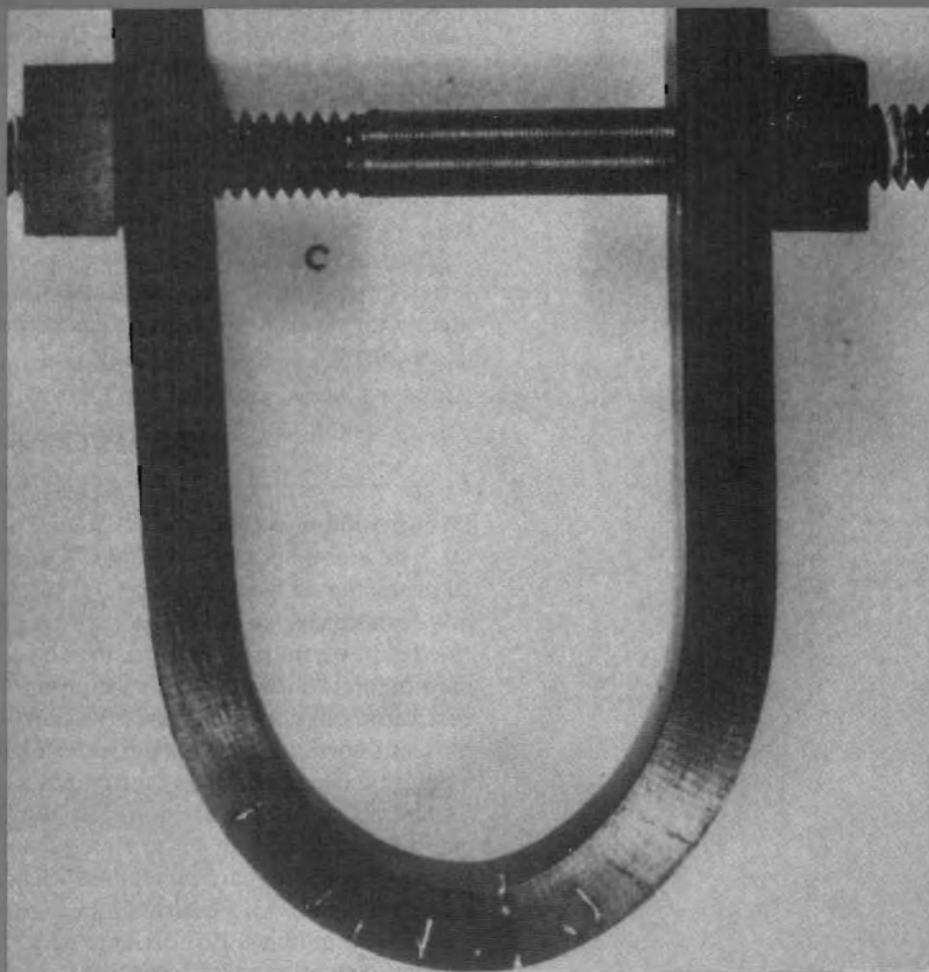


## CORROSIÓN Y DEGRADACIÓN DE MATERIALES



Fotografía mostrando una barra de acero doblada en forma de "herradura de caballo" mediante un conjunto de tornillos y tuercas. Mientras permaneció sumergida en agua de mar aparecieron grietas debido a la corrosión bajo tensiones en la zona donde el esfuerzo de tracción fue mayor. (Fotografía cortesía de F. L. LaQue. De F. L. LaQue, *Marine Corrosion, Causes and Prevention*. Copyright 1975 de John Wiley & Sons, Inc. Reproducida con permiso de John Wiley & Sons, Inc.)

## 18.1 INTRODUCCIÓN

En un grado u otro, la mayoría de los materiales experimenta algún tipo de interacción con gran número de diversos ambientes. A menudo, estas interacciones empeoran la utilidad de un material como consecuencia del deterioro de sus propiedades mecánicas (p.ej., ductilidad y resistencia), de otras propiedades físicas o de su apariencia. Ocasionalmente, el comportamiento de degradación de los materiales para algunas aplicaciones se ignora y las consecuencias son adversas.

Los mecanismos de deterioro son diferentes para los tres tipos de materiales. En los metales hay pérdida de material por disolución (**corrosión**) o por formación de una capa o película no metálica (*oxidación*). Los materiales cerámicos son relativamente resistentes al deterioro, que generalmente ocurre a elevadas temperaturas y en ambientes extremos; el proceso generalmente se denomina corrosión. El mecanismo y las consecuencias de la interacción polímeros-ambiente son diferentes de los metales y cerámicas y el término más frecuente usado es el de **degradación**. Los polímeros, en contacto con un disolvente líquido, pueden disolverse o pueden absorberlo e hincharse. También las radiaciones electromagnéticas (principalmente la ultravioleta) y el calor pueden alterar la estructura molecular de los polímeros.

En este capítulo se tratará el deterioro de cada uno de estos tipos de materiales, prestando especial atención al mecanismo, a la resistencia frente al ataque de varios ambientes y a las precauciones para prevenir o reducir la degradación.

## CORROSIÓN DE METALES

---

La corrosión se define como el ataque destructivo e involuntario de un metal. Este ataque es electroquímico y generalmente empieza en la superficie. El problema de la corrosión metálica es de grandes dimensiones; en términos económicos, se estima que aproximadamente el 5% del producto interior bruto de un país industrializado se gasta para prevenir la corrosión y para mantener o reemplazar los productos afectados por las reacciones de corrosión. Las consecuencias de la corrosión son de todos conocidas. Ejemplos muy corrientes son las capas de herrumbre de la carrocería, del radiador y del tubo de escape de los automóviles.

Los procesos de corrosión se utilizan, ocasionalmente, con ventaja. Por ejemplo, en la Sección 4.9 se vieron los procedimientos de ataque de las superficies metálicas para poner en evidencia los límites de grano o los diferentes componentes microestructurales aprovechando que éstos tienen distinta reactividad química. La corriente generada en las pilas secas también es el resultado de un proceso corrosivo.

## 18.2 CONSIDERACIONES ELECTROQUÍMICAS

En los materiales metálicos, el proceso de corrosión es normalmente electroquímico; es decir, una reacción química en la cual hay una transferencia de electrones de una especie a otra. Una característica de los átomos metálicos es la pérdida o ganancia de electrones en una reacción denominada

**oxidación.** Por ejemplo, un metal M, que tiene una valencia  $n$  (o  $n$  electrones de valencia) puede experimentar corrosión según la siguiente reacción



donde M se convierte en un ion con  $n+$  cargas positivas al perder sus  $n$  electrones de valencia. Se utiliza  $e^-$  para simbolizar un electrón. Otros ejemplos de oxidación metálica son



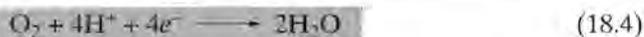
La zona donde tiene lugar la oxidación se denomina **ánodo** y la oxidación a veces se llama reacción anódica.

Los electrones generados en cada átomo metálico que se oxida se transfieren a otra especie química en un proceso que se denomina reacción de **reducción**. Por ejemplo, algunos metales experimentan corrosión en disolución ácida que contiene elevada concentración de iones hidrógeno ( $H^+$ ). El ion  $H^+$  se reduce como sigue:

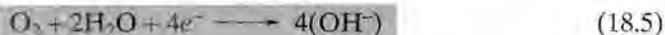


y se desprende hidrógeno gas ( $H_2$ ).

Según la naturaleza de la disolución a la que está expuesto el metal, pueden ocurrir otras reacciones de reducción. Una disolución ácida que contiene oxígeno disuelto se puede reducir de este modo:



Una disolución acuosa neutra o básica con oxígeno disuelto,



Los iones metálicos presentes en la disolución también se pueden reducir. Por ejemplo, los iones con más de un estado de valencia (iones multivalentes) la reducción puede ocurrir de la siguiente manera



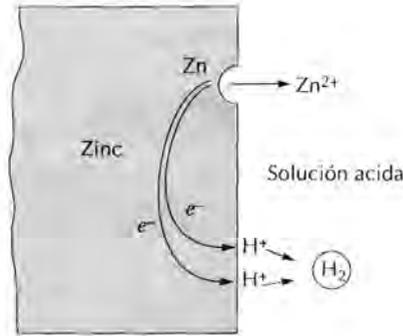
donde el ion metálico disminuye su estado de valencia al aceptar un electrón. El ion metálico también puede reducirse a metal (estado neutro) según la siguiente reacción:



La zona donde tiene lugar la reducción se denomina **cátodo**. Es posible que ocurran dos o más reacciones de reducción simultáneamente.

La reacción electroquímica total consiste en la suma de las reacciones de oxidación y de reducción (deben existir al menos una reacción de oxidación y una reacción de reducción); a menudo la oxidación y la reducción se denominan *semirreacciones*. No puede resultar acumulación de carga de electro-

Figura 18.1 Reacciones electroquímicas de la corrosión del zinc en disolución ácida. (De M. A. Fontana, *Corrosion Engineering*, 3ª ed. Copyright 1986 de McGraw-Hill Book Company. Reproducida con autorización.)

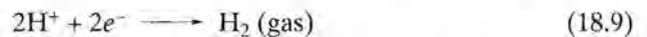


nes y iones; es decir, la velocidad total de oxidación debe ser igual a la velocidad total de reducción o, dicho de otro modo, los electrones generados en la oxidación se deben consumir en la reducción.

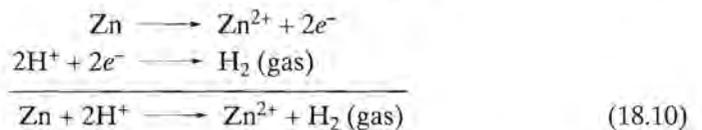
A continuación se considerará, a modo de ejemplo, el metal zinc sumergido en una disolución ácida que contiene iones  $H^+$ . En algunas zonas de la superficie metálica, el zinc experimenta oxidación o corrosión, como ilustra la Figura 18.1, de acuerdo con la siguiente reacción:



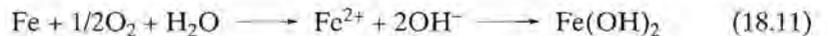
Como el zinc es un metal y, por lo tanto, un buen conductor eléctrico, estos electrones se transfieren a una zona próxima donde los iones  $H^+$  se reducen:



Si no ocurren otras reacciones de oxidación o de reducción, la reacción electroquímica total es la suma de las reacciones 18.8 y 18.9



Otro ejemplo es la oxidación del hierro en agua que contiene oxígeno disuelto. El proceso transcurre en dos etapas. En la primera, el Fe se oxida a  $Fe^{2+}$  como  $Fe(OH)_2$ ,



En la segunda etapa el  $Fe^{2+}$  se oxida a  $Fe^{3+}$  como  $Fe(OH)_3$ ,



El compuesto  $Fe(OH)_3$  es el tan popular óxido.

Como consecuencia de la oxidación, los iones metálicos pueden incorporarse a la disolución (reacción 18.8) o pueden formar compuestos insolubles con elementos no metálicos, según la reacción 18.12.

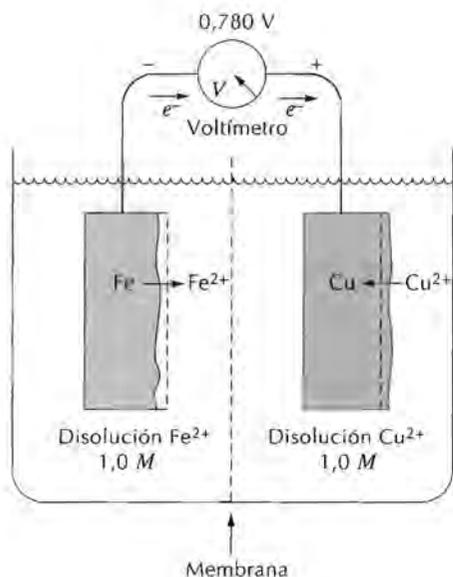
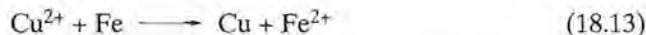


Figura 18.2 Pila electroquímica formada por electrodos de hierro y de cobre sumergidos en una disolución 1 M de sus iones. El hierro se corroe mientras el cobre se electrodeposita.

### 18.2.1 Potenciales de electrodo

No todos los materiales metálicos se oxidan, ionizándose, con la misma facilidad. Considérese la pila electroquímica mostrada en la Figura 18.2. La mitad de la pila es un trozo de hierro puro sumergido en una disolución que contiene iones Fe<sup>2+</sup> con una concentración<sup>1</sup> 1 M. La otra mitad de la pila consiste en un electrodo de cobre puro en una disolución 1 M de iones Cu<sup>2+</sup>. Las semipilas están separadas por una membrana que impide la mezcla de las dos disoluciones. Si los electrodos de hierro y de cobre están conectados eléctricamente, el cobre se reduce a expensas de la oxidación del hierro, según la siguiente reacción:

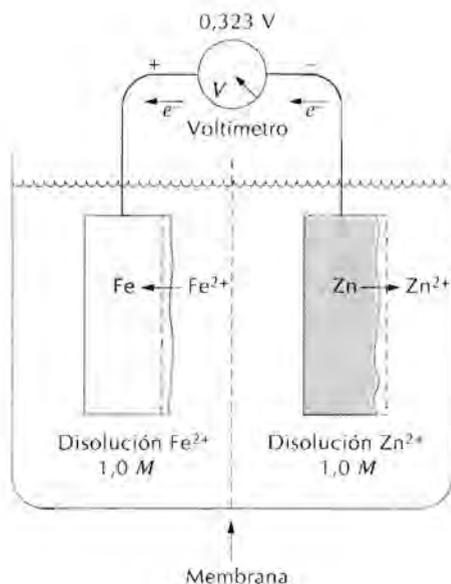


Los iones Cu<sup>2+</sup> se depositan (electrodeposición) como cobre metálico sobre el electrodo de cobre, mientras que el hierro se disuelve (corroe) en la otra semipila y se incorpora a la disolución como iones Fe<sup>2+</sup>. Las reacciones de las dos semipilas están representadas por las reacciones siguientes:



Los electrones generados en la oxidación del hierro pasan a través del circuito externo y fluyen al electrodo de cobre para reducir el Cu<sup>2+</sup>. Además, existe un movimiento iónico a través de la membrana. Este dispositivo se de-

<sup>1</sup> La concentración de las disoluciones líquidas se suele expresar en términos de **molaridad**, *M*, el número de moles de soluto por millón de milímetros cúbicos (10<sup>6</sup> mm<sup>3</sup>, o 1000 cm<sup>3</sup>) de disolución.

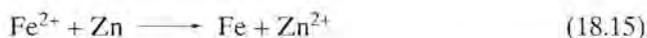


**Figura 18.3** Pila electroquímica formada por electrodos de hierro y zinc sumergidos en una disolución 1 M de sus iones. El zinc se corroe y el hierro se electrodeposita.

nomina un *par galvánico*: dos metales conectados eléctricamente y sumergidos en un líquido **electrolítico**, mientras uno se convierte en ánodo y se oxida, el otro actúa como cátodo.

Entre las dos semipilas existe un potencial eléctrico o voltaje, cuya magnitud se determina conectando un voltímetro en el circuito externo. La pila galvánica cobre-hierro genera un potencial de 0,780 V a 25°C de temperatura.

Considérese ahora la misma semipila de hierro conectada a un electrodo de zinc sumergido en una disolución 1 M de iones Zn<sup>2+</sup> (Figura 18.3). En este caso el zinc actúa de ánodo y se corroe, mientras que el Fe se convierte en el cátodo. La reacción electroquímica es la siguiente:



El potencial asociado a esta pila es de 0,323V.

Los diferentes pares de electrodos tienen distinto voltaje. Se puede interpretar que la magnitud de este voltaje representa la fuerza motriz de la reacción electroquímica de oxidación-reducción. Por este motivo los metales se pueden clasificar en función de su tendencia a experimentar oxidación cuando forman pares galvánicos con otros metales. Una semipila como la descrita (es decir, un electrodo de un metal puro sumergido en una disolución 1 M de sus iones a 25°C) se denomina **semipila estándar**.

### 18.2.2 Serie fem estándar

Los voltajes medidos en las pilas sólo representan diferencias de potencial eléctrico y es conveniente establecer un punto de referencia o pila de referencia, que pueda servir para comparar otras semipilas. Esta pila de referencia, escogida arbitrariamente, es el electrodo estándar de hidrógeno (Figura 18.4). Consiste en un electrodo inerte de platino sumergido en una disolución 1 M de iones H<sup>+</sup>, saturada con burbujas de gas hidrógeno que atravie-

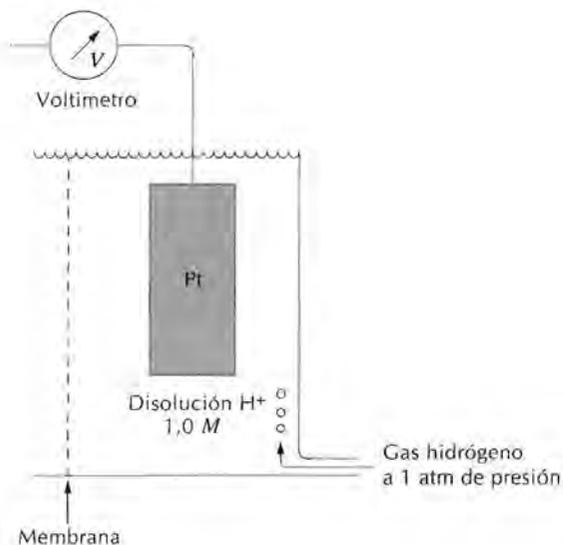


Figura 18.4 Semipila estándar de hidrógeno utilizada como referencia.

Tabla 18.1 La serie fem estándar

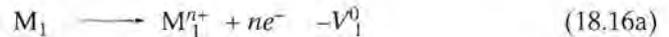
	Reacciones del electrodo	Potencial de electrodo estándar $V^\circ$ (V)
↑ Inactividad creciente (catódicos)	$\text{Au}^{3+} + 3e^- \longrightarrow \text{Au}$	+1,420
	$\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4e^- \longrightarrow 2\text{H}_2\text{O}$	+1,229
	$\text{Pt}^{2+} + 2e^- \longrightarrow \text{Pt}$	~+1,2
	$\text{Ag}^+ + e^- \longrightarrow \text{Ag}$	+0,800
	$\text{Fe}^{3+} + e^- \longrightarrow \text{Fe}^{2+}$	+0,771
	$\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4e^- \longrightarrow 4(\text{OH}^-)$	+0,401
	$\text{Cu}^{2+} + 2e^- \longrightarrow \text{Cu}$	+0,340
	$2\text{H}^+ + 2e^- \longrightarrow \text{H}_2$	0
	$\text{Pb}^{2+} + 2e^- \longrightarrow \text{Pb}$	-0,126
	$\text{Sn}^{2+} + 2e^- \longrightarrow \text{Sn}$	-0,136
↓ Actividad creciente (anódicos)	$\text{Ni}^{2+} + 2e^- \longrightarrow \text{Ni}$	-0,250
	$\text{Co}^{2+} + 2e^- \longrightarrow \text{Co}$	-0,277
	$\text{Cd}^{2+} + 2e^- \longrightarrow \text{Cd}$	-0,403
	$\text{Fe}^{2+} + 2e^- \longrightarrow \text{Fe}$	-0,440
	$\text{Cr}^{3+} + 3e^- \longrightarrow \text{Cr}$	-0,744
	$\text{Zn}^{2+} + 2e^- \longrightarrow \text{Zn}$	-0,763
	$\text{Al}^{3+} + 3e^- \longrightarrow \text{Al}$	-1,662
	$\text{Mg}^{2+} + 2e^- \longrightarrow \text{Mg}$	-2,363
	$\text{Na}^+ + e^- \longrightarrow \text{Na}$	-2,714
	$\text{K}^+ + e^- \longrightarrow \text{K}$	-2,294

san la disolución a una presión de 1 atm a 25°C. El platino no interviene directamente en la reacción; sólo actúa como una superficie sobre la cual los átomos de hidrógeno pueden ser oxidados o los iones hidrógeno pueden ser reducidos. La **serie de fuerzas electromotrices (fem)** (Tabla 18.1) se obtiene acoplando semipilas estándar de varios metales al electrodo estándar de hi-

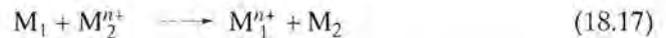
drógeno y clasificándolas de acuerdo con el voltaje medido. La Tabla 18.1 representa las tendencias a la corrosión de varios metales; los de arriba (p. ej., oro y platino) son nobles o químicamente inertes. A medida que se desciende hacia la parte baja de la tabla, la actividad aumenta y son más susceptibles de oxidarse. El sodio y el potasio tienen alta reactividad.

Los voltajes indicados en la Tabla 18.1 se refieren a las semirreacciones de *reducción*, con los electrones en el primer miembro de la ecuación química. Para la oxidación, el sentido de la reacción es el inverso y el signo del voltaje cambiado.

Considérese las reacciones generalizadas que implican la oxidación de un metal  $M_1$  y la reducción de un metal  $M_2$



donde los  $V^0$  son los potenciales estándar tomados de la serie de fem estándar. Como el metal  $M_1$  se oxida, el signo de  $V_1^0$  es opuesto al que aparece en la Tabla 18.1. Sumando la Ecuaciones 18.16a y 18.16b se obtiene



y el potencial total de la pila  $\Delta V^0$  es:

$$\Delta V^0 = V_2^0 - V_1^0 \quad (18.18)$$

Para que esta reacción transcurra espontáneamente,  $\Delta V^0$  debe ser positivo. Si es negativo, la reacción espontánea es la inversa de la Ecuación 18.17. Cuando se acoplan semipilas estándar, los metales situados en la parte inferior de la Tabla 18.1 experimentan oxidación (corrosión) mientras que los situados arriba, se reducen.

### 18.2.3 Influencia de la concentración y de la temperatura en el potencial de la pila

La serie fem se refiere a pilas electroquímicas muy idealizadas (p. ej. metales puros en disoluciones 1 M de sus iones a 25°C). Alterando la temperatura o la concentración de la disolución o utilizando electrodos aleados en lugar de metales puros, el potencial de la pila cambia y, en algunos casos, el sentido de la reacción espontánea se invierte.

Al considerar la reacción electroquímica descrita por la Ecuación 18.17, si los electrodos  $M_1$  y  $M_2$  son metales puros, el potencial de la pila depende de la temperatura absoluta  $T$  y de la concentración iónica molar  $[M_1^{n+}]$  y  $[M_2^{n+}]$  de acuerdo con la ecuación de Nernst:

$$\Delta V = (V_2^0 - V_1^0) - \frac{RT}{n\mathcal{F}} \ln \frac{[M_1^{n+}]}{[M_2^{n+}]} \quad (18.19)$$

donde  $R$  es la constante de los gases,  $n$  es el número de electrones que participa en las reacciones de cada semipila y  $\mathcal{F}$  es la constante de Faraday, 96 500 C/mol: la magnitud de la carga por mol de electrones ( $6,023 \times 10^{23}$ ).

A 25°C, cerca de la temperatura ambiente, la diferencia de potencial en voltios es:

$$\Delta V = (V_2^0 - V_1^0) - \frac{(0,0592)}{n} \log \frac{[M_1^{n+}]}{[M_2^{n+}]} \quad (18.20)$$

Otra vez, para que la reacción sea espontánea,  $\Delta V$  debe ser positivo. Cuando las concentraciones de ambos tipos de iones son 1 M (esto es,  $[M_1^{n+}] = [M_2^{n+}] = 1$ ), la Ecuación 18.19 se simplifica y adquiere la forma de la 18.18.

### PROBLEMA RESUELTO 18.1

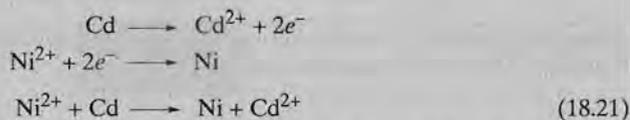
La mitad de una pila electroquímica consiste en un electrodo de níquel puro en una disolución de iones  $\text{Ni}^{2+}$ ; la otra mitad es un electrodo de cadmio sumergido en una disolución de  $\text{Cd}^{2+}$ .

(a) Si la pila es estándar, escriba la reacción total espontánea y calcule el voltaje generado.

(b) Calcule el potencial de la pila a 25°C si las concentraciones de  $\text{Cd}^{2+}$  y  $\text{Ni}^{2+}$  son 0,5 y  $10^{-3}$  M, respectivamente. ¿Es el sentido de la reacción espontánea el mismo que el de la pila estándar?

#### SOLUCIÓN

(a) El electrodo de cadmio se oxida y el de níquel se reduce porque el cadmio está situado más abajo que el níquel en la serie fem. Por lo tanto, las reacciones espontáneas son:



En la Tabla 18.1 se aprecia que los potenciales de las semipilas de cadmio y de níquel son  $-0,403$  y  $-0,250$  V, respectivamente. Por lo tanto, a partir de la Ecuación 18.18 se obtiene:

$$\Delta V = V_{\text{Ni}}^0 - V_{\text{Cd}}^0 = -0,250 \text{ V} - (-0,403 \text{ V}) = +0,153 \text{ V}$$

(b) Se debe utilizar la Ecuación 18.20, ya que las concentraciones de las disoluciones de las semipilas no son 1 M. En este punto hay que predecir razonadamente cuál de las especies metálicas se oxidará (o se reducirá). Esta elección se confirmará o se rechazará según el signo de  $\Delta V$  que se obtenga al final del cálculo. Aquí se supone que el níquel se oxida y que el cadmio se reduce de acuerdo con:



Así,

$$\begin{aligned} \Delta V &= (V_{\text{Cd}}^0 - V_{\text{Ni}}^0) - \frac{RT}{nF} \ln \frac{[\text{Ni}^{2+}]}{[\text{Cd}^{2+}]} \\ &= -0,403 \text{ V} - (-0,250 \text{ V}) - \frac{0,0592}{2} \log \left( \frac{10^{-3}}{0,50} \right) \\ &= -0,073 \text{ V} \end{aligned}$$

Como  $\Delta V$  es negativo, el sentido de la reacción espontánea es opuesto al de la Ecuación 18.22 o el mismo que el de la pila estándar (Ecuación 18.21).

**Tabla 18.2 La serie galvánica**

<p style="text-align: center;">↑ Inactividad creciente (catódicos)</p> <p style="text-align: center;">↓ Actividad creciente (anódicos)</p>	Platino Oro Grafito Titanio Plata <input type="checkbox"/> Acero inoxidable 316 (pasivo) <input type="checkbox"/> Acero inoxidable 304 (pasivo) <input type="checkbox"/> Inconel (80Ni-13Cr-7Fe) (pasivo) <input type="checkbox"/> Níquel (pasivo) <input type="checkbox"/> Monel (70Ni-30Cu) Aleaciones cobre-níquel Bronce (Cu-Sn) Cobre <input type="checkbox"/> Latón (Cu-Zn) <input type="checkbox"/> Inconel (activo) <input type="checkbox"/> Níquel (activo) Estaño Plomo <input type="checkbox"/> Acero inoxidable 316 (activo) <input type="checkbox"/> Acero inoxidable 304 (activo) <input type="checkbox"/> Fundición <input type="checkbox"/> Hierro y acero Aleaciones de aluminio Cadmio Aluminio comercialmente puro Zinc Magnesio y aleaciones de magnesio
--	--

**Fuente:** M. G. Fontana, *Corrosion Engineering*, 3ª ed. Copyright 1986 por McGraw-Hill Book Company. Reproducida con autorización.

#### 18.2.4 Serie galvánica

Aunque la Tabla 18.1 se generalizó en condiciones muy ideales y tiene una utilidad limitada, indica, a pesar de todo, las reactividades relativas de los metales. Una clasificación más realista y práctica la suministra la **serie galvánica**, Tabla 18.2. Esta serie representa las reactividades relativas de varios metales y aleaciones comerciales en agua de mar. Las aleaciones de la parte superior son catódicas y no reactivas, mientras que las de la parte inferior son anódicas. No se indica el voltaje. La comparación de la serie fem estándar y la galvánica revela un alto grado de correspondencia entre las posiciones relativas de los metales base puros.

La mayoría de los metales y aleaciones están sujetos a un mayor o menor grado de oxidación o corrosión en una gran variedad de ambientes. Son más estables en estado iónico que en estado metálico. En términos termodinámicos, existe una disminución de la energía libre al pasar del estado metálico al estado oxidado. Por este motivo, la mayoría de los metales se encuentran en la naturaleza formando compuestos: óxidos, hidróxidos, carbonatos, silicatos, sulfuros y sulfatos. Los metales nobles oro y platino son dos notables excepciones. Resisten la mayoría de los ambientes y por este motivo existen en la naturaleza en estado metálico.

Los potenciales de semipila dados en la Tabla 18.1 son parámetros termodinámicos que se refieren a sistemas en equilibrio. En la discusión de las Figuras 18.2 y 18.3 se supuso que no había flujo de corriente eléctrica a través del circuito externo. Realmente, los sistemas que experimentan corrosión no están en equilibrio: hay un flujo de electrones del ánodo al cátodo (que correspondería al cortocircuito, o conexión, de las pilas electroquímicas de las Figuras 18.2 y 18.3); esto significa que los parámetros potencial de semipila (Tabla 18.1) no se pueden aplicar.

Además, los potenciales de semipila representan la cuantía de una fuerza impulsora, o de la tendencia a que ocurra una determinada reacción de semipila. Sin embargo, cabe destacar que aunque estos potenciales indican el sentido de una reacción espontánea, no aportan información acerca de la velocidad de corrosión. Es decir, aunque un potencial  $\Delta V$  calculado para una reacción específica de corrosión utilizando la Ecuación 18.20 sea un número relativamente grande, la reacción puede transcurrir a una velocidad insignificante. Desde el punto de vista técnico es interesante predecir la velocidad de corrosión del sistema, y para ello se requiere la utilización de los parámetros que se discuten a continuación.

La velocidad de corrosión, o la velocidad de eliminación de material como consecuencia de la acción química, constituye un importante parámetro de la corrosión. Se puede expresar como la **velocidad de penetración de la corrosión (VPC)** o la pérdida de espesor del material por unidad de tiempo. La fórmula para este cálculo es:

$$\text{VPC} = \frac{KW}{\rho At} \quad (18.23)$$

donde  $W$  es la masa perdida después del tiempo de exposición  $t$ ;  $\rho$  y  $A$  representan la densidad y el área de la muestra, respectivamente, y  $K$  es una constante cuya magnitud depende del sistema de unidades utilizado. La VPC se expresa en milímetros por año (mm/a) o milésimas de pulgada por año (mpa). En el primer caso,  $K = 87,6$ , y  $W$ ,  $\rho$ ,  $A$ , y  $t$  se expresan en miligramos, gramos por centímetro cúbico, centímetros cuadrados y horas. En el segundo caso,  $K = 534$  y las unidades de los otros parámetros son los mismos que para milímetros por año, excepto  $A$  que se expresa en pulgadas cuadradas. Para la mayoría de las aplicaciones se acepta una velocidad de penetración de la corrosión inferior a 0,50 mm/a (20 mpa).

Puesto que existe una corriente eléctrica asociada con las reacciones de corrosión electroquímicas, se puede expresar la velocidad de corrosión en función de esta corriente o, más específicamente, de la densidad de corriente; es decir, de la corriente por unidad de superficie de material corroído. La densidad de corriente se designa con la letra  $i$ . La velocidad  $r$  en mol/m<sup>2</sup>-s se determina utilizando la expresión

$$r = \frac{i}{nF} \quad (18.24)$$

donde  $n$  es el número de electrones asociados con la ionización de cada átomo metálico y  $F$  es 96 500 C/mol.

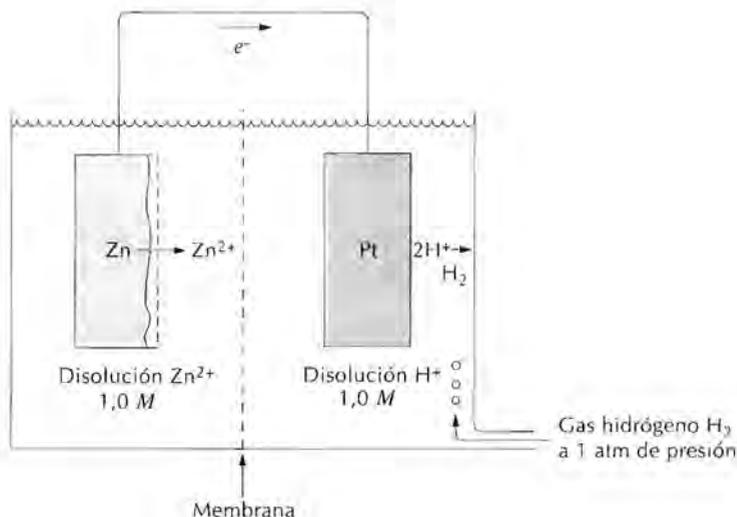


Figura 18.5 Pila electroquímica formada por electrodos de zinc e hidrógeno estándares que han sido cortocircuitados (conectados).

## 18.4 PREDICCIÓN DE LA VELOCIDAD DE CORROSIÓN

### 18.4.1 Polarización

La Figura 18.5 muestra una pila electroquímica estándar Zn/H<sub>2</sub> en cortocircuito de modo que la oxidación del zinc y la reducción del hidrógeno tienen lugar en sus respectivas superficies de electrodo. Los potenciales de los dos electrodos no tienen el mismo valor que el anotado en la Tabla 18.1 porque aquí el sistema no está en equilibrio. La variación del valor de cada potencial de electrodo se denomina **polarización** y la magnitud de esta variación es el *sobre voltaje*, normalmente representado por el símbolo  $\eta$ . El sobrevoltaje se expresa en términos de más o menos voltios (o milivoltios) respecto al potencial de equilibrio. Por ejemplo, supóngase que el electrodo de zinc en la Figura 18.5 tiene un potencial de  $-0,621$  V después de conectarlo al electrodo de platino. El potencial de equilibrio es  $-0,763$  V (Tabla 18.1) y, por lo tanto,

$$\eta = -0,621 \text{ V} - (-0,763 \text{ V}) = +0,142 \text{ V}$$

Hay dos tipos de polarización—activación y de concentración—cuyos mecanismos, veremos a continuación porque controlan la velocidad de las reacciones electroquímicas.

**Polarización de activación.** Todas las reacciones electroquímicas consisten en una serie de etapas que transcurren sucesivamente en la intercara electrodo metálico-disolución electrolítica. La **polarización de activación** se refiere a aquella condición en la que la velocidad de la reacción está controlada por la etapa de la serie que transcurre a la velocidad más baja. El término "activación" se aplica a este tipo de polarización porque esta etapa más lenta, la que limita la velocidad, está relacionada con una barrera de energía de activación.

A modo de ilustración, considérese la reducción de los iones hidrógeno para formar burbujas de gas hidrógeno en la superficie del electrodo de zinc

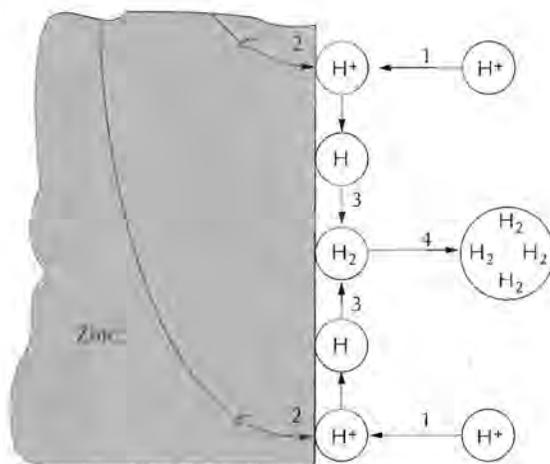


Figura 18.6 Representación esquemática de las posibles etapas de la reacción de reducción del hidrógeno. La velocidad está controlada por polarización de activación. (De M. G. Fontana, *Corrosion Engineering*, 3rd edición. Copyright 1986 de McGraw-Hill Book Company. Reproducida con autorización.)

(Figura 18.6). Es verosímil considerar que esta reacción transcurre mediante la siguiente serie de etapas:

1. Adsorción en la superficie del zinc de iones  $H^+$  de la disolución.
2. Transferencia de electrones del zinc al átomo de hidrógeno.



3. Combinación de dos átomos de hidrógeno para formar una molécula de hidrógeno.



4. Coalescencia de muchas moléculas de hidrógeno para formar una burbuja.

La más lenta de estas etapas determina la velocidad de la reacción global.

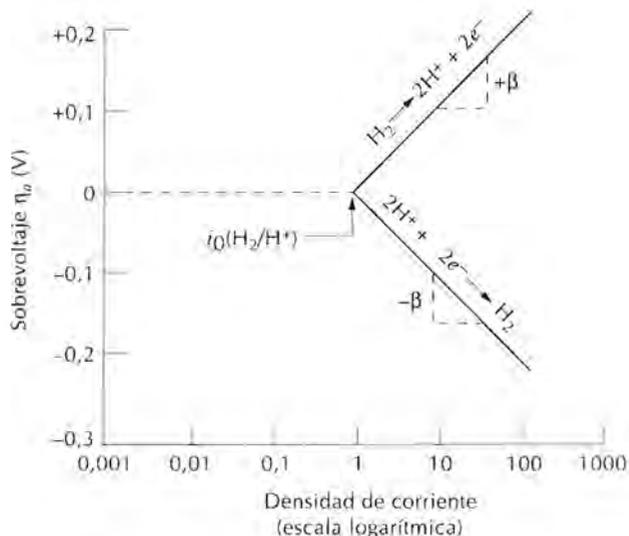
La relación entre el sobrepotencial  $\eta_a$  y la velocidad de corriente  $i$ , en la polarización de activación, es:

$$\eta_a = \pm \beta \log \frac{i}{i_0} \quad (18.25)$$

donde  $\beta$  e  $i_0$  son constantes para cada semipila particular. El parámetro  $i_0$  se denomina *densidad de corriente de intercambio*, que merece una breve explicación. El equilibrio de alguna reacción de semipila es, a nivel atómico, realmente un estado dinámico. Es decir, los procesos de oxidación y reducción están ocurriendo, pero ambos a la misma velocidad, de modo que no existe una reacción resultante. Por ejemplo, en la pila estándar de hidrógeno (Figura 18.4) en la superficie del electrodo de platino tiene lugar la reacción de los iones hidrógeno de la disolución según:



**Figura 18.7** Representación gráfica del sobrevoltaje de la polarización de activación frente al logaritmo de la densidad de corriente para las reacciones de oxidación y de reducción del electrodo de hidrógeno. (Adaptada de M. G. Fontana, *Corrosion Engineering*, 3rd edición. Copyright 1986 de McGraw-Hill Book Company. Reproducida con autorización.)



con una determinada velocidad  $r_{\text{red}}$ . De modo parecido, el gas hidrógeno en la disolución experimenta oxidación según:



a una velocidad  $r_{\text{oxid}}$ . Existe equilibrio cuando

$$r_{\text{red}} = r_{\text{oxid}}$$

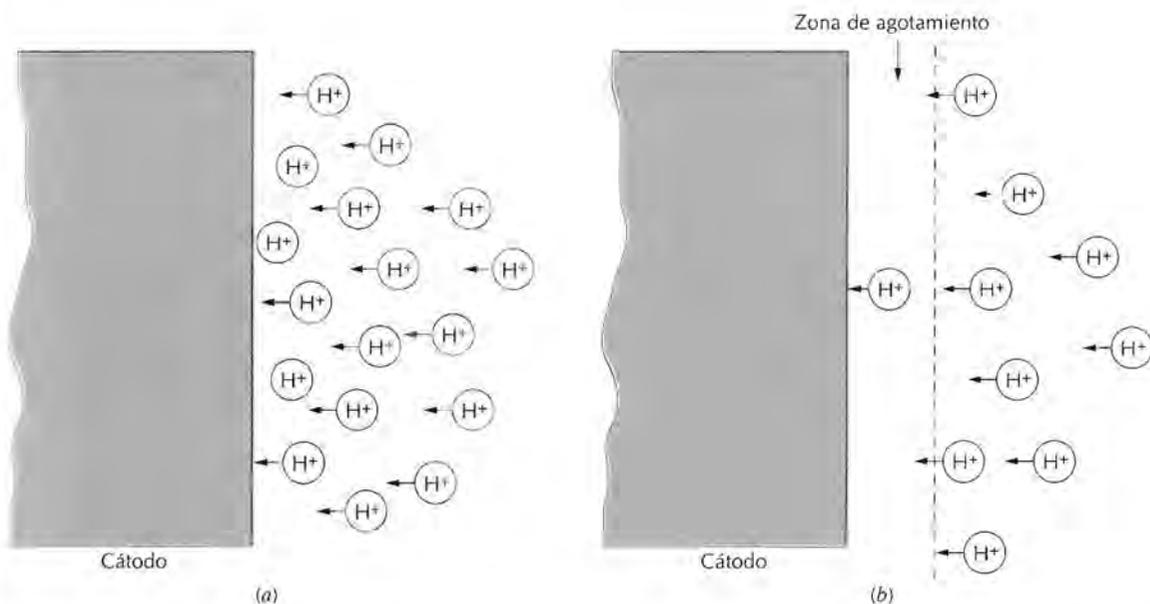
La densidad de corriente de intercambio es la densidad de corriente de la Ecuación 18.24 en el equilibrio o

$$r_{\text{red}} = r_{\text{oxid}} = \frac{i_0}{nF} \quad (18.26)$$

La utilización del término "densidad de corriente" para  $i_0$  es un tanto inexacto, ya que no existe una corriente resultante. Además, el valor de  $i_0$  se determina experimentalmente y varía de un sistema a otro.

De acuerdo con la Ecuación 18.25, al representar gráficamente el sobrevoltaje en función del logaritmo de la densidad de corriente, resultan segmentos de rectas, como indica la Figura 18.7 para el electrodo de hidrógeno. El segmento de línea con pendiente  $+\beta$  corresponde a la semirreacción de oxidación, mientras que la línea con pendiente  $-\beta$  es para la reducción. Es de destacar que ambos segmentos de línea tienen su origen en  $i_0$  ( $\text{H}_2/\text{H}^+$ ), la densidad de corriente de intercambio, y a sobrevoltaje cero: es el punto en que el sistema está en equilibrio y no existe una reacción neta.

**Polarización por concentración.** Existe polarización por concentración cuando la velocidad de reacción está limitada por la difusión en la disolución. Por ejemplo, considérese de nuevo la evolución del hidrógeno en la reacción de reducción. Cuando la velocidad de reacción es baja y/o la con-



**Figura 18.8** Representación esquemática de la distribución del  $H^+$  en la vecindad del cátodo en la reducción del hidrógeno para (a) baja velocidad de reacción y/o alta concentración y (b) alta velocidad de reacción y/o baja concentración, donde se forma una zona de agotamiento debido a la polarización de concentración. (Adaptada de M. G. Fontana, *Corrosion Engineering*, 3rd edición. Copyright 1986 de McGraw-Hill Book Company. Reproducida con permiso.)

concentración de ion  $H^+$  es alta, dentro de la disolución siempre existe un adecuado suministro de iones hidrógeno a la región próxima a la intercara del electrodo (Figura 18.8a). Por el contrario, aparece una zona de agotamiento en la vecindad de la intercara cuando las velocidades de reacción son altas y/o las concentraciones de  $H^+$  son bajas, puesto que los iones  $H^+$  no llegan con suficiente velocidad para satisfacer la reacción (Figura 18.8). De este modo, la difusión del  $H^+$  en la intercara ejerce el control de la reacción y el sistema se dice que está polarizado por concentración. La polarización por concentración generalmente tiene lugar sólo en las reacciones de reducción porque en la oxidación existe un abastecimiento virtualmente ilimitado de átomos metálicos en la intercara del electrodo que se está corroyendo.

Los datos de polarización por concentración también se representan normalmente como sobrevoltaje frente al logaritmo de la densidad de corriente, como se indica esquemáticamente en la Figura 18.9a<sup>1</sup>. De esta figura se deduce que el sobrevoltaje es independiente de la densidad de corriente hasta que  $i$  se aproxima a  $i_L$ . En esta condición,  $\eta_c$  decrece abruptamente en magnitud.

<sup>1</sup> La expresión matemática que relaciona el sobrevoltaje de la polarización por concentración,  $\eta_c$ , y la densidad de corriente,  $i$ , es

$$\eta_c = \frac{2.3 RT}{n\beta} \log\left(1 - \frac{i}{i_L}\right) \quad (18.27)$$

donde  $R$  y  $T$  son la constante de los gases y la temperatura absoluta, respectivamente,  $n$  y  $\beta$  tienen el significado ya citado e  $i_L$  es la densidad de corriente de difusión límite.

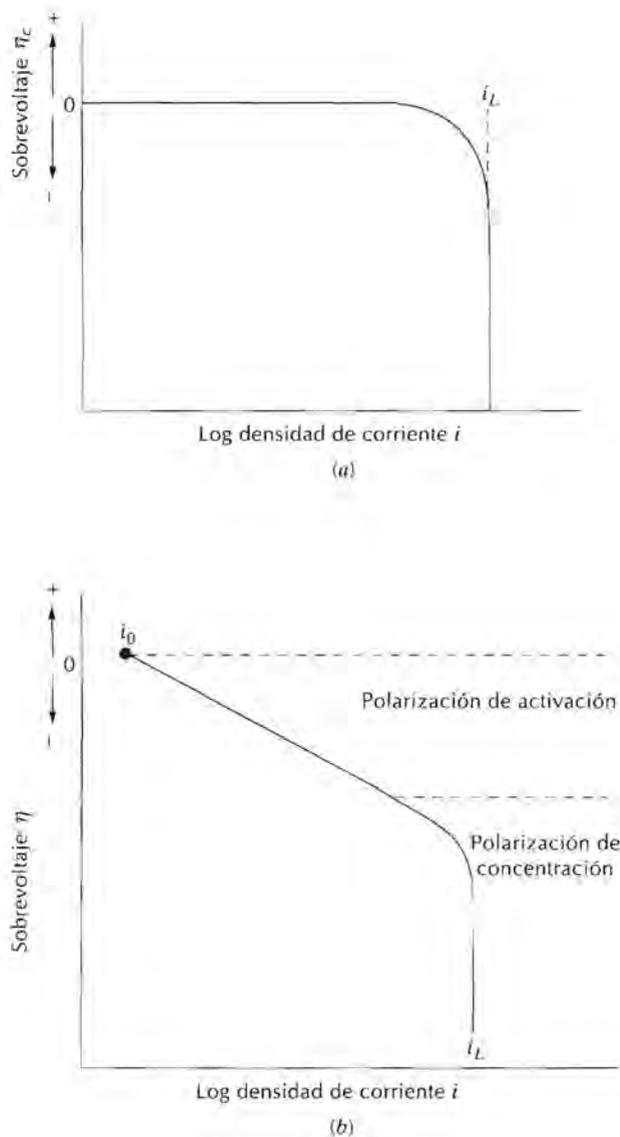
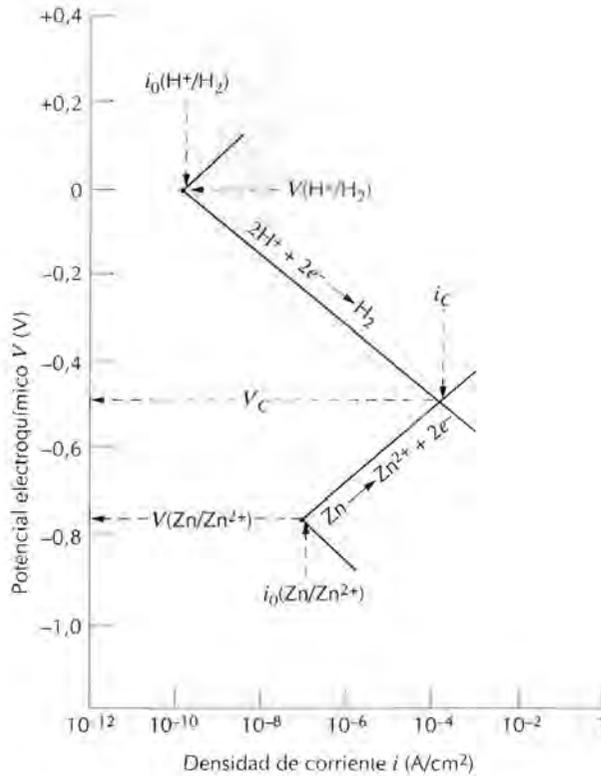


Figura 18.9 Representación gráfica del sobrevoltaje frente al logaritmo de la densidad de corriente en las reacciones de reducción para (a) polarización de concentración y (b) polarización combinada activación-concentración.

En las reacciones de reducción pueden existir polarización por concentración y polarización por activación. En estas circunstancias, el sobrevoltaje total es la suma de ambas contribuciones al sobrevoltaje. La Figura 18.9b muestra esquemáticamente  $\eta$  frente a  $\log i$ .

#### 18.4.2 Velocidad de corrosión a partir de datos de polarización

A continuación se discuten dos formas de aplicar los conceptos antes desarrollados para determinar las velocidades de corrosión. En el primer caso, las reacciones de oxidación y de reducción están limitadas mediante polarización por activación. En el segundo caso, la polarización por concentración controla la reacción de reducción, mientras que la polarización por activación sólo es importante en la oxidación. El primer caso se ilustra consideran-

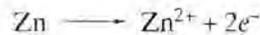


**Figura 18.10** Comportamiento cinético del electrodo de zinc en una disolución ácida. Las reacciones de oxidación y de reducción están limitadas por la polarización por activación. (Adaptada de M. G. Fontana, *Corrosion Engineering*, 3rd edición. Copyright 1986 de McGraw-Hill Book Company. Reproducida con permiso).

do la oxidación del zinc sumergido en una disolución ácida (ver Figura 18.1). La reducción de los iones  $H^+$  para formar burbujas de gas  $H_2$  ocurre en la superficie del zinc de acuerdo con



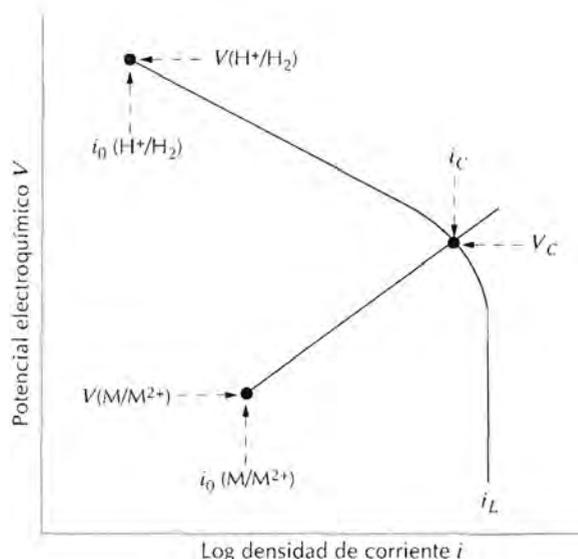
y el zinc se oxida como



Como resultado de estas dos reacciones no se produce acumulación de carga; es decir, todos los electrones generados en la reacción 18.8 se consumen en la reacción 18.3, lo cual equivale a decir que las velocidades de oxidación y de reducción son iguales.

La Figura 18.10 representa la polarización por activación de ambas reacciones como el potencial de pila referido al electrodo estándar de hidrógeno (sin sobrevoltaje) frente al logaritmo de la densidad de corriente. Se indican los potenciales de las semipilas de hidrógeno y de zinc no conectadas,  $V(H^+/H_2)$  y  $V(Zn/Zn^{2+})$ , respectivamente, y las respectivas densidades de corriente de intercambio,  $i_0(H^+/H_2)$  e  $i_0(Zn/Zn^{2+})$ . La reducción del hidrógeno y la oxidación del zinc están representadas por segmentos de líneas rectas. En inmersión, el hidrógeno y el zinc experimentan polarización por activación a lo largo de sus respectivas líneas. También las velocidades de

Figura 18.11 Comportamiento cinético del electrodo de metal M. La reacción de reducción está bajo control combinado de polarización por activación y por concentración.



oxidación y de reducción deben ser iguales, como se ha explicado anteriormente, lo cual sólo es posible en la intersección de los dos segmentos. La intersección ocurre al potencial de corrosión, designado  $V_c$ , y a la densidad de corriente de corrosión  $i_c$ . La velocidad de corrosión del zinc (que equivale también a la velocidad de evolución del hidrógeno) se calcula introduciendo este valor de  $i_c$  en la Ecuación 18.24.

De modo parecido se trata el segundo caso de corrosión (combinación de polarización por activación y por concentración para la reducción del hidrógeno y polarización por activación para la oxidación del metal M). La Figura 18.11 muestra ambas gráficas de polarización y, como en el caso anterior, el potencial de corrosión y la densidad de corriente de corrosión se corresponden con el punto de intersección de las líneas de oxidación y de reducción.

### PROBLEMA RESUELTO 18.2

El zinc experimenta corrosión en una disolución ácida de acuerdo con la reacción



La polarización por activación controla las velocidades de las semirreacciones de oxidación y de reducción.

(a) Calcule la velocidad de oxidación del Zn (en  $\text{mol}/\text{cm}^2\cdot\text{s}$ ) con los siguientes datos de polarización por activación:

Para el Zn	Para el hidrógeno
$V_{(\text{Zn}/\text{Zn}^{2+})} = -0,763 \text{ V}$	$V_{(\text{H}^+/\text{H}_2)} = 0 \text{ V}$
$i_0 = 10^{-7} \text{ A}/\text{cm}^2$	$i_0 = 10^{-10} \text{ A}/\text{cm}^2$
$\beta = +0,09$	$\beta = +0,08$

(b) Calcule el valor del potencial de corrosión.

## SOLUCIÓN

(a) Para calcular la velocidad de oxidación del Zn, primero se debe establecer relaciones como las de la Ecuación 18.25 para los potenciales de las reacciones de oxidación y de reducción. A continuación se igualan estas dos expresiones y se obtiene el valor de  $i$ , que es la densidad de corriente de corrosión,  $i_c$ . Finalmente se calcula la velocidad de corrosión utilizando la Ecuación 18.24. Las expresiones para los dos potenciales son las siguientes:

Para la reducción del hidrógeno,

$$V_H = V_{(H^+/H_2)} + \beta_H \log \left( \frac{i}{i_{0H}} \right)$$

y para la oxidación del Zn

$$V_{Zn} = V_{(Zn/Zn^{2+})} + \beta_{Zn} \log \left( \frac{i}{i_{0Zn}} \right)$$

Igualándolas,  $V_H = V_{Zn}$ , se obtiene

$$V_{(H^+/H_2)} + \beta_H \log \left( \frac{i}{i_{0H}} \right) = V_{(Zn/Zn^{2+})} + \beta_{Zn} \log \left( \frac{i}{i_{0Zn}} \right)$$

Despejando  $\log i$  (es decir,  $\log i_c$ ) se obtiene:

$$\begin{aligned} \log i_c &= \left( \frac{1}{\beta_{Zn} - \beta_H} \right) [V_{(H^+/H_2)} - V_{(Zn/Zn^{2+})} - \beta_H \log i_{0H} + \beta_{Zn} \log i_{0Zn}] \\ &= \left[ \frac{1}{0,09 - (-0,08)} \right] [0 - (0,763) - (0,08)(\log 10^{-10}) + (0,09)(\log 10^{-7})] \\ &= -3,924 \end{aligned}$$

o bien

$$i_c = 10^{-3,924} = 1,19 \times 10^{-4} \text{ A/cm}^2$$

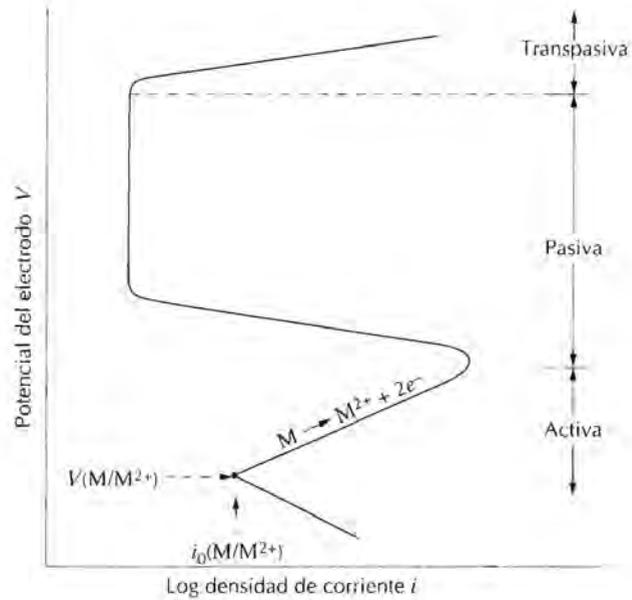
Y aplicando la Ecuación 18.24,

$$\begin{aligned} r &= \frac{i_c}{n\delta} \\ &= \frac{1,19 \times 10^{-4} \text{ C/s-cm}^2}{(2)(96\,500 \text{ C/mol})} = 6,17 \times 10^{-10} \text{ mol/cm}^2\text{-s} \end{aligned}$$

(b) El cálculo del valor del potencial de corrosión,  $V_C$ , se realiza utilizando las ecuaciones de  $V_H$  o  $V_{Zn}$  y sustituyendo  $i$  por el valor encontrado de  $i_c$ . De este modo, utilizando la expresión de  $V_H$  se obtiene,

$$\begin{aligned} V_C &= V_{(H^+/H_2)} + \beta_H \log \left( \frac{i}{i_{0H}} \right) \\ &= 0 + (-0,08 \text{ V}) \log \left( \frac{1,19 \times 10^{-4} \text{ A/cm}^2}{10^{-10} \text{ A/cm}^2} \right) = -0,486 \text{ V} \end{aligned}$$

Este problema es el mismo que el representado y resuelto gráficamente en el diagrama voltaje frente a logaritmo de densidad de corriente de la Figura 18.10. Es de destacar que los valores de  $i_c$  y de  $V_C$  obtenidos por tratamiento analítico coinciden con los valores obtenidos gráficamente.

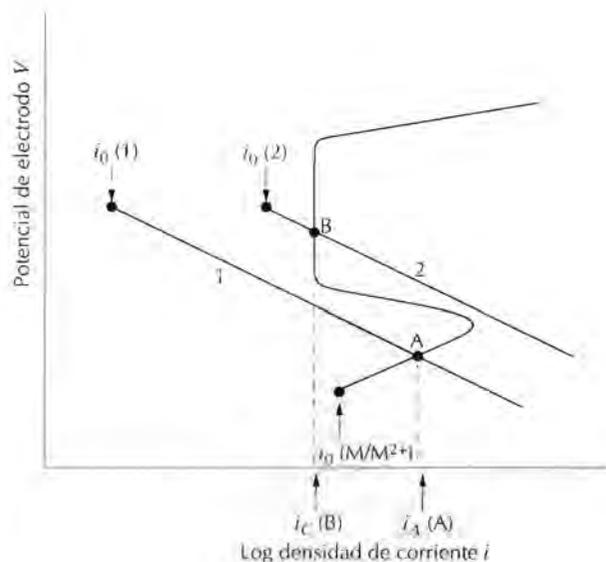


**Figura 18.12** Gráfica de polarización de un metal que presenta transición activa-pasiva.

### 18.5 PASIVIDAD

Algunos metales y aleaciones normalmente activos, en condiciones ambientales particulares, pierden la reactividad química y se convierten en extremadamente inertes. Este fenómeno, denominado **pasividad**, tiene lugar en el cromo, hierro, níquel, titanio y muchas de sus aleaciones. Este comportamiento pasivo resulta de la formación, en la superficie del metal, de una muy delgada película de óxido altamente adherida que actúa como barrera protectora contra una posterior corrosión. Los aceros inoxidable resisten a la corrosión en una gran variedad de ambientes como consecuencia de la pasivación. Contienen, como mínimo, un 11% de cromo, que, como elemento aleante, forma una disolución sólida con el hierro, y minimiza la formación de herrumbre. En atmósferas oxidantes se forma una película superficial protectora. El aluminio es altamente resistente a la corrosión en la mayoría de los ambientes porque también se pasiva. Si se estropea la película protectora, normalmente se rehace muy rápidamente. Sin embargo, un cambio en las características del ambiente (p.ej., alteración de la concentración de los agentes corrosivos) puede transformar un material pasivo en activo. Por consiguiente, el deterioro de una película pasiva preexistente puede causar un substancial incremento (tanto como 100 000 veces) en la velocidad de corrosión.

El fenómeno de la pasivación se explica en términos de las gráficas del potencial de polarización-log de la densidad de corriente, discutidas en la sección anterior. Las gráficas de la polarización de un metal que se pasiva tienen la forma general mostrada en la Figura 18.12. A potenciales relativamente bajos, dentro de la región "activa", el comportamiento es lineal, como el de los metales normales. Incrementando el potencial de corrosión, la densidad de corriente desciende bruscamente a un valor muy bajo y permanece independiente del voltaje: es la denominada región "pasiva". Finalmente, a



**Figura 18.13** Demostración de cómo un metal activo-pasivo puede exhibir ambos comportamientos corrosivos.

valores de potencial más elevados, la densidad de corriente incrementa de nuevo con el aumento del potencial en la región "transpasiva".

La Figura 18.13 ilustra cómo un metal puede experimentar comportamiento activo y pasivo dependiendo del medio corrosivo. En esta figura se incluye la curva de polarización de la oxidación en forma de S de un metal M con comportamiento activo-pasivo y, además, las gráficas de polarización de la reducción en dos disoluciones denominadas 1 y 2. La gráfica 1 y la gráfica de la polarización de la oxidación intersecan en el punto A, en la región activa, dando una densidad de corriente de corrosión de  $i_C(A)$ . La intersección de la gráfica 2 en el punto B, que está dentro de la región pasiva, y corresponde a la densidad de corriente  $i_C(B)$ . La velocidad de corrosión del metal M en la disolución 1 es mayor que en la disolución 2 ya que  $i_C(A)$  es mayor que  $i_C(B)$  y la velocidad es proporcional a la densidad de corriente de acuerdo con la Ecuación 18.24. La diferencia de velocidades de corrosión de las dos disoluciones puede ser muy importante (varios órdenes de magnitud) si se considera que la escala de la densidad de corriente en la Figura 18.13 es una escala logarítmica.

## 18.6 FACTORES AMBIENTALES

Los factores ambientales, tales como la velocidad de flujo, la temperatura y la composición, influyen decisivamente en las características de corrosión de los materiales que están en contacto con el ambiente. Generalmente el aumento de la velocidad del flujo aumenta la velocidad de corrosión debido al efecto erosivo, como se discute más adelante. Las velocidades de la mayoría de las reacciones químicas aumentan al aumentar la temperatura; también ocurre en la gran mayoría de las reacciones de corrosión. Incrementando la concentración de las sustancias corrosivas (p.ej. iones  $H^+$  en ácidos) en muchas situaciones se acelera la velocidad de corrosión. Sin embargo, en materiales susceptibles de pasivarse, el aumento de las sustancias corrosivas

puede resultar en una transición activa-pasiva, lo que origina una considerable disminución de la corrosión.

El hechurado en frío o la deformación plástica de los metales dúctiles incrementan la resistencia mecánica; sin embargo, un metal hechurado en frío es más susceptible de corroerse que el mismo metal en estado recocido. Por ejemplo, los procesos de deformación se utilizan para hechar la cabeza y la punta de un clavo; por consiguiente, estas regiones son anódicas respecto a la región del tallo central, que es catódica. Así, el hechurado diferencial de una estructura será una importante consideración cuando deba prestar servicio en un ambiente corrosivo.

## 18.7 FORMAS DE CORROSIÓN

Conviene clasificar la corrosión según el modo en que ésta se manifiesta. A veces la corrosión metálica se clasifica en ocho formas: uniforme, galvánica, por aireación diferencial, picaduras, intergranular, selectiva, erosión y corrosión bajo tensiones. A continuación se discuten las causas y procedimientos para prevenir cada una de estas formas de corrosión.

### 18.7.1 Ataque uniforme

El ataque uniforme es una forma de corrosión electroquímica que ocurre con igual intensidad en toda la superficie expuesta y suele producir herrumbre o depósito. A nivel microscópico, las reacciones de oxidación y de reducción tienen lugar al azar sobre la superficie metálica. Algunos ejemplos familiares son la herrumbre del acero y del hierro y el deslustrado de la vajilla de plata. Esta es probablemente la forma más común de corrosión y también la menos molesta porque se puede predecir y paliar con relativa facilidad.

### 18.7.2 Corrosión galvánica

La **corrosión galvánica** ocurre al unir eléctricamente dos metales o aleaciones, que tienen distinta composición, mientras están expuestos en un electrolito. Este es el tipo de corrosión o disolución que se describió en la Sección 18.2. El metal menos noble o el más activo experimenta corrosión en un ambiente particular; el metal inerte, el cátodo, queda protegido de la corrosión. Por ejemplo, los tornillos de acero se corroen en contacto con latón en un ambiente marino; o si un tubo de cobre se une con un tubo de acero en un calentador de agua doméstico, el acero se corroe en la vecindad de la unión. Según la naturaleza de la disolución, aparecen una o más reacciones de reducción que ocurren en la superficie del material catódico, como indica las Ecuaciones 18.3 a la 18.7. La Figura 18.14 es una fotografía que muestra la corrosión galvánica.

La serie galvánica (Tabla 18.2) indica la reactividad relativa, en agua de mar, de varios metales y aleaciones. Al conectar dos aleaciones sumergidas en agua de mar, la situada en la posición más baja de la serie experimenta corrosión. Algunas aleaciones de la Tabla 18.2 están agrupadas en corchetes. Las aleaciones de estos grupos tienen generalmente el mismo metal base, y hay poco riesgo de corrosión al conectar dos aleaciones del mismo grupo. También cabe destacar que algunas aleaciones están tabuladas dos

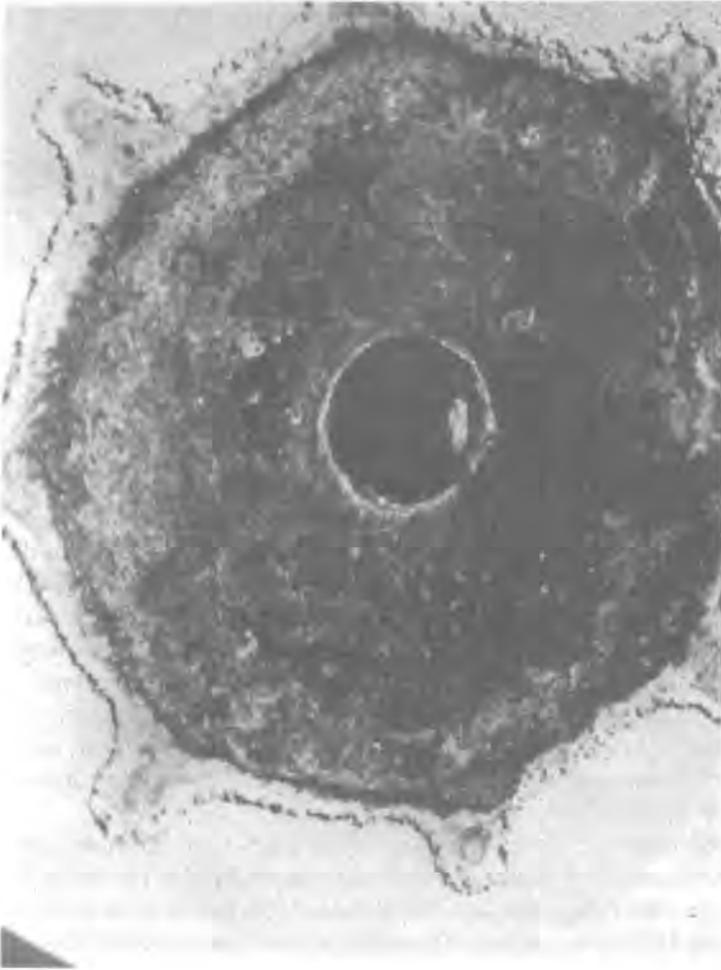


Figura 18.14 Corrosión galvánica del magnesio moldeado alrededor de un núcleo de acero. (Fotografía cedida por LaQue Center of Corrosion Technology, Inc.)

veces, como por ejemplo el níquel y el acero inoxidable: en estado activo y en estado pasivo.

La velocidad del ataque galvánico depende de la relación de las áreas del ánodo y del cátodo expuestas al electrolito, y es directamente proporcional a dicha relación de áreas; esto es, para una determinada área catódica, un ánodo muy pequeño se corroe más rápidamente que un ánodo grande ya que la velocidad de corrosión depende más de la densidad de corriente que de la simple intensidad.

La corrosión galvánica se reduce significativamente tomando las siguientes precauciones:

1. Si hay que unir dos metales distintos, escoja dos que estén situados en la serie galvánica en posiciones próximas.
2. Evite una relación de áreas ánodo-cátodo desfavorable; utilice un área anódica tan grande como sea posible.
3. Aísle eléctricamente los metales distintos.
4. Conecte eléctricamente un tercer metal anódico a los otros dos: así se consigue **protección catódica**.

**Figura 18.15** Corrosión por aireación diferencial ocurrida en las zonas que han estado cubiertas por arandelas en una lámina sumergida en agua de mar. (Fotografía cortesía de LaQue Center for Corrosion Technology, Inc.)



### 18.7.3 Corrosión por aireación diferencial

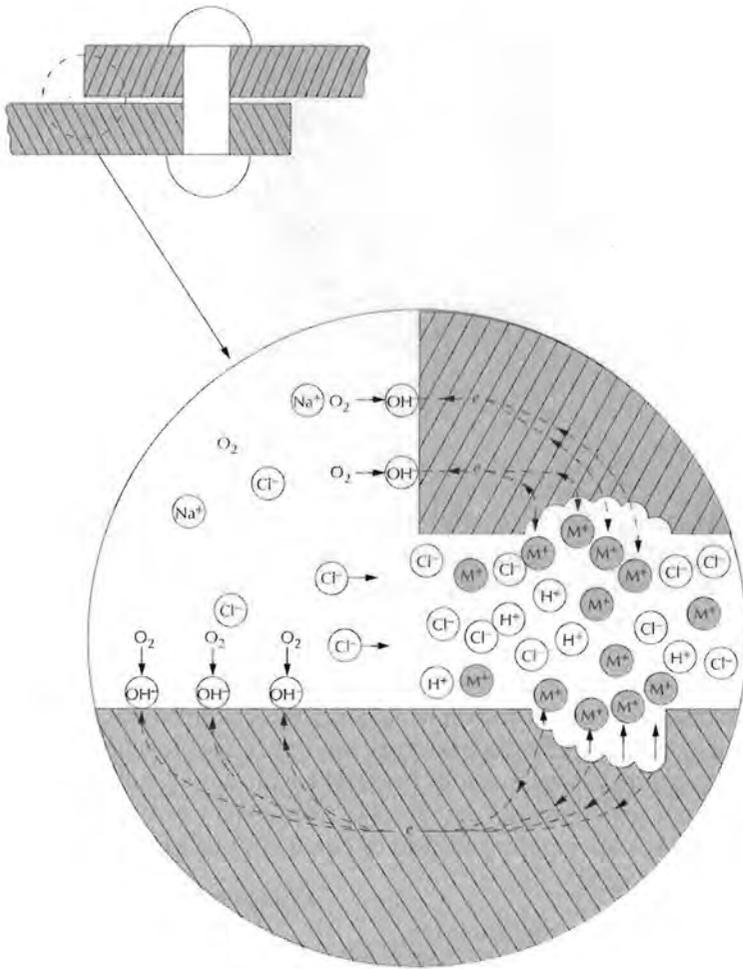
La corrosión electroquímica también tiene lugar cuando la concentración de iones o de gases disueltos en la disolución electrolítica es diferente de la concentración que se da entre dos regiones de la misma pieza metálica. Así se forma una *pila de concentración* y la corrosión ocurre en los sitios de menor concentración. Un buen ejemplo de este tipo de corrosión tiene lugar en grietas y rendijas o debajo de depósitos de suciedad o de productos de corrosión, donde la disolución permanece estancada y existe un empobrecimiento localizado del oxígeno disuelto. La corrosión ocurre con frecuencia en estas zonas y se denomina **corrosión por aireación diferencial** (Figura 18.15). La rendija debe ser grande para que la disolución pueda penetrar, no obstante suficientemente estrecha para que exista estanquidad; generalmente la anchura es de varias milésimas de pulgada.

El mecanismo propuesto para la corrosión por aireación diferencial está esquematizado en la Figura 18.16. Una vez consumido el oxígeno dentro de la rendija, ocurre la oxidación del metal en esta posición de acuerdo con la Ecuación 18.1. Los electrones procedentes de esta reacción electroquímica se desplazan a través del metal hasta la región externa vecina, donde interviene en una reducción; la reacción más probable es la 18.5. En muchos ambientes acuosos, la disolución dentro de la rendija tiene una alta concentración de iones  $H^+$  y  $Cl^-$ , que son especialmente corrosivos. Muchas aleaciones que se pasivan son susceptibles de experimentar corrosión por aireación diferencial porque la película protectora a menudo se destruye mediante los iones  $H^+$  y  $Cl^-$ .

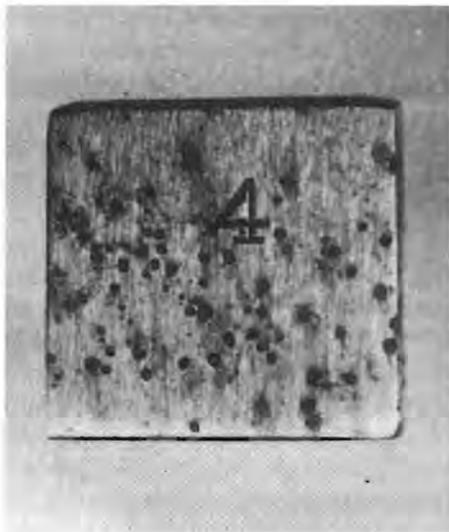
La corrosión por aireación diferencial se previene utilizando las uniones soldadas en lugar de las uniones atornilladas o por remachado, utilizando rellenos no absorbentes cuando es posible, eliminando frecuentemente los depósitos acumulados y diseñando recipientes sin áreas estancas y que aseguren un completo drenaje.

### 18.7.4 Picaduras

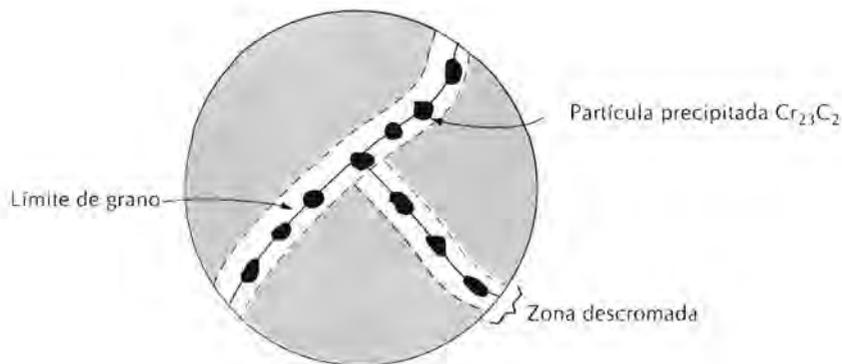
La **picadura** es otra forma de ataque corrosivo muy localizado, que forma agujeros o pequeños hoyos. Corrientemente las picaduras penetran desde la superficie horizontal hacia el interior en dirección casi perpendicular. Es un tipo de corrosión extremadamente insidioso ya que muchas veces es indetectable, con muy poca pérdida de material, hasta que ocurre un fallo. La Figura 18.17 muestra un ejemplo de corrosión por picadura.



**Figura 18.16** Ilustración esquemática del mecanismo de la corrosión por aireación diferencial entre dos láminas atornilladas. (De M. G. Fontana, *Corrosion Engineering*, 3rd edición. Copyright 1986 de McGraw-Hill Book Company. Reproducida con autorización.)



**Figura 18.17** Picaduras en una lámina de acero inoxidable 304 que ha estado sumergida en una disolución de ácido clorhídrico. (Fotografía cortesía de Mars G. Fontana. De M. G. Fontana, *Corrosion Engineering*, 3rd edición. Copyright 1986 de McGraw-Hill Book Company. Reproducida con autorización.)



**Figura 18.18** Ilustración esquemática de partículas de carburo de cromo precipitadas a lo largo de límites de grano del acero inoxidable y las zonas vecinas descromadas.

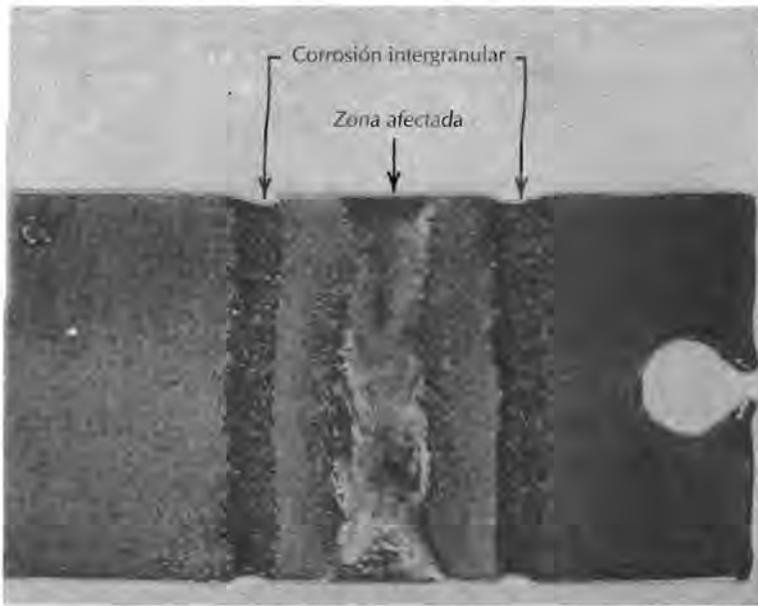
El mecanismo de la corrosión por picadura se parece al de la corrosión por aireación diferencial porque la corrosión transcurre dentro de la picadura, con la reducción complementaria en la superficie. Se supone que la gravedad es la causante del crecimiento hacia abajo de la picadura, la disolución se concentra dentro de la picadura a medida que ésta progresa hacia abajo. La picadura se inicia en un defecto superficial localizado, como una pequeña grieta o una ligera modificación de la composición. Se ha observado que las muestras con superficies pulidas presentan gran resistencia a la corrosión por picaduras. A veces los aceros inoxidables presentan susceptibilidad a la corrosión por picaduras; sin embargo, la resistencia a este tipo de corrosión aumenta significativamente aleándolos con un 2% de molibdeno.

### 18.7.5 Corrosión intergranular

Como su nombre indica, la **corrosión intergranular** ocurre preferentemente a lo largo de los límites de grano de algunas aleaciones en ambientes específicos y, como consecuencia, la muestra se desintegra a lo largo de los límites de grano. Este tipo de corrosión predomina en algunos aceros inoxidables, que, cuando se calientan a temperaturas comprendidas entre los 500 y los 800°C durante periodos de tiempo suficientemente largos, se sensibilizan para el ataque intergranular. Se cree que este tratamiento térmico permite la formación de pequeñas partículas de precipitados de carburo de cromo ( $\text{Cr}_{23}\text{C}_2$ ) por reacción entre el cromo y el carbono en el acero inoxidable. Estas partículas, como ilustra la Figura 18.18, se forman a lo largo de los límites de grano. El cromo y el carbono difunden hacia los límites de grano para formar los precipitados y dejan regiones vecinas al límite de grano empobrecidas en cromo; es decir, regiones altamente susceptibles de corroerse.

En la soldadura del acero inoxidable, la corrosión intergranular se convierte en un problema grave, denominado **sensibilización por soldadura**. La Figura 18.19 muestra este tipo de corrosión intergranular.

La prevención de la corrosión intergranular del acero inoxidable se realiza con las siguientes medidas: (1) sometiendo el material sensibilizado a un tratamiento térmico a elevada temperatura con el fin de redissolver el cromo, (2) bajando el contenido de carbono por debajo del 0,03% en peso para minimizar la formación del carburo y (3) aleando el acero inoxidable con ele-



**Figura 18.19** Zona afectada por el calor en un acero inoxidable. Paralelamente al cordón de soldadura se han formado surcos en el material sensibilizado por el calor de la soldadura. (De H. H. Uhlig y R. W. Revie, *Corrosion and Corrosion Control*, 3ª edición, Fig. 2, pág. 307. Copyright 1985 de John Wiley & Sons, Inc. Reproducida con autorización de John Wiley & Sons, Inc.)

mentos, tales como el niobio o el titanio, que tengan mayor tendencia a formar carburos que el cromo, de modo que el Cr permanezca en disolución sólida.

#### 18.7.6 Eliminación selectiva

La **eliminación selectiva** ocurre al eliminar preferentemente un elemento de una aleación sólida monofásica por un proceso corrosivo. El ejemplo más común es el deszincado del latón, que consiste en la eliminación selectiva del zinc que está aleado con cobre. Las propiedades mecánicas de la aleación empeoran significativamente ya que en la zona deszincada queda una masa de cobre poroso. El color del material cambia del amarillo al color rojo del cobre. La eliminación selectiva también tiene lugar en otras aleaciones, ya que el aluminio, el hierro, el cobalto, el cromo y otros elementos son susceptibles de eliminación preferente.

#### 18.7.7 Corrosión por erosión

Al combinar la acción del ataque químico y la abrasión mecánica o desgaste, como consecuencia del movimiento de un fluido, se origina la **corrosión por erosión**. Potencialmente, todas las aleaciones metálicas son susceptibles de experimentar corrosión por erosión en mayor o menor grado. Este tipo de corrosión perjudica especialmente a las aleaciones que se pasivan formando una película superficial protectora; la acción abrasiva puede erosionar la película dejando al descubierto la superficie metálica. Si la película protectora no es capaz de autogenerarse continua y rápidamente, la corrosión puede ser severa. Los metales blandos, tales como el cobre y el plomo, también son susceptibles de corrosión por erosión. Corrientemente se identifica por la



**Figura 18.20** Fallo por erosión en un codo que formaba parte de un sistema de condensación de vapor. (Fotografía cortesía de Mars G. Fontana. De M. G. Fontana, *Corrosión Ingeniería*, 3rd edición. Copyright 1986 de McGraw-Hill Book Company. Reproducida con permiso.)

aparición en la superficie metálica de surcos y ondas con contornos característicos de la corriente del fluido.

La naturaleza del fluido influye decisivamente en el comportamiento corrosivo. Normalmente un aumento en la velocidad del fluido se traduce en un aumento de la velocidad de corrosión. Además, una disolución incrementa el carácter erosivo si contiene burbujas o partículas sólidas en suspensión.

La corrosión por erosión se suele presentar en tuberías, especialmente en codos, ángulos y cambios bruscos de diámetro: posiciones donde el fluido cambia de dirección y suele convertirse en turbulento. Hélices, álaves de turbina, válvulas y bombas son susceptibles de experimentar este tipo de corrosión. La Figura 18.20 ilustra acerca de la corrosión por erosión producida en un codo.

Un procedimiento para paliar la corrosión por erosión consiste en cambiar el diseño para eliminar los efectos de turbulencia. También existen materiales con elevada resistencia a la corrosión por erosión. Además, eliminando la partículas y las burbujas de la disolución, disminuye la posibilidad erosiva.

### 18.7.8 Corrosión bajo tensiones

La acción combinada de un esfuerzo de tracción aplicado y de un ambiente corrosivo produce **corrosión bajo tensiones**; ambos factores son necesarios. Algunos materiales potencialmente inertes en un medio corrosivo particular son susceptibles a este tipo de corrosión al aplicarles un esfuerzo. Se forman pequeñas grietas que luego se propagan en dirección perpendicular al esfuerzo (véase la pág. 565) y, como consecuencia puede aparecer un fallo. La apariencia del fallo es el característico de los materiales frágiles, aunque la aleación metálica que experimenta esta corrosión sea intrínsecamente dúctil. Además, la magnitud del esfuerzo aplicado puede ser significativamente inferior a la resistencia a la tracción. La mayoría de las aleaciones son susceptibles a la corrosión bajo tensiones en determinados ambientes, especial-



**Figura 18.21** Fotomicrografía mostrando corrosión bajo tensiones intergranular de un latón. (De H. H. Uhlig y R. W. Revie, *Corrosion and Corrosion Control*, 3rd edición, Fig. 5. pág. 335. Copyright 1985 de John Wiley & Sons, Inc. Reproducida con autorización.)

mente con moderados niveles de esfuerzos. Por ejemplo, la mayoría de los aceros inoxidable se corroen en disoluciones con cloruros, mientras que los latones son vulnerables al ponerlos en contacto con amoníaco. La Figura 18.21 muestra una corrosión bajo tensiones intergranular de un latón.

El esfuerzo que genera la corrosión bajo tensiones no necesita ser aplicado externamente, sino que puede ser una tensión residual, resultado de un cambio súbito de temperatura y su posterior contracción o, en el caso de aleaciones bifásicas, resultado de distintos coeficientes de dilatación. Además, los productos de corrosión sólidos o gaseosos atrapados internamente pueden causar tensiones internas.

Disminuyendo la magnitud del esfuerzo aplicado se elimina total o parcialmente la corrosión bajo tensiones. Esta medida se puede realizar reduciendo el esfuerzo aplicado. Además, mediante un apropiado recocido se eliminan las tensiones residuales internas.

## 18.8 CORROSIÓN AMBIENTAL

Entre los ambientes corrosivos se encuentran la atmósfera, las disoluciones acuosas, la tierra, los ácidos, las bases, los disolventes inorgánicos, las sales fundidas, los metales líquidos y, en último lugar pero no menos corrosivo, el cuerpo humano. En cuanto a tonelaje, la corrosión atmosférica origina las mayores pérdidas. La humedad que contiene oxígeno disuelto es el principal

agente corrosivo, pero otras sustancias, tales como compuestos de azufre y cloruro sódico, también contribuyen. Las atmósferas marinas son altamente corrosivas por la presencia de cloruro sódico. Las disoluciones diluidas de ácido sulfúrico (lluvia ácida) en ambientes industriales causan problemas de corrosión. Los metales más comúnmente utilizados en aplicaciones atmosféricas son aleaciones de aluminio y cobre y acero galvanizado.

El agua ambiental presenta gran variedad en cuanto a composición y características corrosivas. El agua dulce contiene oxígeno disuelto y varios minerales que le dan dureza. El agua de mar contiene aproximadamente 3,5% de sal (predominantemente cloruro sódico) así como algunos minerales y materia orgánica. El agua de mar generalmente es más corrosiva que la dulce y frecuentemente produce picaduras y corrosión por aireación diferencial. La fundición, el acero, el aluminio, el cobre, el latón y algunos aceros inoxidables son generalmente adecuados para conducir agua dulce, mientras que el titanio, el latón, algunos bronce, aleaciones de cobre-níquel y níquel-cromo-molibdeno son altamente resistentes en agua de mar.

La composición química de los suelos varía enormemente y la agresividad corrosiva también. Las variables del suelo en cuanto a su composición incluyen: contenido de humedad, oxígeno y sales, alcalinidad, acidez y presencia de ciertos tipos de bacterias. La fundición y el acero al carbono laminado, con o sin recubrimientos protectores, constituyen las estructuras subterráneas más económicas.

En este texto no se discuten los disolventes ácidos, ni los básicos ni los orgánicos porque existe un número muy grande de ellos. Estos temas están desarrollados con detalle en la bibliografía que se cita.

## 18.9 PREVENCIÓN CONTRA LA CORROSIÓN

Al describir los ocho tipos de corrosión se han discutido métodos de prevención específicos. Aquí se presentan algunas técnicas más generales: selección de material, disminución de la agresividad corrosiva del ambiente, diseño, recubrimientos y protección catódica.

Quizá la primera y más común precaución a tomar para paliar la corrosión sea seleccionar adecuadamente el material para el ambiente corrosivo caracterizado. Para este fin, las referencias de corrosión estándar son útiles. Aquí, el coste puede llegar a ser un factor significativo. No siempre es económicamente posible utilizar el material que ofrece óptima resistencia a la corrosión, sino que a veces se deben usar otros materiales y/o aplicar otras medidas de protección.

Modificando la agresividad del medio, si es posible, se influye significativamente en la corrosión. La disminución de la temperatura y/o la velocidad del fluido reducen la velocidad de corrosión. A veces, un aumento o una disminución de la concentración de alguna sustancia de la disolución tiene un efecto positivo; por ejemplo, el metal puede pasivarse.

Los **inhibidores** son sustancias que, adicionadas al medio en bajas concentraciones, disminuyen la agresividad. El inhibidor específico depende de la aleación y del medio corrosivo. La efectividad de los inhibidores se explica mediante varios mecanismos. Algunos reaccionan con las especies químicamente activas de la disolución (tales como oxígeno) y las eliminan. Otras moléculas de inhibidores atacan la superficie que se está corroyendo e interfieren en la reacción de oxidación o la reacción de reducción, o forman un

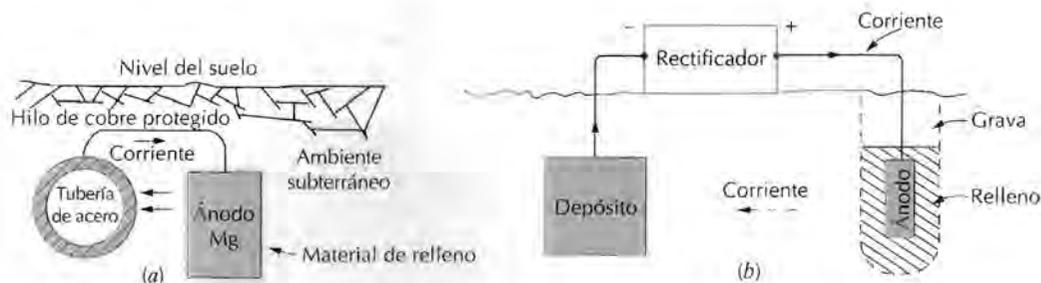


Figura 18.22 Protección catódica de (a) una tubería subterránea utilizando ánodo de sacrificio de magnesio y (b) tanque subterráneo utilizando corriente aplicada.

recubrimiento protector muy delgado. Normalmente se utilizan inhibidores en los sistemas cerrados, tales como radiadores de automóvil e intercambiadores de calor.

Varios aspectos del diseño ya se han discutido, especialmente al tratar la corrosión galvánica, la corrosión por aireación diferencial y la corrosión por erosión. Además, en caso de que el funcionamiento de la instalación o el aparato se interrumpa durante un periodo prolongado de tiempo, el diseño debe permitir un completo drenaje y fácil lavado. Como el oxígeno disuelto puede aumentar la corrosividad de muchas disoluciones, el diseño debería facilitar, si es posible, la eliminación del aire.

La corrosión se palia aplicando barreras físicas en forma de películas y recubrimientos superficiales. Una gran diversidad de materiales metálicos y no metálicos se utilizan como recubrimientos. El recubrimiento debe mantener un alto grado de adherencia, lo que indudablemente requiere algún pretratamiento de la superficie. Los recubrimientos deben ser inertes al ambiente corrosivo y resistentes al deterioro mecánico. Como recubrimientos se utilizan tres tipos de materiales: metales, cerámicas y polímeros.

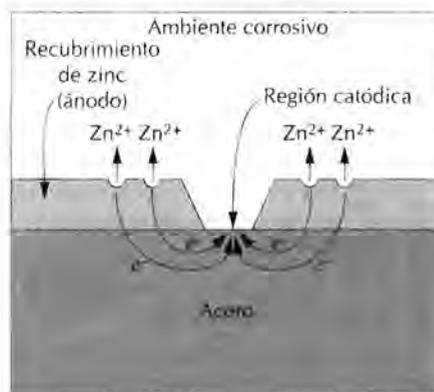
### 18.9.1 Protección catódica

La **protección catódica** constituye uno de los medios más efectivos para prevenir la corrosión; se puede utilizar en los ocho tipos de corrosión anteriormente descritos y, en algunas situaciones, impide completamente el desarrollo corrosivo. La oxidación o corrosión de un metal  $M$  ocurre según la reacción generalizada



La protección catódica implica convertir en cátodo el metal a proteger, mediante el suministro de electrones por una fuente exterior. De este modo se invierte el sentido de la reacción anterior, es decir, se convierte en una reducción.

Una técnica de protección catódica consiste en construir un par galvánico: el metal a proteger se conecta eléctricamente con un metal más activo en un ambiente particular. El metal más activo del par experimenta corrosión y



**Figura 18.23** Protección galvánica del acero mediante un recubrimiento de zinc.

suministra electrones, que protegen al otro metal de la corrosión. El metal oxidado se suele denominar **ánodo de sacrificio**. El magnesio y el zinc, situados en el extremo anódico de la serie galvánica, se utilizan corrientemente como ánodos de sacrificio. Este tipo de protección catódica, aplicado a estructuras enterradas, está ilustrado en la Figura 18.22a.

El proceso de *galvanización* consiste en depositar una capa de zinc en la superficie del acero por inmersión en caliente. En la atmósfera y en la mayoría de los ambientes húmedos, el zinc es anódico y protege catódicamente al acero de la corrosión si hay alguna discontinuidad en la superficie (Figura 18.23). La velocidad de corrosión del zinc será muy lenta porque la relación de las áreas de las superficies anódica/catódica es muy elevada.

Otra técnica de protección catódica consiste en aplicar una corriente de electrones mediante una fuente exterior de corriente continua, como está representado en la Figura 18.22b para un depósito enterrado. El terminal negativo de la fuente se conecta a la estructura a proteger y el otro terminal (el positivo) a un ánodo inerte enterrado en el suelo. La elevada conductividad del material de relleno origina buen contacto eléctrico entre el ánodo y la tierra. Se completa el circuito eléctrico porque existe circulación de corriente entre el cátodo y el ánodo a través del suelo. La protección catódica es de gran utilidad en la protección de calentadores de agua, de depósitos y tuberías enterrados y de instalaciones marinas.

## 18.10 OXIDACIÓN

En la Sección 18.2 se trató la corrosión de los materiales metálicos en términos de las reacciones electroquímicas que tienen lugar en disoluciones acuosas. La oxidación de las aleaciones metálicas también es posible en atmósferas gaseosas, normalmente aire, al formarse capas o escamas de óxido en la superficie del metal. Este fenómeno frecuentemente se denomina *oxidación, deslustrado o corrosión seca*. En esta sección se discutirán los posibles mecanismos de este tipo de corrosión, los tipos de capas de óxido formadas y la cinética de la formación de óxidos.

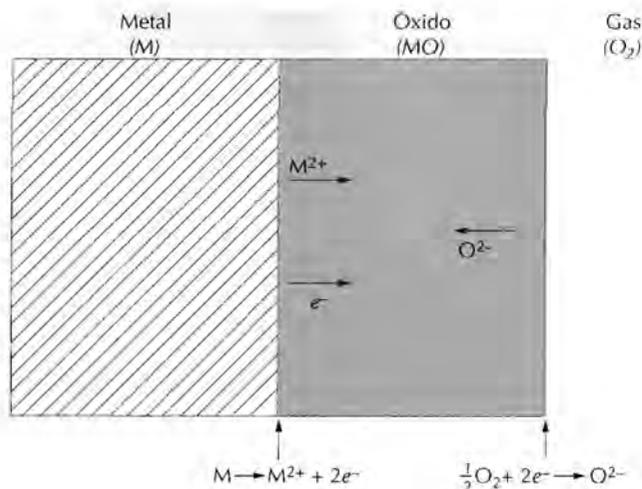


Figura 18.24 Representación esquemática de los procesos desarrollados en la oxidación gaseosa de una superficie metálica.

### 18.10.1 Mecanismos

La formación de una capa de óxido, como en la corrosión acuosa, se puede expresar, para un metal divalente  $M$ , por la siguiente reacción:



Esta reacción, además, consta de las semirreacciones de oxidación y de reducción. La oxidación con formación de iones metálicos,



ocurre en la intercara metal-óxido. La semirreacción de reducción genera iones oxígeno,



y tiene lugar en la intercara óxido-gas. La Figura 18.24 esquematiza el sistema metal-óxido-gas.

El crecimiento en espesor de la capa de óxido, según la Ecuación 18.28, necesita que los electrones lleguen a la intercara óxido-gas, donde tiene lugar la reacción de reducción. Además, los iones  $M^{2+}$  deben difundir desde la intercara metal-óxido y/o los iones  $O^{2-}$  deben difundir a través de esta misma intercara (Figura 18.24). De este modo, la capa de óxido actúa como un electrolito, a través del cual difunden los iones, y como un circuito eléctrico que deja pasar los electrones. Además, al actuar como barrera a la difusión iónica y/o a la conducción eléctrica, la capa de óxido puede proteger el metal de una oxidación rápida. La mayoría de los óxidos metálicos son eléctricamente muy aislantes.

<sup>1</sup> Para metales no divalentes, esta reacción puede expresarse como



<sup>2</sup> En vez de iones y electrones, también pueden circular huecos y vacantes electrónicas (Sección 19.10).

**Tabla 18.3 Relación de Pilling-Bedworth para algunos metales**

Protectora				No protectora			
Be	1,59	Fe	1,77	Li	0,57	Mo	3,40
Cu	1,68	Co	1,99	Na	0,57	Nb	2,61
Al	1,28	Ni	1,52	K	0,45	Sb	2,35
Si	2,27	Pd	1,60	Ag	1,59	W	3,40
Cr	1,99	Pb	1,40	Cd	1,21	Ta	2,33
Mn	1,79	Ce	1,16	Ti	1,95	U	3,05

Fuente: B. Chalmers, *Physical Metallurgy*. Copyright 1959 de John Wiley & Sons, Nueva York. Reproducida con permiso de John Wiley & Sons, Inc.

### 18.10.2 Tipos de óxidos

La velocidad de oxidación (es decir, la velocidad de aumento del espesor de la película) y la tendencia de la película a proteger el metal de una posterior oxidación están relacionadas con los volúmenes relativos de óxido y de metal. La relación de estos volúmenes, denominada relación **Pilling-Bedworth**, se determina mediante la siguiente expresión<sup>1</sup>:

$$\text{relación P-B} = \frac{A_O \rho_M}{A_M \rho_O} \quad (18.32)$$

donde  $A_O$  es el peso molecular (o peso fórmula) del óxido,  $A_M$  es el peso atómico del metal y  $\rho_O$  y  $\rho_M$  son las densidades respectivas del óxido y del metal. En los metales que tienen una relación P-B menor que la unidad, la película de óxido tiende a ser porosa y no protectora porque es insuficiente para cubrir la superficie del metal. Si la relación es mayor que la unidad aparece una tensión de compresión en la película a medida que se forma. Si esta relación es mayor que 2, el recubrimiento continuo de óxido puede romperse y descohesionarse, dejando expuesta continuamente una superficie metálica nueva y desprotegida. La relación P-B ideal para la formación de una película de óxido protectora es la unidad. La Tabla 18.3 presenta relaciones P-B para metales que forman o no recubrimientos protectores. Debe destacarse que los metales que originan óxidos protectores tienen relaciones P-B comprendidas entre 1 y 2, mientras que los que forman óxidos no protectores tienen valores inferiores a 1 o superiores a 2. Además de la relación P-B, la resistencia a la oxidación ejercida por la película del óxido depende del grado de adherencia entre la película y el metal, de los coeficientes de dilatación térmica del metal y del óxido, de la relativamente elevada temperatura de fusión del óxido y de la buena plasticidad del óxido a elevada temperatura.

<sup>1</sup>Para los metales no divalentes, la Ecuación 18.32 se convierte en

$$\text{relación P-B} = \frac{A_O \rho_M}{a A_O \rho_M} \quad (18.33)$$

donde  $a$  es el coeficiente del metal en la reacción de oxidación generalizada en la Ecuación 18.31.

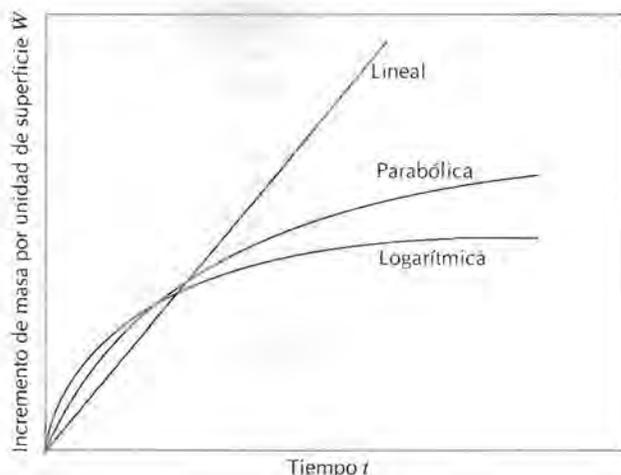


Figura 18.25 Leyes de la velocidad de crecimiento de la película de oxidación: lineal, parabólica y logarítmica.

Existen varias técnicas que incrementan la resistencia a la oxidación del metal. Una de ellas es el recubrimiento con un material protector que se adhiera bien al metal que se debe proteger y que sea él mismo resistente a la oxidación. En algunos casos, la adición de elementos aleantes formará una capa de óxido más adherente y protectora al producir una relación P-B más favorable y/o al mejorar las características de la capa.

### 18.10.3 Cinética

La velocidad de la reacción de oxidación constituye un aspecto muy importante de la oxidación metálica. Normalmente la velocidad de reacción se determina midiendo el incremento de peso por unidad de área en función del tiempo, puesto que la capa de óxido producida por la reacción suele permanecer en la superficie.

La velocidad de corrosión está controlada por difusión iónica cuando en la superficie metálica se forman óxidos no porosos y adherentes. En estas condiciones se establece una relación *parabólica* entre el incremento de peso por unidad de área  $W$  y el tiempo  $t$ :

$$W^2 = K_1 t + K_2 \quad (18.34)$$

donde  $K_1$  y  $K_2$  son constantes independientes del tiempo a una temperatura dada. La Figura 18.25 es una representación gráfica de la ganancia de peso en función del tiempo. Las oxidaciones del hierro, cobre y cobalto cumplen esta expresión de velocidad.

La velocidad de oxidación de metales que forman óxidos porosos o exfoliables, como por ejemplo los que tienen una relación P-B menor que 1 o mayor que 2, cumplen una ley *lineal*; es decir,

$$W = K_3 t \quad (18.35)$$

donde  $K_3$  es una constante. En estas condiciones, el oxígeno reacciona continuamente con una superficie metálica sin proteger, ya que el óxido no ac-

túa como barrera. El sodio, el potasio y el tántalo se oxidan cumpliendo esta ley de velocidad y tienen relaciones P-B significativamente distintas de la unidad (Tabla 18.3). En la Figura 18.25 también está representada una velocidad de crecimiento lineal.

En las películas de óxido muy delgadas [generalmente menores de 100 nm (1000 Å)], que se forman a temperaturas relativamente bajas, se observa que cumplen una tercera ley cinética de velocidad de reacción. En estas condiciones, el incremento de peso en función del tiempo es *logarítmico* y cumple la siguiente expresión

$$W = K_4 \log(K_5 t + K_6) \quad (18.36)$$

De nuevo  $K_4$ ,  $K_5$  y  $K_6$  son constantes. Este comportamiento de oxidación, que también está representado en la Figura 18.25, se aprecia en el aluminio, hierro y cobre a temperatura casi ambiental.

## CORROSIÓN DE CERÁMICAS

Como los materiales cerámicos son combinaciones de elementos metálicos y no metálicos, se puede considerar que éstos son materiales que ya han sido corroídos. Por tanto, las cerámicas son excesivamente resistentes a la corrosión en la mayoría de los ambientes, especialmente a temperatura ambiente. La corrosión de los materiales cerámicos generalmente transcurre como una simple disolución química, en contraste con los procesos electroquímicos de los metales ya descritos.

Frecuentemente se utilizan materiales cerámicos debido a su resistencia a la corrosión. Por este motivo los líquidos se almacenan en recipientes de vidrio. Las cerámicas refractarias no sólo deben ser estables a altas temperaturas y aislantes térmicos sino que a menudo deben resistir el ataque a elevadas temperaturas de metales, sales, escorias y vidrios fundidos. Algunas de las nuevas tecnologías desarrolladas para convertir una forma de energía en otra requieren temperaturas relativamente elevadas, atmósferas corrosivas y presiones superiores a la ambiental. Los materiales cerámicos suelen resistir mejor que los metales estas condiciones, sobre todo durante períodos de tiempo largos.

## DEGRADACIÓN DE POLÍMEROS

Los materiales poliméricos también experimentan deterioro mediante interacciones con el ambiente. Sin embargo, para referirse a estas interacciones no deseadas, se utiliza el término degradación en vez de corrosión ya que los procesos son distintos. La degradación polimérica es fisicoquímica (implica fenómenos físicos y químicos), mientras que las reacciones de la corrosión metálica suelen ser electroquímicas. Además, en la degradación de los polímeros tienen lugar gran variedad de reacciones y consecuencias adversas. Los polímeros se deterioran por hinchamiento y por disolución. La ruptura de enlaces covalentes (por energía térmica, por reacciones químicas y también por radiación), generalmente va acompañada de una disminución de la

Tabla 18.4 Resistencia a la degradación de materiales plásticos en varios ambientes<sup>a</sup>

Material	Ácidos		Álcalis		Disolvente orgánico	Absorción de agua (%/24 h)	Oxígeno y ozono
	Débil	Fuerte	Débil	Fuerte			
<b>Termoplásticos</b>							
Fluorocarbonos	N	N	N	N	N	0	N
Metacrilato de polimetilo	R	AO	R	A	A	0,2	R SA
Nilón	G	A	R	R	R	1,5	A
Poliétileno (baja densidad)	R	AO	R	R	G	0,15	A A
Poliétileno (alta densidad)	R	AO	R	R	G	0,1	SA R
Polipropileno	R	AO	R	R	R	< 0,01	
Poliestireno	R	AO	R	R	A	0,04	
Cloruro de polivinilo	R	R	R	R	A	0,10	
<b>Polímeros termoestables</b>							
Epoxi	R	SA	R	R	G	0,1	SA
Fenólicos	SA	A	SA	A	SA	0,6	-
Poliésteres	SA	A	A	A	SA	0,2	A

<sup>a</sup> N = no; R = generalmente resistente; SA = ligero ataque; A = atacado; AO = atacado por ácidos oxidantes; G = buena

Fuente: M. G. Fontana y N. D. Greene, *Corrosion Engineering*, 2ª ed. McGraw-Hill Book Company, Nueva York, 1978.

integridad mecánica. Debido a la complejidad química de los polímeros, los mecanismos de su degradación no se conocen suficientemente.

A continuación se citan brevemente dos ejemplos de degradación de polímeros. El polietileno expuesto a oxígeno atmosférico a elevada temperatura experimenta disminución de propiedades mecánicas y se fragiliza. El cloruro de polivinilo expuesto a altas temperaturas se colorea, aunque sus propiedades mecánicas no se modifican.

### 18.11 HINCHAMIENTO Y DISOLUCIÓN

Los polímeros expuestos a líquidos se degradan principalmente por hinchamiento y por disolución. En el hinchamiento, el líquido o soluto difunde en el polímero y se absorbe dentro de él; las pequeñas moléculas de soluto ocupan posiciones entre las macromoléculas del polímero, que logran separar, dilatando o hinchando la muestra. Además, este incremento en la separación de las cadenas resulta en una reducción de las fuerzas de enlace intermoleculares secundarias; como consecuencia de esto, el material se hace más blando y más dúctil. El soluto líquido también disminuye la temperatura de transición vítrea y, si disminuye por debajo de la temperatura ambiente, hace que un material que antes era fuerte se convierta en gomoso y débil.

El hinchamiento se puede considerar como un proceso de disolución parcial en el que hay sólo solubilidad limitada del polímero en el disolvente. La disolución, que tiene lugar cuando el polímero es completamente soluble, puede considerarse como la continuación del hinchamiento. La probabili-

**Tabla 18.5 Resistencia a la degradación de materiales elastoméricos en varios ambientes<sup>a</sup>**

Material	Ácidos diluidos	Agentes oxidantes	Álcalis	Acetres minerales y grasas	Agua y anticongelantes	Intemperie y ozono
Poliisopreno (caucho natural)	G	P	F	P	G	F
Cloropreno (neopreno)	G	P	G	G	F	E
Nitrilo	G	P	E	E	E	F
Estireno-butadieno	G	P	P	G	G	F
Caucho de silicona	-	-	G	F	F	E

<sup>a</sup> E = excelente; G = buena; F = razonable; P = poca

Fuente: M. G. Fontana y N. D. Greene, *Corrosion Engineering*, 2<sup>a</sup> ed. McGraw-Hill Book Company, Nueva York, 1978.

de que ocurra hinchamiento y/o disolución suele ser tanto mayor cuanto mayor es el parecido entre la estructura química del soluto y la del polímero. Por ejemplo, muchos cauchos de hidrocarburos absorben rápidamente hidrocarburos líquidos como la gasolina. Las Tablas 18.4 y 18.5 indican las respuestas de algunos materiales poliméricos a los disolventes orgánicos.

Las características del hinchamiento y de la disolución están influidas por la temperatura y por la estructura molecular. En general, el aumento del peso molecular, el aumento de los grados de entrecruzamiento y de cristalinidad y la disminución de la temperatura reducen este proceso deteriorativo.

En general, los polímeros son más resistentes que los metales a los ataques de disoluciones ácidas y alcalinas. Las Tablas 18.4 y 18.5 también presentan una comparación cualitativa del comportamiento de varios polímeros en estas disoluciones. Los fluorocarbonos y el cloruro de polivinilo tienen extraordinaria resistencia al ataque químico de ambos tipos de disoluciones.

## 18.12 ROTURA DEL ENLACE

Los polímeros también se degradan por el proceso denominado **escisión**: la separación o rotura de los enlaces de las cadenas moleculares. Esto origina una separación de los segmentos de las cadenas en el punto de la escisión y una disminución del peso molecular. Algunas de las propiedades físicas y químicas de los polímeros se afectan adversamente mediante este tipo de degradación, pues, como se ha discutido en el Capítulo 16, varias propiedades de los materiales poliméricos, como la resistencia mecánica y la resistencia al ataque químico, dependen del peso molecular. La rotura del enlace se origina por exposición a la radiación o al calor y por reacción química.

### 18.12.1 Efectos de la radiación

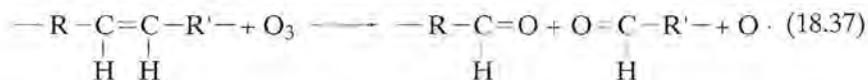
Algunos tipos de radiación (haz de electrones, rayos X, rayos  $\beta$ , rayos  $\gamma$  y radiación ultravioleta) poseen suficiente energía para penetrar en las muestras poliméricas e interactuar con los átomos o los electrones de los componentes. Una reacción a esta radiación es la **ionización**, en la que una radiación elimina un electrón de un orbital de un átomo específico y convierte el átomo en ion. La rotura de un enlace conduce a la escisión o al entrecruzamiento en el lugar de la ionización, dependiendo de la estructura

química del polímero y de la dosis de radiación. El polímero se protege del efecto de la radiación ultravioleta agregando estabilizantes.

No todas las consecuencias de la radiación son negativas. El entrecruzamiento, necesario para alcanzar un comportamiento mecánico y unas características de resistencia a la degradación, se induce por radiación. Por ejemplo, industrialmente se utiliza la radiación para entrecruzar el polietileno, lo que aumenta su resistencia al ablandamiento y a la fluencia a elevada temperatura. Este proceso también se realiza en productos ya fabricados.

### 18.12.2 Efecto de las reacciones químicas

El oxígeno, el ozono y otras sustancias pueden, por reacción química, originar o acelerar la escisión. Este efecto predomina en el caucho vulcanizado, que tiene cadenas moleculares con átomos de carbono unidos mediante dobles enlaces, expuesto al ozono ( $O_3$ ) atmosférico. La reacción de escisión se puede representar por



La cadena se ha separado por el doble enlace. R y R' representan grupos de átomos enlazados a la cadena que no han sido afectados durante la reacción. Si el caucho está en estado no tensionado, generalmente se forma una película superficial que protege el material de una posterior reacción. Sin embargo, cuando el material está sometido a un esfuerzo de tracción, se forman grietas y hendiduras que crecen en la dirección perpendicular al esfuerzo, y el material puede romperse. Aparentemente estas grietas son el resultado de gran número de escisiones inducidas por el ozono. Los elastómeros de la Tabla 18.5 están clasificados según su resistencia a la degradación por exposición al ozono.

### 18.12.3 Efectos térmicos

La degradación térmica consiste en la escisión de cadenas moleculares a elevadas temperaturas. Una consecuencia de esto es que algunos polímeros experimentan reacciones químicas que producen especies gaseosas. Estas reacciones se evidencian por la pérdida de peso del material; la estabilidad térmica de los polímeros es una medida de su resistencia a esta descomposición. La estabilidad térmica se relaciona principalmente con la magnitud de las energías de enlace entre los diferentes componentes de un polímero: las energías más elevadas corresponden a los materiales más estables térmicamente. Por ejemplo, el valor del enlace C-F es mayor que el del enlace C-H, que, a su vez, es mayor que el del enlace C-Cl. Los fluorocarburos, que tienen enlaces C-F figuran entre los materiales poliméricos de mayor resistencia térmica y pueden utilizarse a temperaturas relativamente elevadas.

## 18.13 DEGRADACIÓN POR EXPOSICIÓN A LA INTEMPERIE

La mayoría de los materiales poliméricos en servicio están expuestos al exterior. El deterioro resultante se denomina **degradación por exposición a la**

**intemperie**, que a menudo resulta ser una combinación de varios procesos distintos. En estas condiciones el deterioro es principalmente consecuencia de la oxidación iniciada por la radiación ultravioleta del sol. Algunos polímeros, como la celulosa y el nilón, también absorben agua y disminuyen su dureza y su tenacidad. La resistencia a la degradación por exposición a la intemperie de los polímeros es muy dispar. Los fluorocarbonos son inertes a la degradación por agentes atmosféricos, mientras que el cloruro de polivinilo y el polietileno son susceptibles a este deterioro.

## RESUMEN

La corrosión metálica generalmente es electroquímica e implica reacciones de oxidación y de reducción. La oxidación es la pérdida de electrones de valencia de un átomo de un metal: el metal se convierte en un ion y pasa a la disolución o forma un compuesto insoluble. Durante la reducción, estos electrones se transfieren a otra especie química. El carácter de la corrosión ambiental determina las posibles reacciones de reducción.

Los pares galvánicos indican que no todos los metales se oxidan con la misma facilidad. En un electrolito, un metal (el ánodo) se corroe, mientras en el otro metal (el cátodo) ocurre una reacción de reducción. La magnitud del potencial eléctrico generado entre ánodo y cátodo indica la fuerza impulsora de la reacción de corrosión.

Las series fem estándar y galvánica son clasificaciones de los materiales metálicos en base a su tendencia a la corrosión cuando están unidos a otro metal. La clasificación en la serie fem estándar se fundamenta en la magnitud del voltaje generado cuando la pila estándar de un metal se une con el electrodo estándar de hidrógeno a 25°C. La serie galvánica indica la reactividad relativa de los metales y aleaciones en agua de mar.

Los potenciales de la semipila en la serie fem estándar son parámetros termodinámicos sólo válidos en el equilibrio. Los sistemas en corrosión no están en equilibrio. Además, las magnitudes de estos potenciales no proporcionan indicios de la velocidad de las reacciones de corrosión.

La velocidad de corrosión se expresa como la velocidad de penetración de la corrosión; es decir, la pérdida de espesor del material por unidad de tiempo. Las unidades más empleadas para expresar este parámetro son milésimas de pulgada por año y milímetros por año. Por otra parte, la velocidad de corrosión es proporcional a la densidad de corriente asociada con la reacción electroquímica.

Los sistemas, cuando se corroen, experimentan polarización o desplazamiento del potencial de electrodo a partir del valor del equilibrio; la magnitud de este desplazamiento se denomina sobrevoltaje. La velocidad de corrosión de una reacción está limitada por la polarización, que puede ser de dos tipos: por activación y por concentración. Los datos de polarización se tabulan como potencial frente al logaritmo de la densidad de corriente. La velocidad de corrosión de una reacción particular se calcula a partir de la densidad de corriente asociada al punto de intersección de las gráficas de polarización de la oxidación y de la reducción.

Algunos metales y aleaciones, expuestos a ciertos ambientes, se pasivan: pierden su reactividad química. Este fenómeno hace suponer la formación

de una delgada película protectora de óxido. Los aceros inoxidable y las aleaciones de aluminio se pasivan. La gráfica en forma de S del potencial electroquímico frente al logaritmo de la densidad de corriente de las aleaciones explican el comportamiento activo-pasivo. Las intersecciones de esta gráfica con las curvas de polarización de reducción en las regiones activa y pasiva corresponden a velocidades de corrosión altas y bajas, respectivamente.

La corrosión metálica se suele clasificar en ocho tipos diferentes: ataque uniforme, corrosión galvánica, corrosión por aireación diferencial, picaduras, corrosión intergranular, eliminación selectiva, corrosión por erosión y corrosión bajo tensiones.

Las medidas para prevenir o paliar la corrosión incluyen selección de materiales, alteraciones ambientales, utilización de inhibidores, cambios de diseño, recubrimientos y protección catódica.

La oxidación de los materiales metálicos por acción electroquímica también es posible en seco, en atmósferas gaseosas. Se forma una película de óxido superficial que actúa a modo de barrera para una posterior oxidación si el volumen del metal y de la película del óxido son parecidas; es decir, si la relación de Pilling-Bedworth es aproximadamente la unidad. La cinética de la formación de la película puede obedecer a una ley de velocidad parabólica, lineal o logarítmica.

Los materiales cerámicos, inherentemente resistentes a la corrosión, se utilizan frecuentemente a elevada temperatura y/o en ambientes extremadamente corrosivos.

Los materiales poliméricos se deterioran por procesos no corrosivos. Las largas exposiciones en líquidos originan degradación por hinchamiento y disolución. En el hinchamiento, las moléculas de soluto se introducen entre la estructura molecular del polímero. La escisión o rotura de los enlaces de la cadena molecular se inducen por radiación, reacción química o calor. De esta acción resulta disminución de peso molecular y deterioro de las propiedades físicas y químicas del polímero.

## TÉRMINOS Y CONCEPTOS IMPORTANTES

Anodo	Oxidación
Anodo de sacrificio	Pasivación
Cátodo	Picadura
Corrosión	Polarización
Corrosión bajo tensiones	Polarización por activación
Corrosión galvánica	Polarización por concentración
Corrosión intergranular	Protección catódica
Corrosión por aireación diferencial	Reducción
Corrosión por erosión	Relación Pilling-Bedworth
Degradación	Semipila estándar
Electrolito	Sensibilización por soldadura
Eliminación selectiva	Serie fuerza electromotriz (fem)
Escisión	Serie galvánica
Inhibidor	Velocidad de penetración de la corrosión
Molaridad	

## BIBLIOGRAFÍA

- CRAIG, B. D. (Editor), *Handbook of Corrosion Data*, ASM International, Materials Park, OH, 1989.
- EVANS, U. K., *An Introduction to Metallic Corrosion*, 3rd edition, Edward Arnold, Baltimore, 1981.
- FONTANA, M. G., *Corrosion Engineering*, 3rd edition, McGraw-Hill Book Company, New York, 1986.
- Metals Handbook*, 9th edition, Vol. 13, Corrosion, ASM International, Metals Park, OH, 1987.
- POURBAIX, M., *Lectures on Electrochemical Corrosion*, Plenum Press, New York, 1973.
- REICH, L. y S. S. STIVALA, *Elements of Polymer Degradation*, McGraw-Hill Book Company, New York, 1971.
- SCHREIR, L. L. (Editor), *Corrosion: Vol. 1. Metal/Environment Reactions; Vol. 2. Corrosion Control*, Newnes-Butterworths, London, 1976.
- SCHWEITZER, P. A., *Corrosion Resistance Tables*, 3rd edition, Marcel Dekker, New York, 1991.
- UHLIG, H. H. y R. W. REVIE, *Corrosion and Corrosion Control*, 3rd edition, John Wiley & Sons, New York, 1985.

## PROBLEMAS Y CUESTIONES

- 18.1 (a) Explique brevemente la diferencia entre las reacciones electroquímicas de oxidación y reducción. (b) ¿Qué reacción ocurre en el ánodo y cuál en el cátodo?
- 18.2 (a) Escriba las posibles semirreacciones de oxidación y de reducción que ocurren al sumergir magnesio en cada una de las siguientes disoluciones: (i) HCl, (ii) una disolución de HCl con oxígeno disuelto, (iii) una disolución de HCl con oxígeno y iones  $\text{Fe}^{2+}$  disueltos. (b) ¿En cuál de estas disoluciones el magnesio se oxida más rápido? ¿Por qué?
- 18.3 ¿Cabe esperar que el hierro se corroa en agua muy pura? ¿Por qué sí o por qué no?
- 18.4 Demostrar que: (a) el valor de  $\tilde{\gamma}$  en la Ecuación 18.19 es  $96\,500\text{ C/mol}$  y (b) a  $25^\circ\text{C}$  (298K),

$$\frac{RT}{n\tilde{\gamma}} \ln x = \frac{0,0592}{n} \log x$$

- 18.5 (a) Calcule el voltaje de una pila electroquímica que consiste en plomo puro sumergido en una disolución  $5 \times 10^{-2}\text{ M}$  de iones  $\text{Pb}^{2+}$  y estaño puro en una disolución  $0,25\text{ M}$  de iones  $\text{Sn}^{2+}$  a  $25^\circ\text{C}$ . (b) Escriba las reacciones electroquímicas espontáneas.
- 18.6 Se utilizan electrodos de hierro puro para construir una pila de concentración  $\text{Fe}/\text{Fe}^{2+}$ . La concentración del  $\text{Fe}^{2+}$  de una semipila es de  $0,5\text{ M}$  y la de la otra  $2 \times 10^{-2}\text{ M}$ . ¿Cuál es el voltaje generado? ¿Qué electrodo se oxida?
- 18.7 Una pila electroquímica está compuesta por electrodos de cobre y de aluminio puros sumergidos en disoluciones de sus respectivos iones divalentes. Cuando la concentración de  $\text{Cd}^{2+}$  es  $6,5 \times 10^{-2}\text{ M}$ , el electrodo de cadmio se oxida generando un potencial de  $0,775\text{ V}$ . Calcule la concentración de iones  $\text{Cu}^{2+}$  si la temperatura es de  $25^\circ\text{C}$ .

- 18.8 Se construye una pila de modo que en una semipila el electrodo de Zn puro está en contacto con una disolución que contiene iones  $Zn^{2+}$  a una concentración  $10^{-2} M$ . La otra semipila consiste en un electrodo de Pb puro sumergido en una disolución de iones  $Pb^{2+}$  que tiene una concentración  $10^{-4} M$ . ¿A qué temperatura se genera un potencial de +0,568 V?
- 18.9 Modifique la ecuación 15.19 para el caso que  $M_1$  y  $M_2$  sean aleaciones.
- 18.10 (a) A partir de la serie galvánica (Tabla 18.2), cite tres metales o aleaciones que protejan galvánicamente al acero inoxidable 304 en estado activo. (b) A veces la protección contra la corrosión consiste en establecer un contacto eléctrico entre los dos metales del par y un tercer metal que actúa de ánodo. Utilizando la serie galvánica, cite un metal capaz de actuar de ánodo en el par cobre-aluminio.
- 18.11 Demuestre que la constante  $K$  de la Ecuación 18.23 tiene valores de VPC de 534 y 87,6 en unidades mpa y mm/a, respectivamente.
- 18.12 Una lámina de unos  $800 \text{ cm}^3$  de una aleación metálica se encontró sumergida en agua de mar. Debido a la corrosión ha experimentado una pérdida de masa de 7,6 kg. Suponiendo una velocidad de penetración por la corrosión de 4 mm/a, calcule el tiempo de inmersión en años. La densidad de la aleación es de  $4,5 \text{ g/cm}^3$ .
- 18.13 Una delgada lámina de acero de  $645,2 \text{ cm}^2$  expuesta al aire del mar durante un año ha perdido 485 g de masa debido a la corrosión. ¿Cuál es la velocidad de corrosión en mm/a y mpa?
- 18.14 (a) Demuestre que la VPC se relaciona con la densidad de corriente  $i$  ( $A/cm^2$ ) mediante la expresión

$$VPC = \frac{KAi}{n\rho} \quad (18.38)$$

donde  $K$  es una constante,  $A$  es el peso atómico del metal que se corroe,  $n$  es el número de electrones asociados con la ionización de cada átomo metálico y  $\rho$  es la densidad del metal. (b) Calcule el valor de la constante  $K$  para VPC en mpa e  $i$  en  $\mu A/cm^2$  ( $10^{-6} A/cm^2$ ).

- 18.15 Calcule la velocidad de penetración de la corrosión en mpa del hierro en HCl (para formar iones  $Fe^{2+}$ ), utilizando los datos del problema 18.14 y sabiendo que la densidad de corriente es de  $8 \times 10^{-5} A/cm^2$ .
- 18.16 (a) Cite las principales diferencias entre polarización por activación y polarización por concentración. (b) ¿En qué condiciones está controlada la velocidad de polarización por concentración? ¿En qué condiciones está controlada la velocidad de polarización por activación?
- 18.17 (a) Describa el fenómeno del equilibrio dinámico y su aplicación a las reacciones electroquímicas de oxidación y de reducción. (b) ¿Qué es la densidad de corriente de intercambio?
- 18.18 Explique brevemente por qué la velocidad de la polarización por concentración normalmente no está controlada por reacciones de oxidación.
- 18.19 El níquel experimenta corrosión en disolución ácida según la siguiente reacción



Las velocidades de las semirreacciones de oxidación y de reducción están controladas mediante polarización por activación. (a) Calcule la velocidad de oxidación del Ni en  $\text{mol/cm}^2\text{-s}$  con los datos de polarización por activación siguientes:

Para el níquel	Para el hidrógeno
$V_{(Ni/Ni^{2+})} = -0,25 \text{ V}$	$V_{(H^+/H_2)} = 0 \text{ V}$
$i_0 = 10^{-8} \text{ A/cm}^2$	$i_0 = 6 \times 10^{-7} \text{ A/cm}^2$
$\beta = + 0,12$	$\beta = -0,10$

(b) Calcule el valor del potencial de corrosión.

- 18.20 Se debe determinar la velocidad de corrosión de un cierto metal divalente M en una disolución ácida ( $H^+$ ). Se conocen los siguientes datos correspondientes al metal y a la disolución:

Para el metal M	Para el hidrógeno
$V_{(M/M^{2+})} = -0,90 \text{ V}$	$V_{(H^+/H_2)} = 0 \text{ V}$
$i_0 = 10^{-12} \text{ A/cm}^2$	$i_0 = 10^{-10} \text{ A/cm}^2$
$\beta = + 0,10$	$\beta = -0,15$

(a) Suponiendo que la polarización por activación controla las reacciones de oxidación y de reducción, determine la velocidad de corrosión del metal M en  $\text{mol/cm}^2\text{-s}$ . (b) Calcule el potencial de corrosión de esta reacción.

- 18.21 La Figura 18.26 indica la influencia de la velocidad de disolución creciente en el comportamiento del sobrevoltaje frente al logaritmo de la densidad de corriente para una disolución que experimenta polarización por activación y por concentración combinadas. Fundamentándose en este comportamiento, represente gráficamente la velocidad de corrosión frente a la velocidad de disolución para la oxidación de un metal; suponga que la reacción de oxidación está controlada mediante polarización por activación.
- 18.22 Describa brevemente el fenómeno de la pasivación. Nombre dos tipos de aleaciones que se pasiven.
- 18.23 ¿Por qué el acero inoxidable, con cromo, es más resistente a la corrosión en la mayoría de los ambientes que el acero al carbono?
- 18.24 A excepción de la corrosión uniforme, para cada tipo de corrosión: (a) describa por qué, dónde y en qué condiciones se desarrolla y (b) cite tres medidas para prevenirlas y controlarlas.

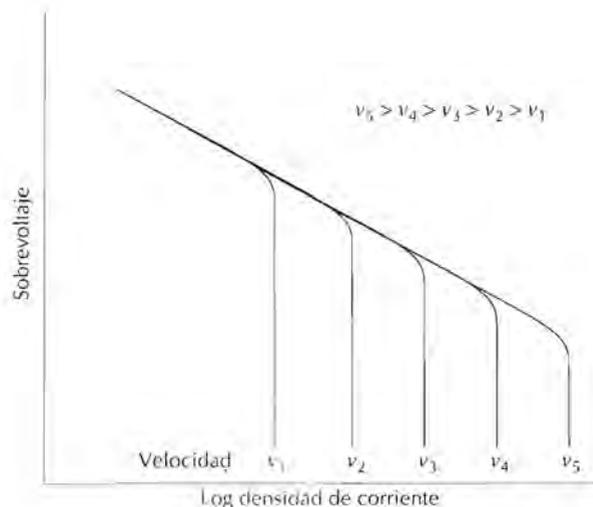


Figura 18.26 Gráfica del sobrevoltaje frente al logaritmo de la densidad de corriente para una disolución que experimenta polarización por activación y por concentración combinadas, a varias velocidades de disolución.

- 18.25 Cite dos ejemplos del uso beneficioso de la corrosión galvánica.
- 18.26 Explique brevemente por qué los metales hechurados en frío son más susceptibles a la corrosión que los hechurados en caliente.
- 18.27 Explique brevemente por qué la velocidad de corrosión, para una relación de áreas ánodo/cátodo baja, es mayor que para una relación alta.
- 18.28 Explique brevemente por qué en la pila de concentración la corrosión ocurre en la región de menor concentración.
- 18.29 ¿Es la Ecuación 18.23 igualmente válida para la corrosión uniforme que para las picaduras? ¿Por qué sí o por qué no?
- 18.30 (a) ¿Qué son los inhibidores? (b) ¿Cuáles son sus posibles mecanismos de acción?
- 18.31 Describa brevemente las dos técnicas utilizadas para la protección galvánica.
- 18.32 Las latas de bebidas refrescantes se fabrican con acero recubierto con una delgada película de estaño. El estaño protege al acero de la corrosión por los productos que contiene la lata del mismo modo que el zinc protege al acero de la corrosión atmosférica. Explique brevemente cómo es posible esta protección catódica del estaño ya que el estaño es electroquímicamente menos activo que el acero en la serie galvánica (Tabla 18.2).
- 18.33 Se utiliza una disolución salina, que contiene oxígeno disuelto, como refrigerante en un intercambiador de calor de acero. Sugiera tres métodos, además de la protección catódica, para proteger el acero de la corrosión y explíquelos.
- 18.34 Calcule la relación de Pilling-Bedworth de los metales tabulados a continuación. Basándose en estos valores, prediga si la capa de óxido que se forma sobre la superficie será o no protectora. Justifique su decisión. Los datos de las densidades de los metales y sus óxidos también están tabulados.

Metul	Densidad del metal	Densidad del óxido	Óxido metálico
Mg	1,74	MgO	3,58
V	6,11	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	3,36
Zn	7,13	ZnO	5,61

- 18.35 Según la Tabla 18.3, el recubrimiento de óxido formado en la plata no es protector y, sin embargo, la plata apenas se oxida en el aire a temperatura ambiente. Explique esta aparente discrepancia.
- 18.36 Se han tabulado los valores de incremento de masa que ha experimentado el níquel al oxidarse a elevada temperatura.

$W$ (mg/cm <sup>2</sup> )	Tiempo
0,527	10
0,857	30
1,526	100

- (a) Determine si la expresión de la velocidad de oxidación obedece a una ley lineal, parabólica o logarítmica. (b) Si la respuesta de a es lineal o parabólica, determine  $W$  después de 600 minutos.
- 18.37 Se han tabulado los valores de incremento de masa que ha experimentado un metal al oxidarse a elevada temperatura.

$W$ (mg/cm <sup>2</sup> )	Tiempo
1,10	50
1,34	200
1,67	1000

(a) Determine si la expresión de la velocidad de oxidación obedece a una ley lineal, parabólica o logarítmica. (b) Si la respuesta de **a** es lineal o parabólica, determine  $W$  después de 5000 minutos.

- 18.38** Se han tabulado los valores de incremento de masa que ha experimentado un metal al oxidarse a elevada temperatura.

$W$ (mg/cm <sup>2</sup> )	Tiempo
1,54	10
23,24	150
95,37	620

(a) Determine si la expresión de la velocidad de oxidación obedece a una ley lineal, parabólica o logarítmica. (b) Si la respuesta de **a** es lineal o parabólica, determinar  $W$  después de 1200 minutos.

- 18.39** Explique, desde el punto de vista de la estructura molecular, por qué el incremento de entrecruzamiento y de cristalinidad de un material polimérico aumenta la resistencia al hinchamiento y a la disolución. ¿Cuál tiene mayor influencia, el entrecruzamiento o la cristalinidad? Justifique la respuesta.
- 18.40** Cite tres diferencias entre (a) la corrosión de los metales y la corrosión de las cerámicas y (b) la degradación de los polímeros.