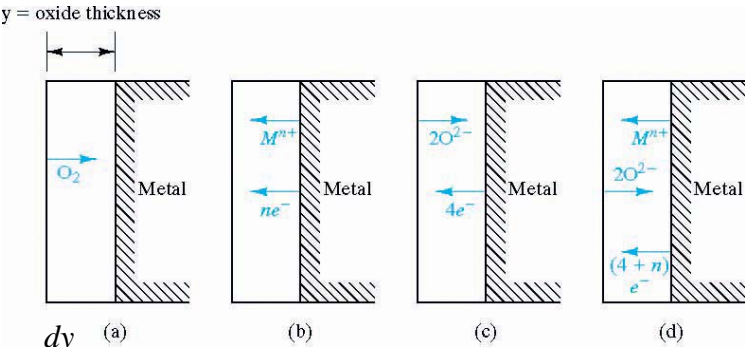


ÍNDICE

- 13. 1. Oxidación: ataque atmosférico directo**
- 13. 2. Corrosión acuosa: ataque electroquímico**
- 13. 3. Corrosión galvánica de dos metales**
- 13. 4. Corrosión por reducción gaseosa**
- 13. 5. Efecto de la tensión mecánica en la corrosión**
- 13. 6. Métodos de prevención de la corrosión**
- 13. 7. Curvas de polarización**
- 13. 8. Degradación química de cerámicos y polímeros**
- 13. 9. Daño por radiación**
- 13.10. Desgaste**
- 13.11. Análisis superficial**

13.1. Oxidación: ataque atmosférico directo



$\frac{dy}{dt} = c_1$

Integrando:

$y = c_1 t + c_2$

Cuatro mecanismos posibles de oxidación de los metales,

(a) La película «no protectora» es suficientemente porosa para permitir el acceso continuo de O₂ molecular a la superficie del metal.

Mecanismos con películas no porosas protectoras.

(b) Los cationes se difunden a través de la película y reaccionan con el oxígeno en la superficie exterior.

(c), los iones O²⁻ se difunden hasta la superficie del metal.

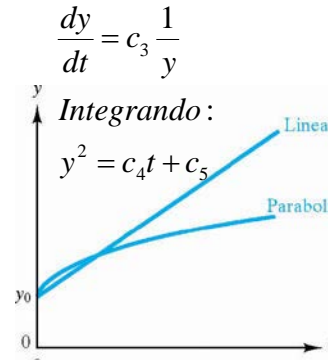
(d), tanto los cationes como los aniones se difunden a velocidades casi iguales, y hacen que la reacción de oxidación ocurra dentro de la película de óxido.

Una caída lineal en la concentración de oxígeno a través del grosor de la película de óxido lleva a la relación que supone que la velocidad de crecimiento de la película es inversamente proporcional al grosor de la película.

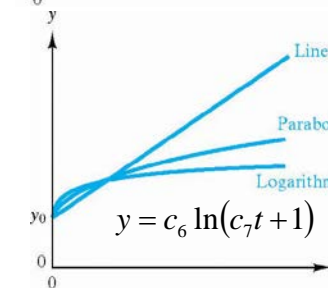
$$J_{O^{2-}} = -D \frac{\partial c}{\partial x}$$

$$= -D \frac{\Delta c}{y}$$

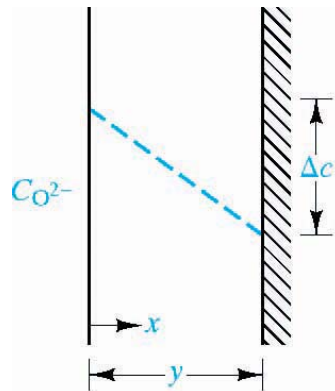
$$\therefore J_{O^{2-}} \propto \frac{1}{y} \text{ or } \frac{dy}{dt} \propto \frac{1}{y}$$



Comparación de la cinética de crecimiento de la película entre las leyes lineal y parabólica. La velocidad de crecimiento decreciente con el tiempo del **crecimiento parabólico** conduce a la protección frente a una posterior oxidación



La ley de **crecimiento logarítmico** se representa junto al crecimiento lineal y parabólico. La cinética logarítmica se emplea en películas de óxido delgadas a bajas temperaturas, y da poca ventaja en cuanto a resistencia a corrosión.



13.1. Oxidación: ataque atmosférico directo

Problema. Una aleación de cobalto-cromo experimenta a 900°C una oxidación que responde a la ley

$$W^2 = a t + b$$

con un incremento de masa de 0.518 mg/cm² a los 30 minutos y de 0.893 mg/cm² a las tres horas.

Determinar la oxidación sufrida a los tres días a esta temperatura.

Solución

Resolviendo el sistema de ecuaciones

$$\left. \begin{array}{l} 0,518^2 = a \cdot 30 + b \\ 0,893^2 = a \cdot 180 + b \end{array} \right\} \rightarrow a = 3,528 \cdot 10^{-3}, b = 0,162$$

por tanto, a los tres días = 72 horas = 4320 minutos, tendremos:

$$W^2 = 3,528 \cdot 10^{-3} \cdot 4320 + 0,162 = 15,403$$

$$\text{Entonces } W = 3,925 \text{ mg/cm}^2$$

Problema. *La estructura de la bóveda de un horno que pesa 12000 kg, es soportada por cuatro redondos de una superaleación de cobalto de 15 cm de longitud y con un diámetro inicial de 12 mm. La velocidad de corrosión de esta aleación, en las condiciones internas del horno, de atmósfera y temperatura, viene expresado por la ecuación de pérdida de peso:*

$$W^2 = 38 t$$

donde: W se expresa en mg/cm² y t en segundos.

Calcular el tiempo en el que fallará la estructura.

Nota: La densidad de la aleación es 7,90 g/cm³ y la carga de rotura de la misma es 895 MPa. Considerar la superficie de exposición la intermedia entre la inicial y la final.

Solución

El fallo de la estructura se producirá cuando se supere la resistencia a la rotura del material, que se producirá cuando el diámetro de los redondos sea menor que:

$$d = \sqrt{\frac{4 \cdot S}{\pi}} \quad \text{siendo la superficie:} \quad S = \frac{12000 \cdot 9,8 / 4 \text{ N}}{895 \text{ N/mm}^2} = 32,85 \text{ mm}^2$$

por lo que el diámetro mínimo será 6,467 mm. Con ello, el volumen corroído será:

$$V = \frac{\pi}{4} (12^2 - 6,467^2) \cdot 150 = 12038 \text{ mm}^3 = 12,038 \text{ cm}^3$$

que corresponde a una pérdida de peso de 95,10 g.

Considerando que la superficie expuesta para cada uno de los redondos es la intermedia entre la inicial y final, es decir,

$$S = \pi \left(\frac{12 + 6,467}{2} \right) \cdot 150 = 4351 \text{ mm}^2 = 43,51 \text{ cm}^2$$

la pérdida de peso por unidad de superficie será de

$$95,10 \cdot 10^3 / 43,51 = 2186 \text{ mg/cm}^2,$$

por lo que considerando la ecuación tendremos un tiempo de exposición:

$$t = \frac{w^2}{38} = \frac{2186^2}{38} = 125753 \text{ segundos} = 34,93 \text{ horas}$$

Problema. Se diseña una balsa para almacenar el agua de riego de una explotación agrícola, en chapa ondulada de acero con un 0,08% de carbono (AP02), con una densidad de $7,81 \text{ g/cm}^3$, que presenta una velocidad de corrosión, para el agua con la concentración de nitratos y cloruros analizada, de $23 \text{ mg/dm}^2 \cdot \text{día}$. Estimar el sobreespesor con que debería diseñarse el material para asegurar al menos 12 años de servicio.

Solución

La pérdida de peso por dm^2 del material durante los 12 años será:

$$\begin{aligned} & 12 \text{ años} \cdot 365 \frac{\text{días}}{\text{año}} \cdot 23 \cdot 10^{-3} \frac{\text{g}}{\text{dm}^2 \cdot \text{día}} = \\ & = 100.74 \text{ g/dm}^2 = 1.0074 \text{ g/cm}^2 \end{aligned}$$

por lo que el sobreespesor necesario será:

$$e = \frac{1.0074 \text{ g/cm}^2}{7.81 \text{ g/cm}^3} = 0.129 \text{ cm} = 1.29 \text{ mm}$$

Problema. La pared de un tanque de acero, conteniendo agua desmineralizada, se corroe a una velocidad de $30 \text{ mg/dm}^2\text{-dia}$. ¿Cuánto tiempo tardará en disminuir el espesor de la pared $0,8 \text{ mm}$?

Estimar la densidad del acero = $7,81 \text{ g/cm}^3$

Solución

La velocidad de corrosión expresada como disminución del espesor en función del tiempo será:

$$v = \frac{30 \cdot 10^{-3} \cdot 10^{-2} \text{ g}/(\text{cm}^2 \cdot \text{dia})}{7.81 \text{ g/cm}^3} = 3.84 \cdot 10^{-5} \text{ cm / dia}$$

por lo que para disminuir $0,8 \text{ mm}$ necesitará:

$$\frac{0.8 \text{ mm}}{3.84 \cdot 10^{-4} \text{ mm / dia}} = 2083 \text{ dias} \approx 5.7 \text{ años}$$

13.1. Oxidación: ataque atmosférico directo

La tendencia de un metal a formar un recubrimiento óxido protector se indica con un parámetro, conocido como la **relación de Pilling- Bedworth**

$$R = \frac{Md}{amD}$$

M : peso molecular del óxido
(de fórmula M_aO_b y densidad D)
 m : peso atómico del metal
(densidad d)

R es la relación entre el volumen de óxido producido y el volumen de metal consumido.

$R < 1$, el volumen de óxido tiende a ser insuficiente para cubrir el sustrato de metal. El recubrimiento de óxido resultante tiende a ser poroso y no protector.

R igual o ligeramente superior a 1, el óxido tiende a ser protector.

$R > 2$, es probable que existan grandes esfuerzos de compresión en el óxido, que llevan al pandeo y la descamación del recubrimiento, proceso conocido como **exfoliación**.

Los óxidos protectores tienen generalmente valores de R entre 1 y 2. Los óxidos no protectores tienen habitualmente valores de R menores de 1 o mayores de 2, aunque hay excepciones, como la Ag o el Cd. Otros factores a tener en cuenta para que se produzca un recubrimiento protector son una buena adherencia y similares coeficientes de dilatación térmica.

Relación de Pilling-Bedworth para varios óxidos metálicos.

Protective oxides	Nonprotective oxides
Be—1.59	Li—0.57
Cu—1.68	Na—0.57
Al—1.28	K—0.45
Si—2.27	Ag—1.59
Cr—1.99	Cd—1.21
Mn—1.79	Ti—1.95
Fe—1.77	Mo—3.40
Co—1.99	Hf—2.61
Ni—1.52	Sb—2.35
Pd—1.60	W—3.40
Pb—1.40	Ta—2.33
Ce—1.16	U—3.05
	V—3.18

Problema: La densidad del magnesio metálico (Mg) es de 1.74 g/cm^3 y la de su óxido (MgO) de 3.65 g/cm^3

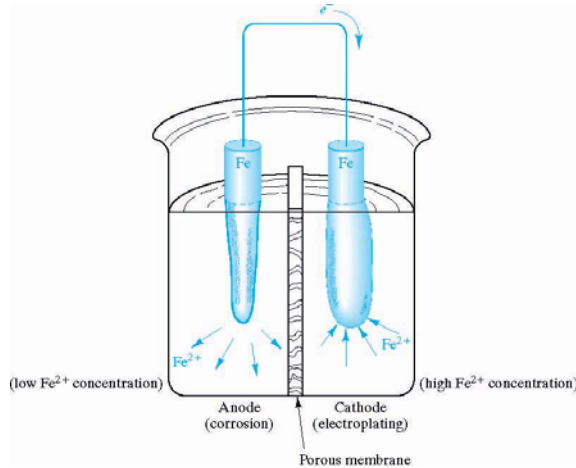
- a) ¿Cuál será la relación de Pilling-Bedworth para el sistema Mg-MgO?
- b) ¿Será protector este óxido?

Datos:

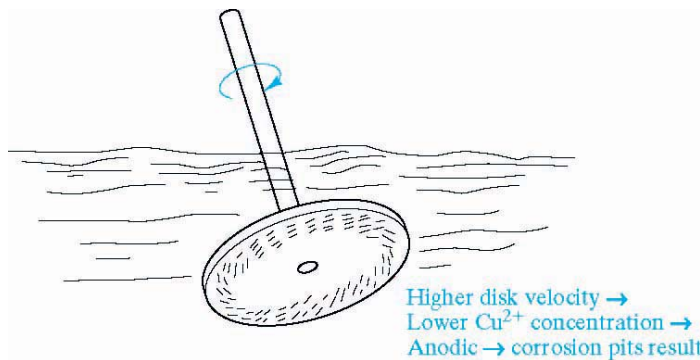
$$M_{Mg} = 24.32 \text{ g/mol}$$

$$M_O = 16.00 \text{ g/mol}$$

13.2. Corrosión acuosa: ataque electroquímico



En esta pila electroquímica, la corrosión tiene lugar en el ánodo, y la electrodeposición, en el cátodo. La fuerza motriz de las dos reacciones de «semipila» es la diferencia en las concentraciones iónicas.

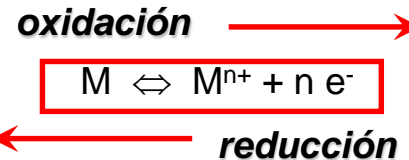


Ataque destructivo e involuntario de un metal.

Ataque **electroquímico**: hay una reacción química con transferencia de electrones, y empieza en la superficie.

Reacciones **redox**:

Los metales se caracterizan por participar en reacciones químicas en las que existe pérdida o ganancia de electrones:



Pérdida de electrones ⇒ reacción de **oxidación** ⇒ reacción anódica. **Ánodo**: zona donde tiene lugar la oxidación

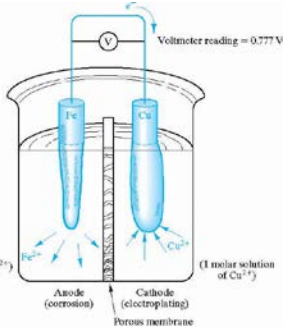
Para que ocurra esta reacción, los e^- tienen que transferirse a otra especie química presente (**ganancia de e^- , reducción, cátodo**).

[Corrosión 1 Introducción: \(UDIMA\)](#)

[Fundamento electroquímico de la corrosión \(UPV\)](#)

Un disco de latón giratorio en una disolución acuosa que contiene iones Cu^{2+} produce un gradiente de concentración de iones cerca de la superficie. La concentración es menor cerca de la zona de la superficie que se mueve más rápida, próxima al borde del disco. Como resultado, esa zona es anódica y se corroe.

13.3. Corrosión galvánica de dos metales



Una pila galvánica se obtiene con dos metales diferentes. El metal más «anódico» se corroe.

Cuando un metal es **más activo** que el hidrógeno se le asigna un **potencial (f.e.m.) negativo** y se dice que es **anódico respecto al hidrógeno**. El metal es oxidado y los iones H^+ se reducen a $H_2 \uparrow$.

Cuando el metal es **menos reactivo** que el hidrógeno se le asigna **potencial positivo** y se dice que es **catódico con respecto al hidrógeno**. El metal es reducido y el H_2 se oxida.

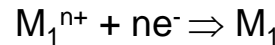
Serie de fuerzas electromotrices.

	Metal-metal ion equilibrium (unit activity)	Electrode potential versus normal hydrogen electrode at 25°C (V)
	Au–Au ³⁺	+1.498
	Pt–Pt ²⁺	+1.200
	Pd–Pd ²⁺	+0.987
	Ag–Ag ⁺	+0.799
	Hg–Hg ₂ ²⁺	+0.788
	Cu–Cu ²⁺	+0.337
	H ₂ –H ⁺	0.000
	Pb–Pb ²⁺	–0.126
	Sn–Sn ²⁺	–0.136
	Ni–Ni ²⁺	–0.250
	Co–Co ²⁺	–0.277
	Cd–Cd ²⁺	–0.403
	Fe–Fe ²⁺	–0.440
	Cr–Cr ³⁺	–0.744
	Zn–Zn ²⁺	–0.763
	Al–Al ³⁺	–1.662
	Mg–Mg ²⁺	–2.363
	Na–Na ⁺	–2.714
	K–K ⁺	–2.925

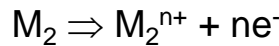
¿Cómo escribir las reacciones reales?, siempre hay un metal que se oxida y otro que se reduce; y ¿cómo calcular la f.e.m. de la pila correspondiente?

El metal con potencial más positivo es donde ocurrirá la reacción de reducción, por lo que a la reacción se le dará la vuelta. Dejando los potenciales como están.

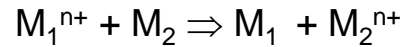
Si $V_1 > V_2$, quedara:



V_1^0 (el de la tabla)



V_2^0 (el de la tabla)



$$\Delta V^0 = V_1^0 - V_2^0$$

Potencial asociado a la pila

Potencial estándar correspondiente a la semireacción de reducción

Potencial estándar correspondiente a la semireacción de oxidación

Para que la reacción ocurra espontáneamente $\Delta V^0 > 0$ (positivo)

13.3. Corrosión galvánica de dos metales

Problema: (a) Calcúlese el potencial de una pila galvánica simple consistente en electrodos de Co y Cr sumergidos en disoluciones 1 molar de sus iones, (b) ¿Qué metal sufrirá corrosión en esta pila simple?

	Metal-metal ion equilibrium (unit activity)	Electrode potential versus normal hydrogen electrode at 25° C (V)
↑ Noble or cathodic	Au-Au ³⁺	+1.498
	Pt-Pt ²⁺	+1.200
	Pd-Pd ²⁺	+0.987
	Ag-Ag ⁺	+0.799
	Hg-Hg ₂ ²⁺	+0.788
	Cu-Cu ²⁺	+0.337
	H ₂ -H ⁺	0.000
	Pb-Pb ²⁺	-0.126
	Sn-Sn ²⁺	-0.136
	Ni-Ni ²⁺	-0.250
	Co-Co ²⁺	-0.277
	Cd-Cd ²⁺	-0.403
	Fe-Fe ²⁺	-0.440
	Cr-Cr ³⁺	-0.744
	Zn-Zn ²⁺	-0.763
↓ Active or anodic	Al-Al ³⁺	-1.662
	Mg-Mg ²⁺	-2.363
	Na-Na ⁺	-2.714
	K-K ⁺	-2.925

(a) Table 19.2 indicates that

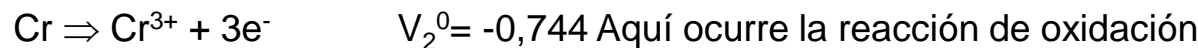
$$\text{voltage} = (-0.277 \text{ V}) - (-0.744 \text{ V})$$

$$= \underline{\underline{0.467 \text{ V}}}$$

(b) By inspection of Table 19.2, we see that

chromium is anodic to cobalt. Therefore,

chromium is corroded.



Luego: voltaje = (potencial de la semireacción de reducción) – (potencial de la semireacción de oxidación) = (-0,277) - (-0,744) = 0,467V

Para que la reacción ocurra espontáneamente $\Delta V^0 > 0$ (positivo)

[Corrosión 2 Ejemplos y ejercicios resueltos: \(UDIMA\)](#)

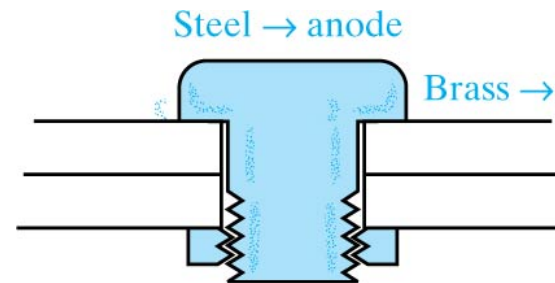
13.3. Corrosión galvánica de dos metales

Serie galvánica en agua de mar

↑	Noble or cathodic
	Platinum
	Gold
	Graphite
	Titanium
	Silver
	[Chlorimet 3 (62 Ni, 18 Cr, 18 Mo)
	[Hastelloy C (62 Ni, 17 Cr, 15 Mo)
	[18-8 Mo stainless steel (passive)
	[18-8 stainless steel (passive)
	[Chromium stainless steel 11-30% Cr (passive)
	[Inconel (passive) (80 Ni, 13 Cr, 7 Fe)
	[Nickel (passive)
	Silver solder
	[Monel (70 Ni, 30 Cu)
	[Cupronickels (60-90 Cu, 40-10 Ni)
	[Bronzes (Cu-Sn)
	[Copper
	[Brasses (Cu-Zn)
	[Chlorimet 2 (66 Ni, 32 Mo, 1 Fe)
	[Hastelloy B (60 Ni, 30 Mo, 6 Fe, 1 Mn)
	[Inconel (active)
	[Nickel (active)
	Tin
	Lead
	Lead-tin solders
	[18-8 Mo stainless steel (active)
	[18-8 stainless steel (active)
	Ni-resist (high-nickel cast iron)
	Chromium stainless steel, 13% Cr (active)
	[Cast iron
	[Steel or iron
	2024 aluminum (4.5 Cu, 1.5 Mg, 0.6 Mn)
	Cadmium
	Commercially pure aluminum (1100)
	Zinc
	Magnesium and magnesium alloys
↓	Active or anodic

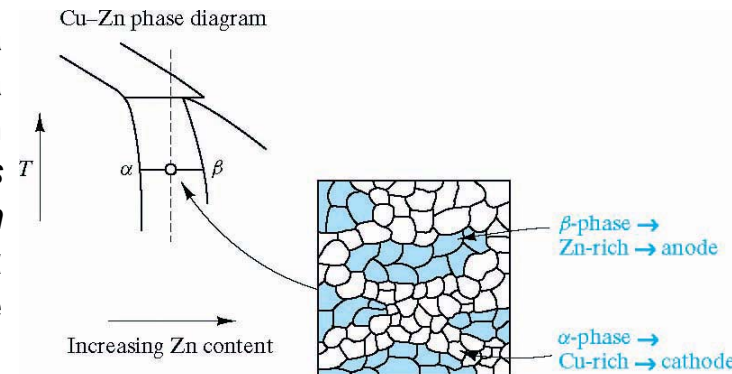
La serie galvánica es una clasificación más realista que la f.e.m. estándar para describir las reactividades relativas de los metales.

La serie de f.e.m. y la serie galvánica nos confirma algo que ya conocemos: la mayoría de metales son más estables en estado iónico, tienden a oxidarse en mayor o menor grado. Solo oro y platino se encuentran en estado metálico en la naturaleza, resisten casi cualquier ambiente.



Un tornillo de acero en una placa de latón crea una pila galvánica

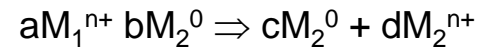
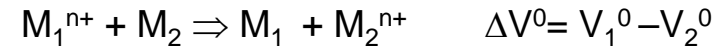
Se puede generar una pila galvánica a escala microscópica. Aquí, el latón β (estructura c.c. cuerpo) es rico en cinc y anódico en comparación con el latón α (estructura c.c. caras), que es rico en cobre.



13.3. Corrosión galvánica de dos metales

La serie de f.e.m. Estándar se refiere a pilas idealizadas:

- Metales puros
- Temperatura de 25°C
- Disolución 1M de sus iones



Si los metales son puros, la dependencia con la temperatura y la concentración iónica molar del potencial de la pila se puede expresar mediante la **ecuación de Nerst**:

$$\Delta V = (V_1^0 - V_2^0) - \frac{R * T}{n * F} \ln \left(\frac{[M_2^{n+}]^d [M_1^0]^c}{[M_1^{n+}]^a [M_2^0]^b} \right)$$

R=cte de los gases=8,314 J/mol.K

n=nº de e⁻ intercambiados en la ecuación de corrosión

F=cte de Faraday=96500 coulombs/mol

[concentración Molar]=mol/l

[M⁰]=1

13.3. Corrosión galvánica de dos metales

Problema Examen: Una lámina de Cobalto está sumergida en una disolución 1M de sus iones (Co^{+2}), y conectada eléctricamente a una lámina de níquel también en una solución 1M de sus iones (Ni^{+2}). Ambas soluciones están separadas por una membrana semipermeable y se encuentran a 25°C .

- ¿Qué metal se oxida y por qué?
- ¿Cuál es la f.e.m. de la pila?
- Si se disminuye la concentración de Ni^{+2} hasta un valor 0,05M, ¿Cuál es la nueva f.e.m. de la pila? ¿Qué metal se oxida?
- En las condiciones del apartado anterior, ¿hasta qué temperatura habría que enfriar el sistema para que se detuviera la corrosión?

$\text{Ni} \Rightarrow \text{Ni}^{2+} + 2\text{e}^-$ $V_2^0 = -0,250$ Aquí ocurre la reacción de reducción

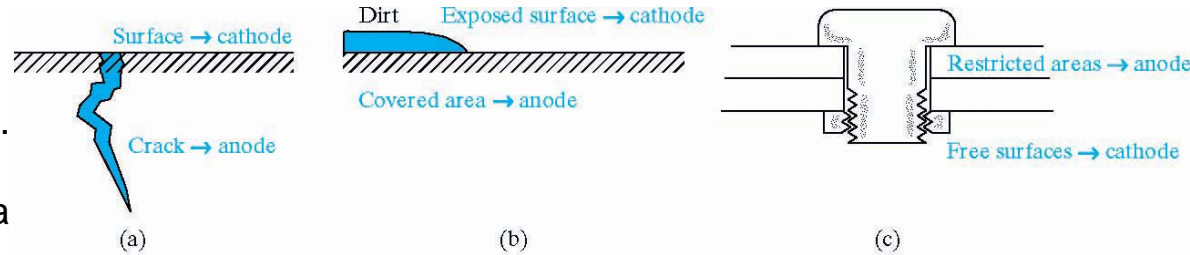
$\text{Co} \Rightarrow \text{Co}^{2+} + 2\text{e}^-$ $V_1^0 = -0,277$ Aquí ocurre la reacción de oxidación

Luego: voltaje = (potencial de la semireacción de reducción) – (potencial de la semireacción de oxidación) =
 $(-0,250) - (-0,277) = 0,027\text{V}$

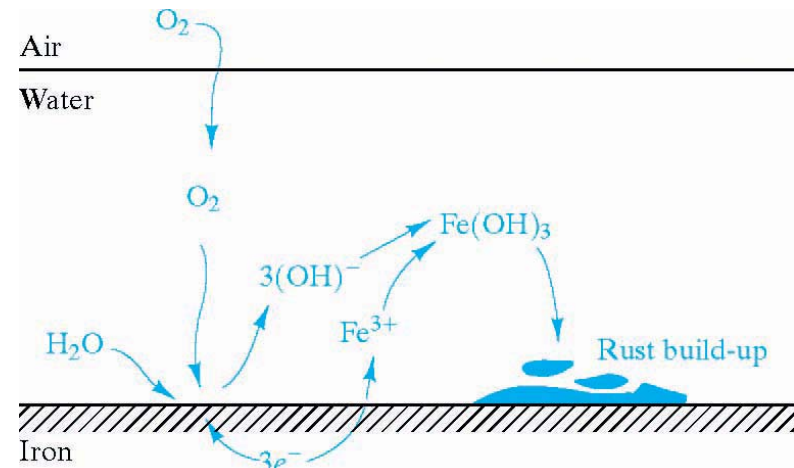
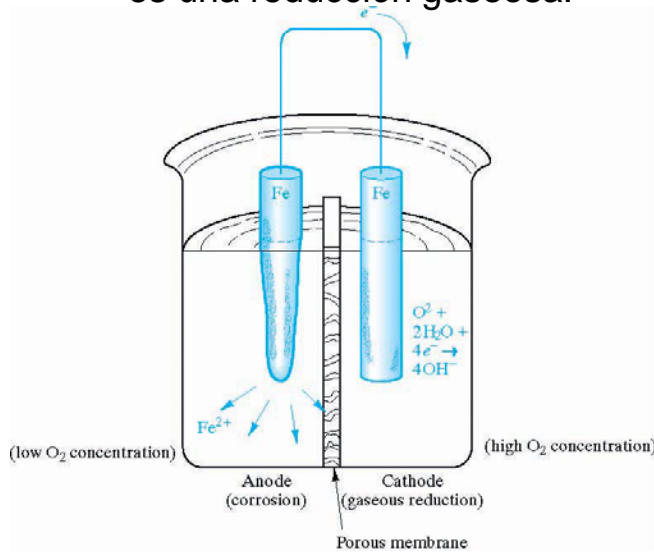
Para que la reacción ocurra espontáneamente $\Delta V^0 > 0$ (positivo)

13.4. Corrosión por reducción gaseosa

En una pila de concentración de oxígeno, la fuerza motriz de la reacción es la diferencia en la concentración de oxígeno. La corrosión tiene lugar en el ánodo, con carencia de oxígeno. La reacción catódica es una reducción gaseosa.

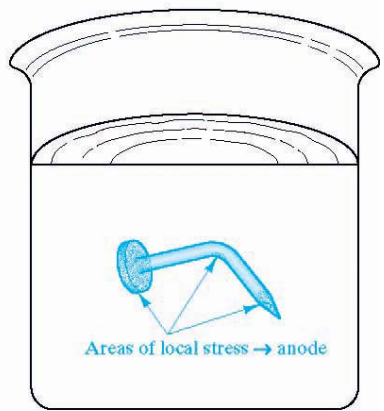
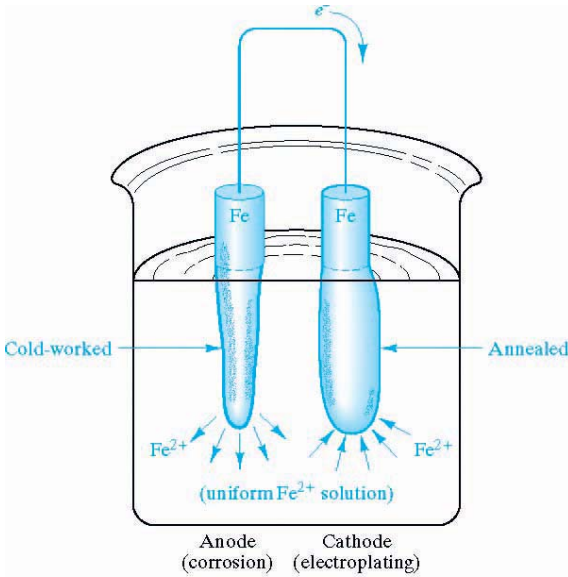


Varios ejemplos prácticos de corrosión debida a pilas de concentración de oxígeno. En todos los casos, el metal se corroe cerca de las regiones con falta de oxígeno en un ambiente acuoso.



La herrumbre de las aleaciones de hierro es otra reacción de corrosión asociada con la reducción gaseosa.

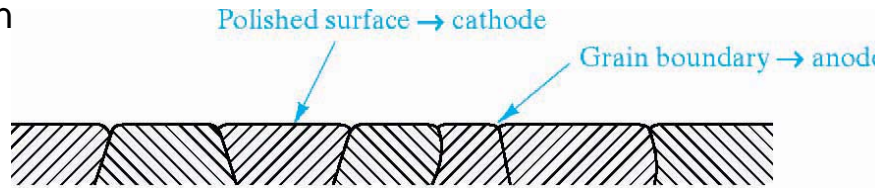
13.5. Efecto de la tensión mecánica en la corrosión



Corrosión 3. Tipos de corrosión atendiendo a la morfología del ataque (UDIMA)

Modelo de una pila electroquímica con tensión mecánica. El electrodo bajo la tensión mecánica más alta es anódico y se corroe,

Ejemplo común de una pila con tensión mecánica. En un ambiente acuoso, las zonas de un clavo que soportaron tensión durante la fabricación o el uso se corroen localmente.



A escala microscópica, los bordes de grano son zonas de concentración local de tensiones y son susceptibles de un ataque acelerado.

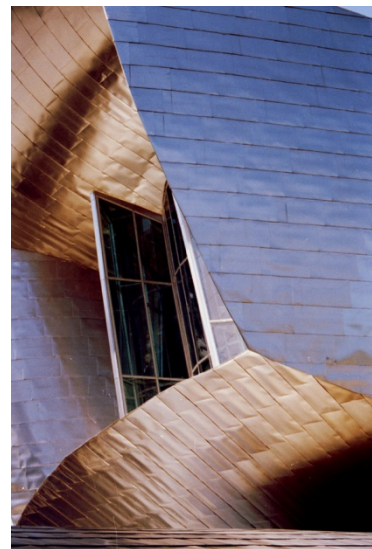
13.6. Métodos de prevención de la corrosión

Selección del material



Fundamento: utilización de materiales más nobles o que se pasiven.

- ✓ Aceros inoxidables
- ✓ Aluminio
- ✓ Titanio
- ✓ Polímeros y compuestos



Recubrimientos

Recubrimientos: **barreras físicas** como películas y recubrimientos superficiales.

Pueden ser metales, cerámicas y polímeros

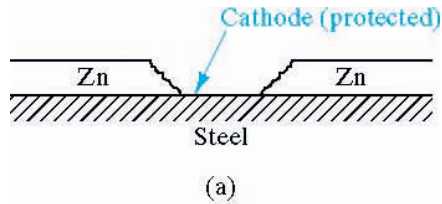
Preferiblemente deben tener:

- Alto grado de **adherencia**
- Ser **inertes** al medio corrosivo
- **Resistencia** frente al deterioro mecánico

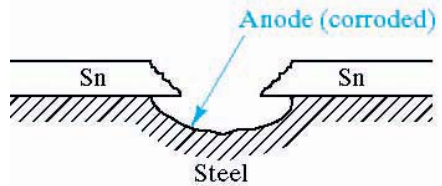
Recubrimientos protectores para la prevención de la corrosión.

Category	Examples
Metallic	Chrome plating Galvanized steel
Ceramic	Stainless steel Porcelain enamel
Polymeric	Paint

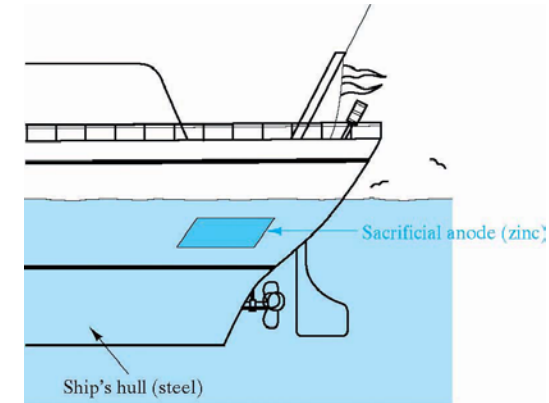
13.6. Métodos de prevención de la corrosión



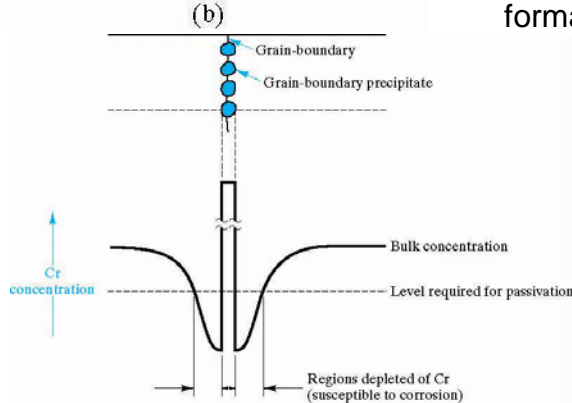
(a) El acero galvanizado consiste en un recubrimiento de cinc sobre un sustrato de acero. Como el cinc es anódico respecto al hierro, una rotura del recubrimiento no lleva a la corrosión del sustrato,



(b) Por el contrario, un recubrimiento más noble como el «estañado» es protector sólo mientras el recubrimiento se mantiene libre de grietas. En una grieta, el sustrato anódico se ve atacado de una forma preferente.



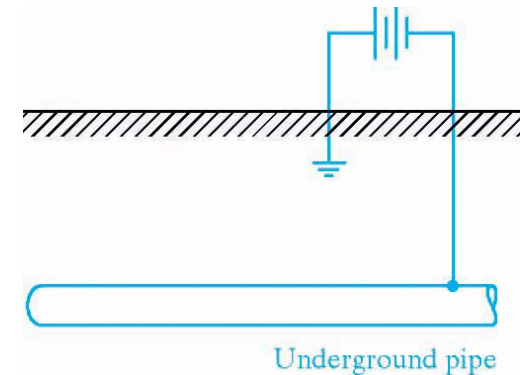
Un ánodo de sacrificio es una forma simple de protección galvánica.



Corrosión 4. Aceros inoxidables y relaciones de superficies (UDIMA)

Protección de acero contra la corrosión (UPV)

El calentamiento de un acero inoxidable puede causar la precipitación de partículas de carburo de cromo, dejando las zonas adyacentes de la microestructura mermadas en cromo y sensibles a la corrosión. En este efecto se basa la advertencia habitual de evitar la soldadura de componentes de acero inoxidable.



Una corriente impresa es una forma de protección galvánica que contrarresta el potencial de corrosión.

13.7. Curvas de polarización

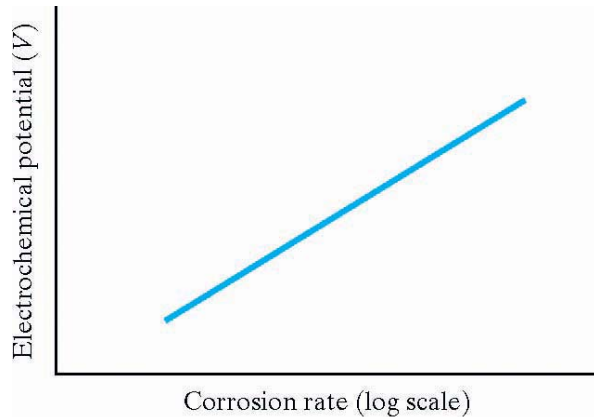


Ilustración esquemática del diagrama lineal-semilogarítmico del potencial electroquímico contra la velocidad de corrosión para una semipila anódica.

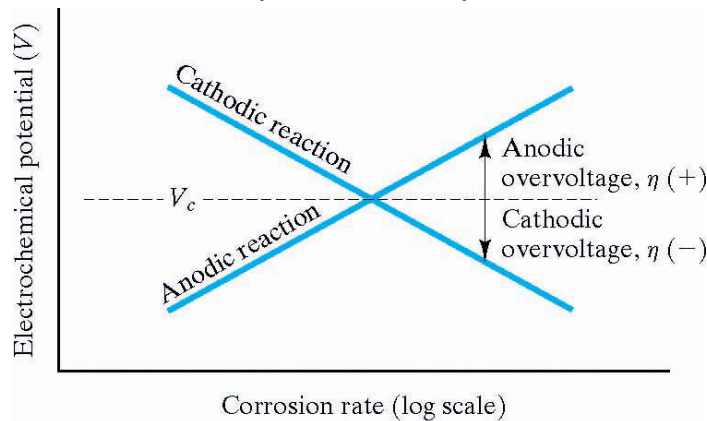


Ilustración esquemática del establecimiento del potencial de corrosión, V_c como la intersección de los diagramas anódicos y catódicos de la reacción. La polarización anódica corresponde a una sobretensión positiva, η

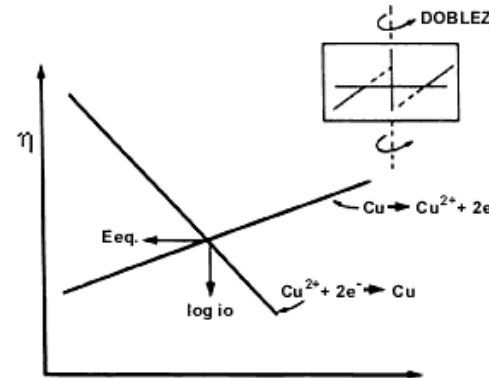
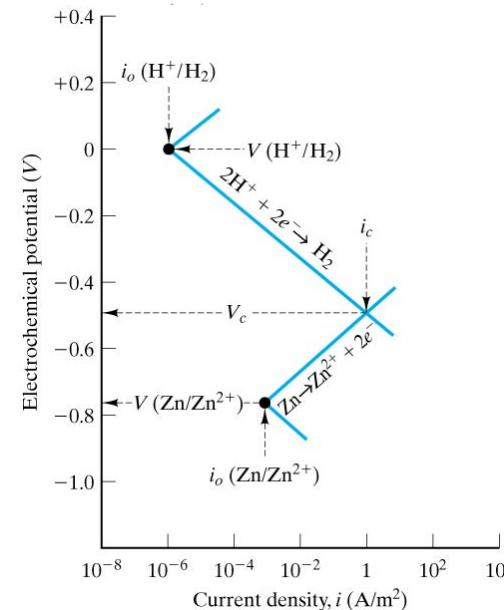


Ilustración esquemática del diagrama lineal-semilogarítmico del potencial electroquímico contra la velocidad de corrosión para la semipila anódica y la semipila catódica.



$$r = \frac{i}{nF}$$

r = velocidad de corrosión (mol/m²·s)

i = densidad de corriente (A/m², C/s.m²)

F = Cte de Faraday (96500 C/mol)

n = n^o electrones reacción anódica

Las reacciones anódicas y catódicas de la semipila del cinc en una solución ácida, señalando la intersección, el potencial de la corrosión, V_c , y la densidad de corriente de la corrosión, i_c .

13.7. Curvas de polarización

Problema: Se dispone de una celda de Ni/NiSO₄ con un electrodo de Ni de 2g. Se hace circular una corriente de 2A durante 30 min. ¿Se consumirá totalmente el electrodo?

Datos: $M_{Ni}=58.69$ g/mol; $F=96500$ C/mol

Problema Examen: Se dispone de una celda de Cu/CuSO₄ para recubrir de cobre una chapa de acero de 10x15 cm de superficie y 0,3 cm de grosor. Si la intensidad de corriente es de 1,5 A, ¿cuánto tiempo tardaremos en conseguir una capa de 100 micras.

Datos: $M_{Cu}=63.65$ g/mol; $F=96500$ C/mol; Densidad= 8.96 g/cm³

Problema: Una columna de acero de 63 cm. de diámetro y 2 m de altura soporta constantemente una carga de 85 MN. Se coloca en un medio corrosivo en el cual su velocidad de corrosión es de 20,4 g/día.

- ¿En que momento dejará de ser segura como elemento estructural? Se supone que no se aplica ningún factor de seguridad
- ¿Cuál será la pérdida de masa en ese momento?
- ¿Durante cuanto tiempo habrá servido dicho componente?

Datos: $LE_{0,2(acero)}=280$ Mpa; Densidad= 7.87 g/cm³

$$w = \frac{i * A * t * M}{n * F}$$

w = peso del metal corroído o electrodepositado

t= tiempo

i = densidad de corriente

M = masa atómica del metal

A = área

n = número de electrones/átomo producido o consumido

F es la constante de Faraday, 96500 C/mol o 96500 A·s/mol

13.7. Curvas de polarización

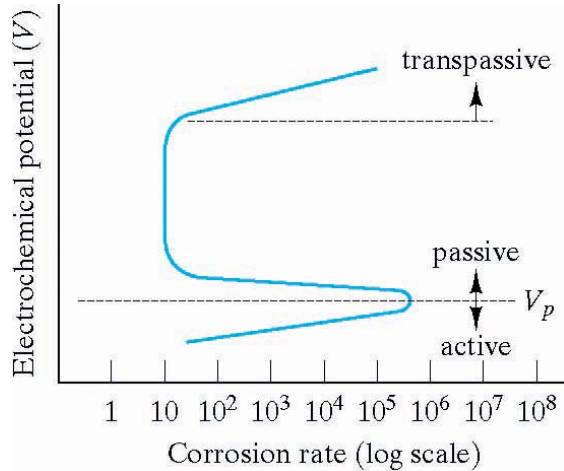
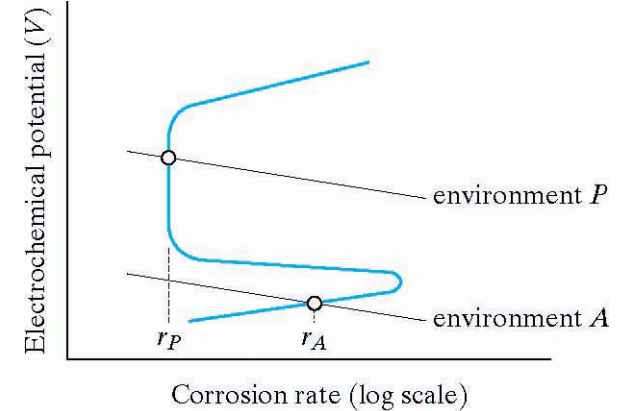
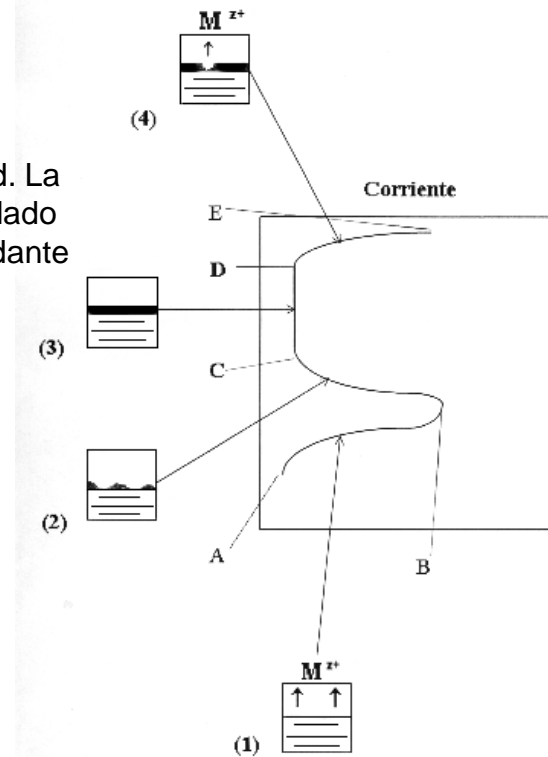


Ilustración esquemática de la pasividad. La velocidad de corrosión para un metal dado cae bruscamente para un potencial oxidante superior a V_p .



La posición del diagrama catódico puede afectar la naturaleza de la corrosión metálica. El ambiente A interseca la curva anódica de la polarización en la región activa, y el ambiente P interseca en la región pasiva.

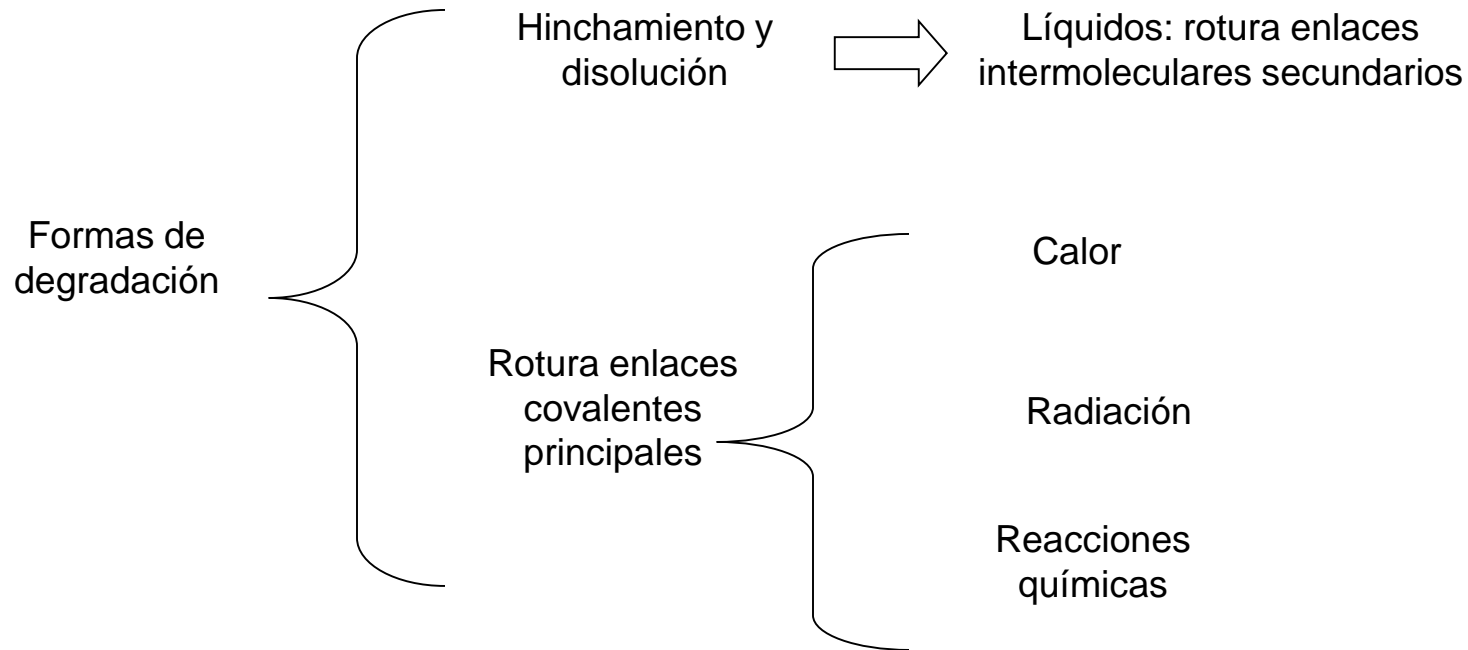
- (1) Disolución metálica
- (2) Formación del film
- (3) Película pasiva
- (4) Ruptura de la pasividad (picado)

13.8. Degradación química de cerámicos y polímeros

Las cerámicas son materiales resistentes a la corrosión: los metales que se encuentran en la composición de una cerámica están ya en forma más estable, la iónica.

Son resistentes a la corrosión a temperatura ambiente (todas) y a temperaturas elevadas las refractarias.

Polímeros \Rightarrow procesos físicos y químicos



13.9. Daño por radiación

Si se provoca la rotura de las cadenas moleculares, disminuye el peso molecular, afectando a todas las propiedades relacionadas con el peso molecular, propiedades mecánicas.

Factores desencadenantes:

- Radiación: electrones (radiación β), rayos X, rayos γ y radiación UV. Origen: procesos industriales, esterilización, exposición a la intemperie.
 - Calor: Tª elevadas. Origen: el procesado y el uso.
 - Reacciones químicas: O₂ (Tª elevadas) y O₃ (atmósfera, contaminación)
-
- Los estabilizantes (UV, y al calor: térmicos antioxidantes) actúan interrumpiendo las reacciones de degradación al inicio o en alguna de las etapas, evitando que se produzcan roturas de enlaces.
 - Se utilizan en pequeña cantidad.
 - La cantidad y el tipo a utilizar depende de en qué se vaya a utilizar el polímero y de su vida útil.

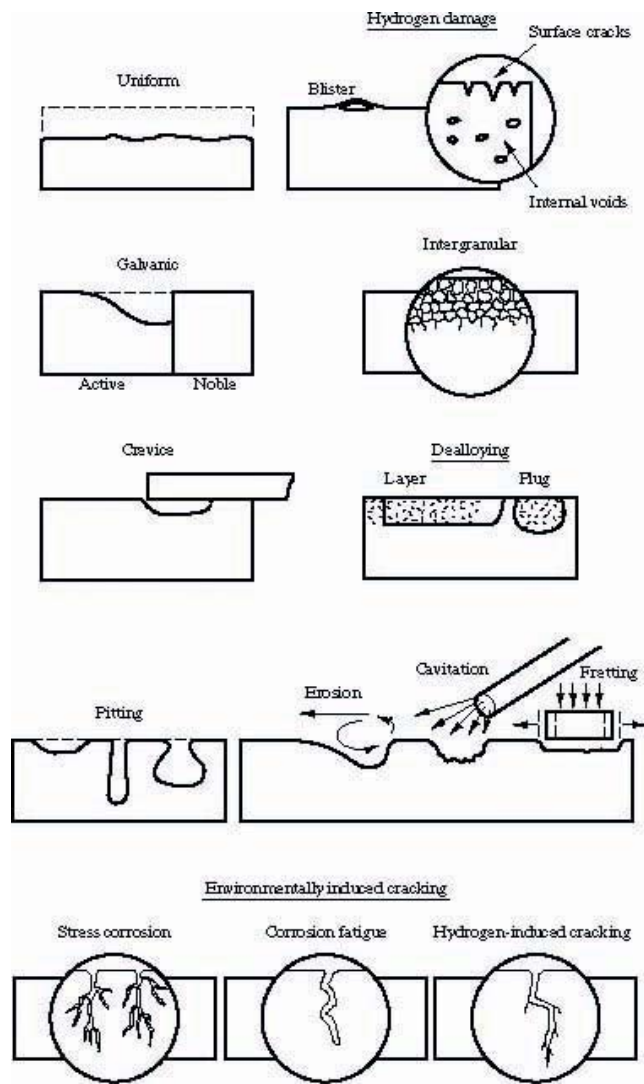
13.10. Desgaste

El **desgaste** es una forma física de degradación del material.

Se puede definir como la eliminación de material de la superficie como resultado de una acción mecánica. La cantidad del desgaste no tiene por qué ser grande para que sea relativamente devastador. Se han identificado cuatro formas principales de desgaste.

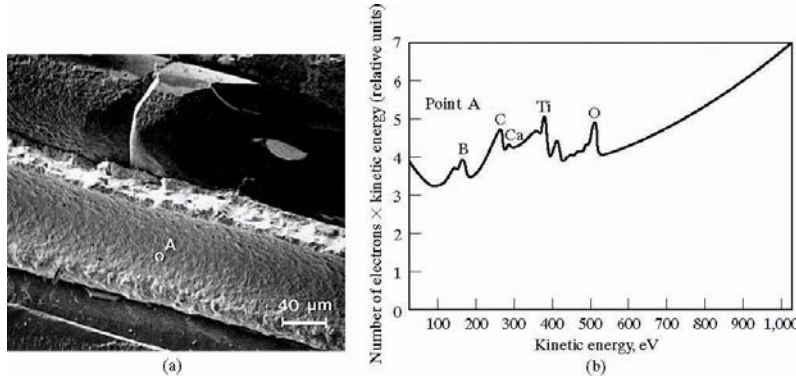
- (1) El **desgaste adhesivo** tiene lugar cuando dos superficies lisas deslizan una sobre otra y se arrancan fragmentos de una superficie y se adhieren a la otra. El calificativo de esta categoría viene de la fuerte unión o fuerzas «adhesivas» entre átomos adyacentes a través de la superficie de contacto íntimo.
- (2) El **desgaste abrasivo** tiene lugar cuando una superficie dura y rugosa desliza sobre una superficie más blanda. El resultado es una serie de surcos en el material blando y la consecuente formación de partículas de desgaste.
- (3) El **desgaste por fatiga superficial** ocurre durante deslizamientos o rodaduras repetidos sobre una pista. La formación de grietas superficiales o subsuperficiales lleva a la desintegración de la superficie.
- (4) El **desgaste corrosivo** tiene lugar por deslizamiento en un ambiente corrosivo y, por supuesto, añade una degradación química a los efectos físicos del desgaste. El deslizamiento puede romper las capas pasivantes y, de ese modo, mantener una alta velocidad de corrosión.

13.10. Desgaste

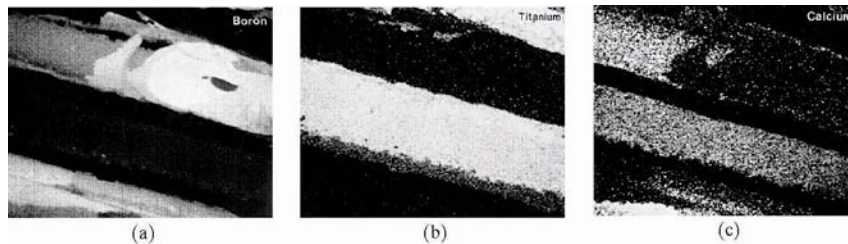


Resumen esquemático de varias formas de degradación ambiental de los metales.

13.11. Análisis superficial



(a) Imagen de barrido electrónico de la fractura de la superficie de un material compuesto de fibras de carburo de boro en una matriz de titanio, (b) Espectro de electrones medido en el punto A de la imagen de la parte (a). Nótese la presencia de impurezas de Ca y O en la interfase de la fractura.



Mapas de (a) boro, (b) titanio y (c) calcio de la superficie de fractura a los mismos aumentos. Estas imágenes mediante pueden ser indicadores de la concentración de impurezas [como el calcio de (c)] limitada a unas cuantas capas atómicas de la interfase entre la matriz y la fase de refuerzo del material compuesto. Esta segregación en la interfase es importante en las propiedades del material.

Técnicas para el análisis químico de superficies.

Technique	Input	Output	Depth of analysis	Diameter of spot analysis
X-ray fluorescence (XRF)	x-ray photon	x-ray photon	100 μm	1 mm
Energy-dispersive x-ray spectrometry (EDX)	electron	x-ray photon	1 μm	1 μm
Auger electron spectroscopy (AES)	electron	electron	0.5–5 nm	50 nm
X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) or electron spectroscopy for chemical analysis (ESCA)	x-ray photon	electron	0.5–5 nm	1 mm

^aSee Figure 19.35.

13.12. Problemas de exámenes

Problema. El hierro presenta valencia +2 y +3, esto hace que bajo ciertas condiciones el hierro pueda formar los siguientes tipos de óxidos: FeO, Fe₃O₄ y Fe₂O₃. Conociendo las densidades de los óxidos, calcular la relación de Pilling-Bedworth del hierro para cada tipo de óxido, indicando cuál de ellos será más protector, indicando el porqué.

Densidades (g/cm ³)				Pesos atómicos (uma)
Fe	FeO	Fe ₃ O ₄	Fe ₂ O ₃	Fe = 55,86
7,87	5,7	5,18	5,24	O = 16,00

Problema. Una lámina de cobre está expuesta al oxígeno a 950°C. Después de 250 horas a perdido 0,389 g/cm², después de 2500 horas a perdido 1,23 g/cm². Sabiendo que la ley de oxidación sigue una tendencia parabólica, y que la densidad del cobre es 8,93 g/cm³. Calcular el tiempo necesario para que una lámina de cobre de 1 mm de espesor, que se oxida por igual en todas sus caras expuestas, esté completamente oxidada.

Problema 4: Una barra de superaleación de níquel está trabajando a tracción, soportando 100kN a 800°C. Las dimensiones son 1m de longitud y la sección cuadrada de 2x2 cm. En estas condiciones sufre una oxidación cuyos datos se tabulan a continuación.

Determinar:

- Relación de Pilling-Bedworth. ¿Cómo clasificarías el óxido?
- ¿Cuándo tiempo tardara la barra en entrar en fluencia?

w (mg/cm ²)	Tiempo (min.)
0,527	10
0,857	30
1,526	100

Datos:

Peso atómico: Ni (58,71 g/mol), O (16 g/mol)

Densidad: Ni (8,9 g/cm³), NiO (6,67 g/cm³)

Propiedades mecánicas: Le (450 MPa), R (900 MPa), A (60%)

Reacción de Oxidación: Ni = Ni²⁺ + 2 e⁻ - 0,250 V