

Sugerencias Didácticas

- En esta Unidad se abordará el estudio de los fenómenos de oxidación y corrosión que afectan a los materiales utilizados en Tecnología, repercutiendo de forma negativa en las condiciones de funcionamiento y limitando considerablemente su vida útil. Todo ello implica graves problemas, tanto de tipo técnico como económico, que el profesorado debe resaltar a lo largo de su exposición.
- Se estudiará la oxidación, haciendo hincapié en la acción protectora que representa en muchos casos la capa de óxido formada, así como en los factores que influyen en ella. También se analizarán las distintas maneras de prevenir la oxidación por medio de aleantes o de recubrimientos especiales.
- El estudio de la corrosión requiere considerar primeramente los fundamentos electroquímicos de las reacciones que la originan. Ello significa introducir una serie de conceptos físico-químicos de gran importancia, tales como potenciales de electrodo, pilas electroquímicas, ley de Nernst, etc. De esta manera, será posible comprender los fenómenos de oxidación-reducción que tienen lugar en las pequeñas celdas galvánicas existentes en las fronteras intergranulares y en las impurezas de los materiales.
- Por último, se estudiarán los diferentes tipos de corrosión que se pueden producir en la práctica, así como las formas de prevenirla.

SOLUCIONES a las Actividades propuestas

Pág.

34

1. El grado de protección de una película de óxido depende de muchos factores; en general, se puede decir que este efecto protector será tanto mayor cuanto:

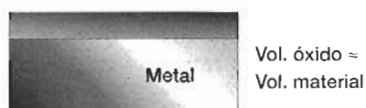
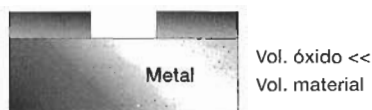
- Mejor sea la adherencia de la capa de óxido al metal.
- Más elevado sea el punto de fusión del óxido.
- Menor sea la fragilidad del óxido.
- Menor sea la conductividad eléctrica del óxido.
- Más se oponga la capa de óxido a la difusión de los iones metálicos y de oxígeno.

Además de estos factores, también influye la relación entre el volumen de óxido formado y el volumen de material consumido en la oxidación, conocida como *relación Pilling-Bedworth*:

$$\text{Relación P.B.} = \frac{\text{Volumen óxido}}{\text{Volumen material consumido}}$$

de tal modo que:

- Si la relación P.B. es menor que 1 (caso de los metales alcalinos, por ejemplo), el volumen del óxido será menor que el del material consumido y, por lo tanto, la cubierta protectora de óxido se agrietará.
- Si la relación es mayor que 1, como



Comportamiento de la película de óxido

sucede en el caso del hierro, el volumen del óxido es mayor que el del material consumido, lo que producirá un esfuerzo de compresión en el óxido que provocará su rotura.

– Si dicha relación P.B. es próxima a 1, la capa de óxido puede actuar como protectora del metal, dependiendo su acción de los factores anteriormente enumerados.

2. Si la oxidación es de tipo lineal, aplicando la expresión $w = k_L \cdot t_{\text{lin}}$ en las dos condiciones del problema, resulta:

$$\begin{aligned} 10 \mu\text{g} / \text{cm}^2 &= k_L \cdot 1 \text{ h} \\ 100 \mu\text{g} / \text{cm}^2 &= k_L \cdot t_{\text{lin}} \end{aligned}$$

Dividiendo entre sí estas dos expresiones, se obtiene:

$$\frac{10}{100} = \frac{1 \text{ h}}{t_{\text{lin}}}$$

de donde resulta:

$$t_{\text{lin}} = 10 \text{ horas}$$

En caso de que la oxidación sea de tipo parabólico, aplicando la relación $w^2 = k_p \cdot t_{\text{parab}}$ en las dos condiciones del problema, resulta:

$$\begin{aligned} (10 \mu\text{g} / \text{cm}^2)^2 &= k_p \cdot 1 \text{ h} \\ (100 \mu\text{g} / \text{cm}^2)^2 &= k_p \cdot t_{\text{parab}} \end{aligned}$$

Dividiendo entre sí ambas expresiones, se obtiene:

$$\frac{100}{10\,000} = \frac{1 \text{ h}}{t_{\text{parab}}}$$

de donde resulta:

$$t_{\text{parab}} = 100 \text{ horas}$$

1. • Si la temperatura es de 25 °C y las concentraciones de ambas disoluciones son 1 M:

$$\begin{aligned}
 E_{\text{pila}} &= E_{\text{cátodo}} - E_{\text{ánodo}} = \\
 &= E_{\text{Ni}} - E_{\text{Zn}} = E_{\text{Ni}}^0 - E_{\text{Zn}}^0 - 2,303 \cdot \frac{R \cdot T}{n \cdot F} \cdot \log \frac{[\text{Zn}^{2+}]}{[\text{Ni}^{2+}]} = \\
 &= -0,250 \text{ V} - (-0,763 \text{ V}) - 2,303 \cdot \frac{8,31 \frac{\text{J}}{\text{K} \cdot \text{mol}} \cdot 298 \text{ K}}{2 \cdot 96\,500 \frac{\text{C}}{\text{mol}}} \cdot \log \frac{1 \text{ M}}{1 \text{ M}} = \\
 &= \boxed{0,513 \text{ V}}
 \end{aligned}$$

- Si la temperatura es de 40 °C y las concentraciones de ambas disoluciones son 1 M:

$$\begin{aligned}
 E_{\text{pila}} &= E_{\text{cátodo}} - E_{\text{ánodo}} = \\
 &= E_{\text{Ni}} - E_{\text{Zn}} = E_{\text{Ni}}^0 - E_{\text{Zn}}^0 - 2,303 \cdot \frac{R \cdot T}{n \cdot F} \cdot \log \frac{[\text{Zn}^{2+}]}{[\text{Ni}^{2+}]} = \\
 &= -0,250 \text{ V} - (-0,763 \text{ V}) - 2,303 \cdot \frac{8,31 \frac{\text{J}}{\text{K} \cdot \text{mol}} \cdot 313 \text{ K}}{2 \cdot 96\,500 \frac{\text{C}}{\text{mol}}} \cdot \log \frac{1 \text{ M}}{1 \text{ M}} = \\
 &= \boxed{0,513 \text{ V}}
 \end{aligned}$$

- Sea cual fuere el valor de la temperatura, si las concentraciones de ambas disoluciones son 2 M:

$$\begin{aligned}
 E_{\text{pila}} &= E_{\text{cátodo}} - E_{\text{ánodo}} = \\
 &= E_{\text{Ni}} - E_{\text{Zn}} = E_{\text{Ni}}^0 - E_{\text{Zn}}^0 - 2,303 \cdot \frac{R \cdot T}{n \cdot F} \cdot \log \frac{[\text{Zn}^{2+}]}{[\text{Ni}^{2+}]} = \\
 &= -0,250 \text{ V} - (-0,763 \text{ V}) - 2,303 \cdot \frac{8,31 \frac{\text{J}}{\text{K} \cdot \text{mol}} \cdot T}{2 \cdot 96\,500 \frac{\text{C}}{\text{mol}}} \cdot \log \frac{2 \text{ M}}{2 \text{ M}} = \\
 &= \boxed{0,513 \text{ V}}
 \end{aligned}$$

2. La tensión en bornes de una cuba electrolítica –dejando aparte posibles fenómenos de sobretensión– es igual a la diferencia de potencial entre sus electrodos, y el potencial de cada uno de ellos viene dado por la ecuación de Nernst:

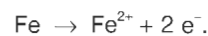
$$E = E^0 - 2,303 \cdot \frac{RT}{nF} \cdot \log C$$

En esta ecuación:

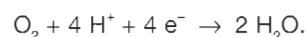
- E es el potencial de electrodo en unas determinadas condiciones de temperatura y concentración.
- E^0 es el potencial de electrodo estándar del elemento.
- R es la constante de los gases perfectos ($8,31 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$).
- T es la temperatura absoluta, expresada en kelvin.
- F es la constante de Faraday. Representa la carga eléctrica de 1 mol de electrones, cuyo valor equivale a 96 500 C.
- n es el número de electrones puestos en juego en la reacción.
- C es el producto de las concentraciones molares de las especies químicas presentes en el segundo miembro de la semirreacción de reducción del electrodo dividido entre el producto de las que aparecen en el primer miembro, elevadas cada una de ellas a su respectivo coeficiente estequiométrico.

La ecuación de Nernst pone de manifiesto la manera en que la temperatura influye en el potencial de los electrodos y, por consiguiente, en la tensión en bornes de la cuba electrolítica. Sin embargo, conviene matizar que una variación pequeña de temperatura apenas ejerce influencia alguna en la tensión de la cuba.

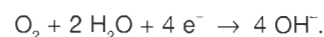
3. El hierro actuará como ánodo y se oxidará según la reacción:



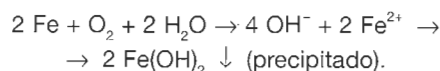
- En caso de que no existan otros iones metálicos disueltos que puedan reducirse, si la disolución es de carácter ácido, la reacción que tendrá lugar en presencia del oxígeno disuelto será:



- Si la disolución es neutra o básica y se encuentran presentes moléculas de oxígeno, se producirá la reacción de reducción:



En este caso la reacción global será:



Posteriormente el dihidróxido de hierro se oxida a trihidróxido.

Por lo tanto, el hierro se corroe, a pesar de que no existan inicialmente iones metálicos en la disolución.

SOLUCIONES a las Actividades de Síntesis

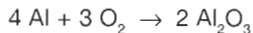
1. La diferencia fundamental que existe entre oxidación y corrosión es que esta última se trata de una oxidación que se verifica en un ambiente húmedo o en presencia de otras sustancias agresivas para un material en concreto. La corrosión es mucho más peligrosa para la vida de los materiales que la oxidación simple, pues en un medio húmedo la capa de óxido no se deposita sobre el material, sino que se disuelve en el vapor de agua de la atmósfera, acabando por desprenderse.
2. En la oxidación de algunos elementos, como, por ejemplo, el wolframio o el molibdeno, en vez de una ganancia se produce una pérdida lineal de peso, siendo en este caso la constante k_L negativa. Esto se debe a que los óxidos MoO_3

y WO_3 son muy volátiles y, debido a una reacción exotérmica rápida en su superficie, se evaporan casi en el mismo instante de su formación. A este tipo de oxidación se la conoce con el nombre de *oxidación catastrófica*.

3. Véase la respuesta a la actividad 1 de la página 34.
4. El material aleante debe poseer una energía de oxidación mayor y una velocidad de oxidación menor que el material al que protege. De esta manera, el material añadido se oxida primero debido a su mayor energía de oxidación, que frena el posterior proceso de oxidación de ambos materiales, que seguirá produciéndose, pero a una velocidad muy lenta. En el caso del hierro, el mejor aleante es el cromo, a pesar de tener

una energía menor y una velocidad de oxidación mayor que las del aluminio y silicio, pues en la aleación influye la facilidad con que se mezclan los átomos de hierro y aleante. Por ejemplo, un 18 % de cromo reduce en más de 100 veces la velocidad de oxidación del acero dulce a 900 °C. Esto constituye el fundamento de los llamados *aceros inoxidables*.

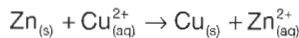
- Para preservar a los metales de la oxidación, además de la adición de aleantes, se pueden emplear *recubrimientos superficiales*, como el *dorado* o el *cromado*, si bien resultan menos efectivos que la protección por medio de aleantes, pues si se produce una rayadura en el recubrimiento o éste se agota al cabo del tiempo, el material queda en contacto directo con la atmósfera y se oxidará fácilmente, cosa que no sucede en las aleaciones inoxidables, ya que el aleante se oxidará primero, al ser su energía de oxidación mayor, y se regenerará la capa de óxido protectora.
- La oxidación del aluminio se verifica de acuerdo con la reacción:



El cálculo de la energía desprendida se verifica teniendo en cuenta que la masa atómica del aluminio es 26,97 y que la energía de oxidación del aluminio a 273 K es 1 045 kJ/mol de O₂:

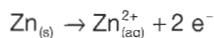
$$10 \text{ g Al} \cdot \frac{1 \text{ mol Al}}{26,97 \text{ g Al}} \cdot \frac{3 \text{ moles O}_2}{4 \text{ moles Al}} \cdot \frac{1 \text{ 045 kJ}}{1 \text{ mol O}_2} = \boxed{290,6 \text{ kJ}}$$

- En la pila Daniell tiene lugar la reacción:

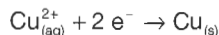


que podemos desdoblar en dos semirreacciones correspondientes a cada uno de los electrodos:

- Ánodo: Semirreacción de oxidación:



- Cátodo: Semirreacción de reducción:



En las condiciones del problema, los potenciales de reducción de los dos electrodos son:

$$\begin{aligned} E_{\text{Zn}} &= E_{\text{Zn}}^0 - 2,303 \cdot \frac{RT}{nF} \cdot \log \frac{1}{[\text{Zn}^{2+}]} = \\ &= -0,763 \text{ V} - 2,303 \cdot \frac{8,31 \frac{\text{J}}{\text{K} \cdot \text{mol}} \cdot 298 \text{ K}}{2 \cdot 96 \text{ 500} \frac{\text{C}}{\text{mol}}} \cdot \log \frac{1}{1,5 \text{ M}} = \\ &= -0,758 \text{ V} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} E_{\text{Cu}} &= E_{\text{Cu}}^0 - 2,303 \cdot \frac{RT}{nF} \cdot \log \frac{1}{[\text{Cu}^{2+}]} = \\ &= 0,337 \text{ V} - 2,303 \cdot \frac{8,31 \frac{\text{J}}{\text{K} \cdot \text{mol}} \cdot 298 \text{ K}}{2 \cdot 96 \text{ 500} \frac{\text{C}}{\text{mol}}} \cdot \log \frac{1}{0,5 \text{ M}} = 0,328 \text{ V} \end{aligned}$$

Por lo tanto, la fuerza electromotriz de la pila Daniell será:

$$\begin{aligned} E_{\text{pila}} &= E_{\text{cátodo}} - E_{\text{ánodo}} = E_{\text{Cu}} - E_{\text{Zn}} = \\ &= 0,328 \text{ V} - (-0,758 \text{ V}) = \boxed{1,086 \text{ V}} \end{aligned}$$

O también:

$$\begin{aligned} E_{\text{pila}} &= E_{\text{Cu}} - E_{\text{Zn}} = 0,337 \text{ V} - (-0,763 \text{ V}) - \\ &- 2,303 \cdot \frac{8,31 \frac{\text{J}}{\text{K} \cdot \text{mol}} \cdot 298 \text{ K}}{2 \cdot 96 \text{ 500} \frac{\text{C}}{\text{mol}}} \cdot \log \frac{[\text{Zn}^{2+}]}{[\text{Cu}^{2+}]} = \\ &= 1,10 \text{ V} - 2,303 \cdot \frac{8,31 \frac{\text{J}}{\text{K} \cdot \text{mol}} \cdot 298 \text{ K}}{2 \cdot 96 \text{ 500} \frac{\text{C}}{\text{mol}}} \cdot \log \frac{1,5 \text{ M}}{0,5 \text{ M}} = \\ &= 1,10 \text{ V} - 0,014 \text{ V} = \boxed{1,086 \text{ V}} \end{aligned}$$

- Es un proceso de corrosión selectiva, consistente en la eliminación preferencial del zinc que se encuentra aleado con el cobre en los latones. De esta forma, el latón se convierte en una matriz de cobre débil y esponjosa.
- Para proteger galvánicamente al hierro de la corrosión, entre los metales citados se pueden utilizar:
 - oro y platino (protección catódica),
 - magnesio y zinc (protección anódica).
- Cuando se calienta un acero inoxidable los límites de grano absorben el cromo de sus zonas limítrofes, formándose precipitados de carburo de cromo, lo que provoca que las regiones cercanas a dichos límites se encuentren desprotegidas frente a la oxidación. Para solucionar el problema se pueden añadir elementos estabilizadores, tales como titanio o niobio, que impiden la formación de los precipitados de carburo de cromo.
- Pintar un acero galvanizado no es un buen medio de protección, ya que si bien es cierto que la pintura frena la corrosión del zinc, en caso de un arañazo profundo que atraviese el recubrimiento y llegue hasta el acero, éste se corroerá mucho más aprisa que si la pintura no estuviese presente, ya que la superficie de zinc expuesta al ambiente será muy pequeña y, por lo tanto, su grado de protección, bajo.
- El *acero galvanizado* (acero recubierto de una fina capa de zinc) se obtiene haciendo pasar al acero a través de un baño de zinc fundido o electrodepositando zinc sobre su superficie. El zinc es anódico respecto al acero y actúa como «ánodo de sacrificio», corroyéndose en presencia de una atmósfera agresiva, y evitando así el deterioro del acero incluso en el caso de que se produzca un arañazo que deje algo de su superficie al descubierto. El espesor de la capa de zinc depositada es del orden de decenas de micrómetros.
- La corrosión se puede prevenir o controlar por medio de diferentes métodos, aunque en muchas ocasiones, desde el punto de vista económico, resulta más rentable sustituir cada cierto tiempo el elemento corroído, en vez de aplicarle alguno de los métodos de protección conocidos. Entre ellos se pueden citar los siguientes:
 - Selección de materiales resistentes a la corrosión; por ejemplo, aceros inoxidables o algunos tipos de cerámicos.
 - Utilización de recubrimientos metálicos (acero galvanizado, hojalata...), inorgánicos (acero vidriado...) u orgánicos (pinturas...).
 - Seguimiento de unas normas de diseño adecuadas.
 - Alteración del entorno, haciéndolo menos corrosivo.
 - Protección catódica.
 - Protección anódica.

Para un análisis más detallado de estos métodos, véanse las páginas 42 a 46 del texto.

14. El anodizado del aluminio consiste en la formación sobre la superficie de este metal de una capa de óxido compacto que lo protege de una posterior oxidación.

El proceso se lleva a cabo electrolíticamente, utilizando baños ácidos, por lo general de ácido sulfúrico, y obteniéndose capas de unas 3 centésimas de milímetro de espesor, que confieren al aluminio una gran resistencia al desgaste y a la abrasión.

Esta capa de óxido queda fuertemente adherida al metal, aunque posee una cierta porosidad. Por este motivo, la pieza de aluminio se sumerge posteriormente en agua hirviendo, para conseguir que la capa de óxido se compacte e impermeabilice.

En algunos casos, las piezas de aluminio anodizado se recubren posteriormente de una capa de pintura o barniz.

15. Para la fabricación del **cuerpo de la cisterna** han de emplearse materiales impermeables al agua y resistentes a la corrosión. Con este objeto, suelen utilizarse materiales cerámicos esmaltados (loza sanitaria), y también, con menos frecuencia, metales galvanizados, aleaciones de latón, aleaciones inoxidables o materiales plásticos. Los metales galvanizados, las aleaciones de latón y los materiales plás-

ticos no son aconsejables desde el punto de vista estético, mientras que las aleaciones inoxidables resultan excesivamente caras, por lo que sólo se emplean en aviones, barcos, trenes, etc. y, en general, en aquellos casos en que la cisterna se encuentra sometida a vibraciones.

El material constituyente de la **boya** ha de ser de baja densidad y resistente a la corrosión. Suele utilizarse el poliuretano que, además, es fácilmente conformable. También se pueden emplear madera, corcho, recipientes herméticos o cuerpos cilíndricos. La madera posee el inconveniente de que termina destruyéndose como consecuencia de su contacto continuo con el agua. El corcho, por su parte, aunque más resistente y menos denso que la madera, resulta más caro. Los recipientes herméticos, contruidos de materiales plásticos, pierden hermeticidad en el transcurso del tiempo. Por último, los cuerpos cilíndricos cerrados por su parte superior, que son los que se emplean en la actualidad, precisan de un eje rígido para evitar su volteo.

En lo que respecta a los **mecanismos** de vaciado y llenado (émbolo, varillas, guías, etc.), no sólo han de resistir la corrosión, sino también los esfuerzos a los que se ven sometidos. Por eso, se construyen generalmente con aleaciones metálicas, tales como los latones; si bien también se pueden utilizar aceros inoxidables (excesivamente caros) o materiales plásticos (que son muy baratos, aunque poco resistentes a los esfuerzos mecánicos).