

# OXIDACIÓN Y CORROSIÓN

por Aurelio Gallardo

4 de agosto de 2017



*Oxidación y Corrosión By Aurelio Gallardo Rodríguez, 31667329D Is Licensed Under A Creative Commons Reconocimiento-NoComercial-CompartirIgual 4.0 Internacional License.*

## Índice General

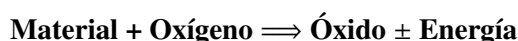
<b>1. INTRODUCCIÓN</b>	<b>1</b>
<b>2. OXIDACIÓN</b>	<b>1</b>
2.1. VELOCIDAD DE OXIDACIÓN	1
2.1.1. COMPORTAMIENTO LINEAL	3
2.1.2. COMPORTAMIENTO PARABÓLICO	3
2.2. PROTECCIÓN CONTRA LA OXIDACIÓN	4
<b>3. CORROSIÓN</b>	<b>4</b>
3.1. REACCIONES ELECTROQUÍMICAS	5
3.2. POTENCIAL DE ELECTRODO	6
3.3. EFECTO DE LA CONCENTRACIÓN Y LA TEMPERATURA EN LOS POTENCIALES DE ELECTRODO	7
3.3.1. EJEMPLO	7
3.3.2. CON ELECTRODOS IGUALES	8
3.3.3. EL CASO DEL OXÍGENO.	8
3.3.4. CELDA GALVÁNICA EN LA CORROSIÓN	9
3.4. VELOCIDAD DE CORROSIÓN	9
3.5. TIPOS DE CORROSIÓN	10
3.6. CONTROLANDO LA CORROSIÓN	10
3.6.1. SELECCIÓN DE MATERIALES	10
3.6.2. RECUBRIMIENTOS	11
3.6.3. DISEÑO	12
3.6.4. ALTERACIÓN DEL ENTORNO	12
3.6.5. PROTECCIÓN CATÓDICA	12
3.6.6. PROTECCIÓN ANÓDICA	13

## 1. Introducción

Hay muchos materiales tecnológicos que se ven sometidos a ataques químicos continuados; por ejemplo, los álabes de la turbina de un avión, el tubo de escape de los coches, los recipientes de diversas sustancias. Estudiaremos en este tema el comportamiento de diversos materiales frente al ataque de varios agentes químicos.

## 2. Oxidación

En general, un material se oxida cuando se combina con el oxígeno. La reacción química se describe como:



Normalmente la reacción es exotérmica (signo + en la energía) que es el caso de las reacciones espontáneas. Si la energía fuese negativa implicaría que hay que aportar energía para que se produzca, con lo cual el material difícilmente se oxidará espontáneamente (siempre que no haya una fuente de energía).

Metal	Óxido	Energía (kJ · mol <sup>-1</sup> de O <sub>2</sub> )	Metal	Óxido	Energía (kJ · mol <sup>-1</sup> de O <sub>2</sub> )
Berilio	BeO	1182	Molibdénico	MoO <sub>2</sub>	534
Magnesio	MgO	1162	Wolframio	WO <sub>3</sub>	510
Aluminio	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1045	Hierro	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	508
Zirconio	ZrO <sub>2</sub>	1028	Estaño	SnO	500
Uranio	U <sub>3</sub> O <sub>8</sub>	≈ 1000	Níquel	NiO	439
Titanio	TiO	848	Cobalto	CoO	422
Silicio	SiO <sub>2</sub>	836	Cromo	Pb <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	309
Tántalo	Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	764	Cobre	CuO	254
Niobio	Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	757	Platino	PtO <sub>2</sub>	≈ 160
Cromo	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	701	Plata	Ag <sub>2</sub> O	5
Zinc	ZnO	636	Oro	Au <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-80

FIGURA 1: ENERGÍAS DE OXIDACIÓN, A 273 K (0° C)

Observando la tabla se puede apreciar que muchísimos metales tienen una energía de oxidación positiva, por lo tanto se encuentran en la Naturaleza en forma de óxido (excepto el oro). Otro elemento químico cuya oxidación proporciona la energía básica que usamos en nuestros cuerpos, y en nuestros coches, es el carbono, presente en infinidad de moléculas más complejas, orgánicas.

### 2.1. Velocidad de oxidación

Otro factor importante es saber cómo se produce esta oxidación ¿Es lenta? ¿Es rápida? Si un material es oxidable, pero se oxida muy, muy lentamente (por ejemplo, la plata) puede no necesitar protección. Al contrario, un elemento que se oxide rápidamente puede causarnos problemas (por ejemplo, hierro). En general, la oxidación aumenta considerablemente la fragilidad de los materiales.

Metal	Tiempo (horas)	T. fusión (K)	Metal	Tiempo (horas)	T. fusión (K)
Au	Infinito	1336	Ni	600	1726
Ag	Muy largo	1234	Cu	25	1356
Al	Muy largo	933	Fe	24	1809
Sn	Muy largo	505	Co	7	1765
Si	2 · 10 <sup>6</sup>	1683	Ti	< 6	1943
Be	10 <sup>6</sup>	1557	Ba	<<0,5	983
Pt	1,8 · 10 <sup>5</sup>	2042	Zr	0,2	2125
Mg	> 10 <sup>6</sup>	923	Ta	Muy corto	3250
Zn	> 10 <sup>4</sup>	692	Nb	Muy corto	2740
Cr	1600	2148	U	Muy corto	1405
Na	> 1000	371	Mo	Muy corto	2880
K	> 1000	337	W	Muy corto	3680

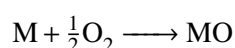
FIGURA 2: HORAS TRANSCURRIDAS PARA QUE A UNA TEMPERATURA  $0,7 \cdot T_F$  SE PRODUZCA UNA OXIDACIÓN DE AL MENOS 0.1MM DE PROFUNDIDAD

No hay una relación directa entre **la energía de oxidación** y **la velocidad de oxidación**. Por ejemplo, el aluminio tiene una energía de oxidación superior a la del hierro. Sin embargo, en la práctica, el hierro se oxida más rápidamente que el aluminio: tarda 24 horas frente a tiempos muy elevados del aluminio. Está claro que en la velocidad de oxidación entran en juego otros factores, aparte de tener una mayor o menor energía de oxidación el material a estudiar.

Antes de continuar, pongamos en claro dos términos importantes en química:

- Un material (un metal M, por ejemplo) se *oxida* (**proceso de oxidación**) cuando sus átomos pierden electrones y adquiere una carga positiva.
- Un material o una sustancia (por ejemplo el átomo de oxígeno, O) se *reduce* (**proceso de reducción**) cuando sus átomos adquieren electrones y carga negativa.
- Para que *un material se oxide es necesario un agente que se reduzca*. Ambos procesos son complementarios.

Estudemos el caso particular de un átomo metálico de valencia 2 (número de oxidación +2), es decir, que forma enlaces iónicos perdiendo dos electrones de las últimas capas. En este caso se uniría a un átomo de oxígeno capaz de aceptar dos electrones.



Esta reacción puede expresarse como dos reacciones parciales de la siguiente forma:

- Proceso de oxidación:  $M \Rightarrow M^{2+} + 2e^-$
- Proceso de reducción:  $\frac{1}{2}O_2 + 2e^- \Rightarrow O^{2-}$

### Proceso de formación de la capa de óxido en metales

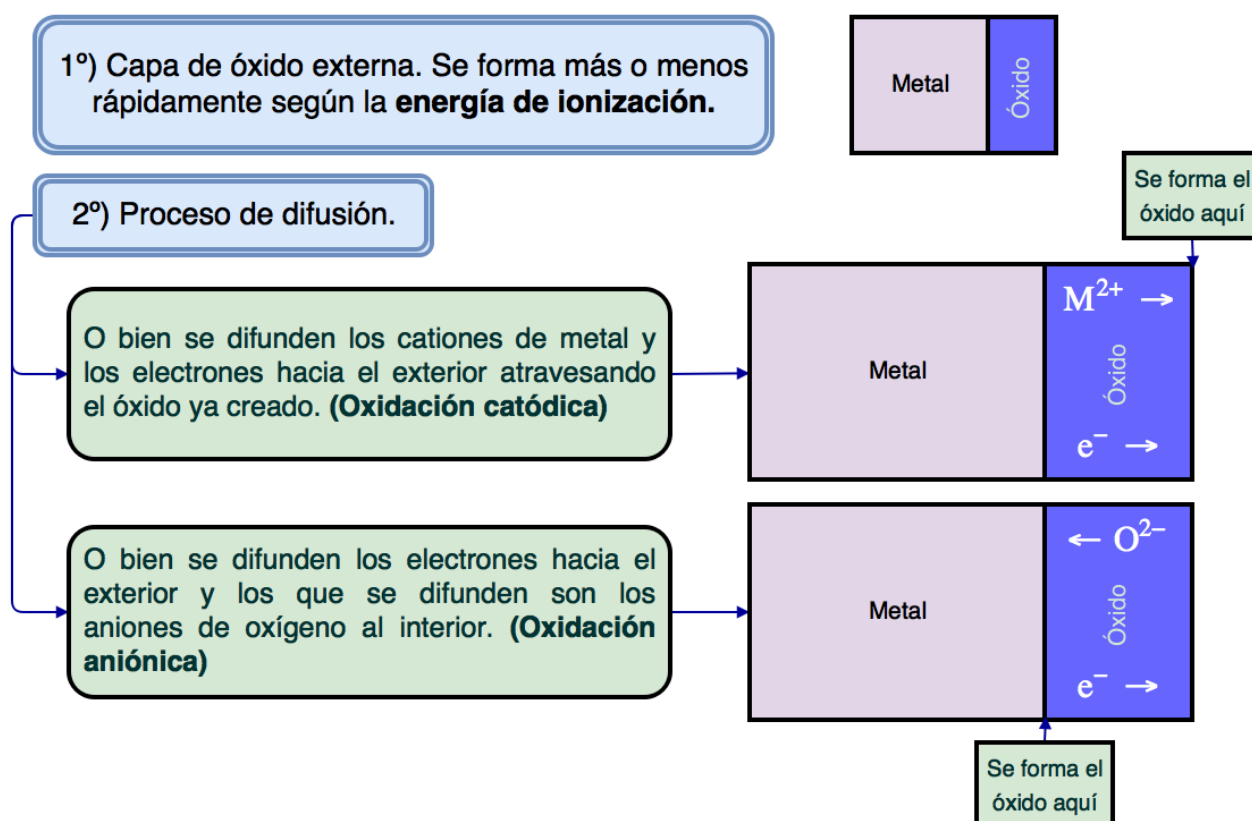


FIGURA 3: PROCESO DE FORMACIÓN DE LA CAPA DE ÓXIDO

Una vez formada la primera capa, la velocidad de corrosión dependerá de la velocidad de difusión de los cationes o de los aniones a través de esa capa. Esa primera capa de óxido actúa como capa protectora, y será mejor o peor, dependiendo de muchos factores; protegerá más si la adherencia de la capa de óxido al metal es buena, el punto de fusión del óxido es elevado, el óxido no es frágil o no conduce bien la electricidad y, por supuesto, de la velocidad de difusión del catión o el anión a través del óxido.

Por ejemplo, podemos poner el aluminio. Es un metal que se oxida en una primera fase muy rápidamente, porque su energía de ionización es relativamente elevada. Pero una vez que crea una capa protectora, es difícil que continúe el proceso. Lo contrario le pasa, por ejemplo, al hierro. No es tan fácil como en el aluminio la creación de esa primera capa, pero una vez formada el proceso continúa más fácilmente que en el aluminio. El aluminio crea una capa de óxido que lo protege eficazmente.

Hay otro factor que influye. La llamada relación de **Pilling-Bedworth**.

$$PB = \frac{\text{Volumen óxido}}{\text{Volumen metal consumido}}$$

Que resulta de dividir el volumen de óxido creado entre el volumen de metal consumido. Tenemos tres casos:

1. Que  $PB < 1$ , el volumen de óxido es menor que de metal consumido. En ese caso la capa de óxido siempre se agrieta y la oxidación rápida se favorece. Es el caso de los metales alcalinos.
2. Que  $PB > 1$ , el volumen de óxido es mayor que el de metal consumido. En ese caso, la capa de óxido ejerce presión sobre el metal y acaba agrietándolo. Es el caso del hierro.
3. Que  $PB \approx 1$ , con lo que la capa sí actúa como verdadera capa protectora. En el caso del aluminio, sería 1.38

Una forma habitual de medir la velocidad de oxidación de un material consiste en determinar **la ganancia en peso por unidad de superficie (w) a lo largo del tiempo**. Se habla siempre de ganancia en peso porque el óxido incorpora átomos de oxígeno, con lo cual la molécula de óxido es más pesada que el átomo de metal correspondiente. Calculando el aumento de peso se puede determinar la tensión a la que se ve sometida el material.

La oxidación, además, siempre se verá favorecida si la temperatura ambiente se eleva o la presión del oxígeno ya que ambos factores favorecen la difusión de los aniones  $O^{2-}$  o los cationes metálicos.

Experimentalmente se ha comprobado que la ganancia en peso por unidad de área sigue dos comportamientos:

### 2.1.1. Comportamiento lineal

En este caso, la ganancia en peso por unidad de área es proporcional al tiempo transcurrido:  $w = k_L \cdot t$

El comportamiento es típico de elementos porosos, con PB muy bajas (ejemplo, el potasio,  $PB=0.45$ ) o PB muy altas (tántalo, con  $PB=2.5$ ). Son casos en los que la capa de óxido agrieta el material o se desprende.

Hay elementos en los que el óxido es volátil, es decir se evapora al formarse (reacción exotérmica muy rápida), como los elementos Wolframio o Molibdeno. En estos elementos incluso hay una pérdida de peso, por lo que  $k_L < 0$ , es negativa. En estos casos la oxidación se denomina **catastrófica**.

### 2.1.2. Comportamiento parabólico

En este caso, la ganancia en peso por unidad de área es proporcional a la raíz cuadrada del tiempo transcurrido:  $w^2 = k_P \cdot t$

Es típica de los elementos como aluminio, hierro, cobalto... Que tienen una velocidad elevada al comienzo del proceso pero al transcurrir el tiempo disminuye por el efecto de la capa de óxido.

## Ganancia en Peso por unidad de área

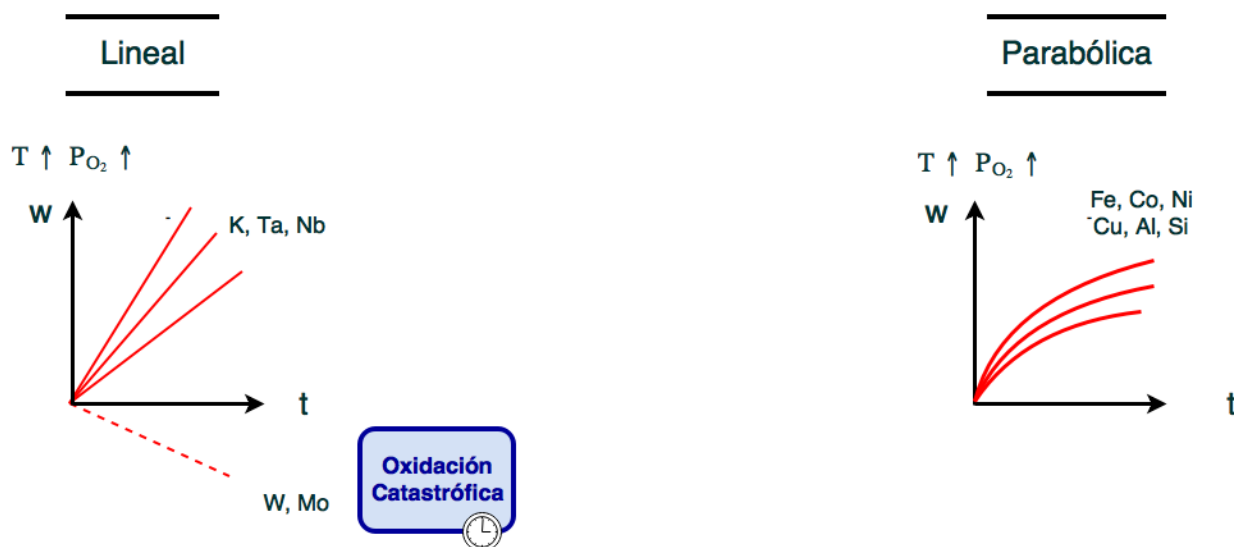


FIGURA 4: OXIDACIONES LINEAL Y PARABÓLICA

Las velocidades de oxidación siguen la ley de Arrhenius, es decir, las constantes  $k_L$  y  $k_P$  aumentan exponencialmente con la temperatura siguiendo las leyes:

$$K_L = A_L \cdot e^{-\frac{Q_L}{R \cdot T}} \quad \text{y} \quad K_P = A_P \cdot e^{-\frac{Q_P}{R \cdot T}}$$

...donde  $A_L, A_P, Q_L$  y  $Q_P$  son constantes que dependen de cada material, la temperatura media (T) se expresa en Kelvin y  $R = 8,31 \cdot J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$  es la constante de los gases ideales.

### 2.2. Protección contra la oxidación

El acero dulce (aleación de hierro con bajo contenido en carbono) es barato, resiste mecánicamente y es fácil de conformar. Sin embargo, se oxida fácilmente. Normalmente se alea con un material de mayor energía de oxidación que crea una capa protectora que proteja tanto al acero dulce como al material aleado. Esta capa frenará el proceso de oxidación de ambos, que seguirá produciéndose pero ahora a una velocidad muy lenta.

El mejor aleante para el acero dulce es el cromo, aunque también son factibles el aluminio y el silicio. El cromo tiene una energía de oxidación menor que la de los otros dos y una velocidad de oxidación mayor y a priori parece menos aconsejable, pero también influye que el hierro y el cromo se mezclan bien a nivel atómico. **El cromo consigue reducir en 100 veces el proceso de oxidación del acero dulce a 900°C.** Este es el fundamento de los llamados **aceros inoxidables**.

Otra forma de protección menos eficaz es el **recubrimiento superficial**. Podemos hablar de cromado o dorado. Es menos eficaz porque una rayadura en la capa protectora no evita el proceso de oxidación. El cromado consiste en difundir una capa de material con átomos de cromo sobre las superficies de los aceros (el contenido en la superficie llega al 30% Cr y a 0.1mm de profundidad no alcanza el 12%) lo cual los protege de la oxidación y también les confiere dureza. El proceso suele hacerse a unos 1000°C.

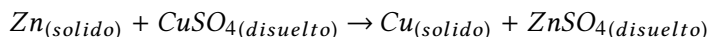
## 3. Corrosión

La corrosión es la oxidación en presencia de humedad o sustancias agresivas para el material. En un ambiente húmedo, la capa de óxido no se deposita sino que se disuelve por lo que acaba por desprenderse y desprotege al material continuamente.

Los fenómenos corrosivos se deben a reacciones electroquímicas, que estudiaremos a continuación:

### 3.1. Reacciones electroquímicas

Son reacciones de oxidación-reducción (reacciones redox) que tiene lugar entre dos componentes sumergidos en un electrólito. Por ejemplo:



El cinc en contacto con el sulfato de cobre (disolución acuosa - electrólito<sup>1</sup> -) es una reacción espontánea que produce cobre y sulfato de cinc (1).

En este caso el ión sulfato ( $\text{SO}_4^{2-}$ ) no sufre transformación. Podemos dividir la reacción anterior en dos reacciones:

1. Semirreacción de **oxidación**: el cinc se oxida, pierde electrones.  $\text{Zn} \rightarrow \text{Zn}_{(\text{aq})}^{2+} + 2e^-$
2. Semirreacción de **reducción**: el cobre se reduce, gana dos electrones.  $\text{Cu}_{(\text{aq})}^{2+} + 2e^- \rightarrow \text{Cu}$

Podemos fabricar pues una pila con este dispositivo (llamada pila Daniell (2)). Esta pila consiste en un par de electrodos, uno de cinc y otro de cobre. El de cinc sumergido en una disolución de sulfato de cinc y el de cobre sumergido en una disolución de sulfato de cobre. La pared que separa ambas disoluciones es porosa dejando pasar únicamente el ión sulfato.

Al conectar mediante un cable el cinc y el cobre, circula corriente por él. Se puede medir un potencial eléctrico entre ambos electrodos. El proceso es el siguiente:

1. El Zn se oxida, perdiendo dos electrones. Se convierte en catión  $\text{Zn}^{2+}$ .
  2. Los electrones llegan por el cable al cobre y a su disolución. Reducen al  $\text{Cu}^{2+}$  del sulfato de cobre y se convierte en cobre sólido que se deposita en el electrodo de cobre.
  3. El ión sulfato resultante en la disolución del lado del cobre  $\text{SO}_4^{2-}$  se siente atraído por la carga positiva de la parte del cinc, atraviesa la pared porosa, y se completa la reacción de oxidación.
- Donde se pierde electrones (lado del cinc), se produce la oxidación, es el polo negativo o también llamado **ánodo**.
  - Donde se ganan electrones (lado del cobre), se produce la reducción, es el polo positivo o también llamado **cátodo**.

La pila de Daniell (3) así formada tiene un **voltaje o fuerza electromotriz de 1.1 Voltios** aproximadamente. La única consideración a tener en cuenta es que las pilas de Daniell se suelen construir ahora usando no un tabique poroso sino un **punto salino**: un tubo en forma de «U» invertido que contiene una disolución inerte que sólo deja pasar los iones sulfato.

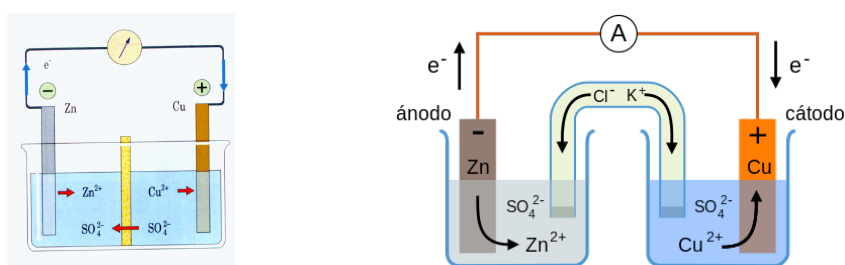


FIGURA 5: PILA DANIELL

<sup>1</sup>Un electrólito es una disolución acuosa de un ácido, una base o una sal que conduce la electricidad

¿Qué importancia tiene esta reacción electroquímica de ejemplo en lo que nos concierne? Pues imagina que un elemento constructivo tiene cinc y otro contiene cobre, y ambos están en un ambiente húmedo (al lado del mar, por ejemplo). Si encuentran un electrólito que haga de «intermediario» la reacción se producirá espontáneamente haciendo que el cinc se descomponga, y poniendo en peligro el elemento estructural del que forme parte (porque ya sabemos que perderá masa, disminuirá su sección, aumentará la tensión a la que esté sometido y podrá provocar la rotura del mismo).

### 3.2. Potencial de electrodo

En la pila Daniell descrita se obtiene experimentalmente un potencial de 1.1 Voltios aproximadamente, en el que se comparan dos metales, cinc y cobre. Pero hay muchísimos elementos y aún más combinaciones, así que para saber si espontáneamente se produciría una reacción electroquímica y por tanto corrosión entre dos de ellos, lo que se suele determinar es el **potencial generado por un metal respecto a un «electrodo normal de hidrógeno»**.

Construimos pues una «pila Daniell» pero esta vez con un electrodo consistente en un tubo en cuyo interior se introduce una lámina de platino (Pt) y por el cual se hace burbujear hidrógeno gaseoso a 1 atm (temperatura 25°C). La disolución de este electrodo debe tener una concentración de iones  $[H^+] = 1 \cdot M$ <sup>2</sup>. Al otro lado de la pila se sumerge el metal a estudiar en una disolución uno molar de una sal que lo contenga  $[M^+] = 1 \cdot M$ .

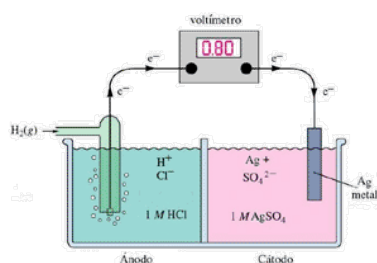


FIGURA 6: MEDIDA DEL POTENCIAL NORMAL DE LA PLATA AG

Por ejemplo, consideremos el caso de la plata Ag. En este caso el hidrógeno se oxida, pierde electrones (ánodo), y circulan electrones hacia el cátodo de plata. La reacción que tiene lugar en el hidrógeno (oxidación) sería  $H_2 \rightarrow 2H^+ + 2e^-$  y en el cátodo de plata (reducción)  $Ag^+ + e^- \rightarrow Ag$ . La reacción global es  $2Ag^+ + H_2 \rightarrow 2Ag + 2H^+$ . El potencial medido desde el catión plata (+) al anión hidrógeno (-) es de +0.799 Voltios. Se dice que la plata, entonces, tiene un **potencial de electrodo normal o estándar**  $E^0 = 0,799 \cdot V$

Pero hay elementos en los que, al compararlos con el electrodo normal de hidrógeno la reacción redox tiene otro sentido, es decir el hidrógeno se reduce y el metal se oxida. Ya conocemos al cinc. En este caso el hidrógeno se reduce (gana electrones) y se convierte en el polo positivo (catión). La reacción del hidrógeno sería  $2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2$  creándose hidrógeno molecular de la disolución, y en el lado del cinc, éste se oxida (pierde electrones) y se convierte en el polo negativo (anión). Su reacción sería  $Zn \rightarrow Zn^{2+} + 2e^-$ . La reacción global:  $Zn + 2H^+ \rightarrow Zn^{2+} + H_2$ . En este caso el potencial de electrodo normal se considera negativo y el cinc tendría un potencial de electrodo normal de  $E^0 = -0,763 \cdot V$ .

Por lo tanto los elementos que se reducen (ganan electrones) y hacen que el hidrógeno los pierda son **elementos catódicos** respecto del hidrógeno y su potencial normal de electrodo es positivo. Los elementos que se oxidan (pierden electrones) y hacen que el oxígeno se reduzca son **elementos aniónicos** respecto del hidrógeno y su potencial normal es negativo. Si la reacción global entre dos elementos cualesquiera tiene un potencial (fem de la pila) positivo, la reacción se verifica espontáneamente en el sentido que está descrita; si es negativo, al contrario.

Fijémonos de nuevo en la pila Daniell. El cobre acepta electrones, luego se reduce. Su potencial de electrodo  $E^0 = 0.337 \cdot V$ . Por otra parte, el cinc actúa como oxidante, ya que pierde electrones. Su potencial de electrodo es negativo  $E^0 = -0.763 \cdot V$ . El potencial de la pila puede calcularse como el potencial de electrodo del elemento que actúa como cátodo (se reduce) menos el potencial de electrodo del elemento que actúa como ánodo (se oxida):

$$E_{pila}^0 = E_{Catodo}^0 - E_{Anodo}^0 = 0.337 \cdot V - (-0.763 \cdot V) = 1.1 \cdot V$$

<sup>2</sup>La concentración de iones  $H^+$  es uno molar, es decir en un litro de disolución debe haber 1 mol de dichos iones.

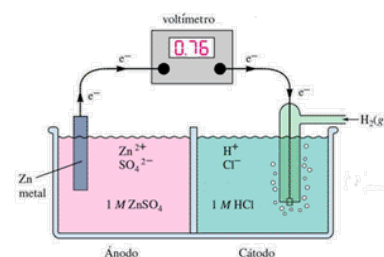


FIGURA 7: CASO DEL CINCO. EL CINCO SE OXIDA Y EL HIDRÓGENO SE REDUCE.



	Reacción de oxidación (corrosión)	Potencial de electrodo, $E^0$ (voltios frente a electrodo estándar de hidrógeno)
	$\uparrow \text{Au} \rightarrow \text{Au}^{3+} + 3e^-$	+1,498
	$2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4e^-$	+1,229
	$\text{Pt} \rightarrow \text{Pt}^{2+} + 2e^-$	+1,200
	$\text{Ag} \rightarrow \text{Ag}^+ + e^-$	+0,799
Más catódico (menor tendencia a la corrosión)	$2\text{Hg} \rightarrow \text{Hg}_2^{2+} + 2e^-$	+0,788
	$\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+} + e^-$	+0,771
	$4(\text{OH})^- \rightarrow \text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4e^-$	+0,401
	$\text{Cu} \rightarrow \text{Cu}^{2+} + 2e^-$	+0,337
	$\text{Sn}^{2+} \rightarrow \text{Sn}^{4+} + 2e^-$	+0,150
	$\text{H}_2 \rightarrow 2\text{H}^+ + 2e^-$	0,000
	$\text{Pb} \rightarrow \text{Pb}^{2+} + 2e^-$	-0,126
	$\text{Sn} \rightarrow \text{Sn}^{2+} + 2e^-$	-0,136
	$\text{Ni} \rightarrow \text{Ni}^{2+} + 2e^-$	-0,250
	$\text{Co} \rightarrow \text{Co}^{2+} + 2e^-$	-0,277
Más anódico (mayor tendencia a la corrosión)	$\text{Cd} \rightarrow \text{Cd}^{2+} + 2e^-$	-0,403
	$\text{Fe} \rightarrow \text{Fe}^{2+} + 2e^-$	-0,440
	$\text{Cr} \rightarrow \text{Cr}^{3+} + 3e^-$	-0,744
	$\text{Zn} \rightarrow \text{Zn}^{2+} + 2e^-$	-0,763
	$\text{Al} \rightarrow \text{Al}^{3+} + 3e^-$	-1,662
	$\text{Mg} \rightarrow \text{Mg}^{2+} + 2e^-$	-2,363
	$\downarrow \text{Na} \rightarrow \text{Na}^+ + e^-$	-2,714
	* Las reacciones se escriben como semiceldas anódicas. La reacción de semicelda más negativa, la más anódica, presenta la mayor tendencia a que aparezca la corrosión u oxidación.	

FIGURA 8: POTENCIALES DE ELECTRODO NORMALES

### 3.3. Efecto de la concentración y la temperatura en los potenciales de electrodo

El potencial de electrodo normal se ha calculado a una temperatura de 25°C y las disoluciones son 1 M, pero ¿y si la temperatura o la concentración es distinta? El potencial, por supuesto cambia. En concreto sigue la ecuación de Nernst:

$$E = E^0 - 2,303 \cdot \frac{RT}{nF} \cdot \log(C)$$

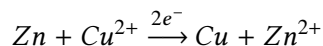
En esta ecuación:

- **E** es el potencial de electrodo a unas determinadas condiciones de concentración y temperatura
- $E^0$  es el potencial de electrodo normalizado o estándar.
- **R** es la constante de los gases ideales:  $R = 8,31 \cdot J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$
- **T** la temperatura absoluta en Kelvin
- **n** es el número de electrones puestos en juego.
- **F** es la constante de Faraday: la carga de 1 mol de electrones.  $F = N_A \cdot e^- = 6,022 \cdot 10^{23} \cdot 1,602 \cdot 10^{-19} = 96485 \cdot C/mol \approx 96500 \cdot C/mol$
- **C** es el producto de las concentraciones molares de las especies químicas en la semirreacción de oxidación del electrodo dividido entre el producto de las concentraciones molares en la semirreacción de reducción elevadas, cada una, a su coeficiente estequiométrico.

#### 3.3.1. Ejemplo

Pero mejor vamos a verlo con el ejemplo de la pila de Daniell; recordamos que la ecuación global de la pila sería:





Vamos a calcular el potencial de electrodo a una temperatura de 25°C pero con concentraciones  $[\text{Cu}^{2+}] = 0,5M$  y  $[\text{Zn}^{2+}] = 1,5M$ . ¿Cuál es el resto de parámetros a considerar?

- $E^0 = 1,1 \cdot V$
- El número de electrones implicados es  $n=2$
- $T = 273,15 + 25^\circ\text{C} = 298,15 \text{ K}$
- Los coeficientes estequiométricos son 1 del ión Zn y 1 del ión Cu (ver ecuación).

Por lo tanto tendremos que:

$$\begin{aligned} E &= E^0 - 2,303 \cdot \frac{RT}{nF} \cdot \log \left( \frac{[\text{Zn}^{2+}]}{[\text{Cu}^{2+}]} \right) = \\ &= 1,1 \cdot V - 2,303 \cdot \frac{8,31 \cdot \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot 298,15 \text{ K}}{2 \cdot 96500 \cdot \text{C/mol}} \cdot \log \left( \frac{1,5}{0,5} \right) = \\ &= 1,1 \cdot V - 0,0296 \cdot V \cdot 0,477 = 1,086 \cdot V \end{aligned}$$

### 3.3.2. Con electrodos iguales

De la ecuación de Nernst se deduce que podemos tener una pila con dos electrodos iguales sumergidos en disoluciones de sus sales a concentraciones distintas. De hecho, estudiemos el siguiente ejemplo: dos electrodos de hierro, separados por un tabique poroso, a una temperatura de 25°C (298K) y concentraciones de una sal de  $\text{Fe}^{2+}$  distintas. En un caso  $[\text{Fe}^{2+}] = 0,001 \cdot M$  y en el otro caso  $[\text{Fe}^{2+}] = 0,1 \cdot M$ .

La ecuación de Nernst para un sólo electrodo, con  $n=2$ , se reduce a:  $E = E^0 - 2,303 \cdot \frac{RT}{nF} \cdot \log \left( \frac{1}{[\text{Fe}^{2+}]} \right) = -0,44 \cdot V - 2,303 \cdot \frac{8,31 \cdot \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot T}{2 \cdot 96500 \cdot \text{C/mol}} \cdot \log \left( \frac{1}{[\text{Fe}^{2+}]} \right) = -0,44 + 9,92 \cdot 10^{-5} \cdot T \cdot \log ([\text{Fe}^{2+}])$  (V). Hay que tener en cuenta que siempre se considera el caso de reducción.

- Para una concentración de 0.001 M y  $T=298\text{K}$ , tenemos:  $E = -0,44 + 9,92 \cdot 10^{-5} \cdot 298\text{K} \cdot \log(0,001) = -0,529 \cdot V$
- Para una concentración de 0.1 M y  $T=298\text{K}$ , tenemos:  $E = -0,44 + 9,92 \cdot 10^{-5} \cdot 298\text{K} \cdot \log(0,1) = -0,47 \cdot V$

El electrodo con mayor potencial (el de mayor concentración), actuará como cátodo y recibirá electrones (se reducirá). El de menor concentración actuará como ánodo y se oxidará. El proceso tiende a igualar las concentraciones en ambos electrodos.

### 3.3.3. El caso del oxígeno.

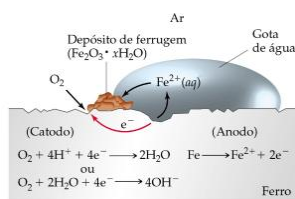


FIGURA 10: CELDA DE CONCENTRACIÓN IÓNICA HIERRO - OXÍGENO

Es habitual los fenómenos de corrosión que afectan al hierro. Pero en este caso la realidad es que hay en determinadas ocasiones «electrodos» de hierro que están en contacto con disoluciones unas más ricas en oxígeno y otras menos, lo cual provoca una reacción redox.

1. En un lado de la celda, el electrodo de hierro está en contacto con una baja concentración de  $\text{O}_2$  y se provoca la oxidación del hierro:  $\text{Fe} \rightarrow \text{Fe}^{2+} + 2e^-$
2. Al otro lado de la celda, el electrodo de hierro está sumergido en una concentración más rica de oxígeno, y se daría una reducción del oxígeno en el agua:  $\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4e^- \rightarrow 4\text{OH}^-$

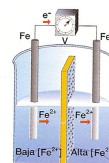


FIGURA 9: CELDA DE CONCENTRACIÓN IÓNICA, DE HIERRO

Este proceso podría darse por ejemplo en una viga de hierro en contacto con agua.

Cualquier imperfección o grieta en la viga implica que esa zona, de forma local, esté en contacto con menos cantidad de oxígeno mientras el resto está en contacto con una mayor cantidad, produciéndose la reacción redox.

### 3.3.4. Celda galvánica en la corrosión

Imagina dos electrodos, uno de hierro ( $E^0 = -0,44 \cdot V$ ) y otro de cobre ( $E^0 = +0,37 \cdot V$ ) inmersos en agua, sin tabique poroso, y sin electrolitos de sus sales. ¿Se producirá corrosión? ¿Habría reacción electroquímica? Podemos deducir lo siguiente:

- Como el potencial de reducción del hierro es negativo y el del cobre positivo, está claro que el hierro se oxidaría. Se produciría la reacción oxidativa  $Fe \rightarrow Fe^{2+} + 2e^-$ . El hierro actuaría como ánodo.
- Los dos electrones «viajarían» hacia el cátodo de cobre. Pero allí no hay sales  $Cu^{2+}$  con las que se produjese una reducción. Pero...
  - Si la disolución es **ácida** (hay iones  $H^+$ ) se reducirían:  $2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2$  produciéndose hidrógeno.
  - Si la disolución además de ácida **tiene un agente oxidante** como el oxígeno:  $O_2 + 4H^+ + 4e^- \rightarrow 2H_2O$
  - Si la disolución es neutra o básica, pero sigue existiendo oxígeno:  $O_2 + 2H_2O + 4e^- \rightarrow 4OH^-$  se producirían iones hidróxido que pueden recombinarse con los iones de hierro:  $2 \cdot Fe^{2+} + 4 \cdot OH^- \rightarrow 2Fe(OH)_2$  produciéndose dihidróxido de hierro (precipitando) que, en un tercer paso, podría originar un trihidróxido.
- Concluyendo: en cualquier caso el hierro se oxida y se produce corrosión, sea cual sea el producto final de la misma., aunque no haya un electrolito con su sal disuelta.

Los metales y las aleaciones, de forma microscópica, están compuestos por granos. En las fronteras entre estos granos y en las impurezas se observan tensiones correspondientes a las pilas galvánicas que forman.

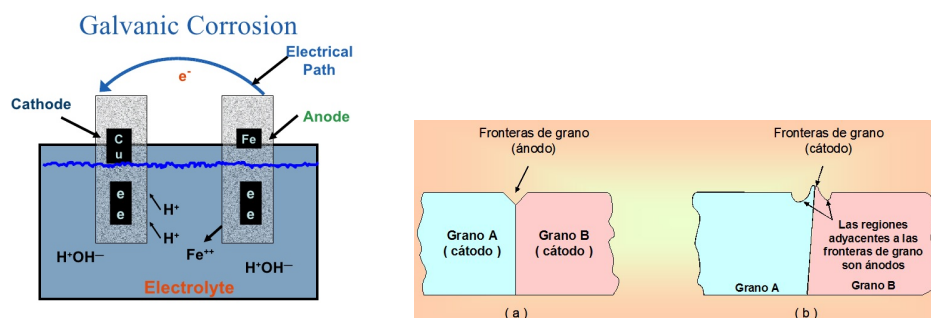


FIGURA 11: CELDA ELECTROLÍTICA SIN IONES METÁLICOS FE-CU. PILAS GALVÁNICAS EN GRANOS.

## 3.4. Velocidad de corrosión

La velocidad de corrosión fue estudiada por primera vez por el gran químico y físico **Michael Faraday**, famoso por sus estudios sobre la inducción electromagnética. El potencial de electrodo determina, en condiciones de equilibrio, la tendencia a corroerse, pero no suministra información de a qué velocidad lo hará.

Faraday demostró que la cantidad de elemento disuelto en el ánodo o depositado en el cátodo sigue la ley:

$$m = \frac{I \cdot t \cdot P_{eq}}{F}$$

donde tenemos que:

- **I** es la intensidad de corriente que circula por el electrodo.
  - ▷ Es común usar otra versión de la ecuación:  $m = \frac{j \cdot A \cdot t \cdot P_{eq}}{F}$
  - ▷ En esta versión se usa la densidad de corriente eléctrica:  $j = \frac{I}{A}$ , que se mide en  $A/m^2$
- **t** el tiempo transcurrido.
- **F** es la constante de Faraday: la carga de 1 mol de electrones.  $F = N_A \cdot e^- = 6,022 \cdot 10^{23} \cdot 1,602 \cdot 10^{-19} = 96485 \cdot C/mol \approx 96500 \cdot C/mol$
- $P_{eq}$  es el peso equivalente; se obtiene dividiendo la masa atómica entre la valencia del elemento.

La velocidad de corrosión se suele expresar en masa perdida (en mg) por  $dm^2$  y por día. Así viene expresada en la unidad **md**. También es frecuente usar una medida como los milímetros perdidos por una superficie de material al año (**mm/año**).

### 3.5. Tipos de corrosión

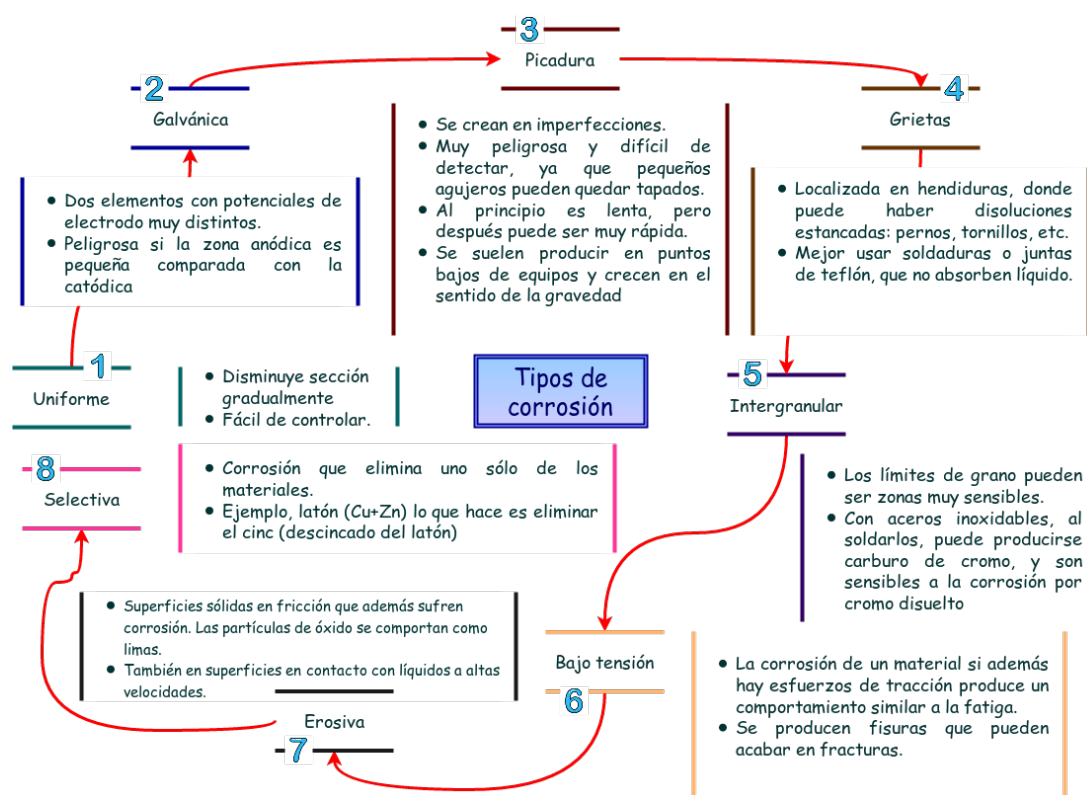


FIGURA 12: TIPOS DE CORROSIÓN

**Ejercicio:** ampliar los conocimientos de los tipos de corrosión existentes, sobre todo de la **corrosión intergranular (4)** y **bajo tensión (5)**.

### 3.6. Controlando la corrosión

A veces es más económico reemplazar el material corroído que someterlo a tratamiento. De todas formas, siempre se pueden ejecutar una serie de procedimientos anti-corrosión como:

#### 3.6.1. Selección de materiales

Lo más lógico: elegir materiales de construcción que, en el ambiente donde se encontrarán, resistan la corrosión; por ejemplo, aceros inoxidables o algunos materiales cerámicos (que tienen el inconveniente de ser frágiles).

### 3.6.2. Recubrimientos

Creando una pátina de un material que proteja las superficies de los elementos que pueden corroerse.

**Recubrimientos metálicos** Finas capas sobre piezas metálicas para aislarlas del ambiente corrosivo.

- Por ejemplo, se deposita cinc sobre el acero (acero galvanizado). Como el cinc es más anódico que el hierro, se sacrifica («ánodo de sacrificio»), en beneficio de no corroer el acero, incluso si existen arañazos., cuando se encuentre en atmósfera corrosiva.
  - El cinc se deposita por electrodeposición o mediante un baño fundido. La capa de cinc es del orden de varias decenas de micrómetros.
- En el ejemplo de la **hojalata**, esta se recubre de estaño que posee un comportamiento frente a la corrosión parecido al hierro del acero ( $E_{Fe}^0 = -0,44 \cdot V$  y  $E_{Sn}^0 = -0,136 \cdot V$ )
  - En presencia de oxígeno, el hierro es más anódico que el estaño y se corroerá antes.
  - Pero si no hay presencia de oxígeno, como en el interior de las latas es al revés. El estaño se comporta como ánodo y protege al hierro. Esta situación es la que se observa en el interior de las latas, y, como además, las sales de estaño no son tóxicas, es una solución muy usada en la industria alimenticia.

#### Recubrimientos metálicos: formas de crear los recubrimientos

- **Electrolíticamente:** usando corrientes de hasta 10KA y 100 V en continua.
  - **Galvanoplastia:** reproducción de objetos metálicos sobre moldes de madera, yeso o cera. Para hacer estatuillas, medallas, objetos en relieve...
  - **Galvanostegia:** recubrir un metal con una capa más o menos fina de otro metal más noble por procedimiento electrolítico: dorado, plateado, cromado...
- **Por inmersión en caliente:** bañando el material en metal fundido. Podemos estañar, galvanizar (con cinc), aluminizar y plombear.
- **Por difusión o cementación:** consiste en formar una aleación superficial del material de recubrimiento con el metal base, usando temperaturas elevadas (400°C hasta 2500°C) y entre los metales de recubrimiento tenemos cromo, aluminio, boro y cinc.

**Recubrimientos inorgánicos** A veces, para proteger el acero de la corrosión se utiliza capas de vidrio fundido, que le da un acabado duradero. Con ellos se fabrican recipientes para la industria química.

**Recubrimientos orgánicos** Se recubren con pinturas, barnices, lacas y otros polímeros, para protegerlos de la corrosión. Pero este recubrimiento debe ser adecuado. Por ejemplo, es más perjudicial pintar un acero galvanizado porque un arañazo profundo que llegue al acero atravesando la capa de cinc, si está pintado, deja expuesto al aire una pequeña porción del cinc y hará que el acero se corroa antes.

Los recubrimientos plásticos (PVC - para chapas - , poliésteres, poliamidas, acrílicos...) no conducen la electricidad, son flexibles y muy resistentes a la electricidad, pero tienen una desventaja: son poco resistentes al calor.

### 3.6.3. Diseño

Ciertas soluciones de diseño protegen mejor frente a la corrosión:

- Uniones soldadas en vez de remachadas.
- Si se usan remaches, deben ser de un material catódico respecto de las uniones que une.
- Utilizar metales galvánicamente similares y, si no es posible dejar de usarlos, aislarlos con arandelas de material no conductor.
- En las tuberías con líquidos a alta velocidad, evitar ángulos pronunciados para minimizar los efectos de la corrosión por erosión.
- También en las tuberías, evitar que haya zonas o puntos calientes.
- Tener en cuenta en las estructuras, cuando se calculen las secciones, el efecto de la corrosión.
- Los tanques y depósitos de sustancias corrosivas deben tener sistemas de desagüe que permitan su limpieza.
- Los elementos que se prevean sufrirán a lo largo de su vida corrosión deben ser, en la medida de lo posible, fáciles de inspeccionar y de sustituir cuando sea necesario.

### 3.6.4. Alteración del entorno

- Por regla general, si bajamos la temperatura del entorno, este será menos corrosivo. Excepto en algunas condiciones, como el agua de mar, que es al contrario: al bajar la temperatura del agua es más fácil que el oxígeno se solubilice en ella, y se torna más corrosiva.
- Si disminuye la velocidad de un líquido por la tubería se reduce la corrosión por erosión; pero tampoco debe ser tan lenta como para estancarse.
- Reducir el oxígeno en las disoluciones acuosas suele ser beneficioso.
- Reducir el contenido de iones corrosivos en las disoluciones (como el  $Cl^-$  - sobre todo en presencia de aceros inoxidables -).
- Usar inhibidores o catalizadores de retardo:
  - **Tipo retardo:** forman una película sobre las superficie, que los va absorbiendo.
  - **Desoxidantes:** eliminan el oxígeno de una disolución.

### 3.6.5. Protección catódica

En el cátodo de una pila de Daniell siempre se produce una reducción. Si la pieza a proteger la conseguimos situar de cátodo, no sufrirá corrosión.

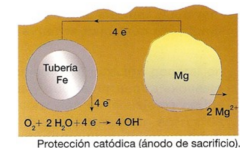
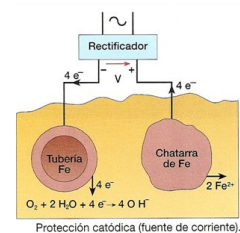
En otros casos, como una estructura de acero en ambiente ácido, en el que ya vimos se dan las reacciones:

- Reacción oxidativa:  $Fe \rightarrow Fe^{2+} + 2e^-$
- Reacción de reducción:  $2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2$

Si suministro continuamente al cátodo electrones, su reacción se detendrá.

### Tipo de Protección Catódica

**Corriente impresa:** la pieza que se quiere proteger se conecta al polo negativo de una fuente de c.c. externa. El polo positivo a un ánodo consumible (chatarra de acero). Se puede usar también ánodos con electrodos inertes que no necesitan sustituirse como titanio recubierto de platino, pero es mucho más caro



**Por ánodo de sacrificio:** se utiliza un material que sirva de ánodo respecto del acero, como el magnesio (también aluminio y cinc). El medio en el que estén los elementos debe ser húmedo y conductor, sin demasiada resistencia eléctrica.

Este tipo de protecciones suele usarse en elementos enterrados, como tuberías o depósitos.

#### 3.6.6. Protección anódica

Se basa en la formación de películas pasivas protectoras, en la superficie de los metales (como antes en el caso de los óxidos). Es complejo conocer el proceso de su formación, pero con tratamientos adecuados se puede conseguir en aceros inoxidables, titanio, níquel, aluminio y sus aleaciones.

Un método es conseguir dicha capa empleando una corriente elevada, para provocar su corrosión. Una vez formada, solo se necesita aplicar una densidad de corriente baja. Es un método que tiene que ser controlado: una picadura en el material provocaría la ruptura de la capa pasivada, que debe ser restaurada aplicando de nuevo una corriente eléctrica elevada. Por ello, se necesita un sistema de control de alto coste.

**Ejercicio:** haz una presentación de dos o tres diapositivas resumiendo el proceso de anodizado del aluminio.

### 4. Anexo: electrólisis

La **electrólisis** es el proceso inverso de la corrosión. Se consigue poniendo en el ánodo (negativo) una tensión externa positiva y en el cátodo (positivo) el negativo de la fuente externa, haciendo circular electrones esta vez del cátodo al ánodo.

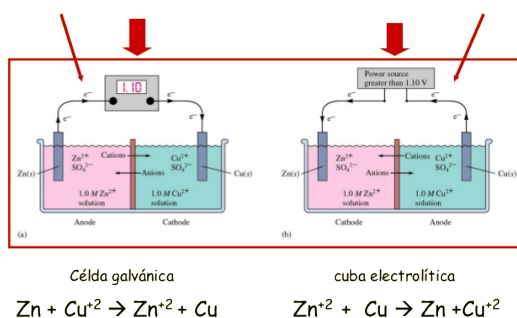


FIGURA 13: ELECTRÓLISIS DEL ZN Y DEL CU

## 5. Apéndice

1. Oxidación redox en youtube: <https://youtu.be/cYZyjCok7HA>

2. John Frederic Daniell
3. Pila de Daniell
4. Corrosión intergranular y galvánica: <http://www.inoxidable.com/corrosion.htm>
5. Corrosión bajo tensión: <https://es.slideshare.net/Gozsgi/corrosin-bajo-tensin>