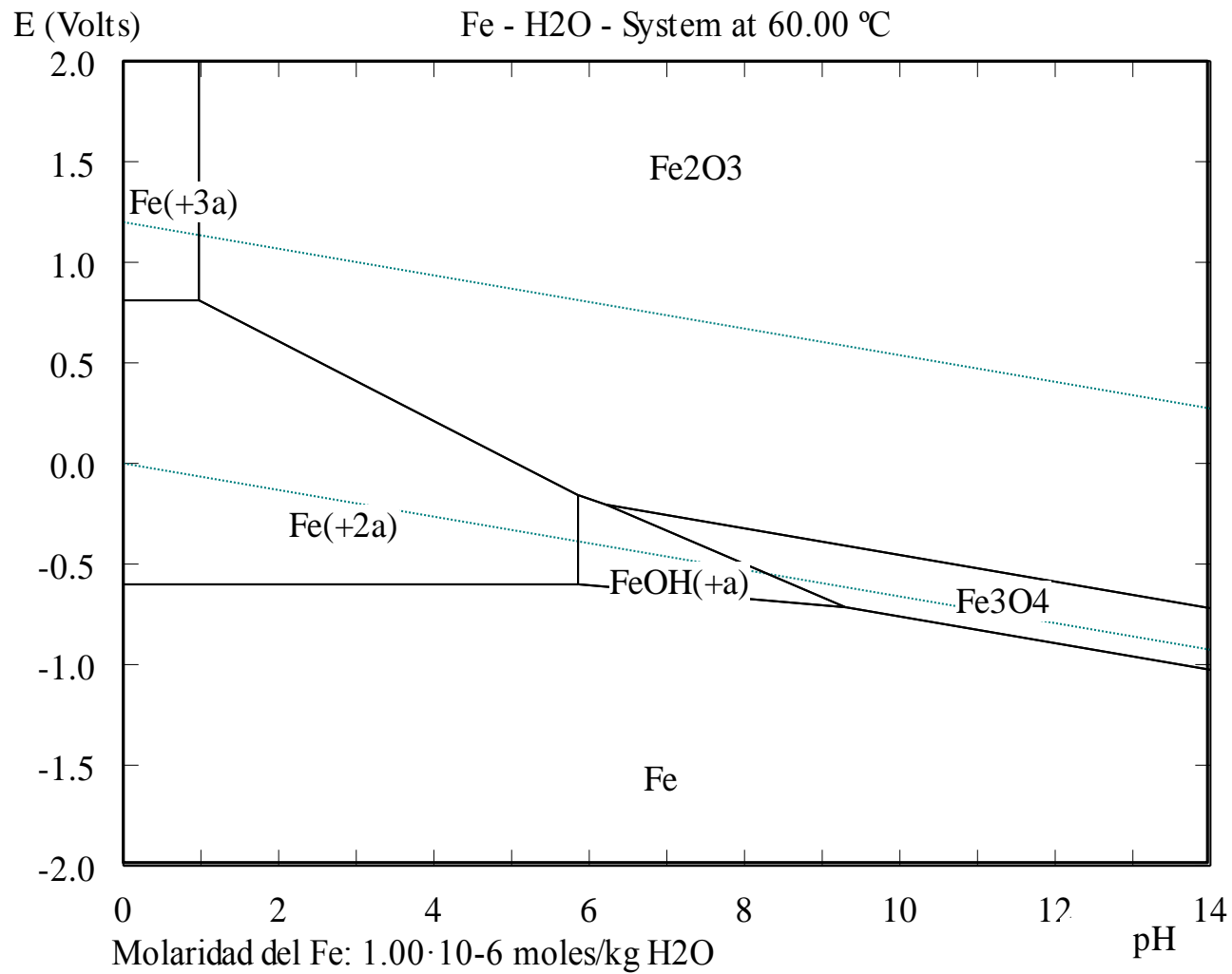


# Clase 3. Ingeniería Metalúrgica

Máster en Ingeniería de Minas

Curso 2014/2015



# PROTECCIÓN DE PRODUCTOS TERMINADOS OXIDACIÓN Y PROTECCIÓN DEL ACERO

OXIDACIÓN: (Volumen II, pp. 144-147)

CORROSIÓN: (Volumen II, pp. 157-161)

DATOS:

El 2% del PIB de un país se atribuye a los costes de degradación de los materiales (oxidación – corrosión)

En España solo se galvaniza el 7% del acero. En Alemania el 18% y en EE.UU el 28%.

**Tabla 0.2.- Potenciales Normales de oxidación (Uhlig)**

Reacciones	Potenciales normales de oxidación $E_0$ en voltios, a 25 °C	Reacciones	Potenciales normales de oxidación $E_0$ en voltios, a 25 °C
$\text{Li} = \text{Li}^+ + e^-$	3,05	$\text{Tl} = \text{Tl}^+ + e^-$	0,336
$\text{K} = \text{K}^+ + e^-$	2,93	$\text{Co} = \text{Co}^{2+} + 2e^-$	0,277
$\text{Ca} = \text{Ca}^{2+} + 2e^-$	2,87		
$\text{Na} = \text{Na}^+ + e^-$	2,71	$\text{Ni} = \text{Ni}^{2+} + 2e^-$	0,250
$\text{Mg} = \text{Mg}^{2+} + 2e^-$	2,37	$\text{Mo} = \text{Mo}^{3+} + 3e^-$	aprox. 0,2
$\text{Be} = \text{Be}^{2+} + 2e^-$	1,85	$\text{Sn} = \text{Sn}^{2+} + 2e^-$	0,136
$\text{U} = \text{U}^{3+} + 3e^-$	1,80	$\text{Pb} = \text{Pb}^{2+} + 2e^-$	0,126
$\text{Hf} = \text{Hf}^{4+} + 4e^-$	1,70	$\text{H}_2 = 2\text{H}^+ + 2e^-$	0,000
$\text{Al} = \text{Al}^{3+} + 3e^-$	1,66	$\text{Cu} = \text{Cu}^{2+} + 2e^-$	-0,337
$\text{Ti} = \text{Ti}^{2+} + 2e^-$	1,63		
$\text{Zr} = \text{Zr}^{4+} + 4e^-$	1,53	$2\text{Hg} = \text{Hg}_2^{2+} + e^-$	-0,789
$\text{Mn} = \text{Mn}^{2+} + 2e^-$	1,18	$\text{Ag} = \text{Ag}^+ + e^-$	-0,800
$\text{Nb} = \text{Nb}^{3+} + 3e^-$	aprox. 1,1	$\text{Pd} = \text{Pd}^{2+} + 2e^-$	-0,987
$\text{Zn} = \text{Zn}^{2+} + 2e^-$	0,763	$\text{Hg} = \text{Hg}^{2+} + 2e^-$	-0,854
$\text{Cr} = \text{Cr}^{3+} + 3e^-$	0,74	$\text{Pt} = \text{Pt}^{2+} + 2e^-$	aprox. -1,2
$\text{Ga} = \text{Ga}^{3+} + 3e^-$	0,53	$\text{Au} = \text{Au}^{3+} + 3e^-$	-1,50
$\text{Fe} = \text{Fe}^{2+} + 2e^-$	0,440		
$\text{Cd} = \text{Cd}^{2+} + 2e^-$	0,403		
$\text{In} = \text{In}^{3+} + 3e^-$	0,342		

**TABLA 0.1.**

*Electronegatividad creciente de metales, calculada según el criterio de Pauling (eV)*

Cs .....	0,79	V .....	1,63
Rb .....	0,82	Zn .....	1,65
K .....	0,82	Cr .....	1,66
Ba .....	0,89	Cd .....	1,69
Na .....	0,93	In .....	1,78
Sr .....	0,95	Ga .....	1,81
Li .....	0,98	Fe .....	1,83
Ca .....	1,-	Co .....	1,88
La .....	1,10	Cu .....	1,90
Ce .....	1,12	Si .....	1,90
Pr .....	1,13	Ni .....	1,91
Nd .....	1,14	Ag .....	1,93
Sn .....	1,17	Sn .....	1,96
Gd .....	1,20	Hg .....	2,-
Dy .....	1,22	Ge .....	2,01
Y .....	1,22	Ge .....	2,01
Ho .....	1,23	Bi .....	2,02
Er .....	1,24	Sb .....	2,05
Lu .....	1,27	Mo .....	2,16
Pu .....	1,28	As .....	2,18
Mg .....	1,31	Pd .....	2,20
Zr .....	1,33	Ir .....	2,20
Sc .....	1,36	Rh .....	2,28
Np .....	1,36	Pt .....	2,28
U .....	1,38	Pb .....	2,33
Ti .....	1,54	W .....	2,36
Be .....	1,57	Au .....	2,54
Mn .....	1,55	Se .....	2,55
Al .....	1,16		

**Tabla 13.1.** Potenciales de electrodo de reducción estándar, a 25 °C

	Reacción de reducción	Potencial de reducción estándar, $E^\circ$ , V (frente al electrodo de hidrógeno)
↑ Más catódico (menor tendencia a la corrosión)	$\text{Au}^{3+} + 3e^- \rightarrow \text{Au}$	+1,498
	$\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4e^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$	+1,229
	$\text{Pt}^{2+} + 2e^- \rightarrow \text{Pt}$	+1,200
	$\text{Ag}^+ + e^- \rightarrow \text{Ag}$	+0,799
	$\text{Hg}_2^{2+} + 2e^- \rightarrow 2\text{Hg}$	+0,788
	$\text{Fe}^{3+} + 2e^- \rightarrow \text{Fe}^{2+}$	+0,771
	$\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4e^- \rightarrow 4(\text{OH})^-$	+0,401
	$\text{Cu}^{2+} + 2e^- \rightarrow \text{Cu}$	+0,337
	$\text{Sn}^{4+} + 2e^- \rightarrow \text{Sn}^{2+}$	+0,150
	$2\text{H}^+ + 2e^- \rightarrow \text{H}_2$	+0,000
↓ Más anódico (mayor tendencia a la corrosión)	$\text{Pb}^{2+} + 2e^- \rightarrow \text{Pb}$	-0,126
	$\text{Sn}^{2+} + 2e^- \rightarrow \text{Sn}$	-0,136
	$\text{Ni}^{2+} + 2e^- \rightarrow \text{Ni}$	-0,250
	$\text{Co}^{2+} + 2e^- \rightarrow \text{Co}$	-0,277
	$\text{Cd}^{2+} + 2e^- \rightarrow \text{Cd}$	-0,403
	$\text{Fe}^{2+} + 2e^- \rightarrow \text{Fe}$	-0,440
	$\text{Cr}^{3+} + 3e^- \rightarrow \text{Cr}$	-0,744
	$\text{Zn}^{2+} + 2e^- \rightarrow \text{Zn}$	-0,763
	$\text{Al}^{3+} + 3e^- \rightarrow \text{Al}$	-1,662
	$\text{Mg}^{2+} + 2e^- \rightarrow \text{Mg}$	-2,363
$\text{Na}^{2+} + 1e^- \rightarrow \text{Na}$	-2,714	

\* Las reacciones se escriben como semiceldas anódicas. La reacción de semicelda más negativa, la más anódica, presenta la mayor tendencia a que aparezca la corrosión u oxidación.

### CUADRO 8.4

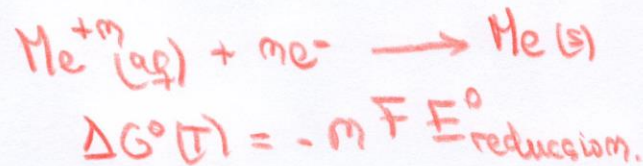
*Potenciales estándar de electrodo, a 298 K, en disolución acuosa*

<i>Reacción de electrodo</i>	$E_M^\circ (\phi_{H_2} - \phi_M)/V$	<i>Reacción de electrodo</i>	$E_M^\circ (\phi_{H_2} - \phi_M)/V$
$Li^+ + 1e^- \rightleftharpoons Li$	-3,05	$Ni^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Ni$	-0,23
$K^+ + 1e^- \rightleftharpoons K$	-2,93	$Sn^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Sn$	-0,14
$Ca^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Ca$	-2,84	$Pb^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Pb$	-0,13
$Na^+ + 1e^- \rightleftharpoons Na$	-2,71	$H^+ + 1e^- \rightleftharpoons 1/2 H_2 (g)$	0,00
$Mg^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Mg$	-2,36	$Sn^{4+} + 2e^- \rightleftharpoons Sn^{2+}$	+0,15
$Al^{3+} + 3e^- \rightleftharpoons Al$	-1,67	$Cu^{2+} + e^- \rightleftharpoons Cu^+$	+0,16
$Mn^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Mn$	-1,18	Calomelanos saturado en cloruro	+0,2415
$Zn^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Zn$	-0,76	$Cu^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Cu$	+0,34
$Cr^{3+} + 3e^- \rightleftharpoons Cr$	-0,74 (sol. ácida)	$Fe^{3+} + e^- \rightleftharpoons Fe^{2+}$	+0,77
$Fe^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Fe$	-0,44	$Ag^+ + 1e^- \rightleftharpoons Ag$	+0,80
$Cr^{3+} + e^- \rightleftharpoons Cr^{2+}$	-0,42 (sol. ácida)	$Hg^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Hg$	+0,85
$Cd^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Cd$	-0,40	$Au^{3+} + 3e^- \rightleftharpoons Au$	+1,52
$Co^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Co$	-0,28		

## GALVANIC SERIES In Flowing Seawater

<i>Alloy</i>	<i>Voltage Range of Alloy vs. Reference Electrode*</i>
Magnesium	-1.60 to -1.63
Zinc	-0.98 to -1.03
Aluminum Alloys	-0.70 to -0.90
Cadmium	-0.70 to -0.76
Cast Irons	-0.60 to -0.72
Steel	-0.60 to -0.70
Aluminum Bronze	-0.30 to -0.40
Red Brass, Yellow Brass, Naval Brass	-0.30 to -0.40
Copper	-0.28 to -0.36
Lead-Tin Solder (50/50)	-0.26 to -0.35
Admiralty Brass	-0.25 to -0.34
Manganese Bronze	-0.25 to -0.33
Silicon Bronze	-0.24 to -0.27
400 Series Stainless Steels**	-0.20 to -0.35
90-10 Copper-Nickel	-0.21 to -0.28
Lead	-0.19 to -0.25
70-30 Copper-Nickel	-0.13 to -0.22
17-4 PH Stainless Steel †	-0.10 to -0.20
Silver	-0.09 to -0.14
Monel	-0.04 to -0.14
300 Series Stainless Steels ** †	-0.00 to -0.15
Titanium and Titanium Alloys †	+0.06 to -0.05
Inconel 625 †	+0.10 to -0.04
Hastelloy C-276 †	+0.10 to -0.04
Platinum †	+0.25 to +0.18
Graphite	+0.30 to +0.20

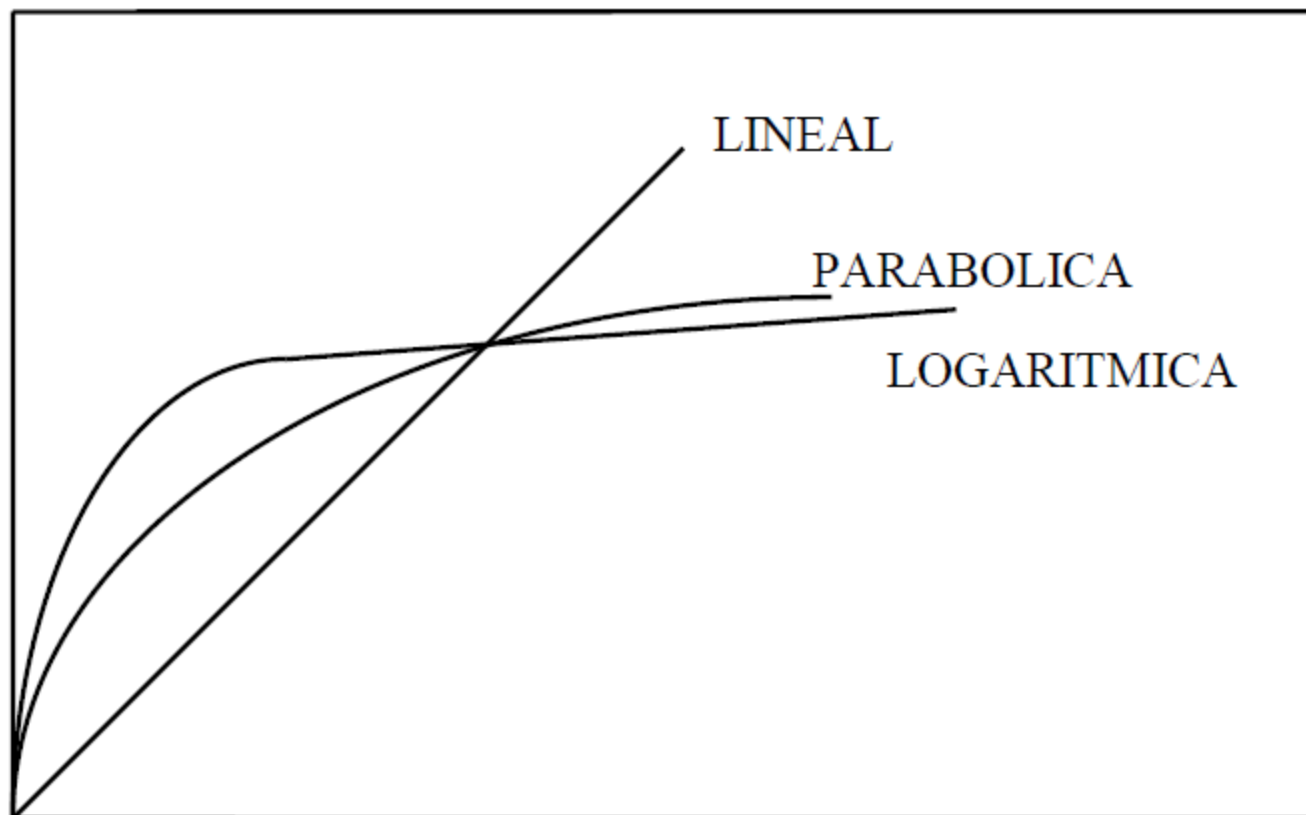
Figura 2. Serie galvánica en agua de mar





## LEYES DE VELOCIDAD DE OXIDACION

INCREMENTO  
DE MASA POR  
UNIDAD DE  
AREA

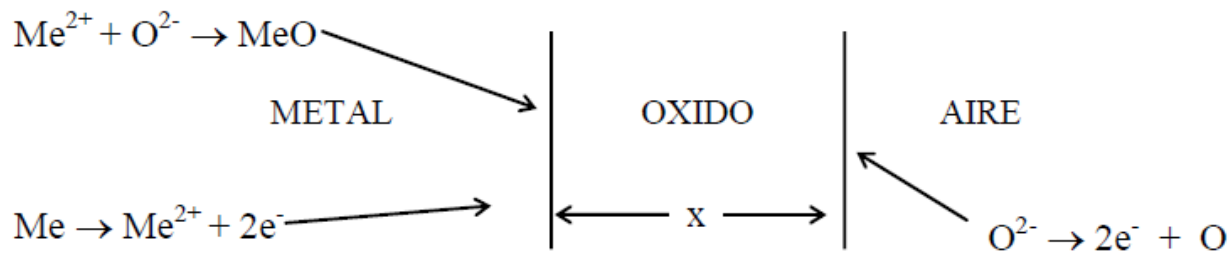


LINEAL

PARABOLICA

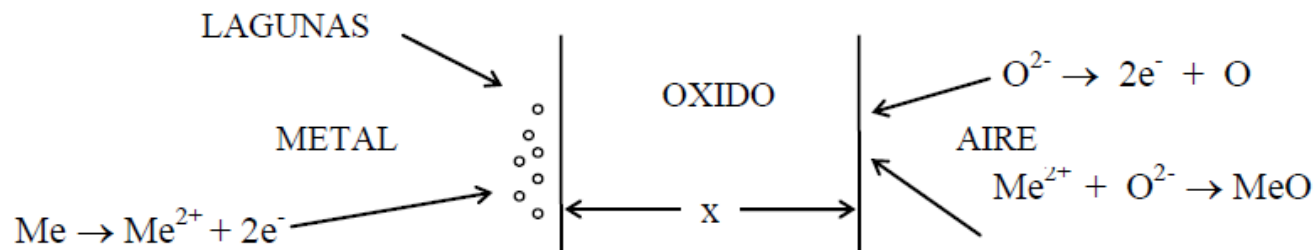
LOGARITMICA

TIEMPO



Caso I - El catión  $Me^{2+}$  difunde muy lentamente en la capa de óxido. El crecimiento del óxido tiene lugar en la interfase metal - óxido.

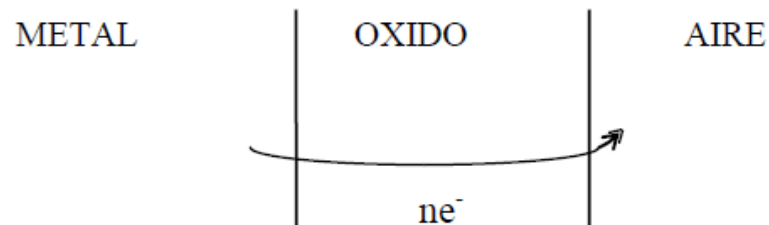
Ejemplos: Ti, Zr y U.



Caso II - El anión  $O^{2-}$  difunde muy lentamente en la capa de óxido. El crecimiento del óxido tiene lugar en la interfase óxido - aire.

Existe una elevada concentración de lagunas en la interfase metal - óxido.

Ejemplos: Cu, Fe, Cr y Co.



Caso III - El transporte de electrones es muy lento. El óxido puede crecer muy lentamente en la interfase óxido - aire o metal - óxido dependiendo de la difusividad de los cationes,  $Me^{2+}$ , o aniones,  $O^{2-}$ .

Ejemplo: Al.