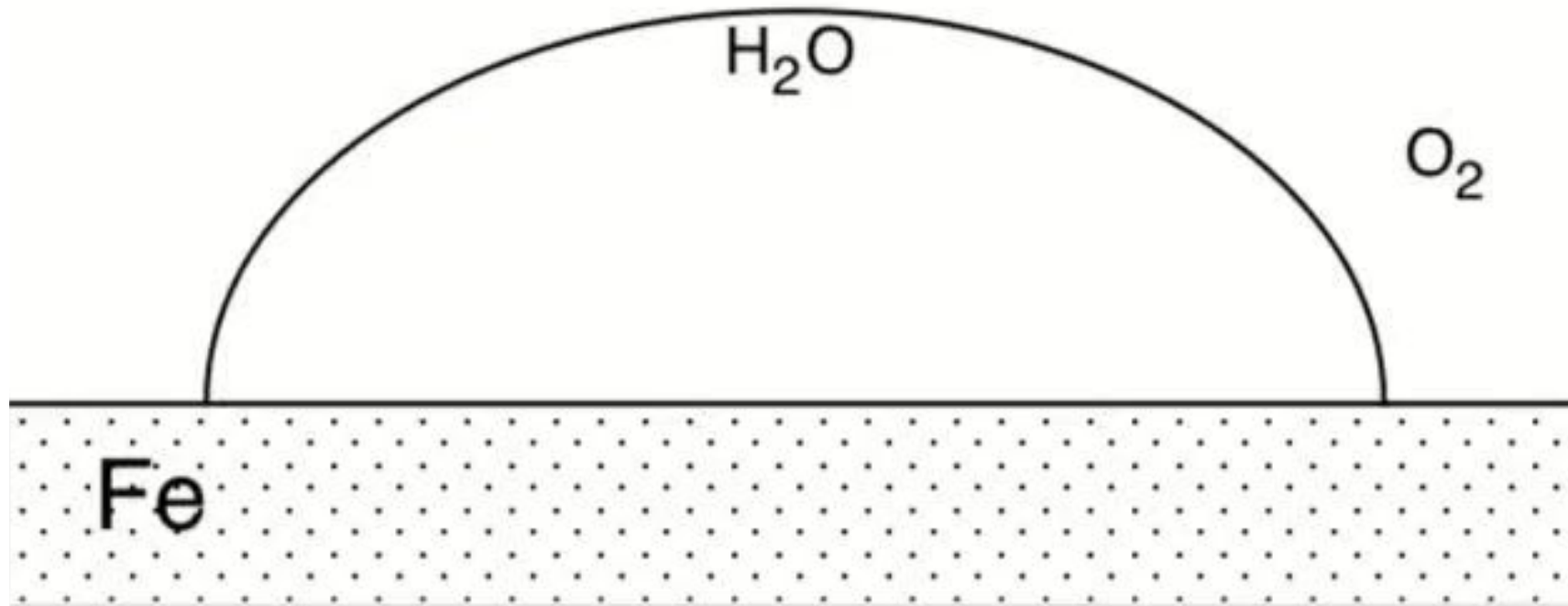
Morfologías y mecanismos



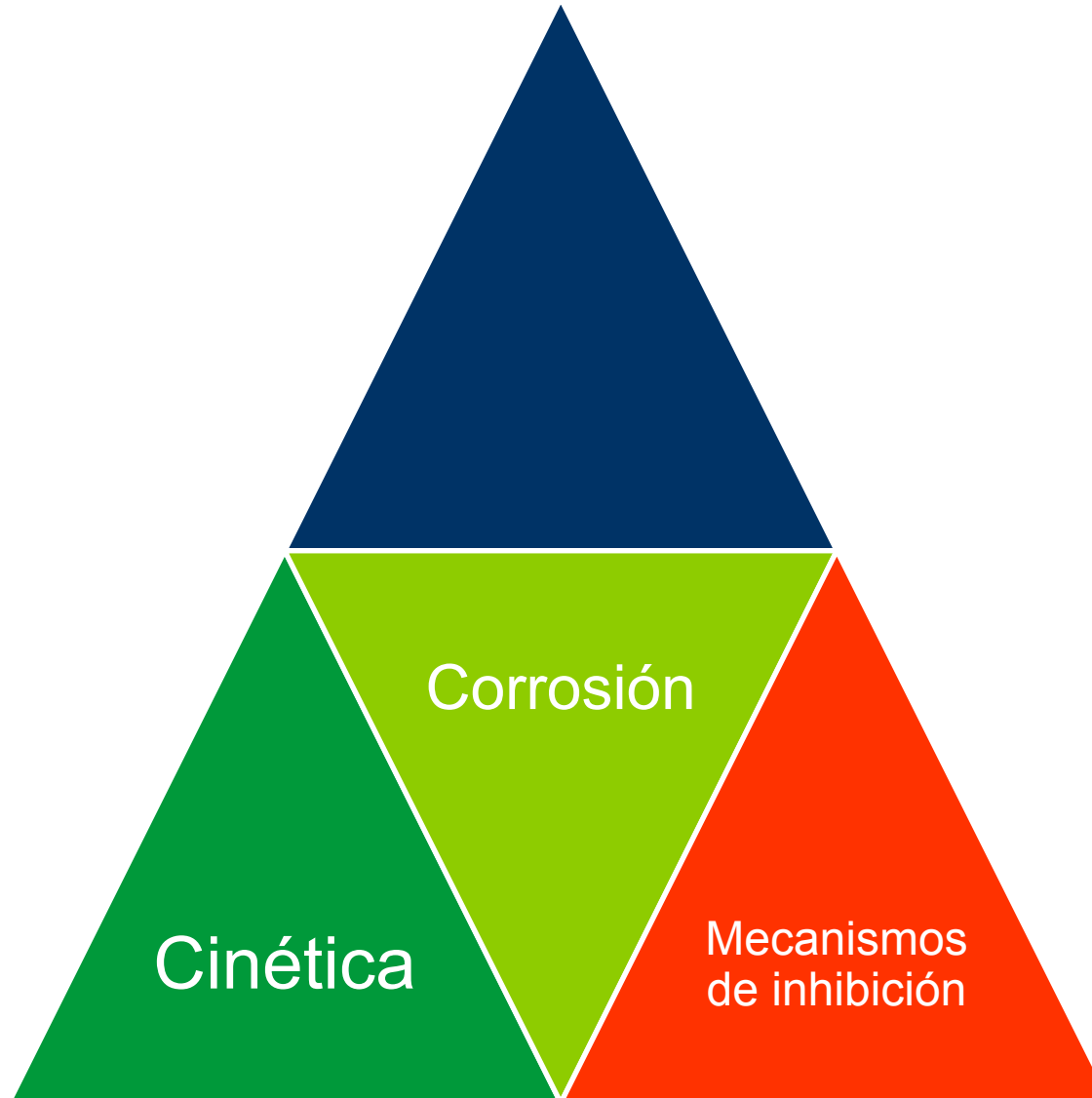
Experimento de Evans (“Water Drop”)



Corrosion of Steel in a Waterdrop



Componentes del proceso de corrosión



Aspectos Termodinámicos

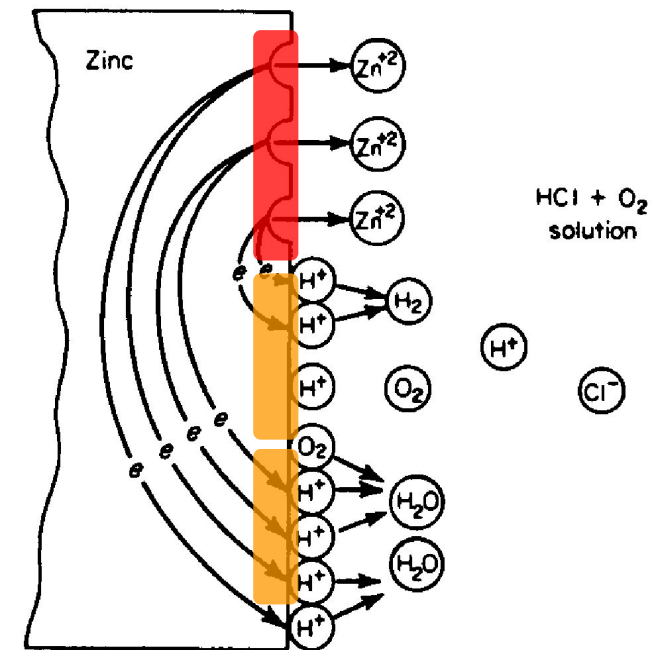
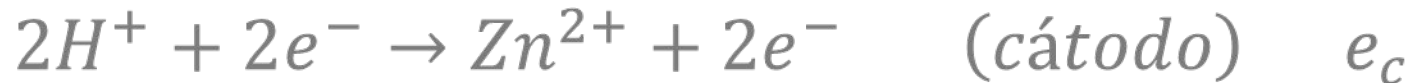
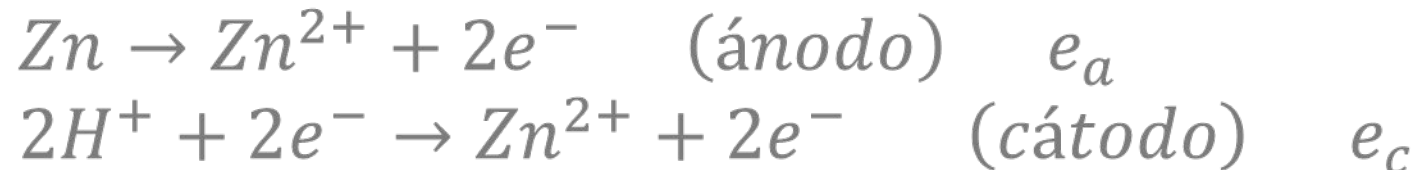
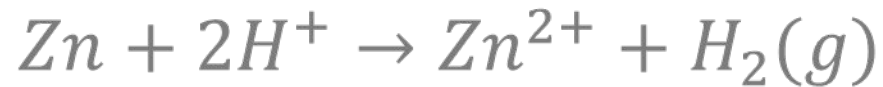


En la superficie de un metal habrá zonas anódicas (menor potencial, más activas) y catódicas (mayor potencial, más nobles) inmersas en un electrolito que permite la circulación de cargas.

Requisito termodinámico: La reacción global debe tener $\Delta G < 0$

$$E = e_a + e_c$$

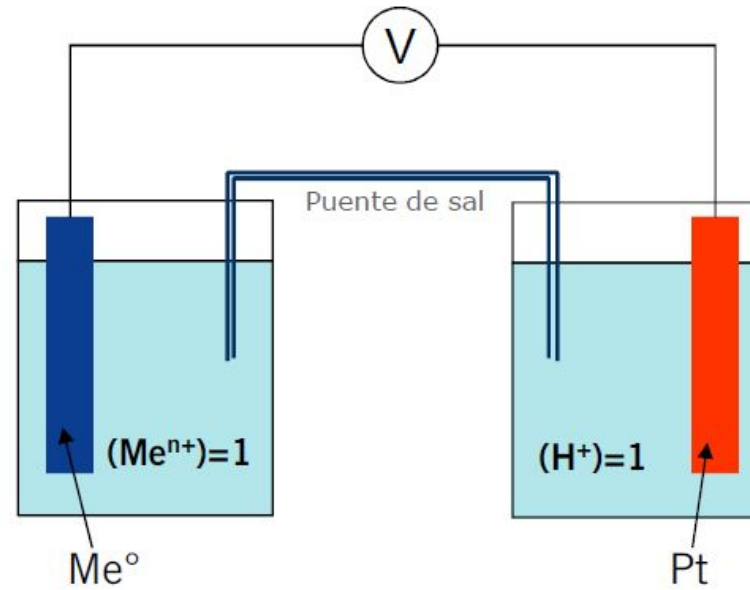
$$\Delta G = -vFE$$



Aspectos Termodinámico: Potencial

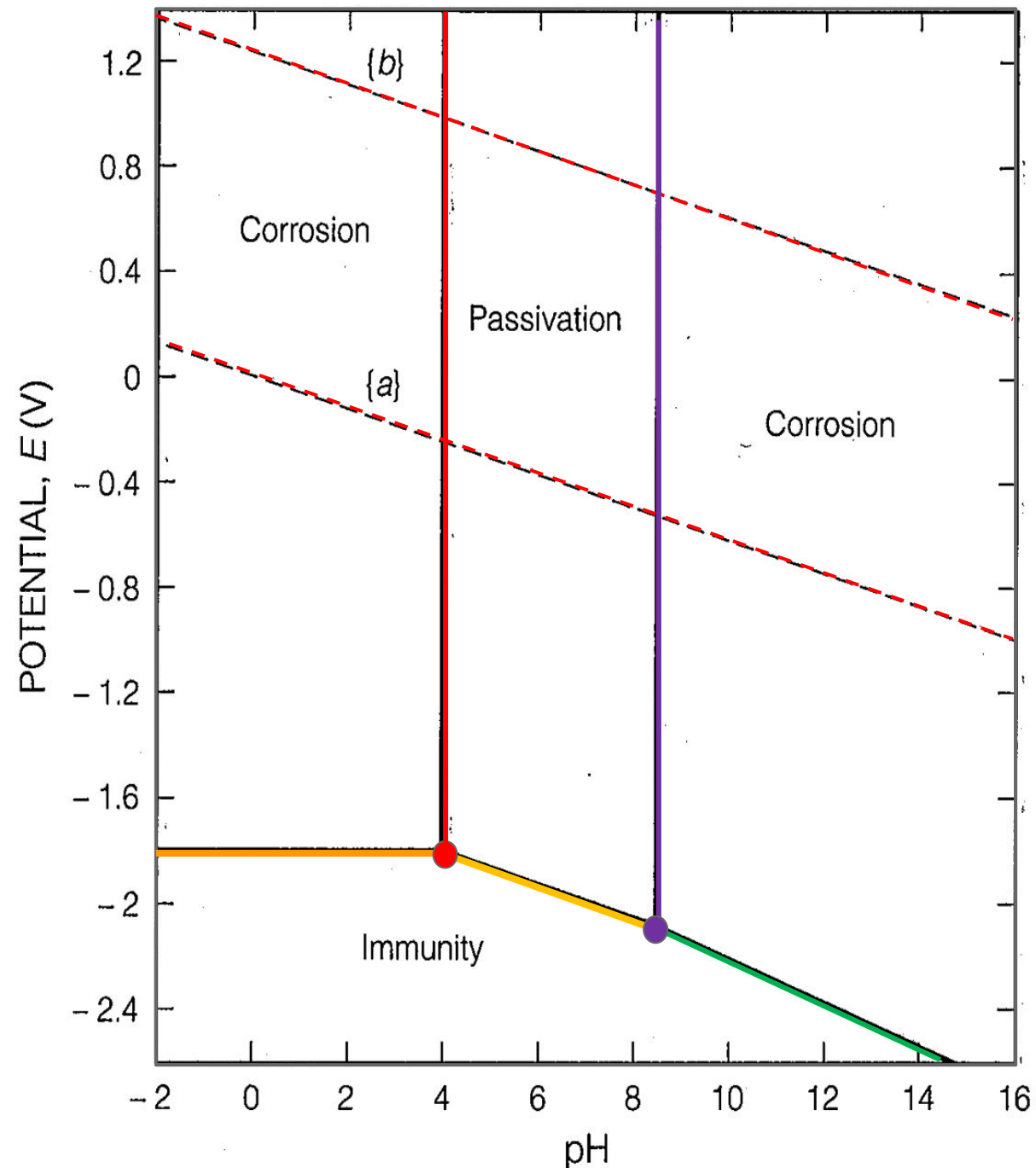


Electrode 1	2	Electrode 1	2
Na/Na ⁺	- 2.714 (V)	Sn/Sn ²⁺	- 0.136
Mg/Mg ²⁺	- 2.37	Pb/Pb ²⁺	- 0.126
Al/Al ³⁺	- 1.66	Fe/Fe ³⁺	- 0.036
Ti/Ti ²⁺	- 1.63	H₂/H⁺	0.00
Zr/Zr ⁴⁺	- 1.53	Cu/Cu ²⁺	+ 0.337
Mn/Mn ²⁺	- 1.18	Cu/Cu ⁺	+ 0.521
Zn/Zn ²⁺	- 0.763	Hg/Hg ₂ ²⁺	+ 0.789
Cr/Cr ³⁺	- 0.74	Ag/Ag ⁺	+ 0.7991
Fe/Fe ²⁺	- 0.440	Pd/Pd ²⁺	+ 0.987
Cd/Cd ²⁺	- 0.403	Pt/Pt ⁺	+ 1.2
Co/Co ²⁺	- 0.277	Au/Au ³⁺	+ 1.50
Ni/Ni ²⁺	- 0.250		



Diagramas de Pourbaix

- Usando la relación entre Energía libre de Gibbs, potencial y constante de equilibrio dada por la ecuación de Nernst ($E = E^0 - \frac{RT}{nF} \ln \frac{\prod \text{Productos}^i}{\prod \text{Reactivos}^i}$), se puede determinar la espontaneidad de cada reacción
- Si se confecciona un gráfico en función del pH fijando la composición de las demás especies, se pueden visualizar “zonas” de riesgo.
- Estos diagramas se denominan de Pourbaix en honor a quien los desarrolló.





Aspectos Termodinámicos

Diagramas de Pourbaix

Si se aplica la ecuación de Nernst para todas las reacciones del sistema en medio acuoso, se puede obtener un diagrama de fases de estabilidad termodinámica.

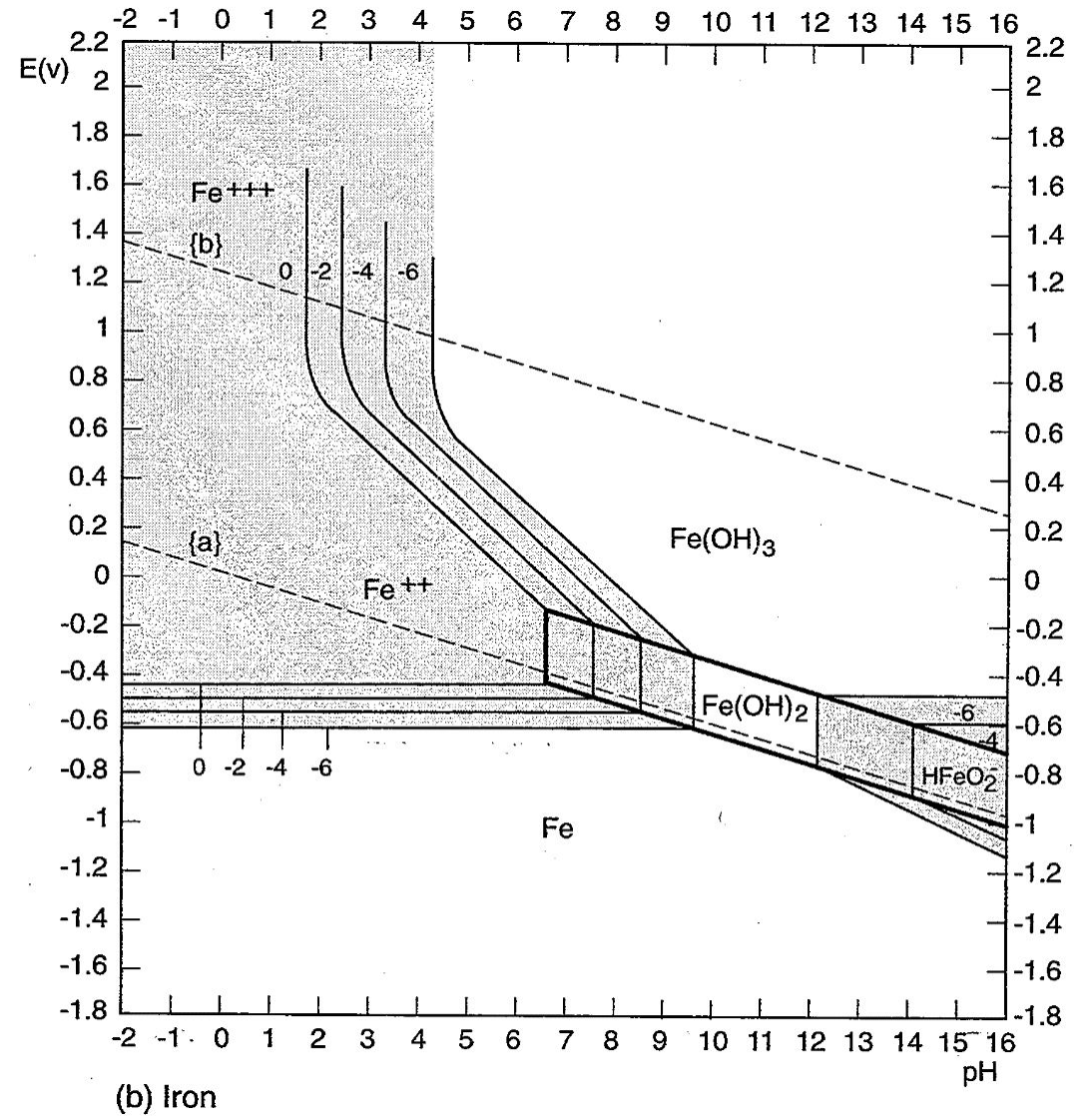
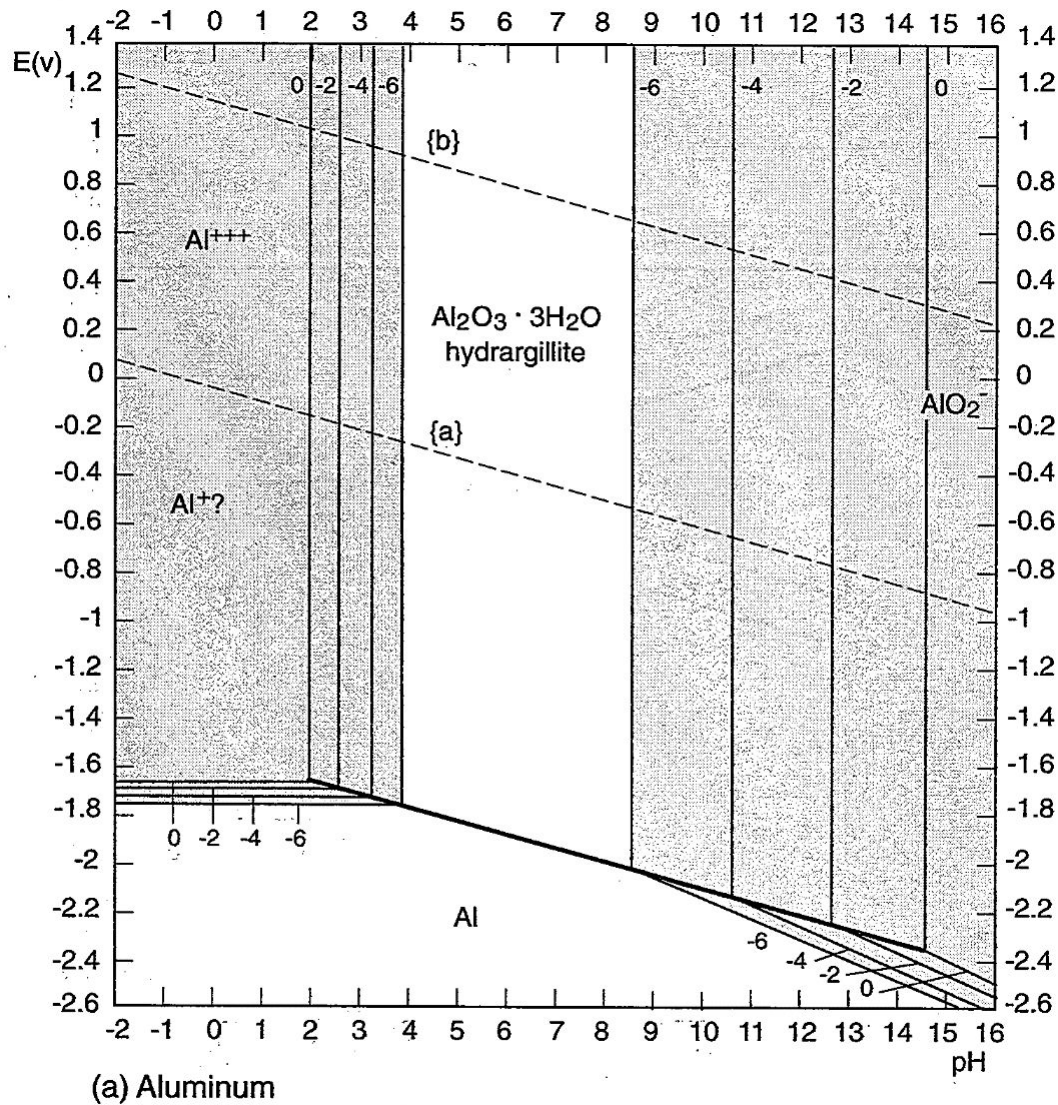
Qué puede determinarse

- zonas Potencial-pH de inmunidad, corrosión
- Posibles barreras difusionales (*pasividad*)
- Reacciones y mecanismos para compuestos estequiométricos

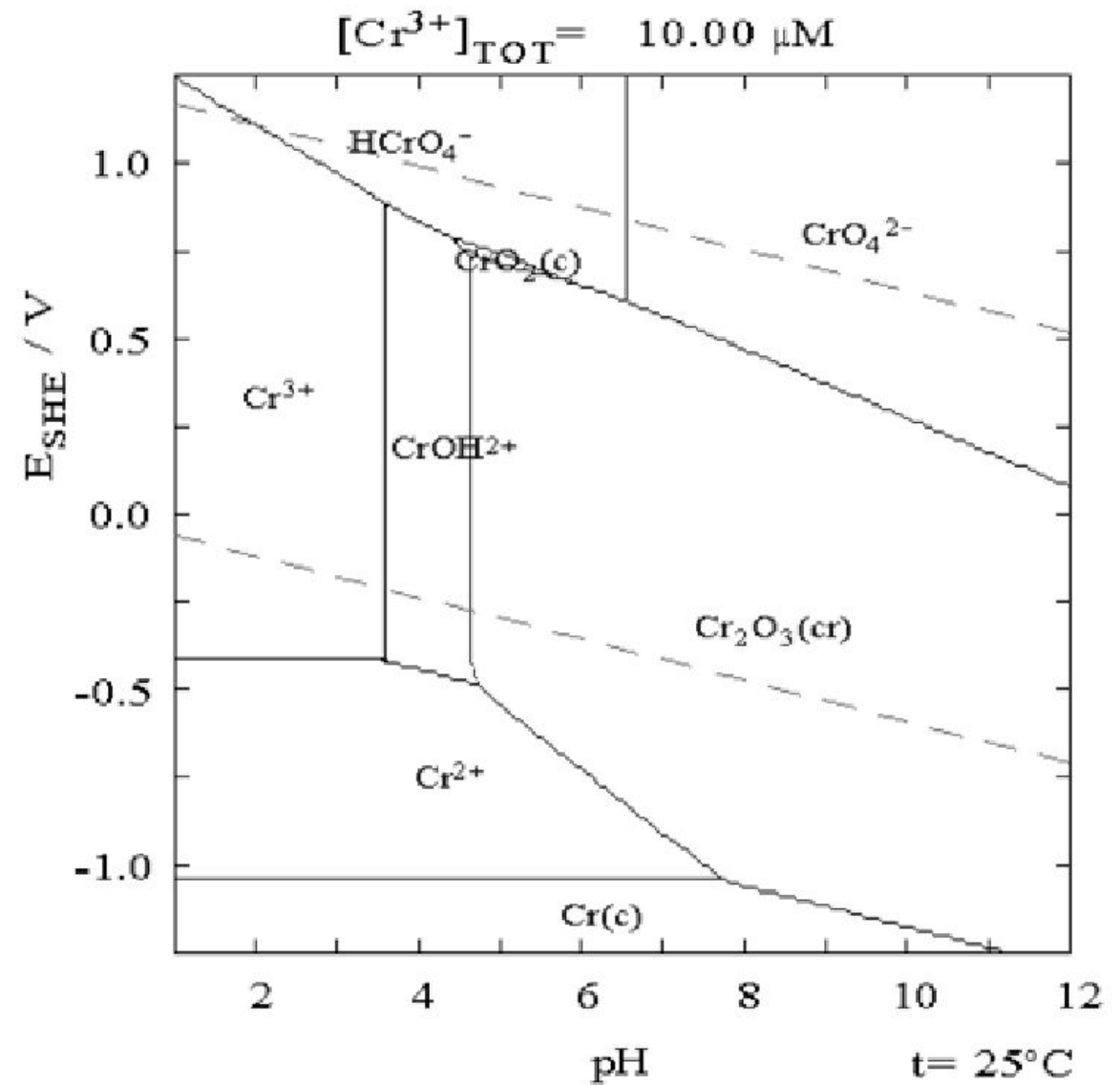
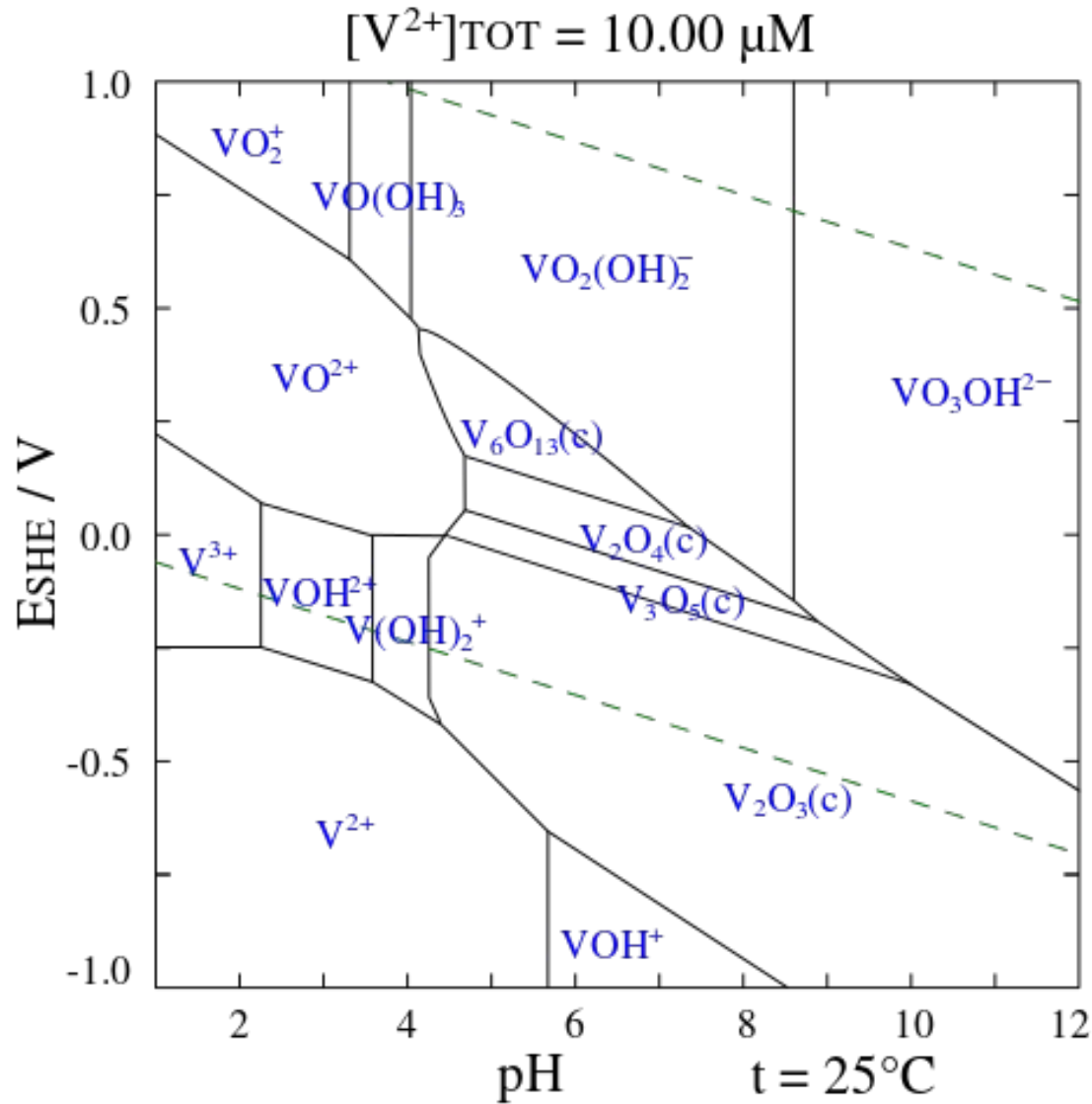
Qué no permite determinar

- Velocidad de la corrosión.
- Efectividad de los compuestos que actúan barreras difusionales, especialmente en presencia de terceras especies (Cl^- , SO_4^{2-} , etc.)
- No predice la formación de compuestos *no-estequiométricos*

Diagramas de Pourbaix



Diagramas de Pourbaix



Cinética



El coeficiente de difusión (D) es un parámetro cinético que depende de la temperatura y se determina la

$$m = \frac{itA}{nF}$$

$$r = \frac{m}{tA} = \frac{ia}{nF}$$

Cinética



~~El estudio de la cinética de la corrosión permite determinar la velocidad de la reacción de corrosión y predecir el tiempo de vida útil de un material en un medio corrosivo.~~

Pasividad

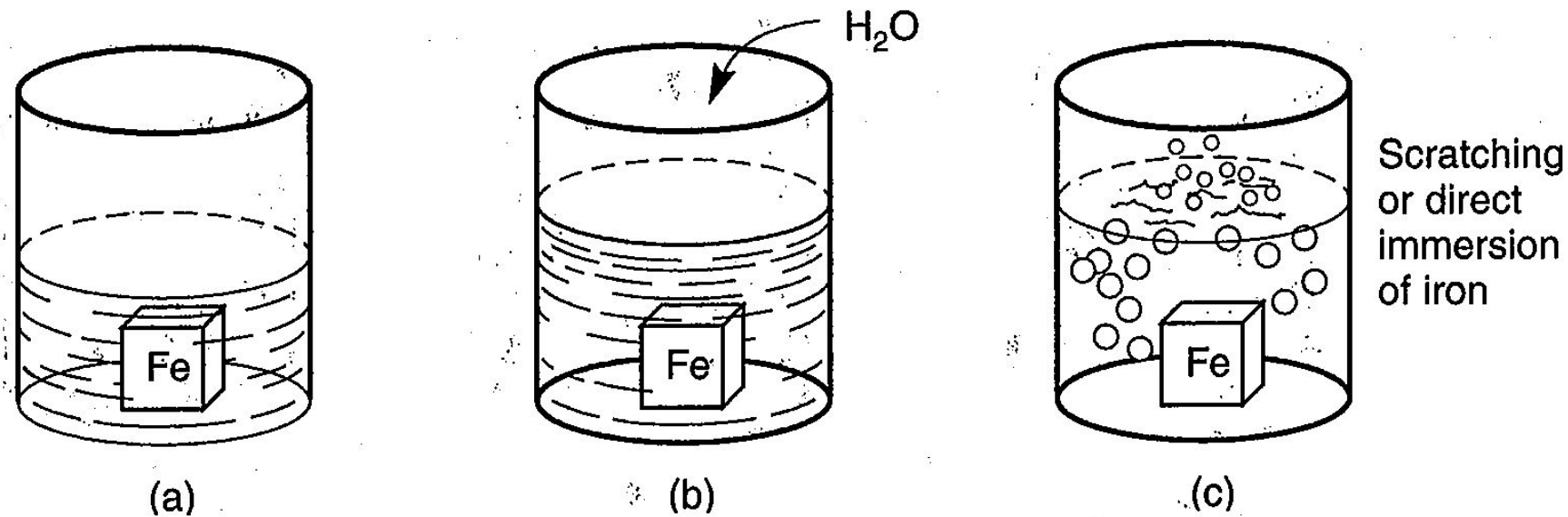


FIGURE 4.2 Faraday's demonstration of iron passivity in concentrated (fuming) nitric acid. (From M. G. Fontana, *Corrosion Engineering, 3rd ed.*, McGraw-Hill, New York, p. 469, 1986. Reprinted by permission, McGraw-Hill Book Company.)

Pasividad

- **Definición (Uligh):** Un metal es pasivo en un cierto entorno si presenta muy bajas velocidades de corrosión (o un decaimiento de esta) a pesar de su marcada tendencia termodinámica a reaccionar
- Es una pérdida de reactividad electroquímica.
- Es una conducta que presentan muchas aleaciones (Fe-Cr8, Fe-Cr18-Ni8, Fe-Cr18-Ni8-Mo2), en un amplio rango de condiciones.
- También es un fenómeno encontrado en metales usuales, incluso en condiciones más cotidianas, que permiten su aplicación en Ingeniería (Ejemplo, Al, Zn o Aleaciones Al55-Zn, Zn-Mg2, Zn-Al-Mg2).

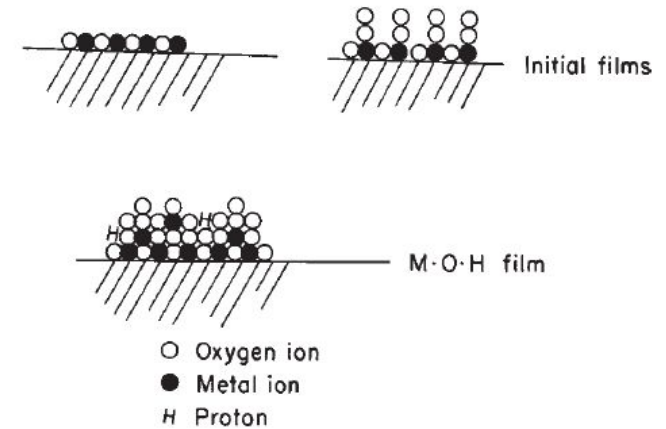
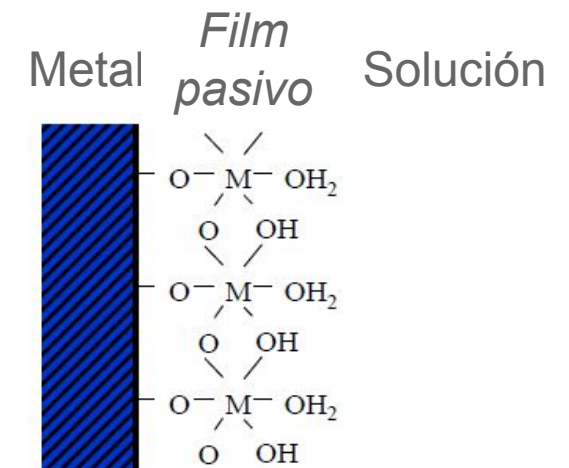
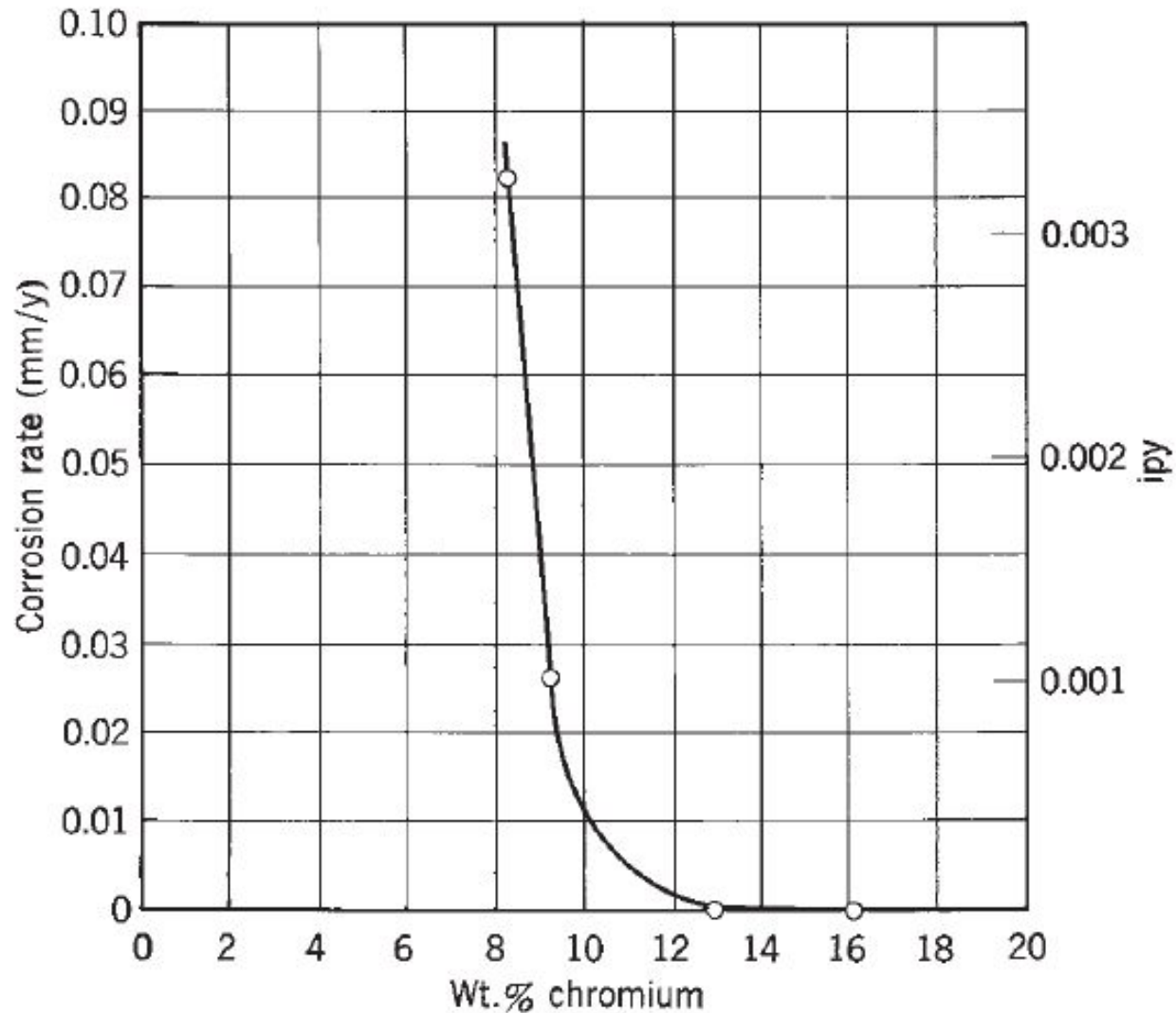


Figure 6.7. Schematic structure of initial passive films containing less or more than mono-layer amounts of adsorbed oxygen, along with schematic structure of a thicker passive film containing additional metal ions and protons in nonstoichiometric amounts.

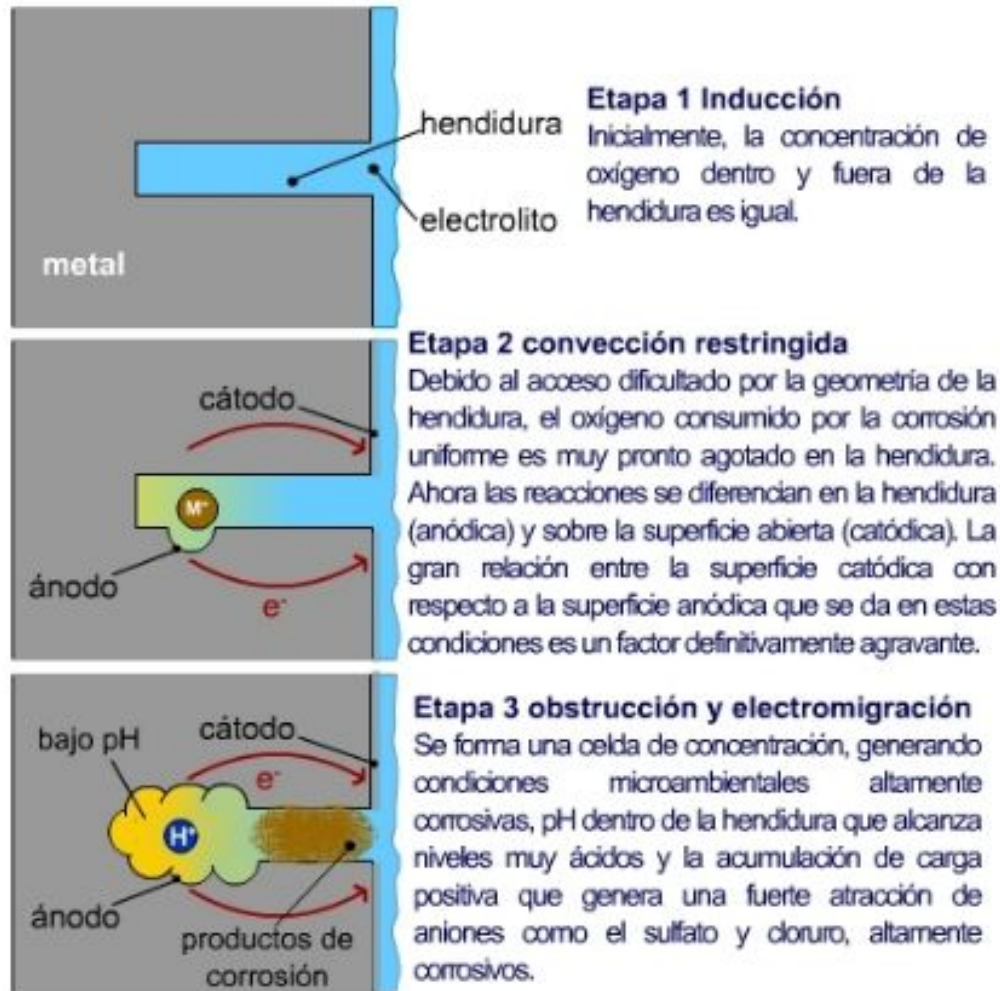


Pasividad

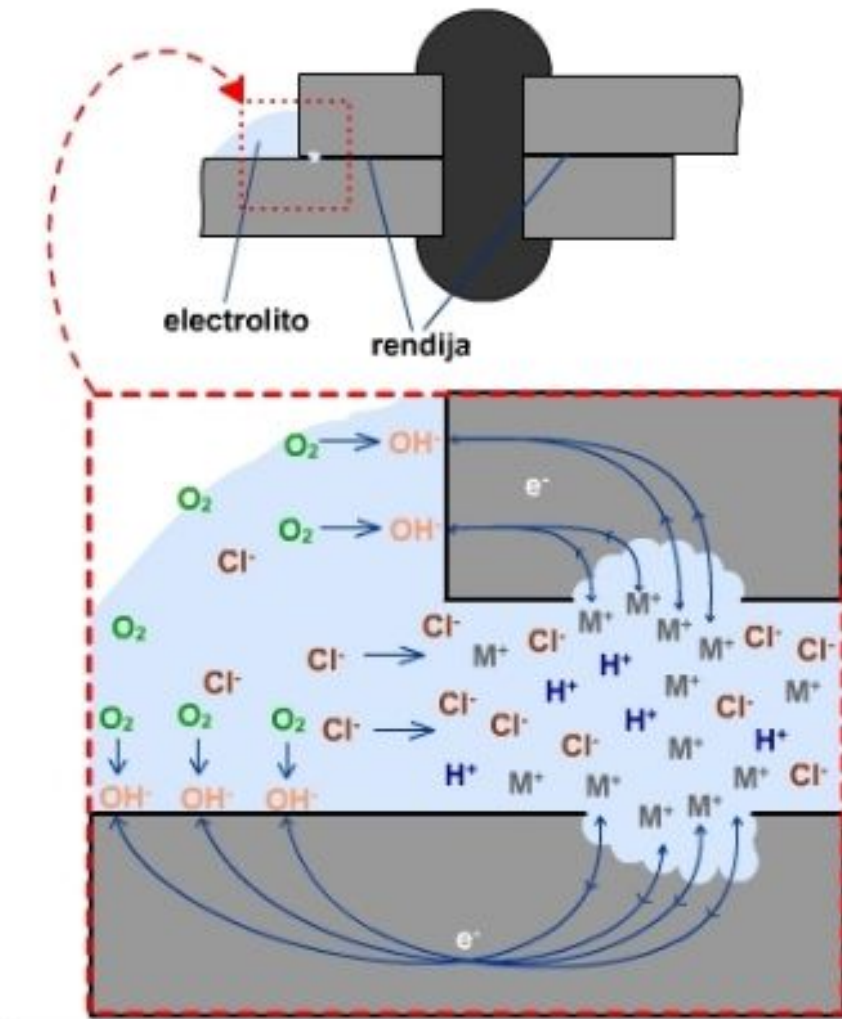


- Tasa de corrosión en acero inoxidable como función del contenido de Cromo
- El Cromo es un promotor de la pasividad en el acero y debe garantizarse que el nivel de Cr no se modifique por los procesos a los que es sometido.

Corrosión por picado y hendidura



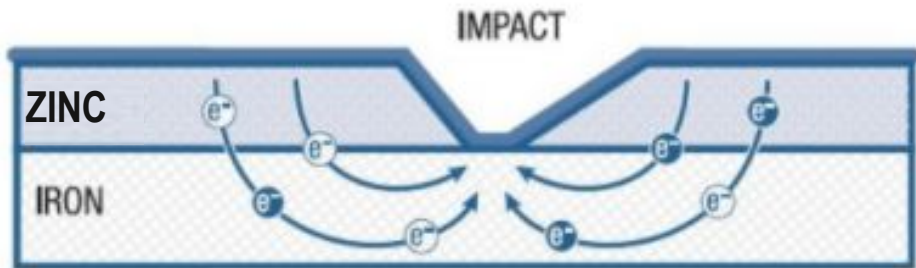
Mecanismo de la corrosión en hendidura



Corrosión en rendija

Corrosión

Enfoques de Protección



Las barreras activas se pondrán en acción toda vez que el sustrato surja como interfase expuesta

Podrán formar productos de corrosión de manera más rápida, pero son más pasivos una vez formados

Retardan la corrosión posterior de las zonas afectadas.



Las barreras pasivas “puras” lo serán hasta que la barrera se rompa por permeación osmótica, ruptura de la película, u otro fenómeno.

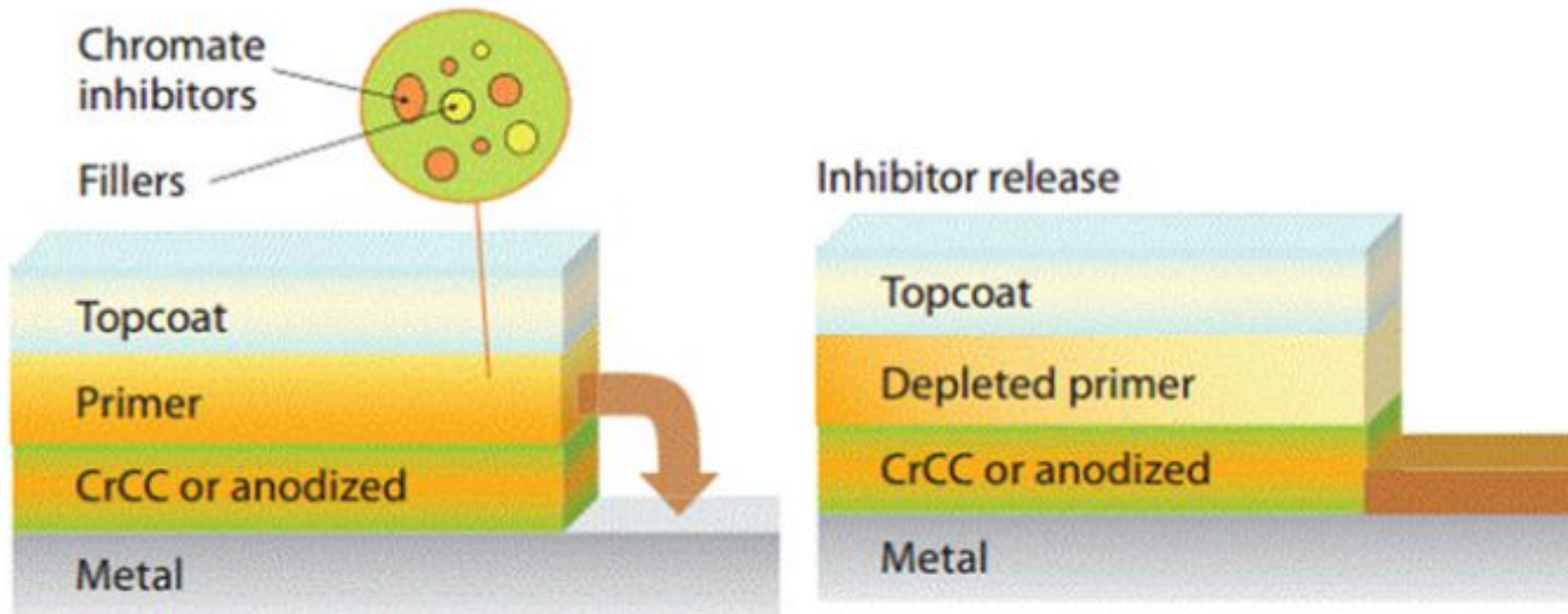
Una vez ocurrido esto, no pueden proteger al sustrato.

Pueden incluso dar lugar a fenómenos exagerados de velocidad de corrosión localizada (Piting)

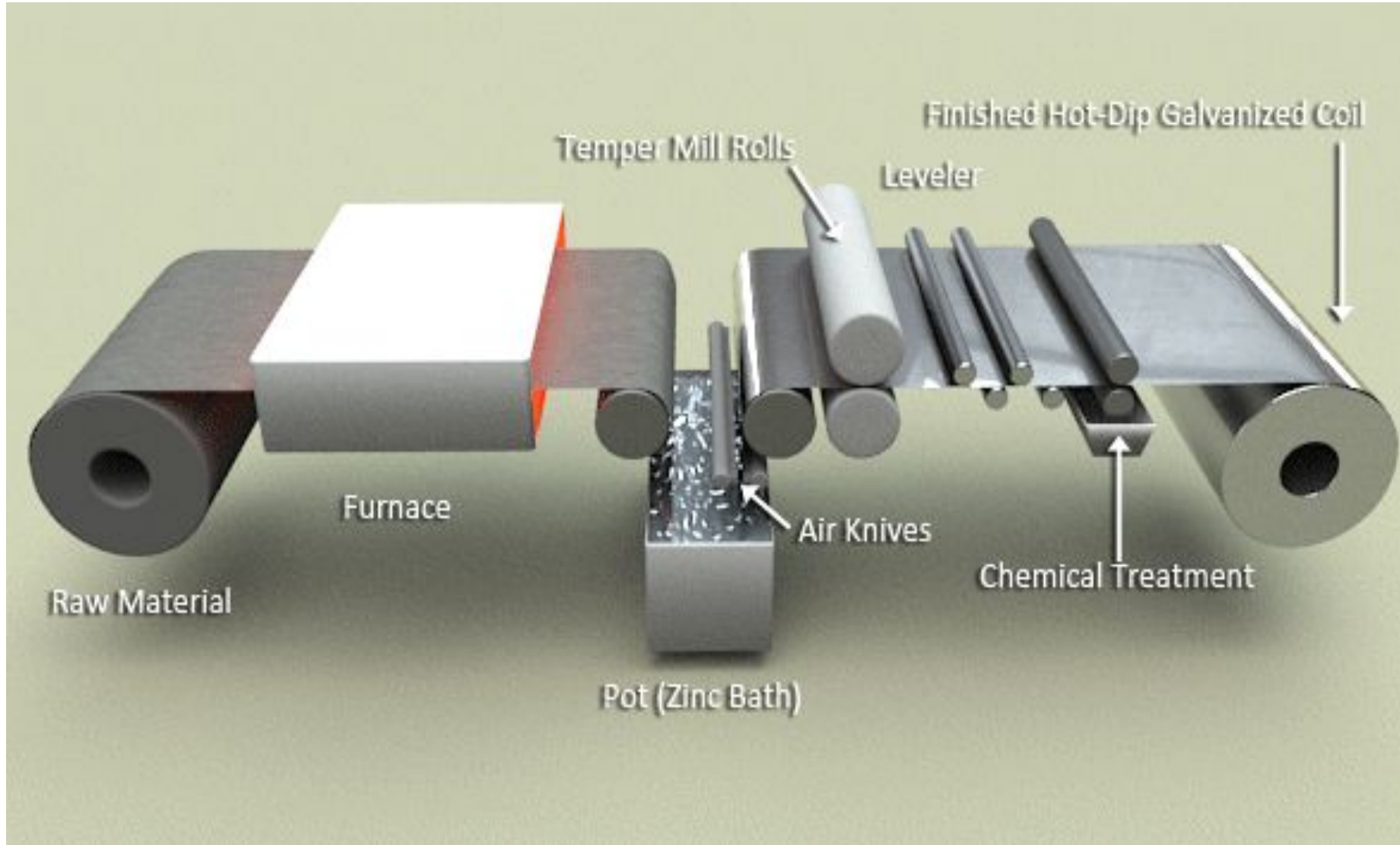
Corrosión

Enfoques de Protección

- Pasivación Anódica



Protección Productos Recubiertos



Protección

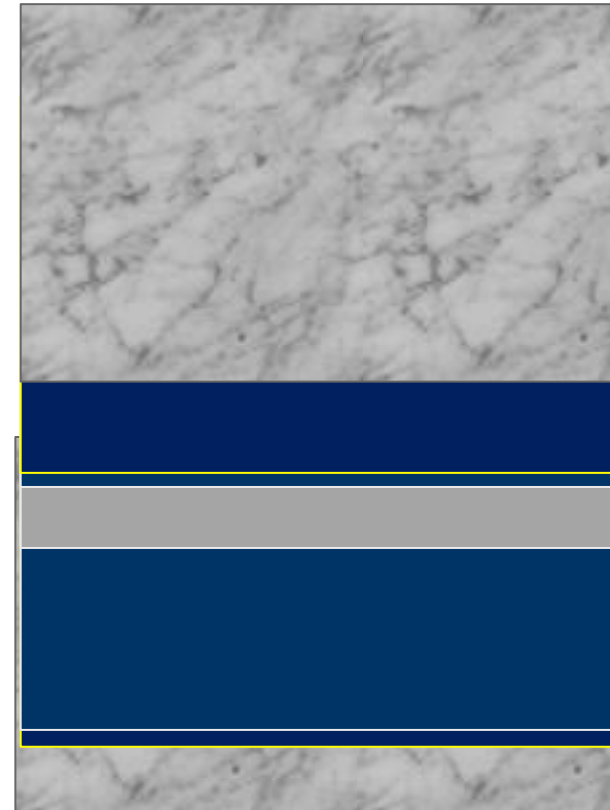
Productos Recubiertos Galvanizados



- Chapa de acero recubierta de Zinc por el proceso de inmersión en caliente en continuo.
- El baño contiene entre 0.15% y 0.30% de Al para inhibir el crecimiento de capa Fe-Zn y asegurar buena ductilidad. También se agrega Antimonio, y en algunas usinas también Plomo, para mejorar la fluidez y controlar el tamaño de la Flor



Zinc
Intermetálico Fe-Zn
Acero Base (0.50)
Intermetálico Fe-Zn
Zinc



Protección

Productos Recubiertos de Al-Zn

- Chapa de acero recubierta de Aleación Aluminio (55%) + Zinc por el proceso de inmersión en caliente en continuo.
- Contiene pequeñas cantidades de Silicio para garantizar la adherencia, y también estroncio para controlar la morfología del intermetálico



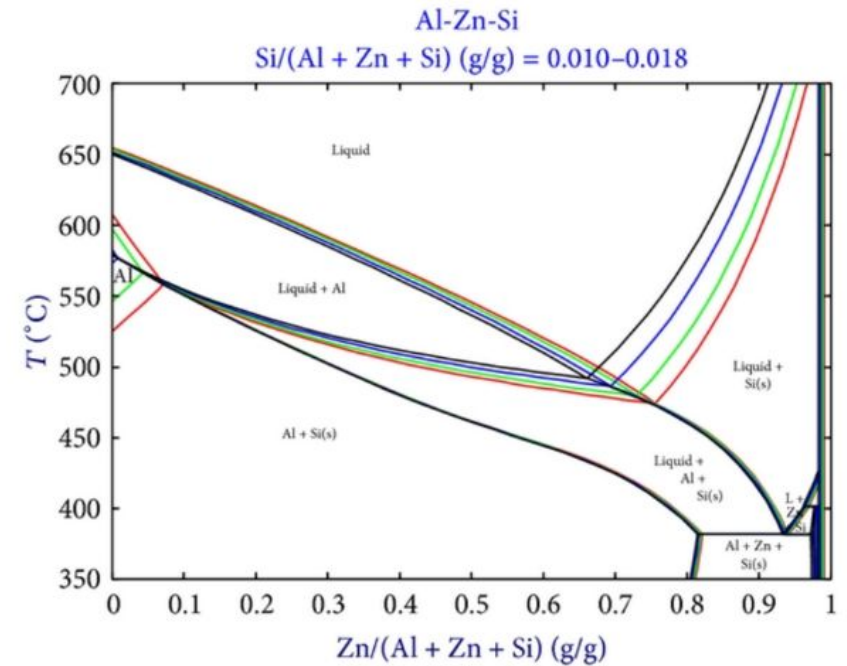
Aleación Al - Zn
Intermetálico Fe-Zn-Al-Si
Acero Base (0.50)
Intermetálico Fe-Zn-Al-Si
Zinc



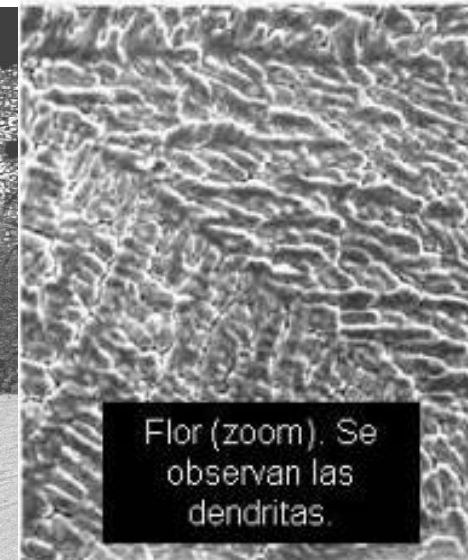
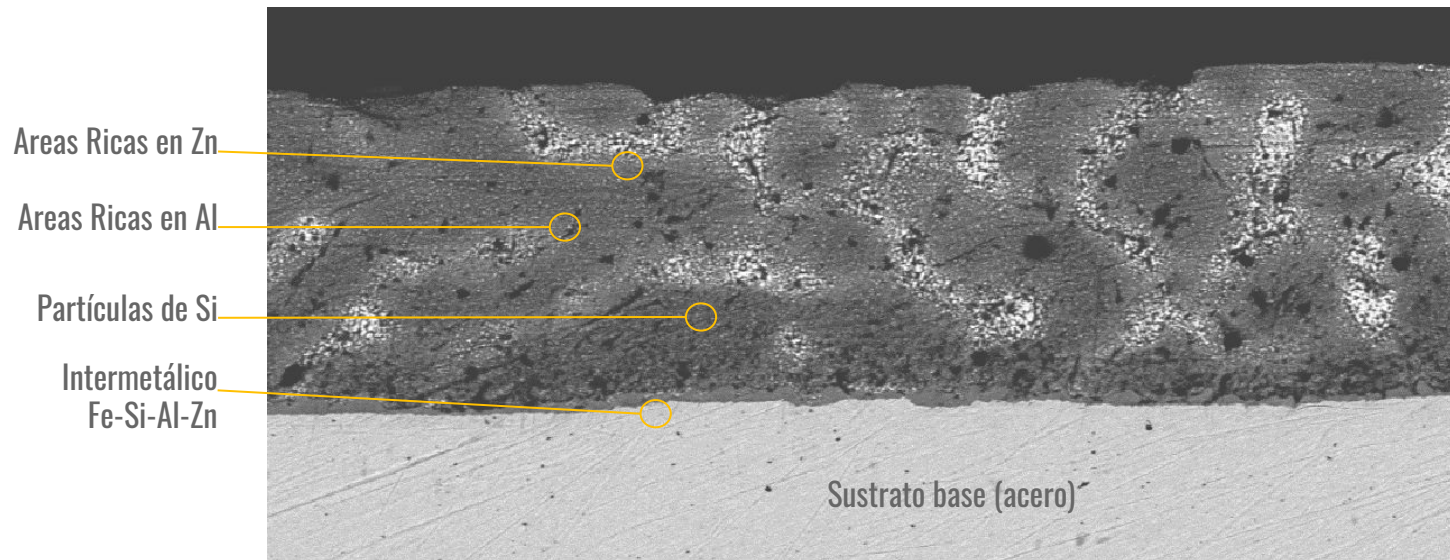
Protección Productos Recubiertos de Al-Zn

El revestimiento Al-Zn es una evolución tecnológica del revestimiento HDG, que se basa en una estructura de barrera (Al) capaz de ejercer protección galvánica por el Zn Disperso.

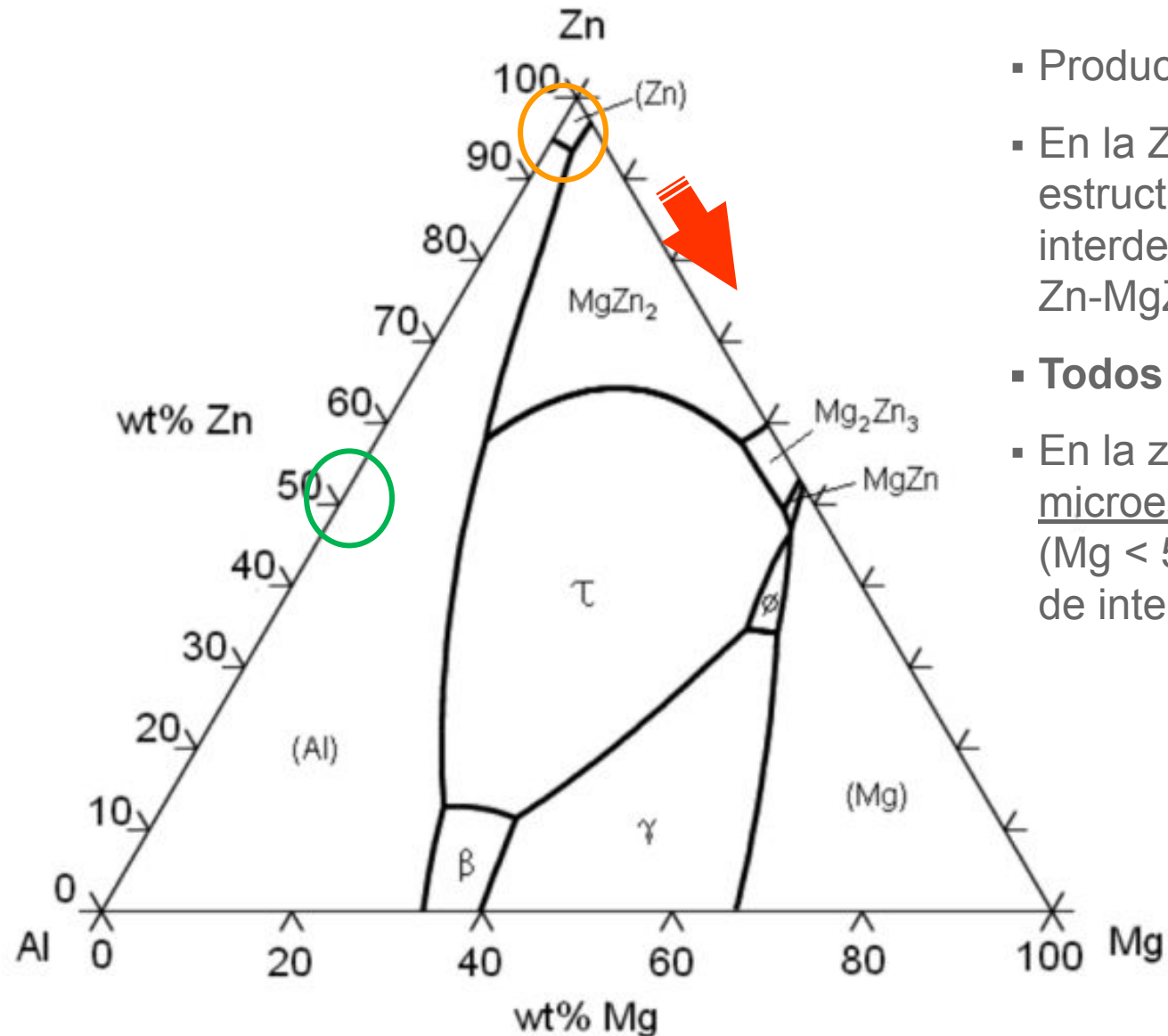
La reticulación de la estructura primaria y secundaria (Dendritic Arm Spacing - DAS, Secondary Dendritic Arm Spacing -SDAS), la ausencia de estructuras tipo bamboo, y la presencia de Zn en el intermetálico, determinan la efectividad del revestimiento



- Al-Zn-1.0Si (wt%)
- Al-Zn-1.2Si (wt%)
- Al-Zn-1.5Si (wt%)
- Al-Zn-1.8Si (wt%)



Diferentes diseños tecnológicos



- Productos en el “Zinc Rich Corner” o Zona “55 Al-Zn”
- En la ZRC Cantidades de Al y Mg son pequeñas: estructura primaria η muy rica en Zn, espacios interdendríticos con presencia de estructura binaria Zn-MgZn₂ y estructura Ternaria de fases Zn-MgZn₂-Al.
- **Todos los diseños para uso automotriz coinciden**
- En la zona 55Al-Zn el Mg agregado y Si definen la microestructura. Desarrollo de fases similar al Galvalume (Mg < 5%). Estructura final más refinada con precipitación de intermetálicos Mg₂Si y MgZn₂.

Recubrimientos Avanzados

Mecanismo de Protección - Reticulación

