

EFFECTOS DEL pH EN LA PASIVACION Y PICADO DE METALES

A.D. Keitelman, J.R. Galvele (Dpto. de Materiales, C.N.E.A.)

RESUMEN: Se estudió el comportamiento anódico, picado e inhibición del picado de hierro de alta pureza en soluciones de sulfato de sodio en medio ácido y alcalino (pH 2,7, pH 9,0, pH 10,0 sin buffers y pH 9,2 con buffer borato). Mediante curvas de polarización anódica y ensayos con raspado de la superficie se determinaron potenciales de picado en soluciones de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0,5 M, pH 9,0 y pH 10,0.

Sus valores resultaron ser muy cercanos al potencial de corrosión obtenido en una solución de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0,5 M pH 2,7, similar a la existente en el interior de las picaduras. El potencial de picado en solución de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0,5 M con buffer borato resultó 50mV más alto que el medido en soluciones sin buffer. Se midió además el potencial de inhibición del picado en solución de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0,5 M pH 10,0, obteniéndose un valor muy cercano al potencial de pasivación hallado en solución ácida.

Los resultados obtenidos se interpretan de acuerdo con el modelo de iniciación y crecimiento del picado basado en la acidificación localizada. El potencial de picado es el mínimo potencial que permite producir y mantener una solución ácida en contacto con el metal. Por su parte, el potencial de inhibición del picado corresponde al potencial por encima del cual el metal se vuelve pasivo en una solución ácida similar a la del interior de las picaduras.

pH Effect on Metal Passivation and Pitting

SUMMARY: The anodic behaviour of high purity iron in 0,5 M sodium-sulphate solutions was studied. Experiments were made in both acid and alkaline solutions (pH 2,7, pH 9,0, pH 10,0 without buffers; and pH 9,2 with borate buffer). Anodic polarization curves, and surface scratching experiments, showed pitting potential in 0,5 M  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  pH 9,0 and pH 10,0 solutions. Their values were very close to the corrosion potential obtained in a 0,5 M  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , pH 2,7, pit-like solution. The pitting potential in a borate buffered 0,5 M  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  solution was 50mV higher than that in the unbuffered solutions. The pitting inhibition potential measured in a 0,5 M  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  solution, pH 10,0 was very close to the passivation potential found in the pit-like solution. All these facts can be explained by the localized acidification mechanism for pitting. The pitting potential is the minimum potential at which an acidified solution can be produced and maintained in contact with the dissolving metal. Similarly, the pitting inhibition potential is the electrode potential at which the metal becomes passive in the pit-like solution.



## INTRODUCCION

El picado de metales es un fenómeno de corrosión caracterizado por la localización del ataque en áreas muy pequeñas de la superficie metálica, donde la disolución puede ser hasta  $10^6$  veces superior a la del resto de la misma, que permanece pasiva. Para que exista esta forma de ataque, es necesaria la presencia en el medio corrosivo de iones agresivos, como los haluros, perclorato, nitrato, sulfato. Pero además el picado sólo aparece una vez que el metal ha superado un potencial crítico, llamado "Potencial de Picado" ( $E_p$ ) que depende del metal o aleación y de la composición del medio. Asimismo diversos autores (1,3) han descrito la existencia -en algunos sistemas- de un potencial más positivo que el de picado, por encima del cual la superficie metálica vuelve a ser pasiva, inhibiéndose la aparición del picado, por lo que se lo ha llamado "Potencial de Inhibición de Picado" ( $E_i$ ).

## EL MODELO

Partiendo de la numerosa evidencia experimental disponible, se ha propuesto (4-6) a la acidificación localizada como paso controlante del proceso de picado. De acuerdo con esta idea la disolución dentro de una picadura nucleada en medio débilmente ácido, neutro o alcalino, corresponde a la que tendría toda la superficie en medio ácido. En consecuencia  $E_p$  sería el mínimo valor de potencial que permite producir y mantener una solución ácida en contacto con el metal, proponiéndose la relación  $E_p \geq E_c^*$  donde  $E_c^*$  es el potencial de corrosión del metal en una solución ácida similar a la del interior de las picaduras. En forma análoga se propone la relación  $E_i = E_{pas}$ , donde  $E_{pas}$  es el potencial por encima del cual el metal en solución ácida se vuelve pasivo. En el presente trabajo se estudió el comportamiento anódico del hierro de alta pureza en soluciones de sulfato de sodio para verificar la validez de este mecanismo.

## ESTUDIOS PREVIOS EN MEDIOS SIMILARES

Muchos investigadores (2,7-16) han estudiado la influencia del ión sulfato en la corrosión del hierro-Freiman y Kolotyrkin estudiaron las condiciones bajo las cuales ocurren dos transiciones de estado activo-pa-

sivo en este sistema (7).

Demostraron que el potencial de la segunda transición es independiente del pH en el rango de pH 2-12, en soluciones de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0.5M con y sin buffer. Vetter y Strehblow (2) demostraron más tarde que este segundo estado pasivo estaba asociado a un proceso de picado e identificaron la segunda pasivación como el potencial de inhibición descrito por Schwenk (1). Encontraron que  $E_i = +480\text{mV}$  en soluciones de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0.5M, pH 4.6, pH 8.0 y pH 9,3 con buffer ftalato o borato según el caso.

Gibbs y Cohen (8) trabajando en soluciones de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0,15N pH 8.4, hicieron notar cuanto depende la forma de la curva de polarización anódica, tanto del grado de oxidación inicial en aire de la superficie del hierro, como del tiempo de polarización. Para probetas sometidas a una reducción-catódica completa encontraron un potencial de ruptura  $E = -385\text{mV}$ . A potenciales mucho más altos las picaduras se volvían tan numerosas que aparentaban un ataque general. Smialowska (9) por su parte examinó la nucleación y propagación de picaduras en  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0.5M, pH 7. Observó picado en el rango de -50 hasta alrededor de + 475 mV. Una polarización prolongada en esta región de potenciales produjo integración de las picaduras y corrosión generalizada. A potenciales anódicos mas altos se obtuvo pasividad. Finalmente Kodama (10), trabajando con  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  en el rango de concentración de  $10^{-4}$  a  $10^{-1}$  M en soluciones de borato pH 8.45, encontró que los potenciales de picado resultaban menos nobles y la corriente de las picaduras más alta, con un aumento en la concentración de sulfato.

#### OBJETO DEL TRABAJO

El presente trabajo trata principalmente de describir el comportamiento electroquímico del hierro en soluciones de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0.5M pH 9.0, pH 10.0 y pH 9.2 con buffer borato 0.005M. Debido a que se han encontrado (17) soluciones con pH bajo en el interior de picaduras en hierro, y no es dable esperar cambios importantes de concentración del electrolito en las etapas iniciales de crecimiento de las picaduras (4,18), en el presente trabajo se seleccionó una solución de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0.5 M pH 2.7 para representar una composición similar a la existente en el interior de las mismas. Las medidas de potenciales de picado y de inhibición de picado por técnicas potencioestáticas y de raspado (19) permitieron obtener los potenciales a los cuales las picaduras crecen de muy pequeñas dimensiones a un tamaño visible. También se realizaron observaciones de las muestras y de-

la morfología del picado por medio de microscopía óptica y microscopía electrónica de barrido. Se encontró un muy buen acuerdo entre  $E_p - E_c$  y  $E_c^* - E_{pas}$  respectivamente, como lo prevé el mecanismo de acidificación.

## PARTE EXPERIMENTAL

### 1) Equipos y Aparatos

Los ensayos se realizaron en una celda electrolítica de vidrio Pyrex con paredes dobles para permitir la circulación de agua termostatzada a  $25 \pm 0,5^\circ\text{C}$ .

Como contraelectrodo se usó alambre de platino.

La medición del potencial de las probetas se realizó con un capilar de Luggin, usando un electrodo de  $\text{Hg}_2\text{SO}_4/\text{HG}$ , como electrodo de referencia. En lo sucesivo todos los potenciales se refieren a la escala del electrodo normal de hidrógeno (E.N.H.).

El potencial se controló con un potenciostato electrónico LYP y se midió con un milivoltímetro electrónico de la misma marca. Las corrientes se registraron con un registrador Tacussel TI 20 G. el pH de las soluciones se controló con un pH - metro Seibold.

### 2).Soluciones

El comportamiento anódico del hierro de alta pureza se estudió en las siguientes soluciones: (i)  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0,5M (pH 2.7, 9 y 10) (ii)  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0,5M +  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  0,005M, pH 9,2. Las soluciones se prepararon con reactivos para análisis y agua destilada y se desairearon en la celda electrolítica antes y durante los ensayos mediante el burbujeo de nitrógeno 99,99 % purificado según el método de Gilroy y Maine (20).

El pH de las soluciones se ajustó con  $\text{H}_2\text{SO}_4$  o con  $\text{NaOH}$  según el caso, salvo en la solución con tetraborato decahidrato, que tiene espontáneamente un pH = 9,2.

### 3) Preparación de las probetas

En las experiencias en medio alcalino se utilizaron barras cilíndricas de 5mm. de diámetro de Fe 99,999% de Gallar-Schlesinger (Inglaterra).

El material se cortó dando cilindritos de 12 mm. de longitud aproximadamente que se decaparon con  $\text{HNO}_3$  10%. En una de las caras de sección circular se les soldó con una gota de estaño un alambre de cobre como contacto eléctrico.

Para reducir la caída óhmica debida a la intensa disolución a pH 2,7, se utilizó en este medio alambre de Fe 99,99 % de 1mm de diámetro, de Leico Industries Inc. (USA), que se cortó en probetas de 12mm de longitud, soldándoles en idéntica forma alambre de cobre en uno de sus extremos.

Tanto el contacto eléctrico como la superficie lateral se cubrieron con resina epoxi hasta dejar una superficie expuesta de  $0,1 \text{ cm}^2$  aproximadamente.

Todas las probetas se fijaron con resina epoxi al extremo de un tubo de vidrio Pyrex de 5 mm de diámetro y 22 cm. de largo. Aquellas de superficie plana usadas para las experiencias en medio alcalino, se debastaron hasta papel de lija malla 600 y se pulieron con alúmina de 1 y 0,3 micrones sucesivamente, hasta obtener una superficie especular. Las probetas en forma de alambre fueron debastadas hasta papel de lija malla 600 y luego sometidas a un decapado final con  $\text{HNO}_3$  diluido.

Previo a todas las experiencias se realizó una reducción catódica en la solución de trabajo, a una densidad de corriente de  $50 \mu\text{a}/\text{cm}^2$  durante 20 minutos, con el objeto de eliminar el óxido inicial de la superficie.

#### 4) Procedimiento experimental

En soluciones de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0,5M pH 2,7 se trazaron curvas de polarización potencioestáticas cuasiestacionarias, variando el potencial a partir del potencial de corrosión ( $-410 \pm 10\text{mV}$ ) en escalones de 50mV midiendo la corriente luego de esperar cinco minutos en cada punto.

En  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0,5M pH 9 y pH 10 se trazaron curvas de polarización potencioestáticas ascendentes y descendentes esperando 10 minutos antes del cambio de potencial. También se realizaron curvas corriente-tiempo con tiempos de exposición de 120 minutos como mínimo, con y sin raspado de la muestra. La superficie del metal se raspó con una punta de SiC montada con resina epoxi en el capilar de Luggin.

En  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0,5M +  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  0,005M, pH 9,2 inicialmente se trazaron curvas de polarización potencioestáticas con raspado del electro

do, esperando diez minutos después de raspar antes de cambiar el potencial. Las curvas de polarización ascendentes se iniciaron en el potencial de corrosión alrededor de  $-500\text{mV}$ . Las curvas de polarización descendentes comenzaron a  $+1300\text{mV}$ ,  $200\text{mV}$  por debajo de la zona de evolución apreciable de oxígeno.

Asimismo se realizaron en este medio experiencias de crecimiento de picaduras a potencial constante luego de raspar la superficie de las probetas. Se midió el diámetro de las picaduras con un microscopio provisto de ocular graduado y suponiendo que las picaduras crecen a velocidad constante, se calculó por la ley de Faraday la densidad de corriente en su interior, de acuerdo a la ecuación:

$$\text{Densidad de corriente (A/cm}^2\text{)} = \frac{r \cdot d \cdot F}{T \cdot E} \quad (1)$$

donde  $r$  es el radio de la picadura (en  $\text{cm}$ ),  $d$  es la densidad del metal (en  $\text{g/cm}^3$ ),  $F$  es la constante de Faraday,  $t$  es el tiempo de exposición (en segundos) y  $E$  es el peso equivalente del metal, suponiendo que el Fe se disuelve como  $\text{Fe}^{+2}$ .

## RESULTADOS

La figura 1 muestra la curva de polarización anódica del Fe en  $\text{Na}_2\text{SO}_4$   $0,5\text{M}$ ,  $\text{pH } 2,7$ . En la región entre  $E_c = -410\text{mV}$  y  $+500\text{mV}$  se observa un intenso ataque de las probetas. Entre  $+500$  y  $+1600$  hay una zona de corrientes bajas (ca.  $10^{-5} \text{ A/cm}^2$ ) con leve ataque de la superficie. A potenciales más positivos comienza a ser notable la evolución de  $\text{O}_2$ , que resulta acompañada de intensa disolución.

En la figura 2 se muestra la curva de polarización cuasiestacionaria en  $\text{Na}_2\text{SO}_4$   $0,5\text{M}$   $\text{pH } 9$ , comparándose medidas en sentido ascendente y descendente. La densidad de corriente se mantiene en el orden de  $10^{-4} \text{ A/cm}^2$  y las probetas presentan un ataque leve. Para caracterizar mejor el comportamiento en este medio, -dado que los puntos de la figura 2 no corresponden a valores estacionarios-, se realizaron curvas corriente-tiempo, algunas de las cuales se presentan en la figura 3. La densidad de corriente es del orden de  $10^{-4}$  -  $10^{-3} \text{ A/cm}^2$ , no mostrando su valor una dependencia del potencial aplicado. Asimismo se puede observar la dispersión existente para un mismo valor de potencial, que parece estar relacionada con la superposición del picado con la disolución general. En efecto, a potencia

les menores que  $-390\text{mV}$ , se observó ataque general. A potenciales más altos que este valor las muestras presentaron picado y disolución general.

Debido a la dispersión mencionada en las curvas corriente -tiempo a un mismo potencial, la aparición de picado se determinó metalográficamente. Para tiempos similares de exposición se pueden encontrar, acompañando al picado: ataque general de distinta intensidad (Fig. 4), superficie prácticamente pasiva (Fig. 5), disolución con revelado de los límites de grano (Fig. 6). Las picaduras son de forma hexagonal, siguiendo planos cristalográficos, y evolucionan con el tiempo hacia la forma semiesférica. Las probetas en general están cubiertas de un leve ppdo. verde, que se elimina al lavar la superficie. En este medio los ensayos por raspado no provocaron variaciones significativas de la densidad de corriente, ni las picaduras se nuclearon en la raspadura en estas condiciones.

Para tratar de estudiar el fenómeno de picado sin interferencias del ataque general, se realizaron ensayos a pH 10. Se observan en el rango de potenciales estudiado (de  $-540$  a  $+1200\text{mV}$ ) 3 zonas: (I) Entre el potencial de corrosión  $E_c \approx -540\text{ mV}$  y  $-400\text{ mV}$ , (II) entre  $-400\text{ mV}$  y ca.  $+500\text{ mV}$ , (III) entre  $+500\text{ mV}$  y  $+1200\text{ mV}$ .

En la figura 7 se muestran curvas corriente-tiempo representativas de las dos primeras regiones. En la zona I la densidad de corriente decrece rápidamente desde un pico de alta corriente en los primeros minutos hasta valores del orden del  $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ , que se mantienen por más de 3 horas. Es una zona de pasividad, no observándose ataque en las probetas.

Alrededor de  $-400\text{mV}$  se encuentra un potencial de transición de estado pasivo-activo. A potenciales superiores, Zona II, la densidad de corriente alcanza un mínimo en unos pocos minutos y luego crece rápidamente hasta alcanzar valores de  $10^{-4}$  a  $10^{-3}\text{ A}/\text{cm}^2$  en 120 minutos. Las curvas corriente-tiempo a  $-390\text{mV}$  y potenciales superiores de la zona II, dan idea del tipo de ataque observado. Cuando la densidad de corriente es del orden de  $10^{-3}\text{ A}/\text{cm}^2$  se observan pequeñas picaduras con ataque general intenso (Fig. 8).

La probeta se cubre de un ppdo. esponjoso color verde, que se elimina al lavar, dejando la superficie rugosa. Cuando la densidad de corriente en los primeros minutos es del orden de  $10^{-5}\text{ A}/\text{cm}^2$  y crece a partir de un mínimo en forma monótona hasta alcanzar un valor de  $10^{-4}\text{ A}/\text{cm}^2$  en 2 horas, se observa picado, con el resto de la superficie pasiva. Dejan-

do crecer un film durante 90 minutos en la zona pasiva y luego llevándolo a la zona II se obtuvo sólo picado manteniéndose sin atacar el resto de la superficie.

Cerca de +500mV se produce la transición hacia la zona III que presenta densidades de corriente del orden de  $10^{-6}$  a  $10^{-5}$  A/cm<sup>2</sup>, pero con picos de corriente de hasta un orden de magnitud superiores a la corriente "base" en intervalos variables de 30 segundos a 10 minutos. La superficie de las probetas se muestra pasiva pero existe un intenso ataque en los bordes. La aparición de este ataque provocó una gran dispersión en las curvas corriente-tiempo registradas. sin embargo la observación microscópica de las muestras reveló que, exceptuando la corrosión en rendijas en los bordes, la superficie de las mismas se mantuvo pasiva.

Utilizando la técnica de raspado, luego de crecer un film a -490mV durante 90 minutos, el potencial de ruptura hallado realizando curvas de polarización ascendentes fue de  $-380 \pm 10$ mV. Por encima de este potencial se observó la aparición de pequeñas picaduras fuera de la raspadura.

Con curvas de polarización descendentes, a partir de +1200mV, también usando la técnica de raspado, previo crecimiento de un film a -490mV durante 90 minutos, se observaron densidades de corriente fluctuante en el orden de  $10^{-6}$  a  $10^{-5}$  A/cm<sup>2</sup>, con "picos" de corriente e intenso ataque en los bordes, tal como se observara en los ensayos corriente-tiempo. Cuando se alcanzan potenciales menores o iguales a +510mV, se produce un incremento de la densidad de corriente de un orden de magnitud respecto de la observada en la región de potenciales más altos, encontrándose picaduras nucleadas en la raspadura (Fig. 9). Estas picaduras comienzan siendo cristalográficas y evolucionan rápidamente a semiesféricas de fondo pulido. En probetas que no fueron prepasivadas se encuentran picaduras alrededor de la raspadura (Fig.10), tapadas con productos de corrosión. La zona raspada y sus alrededores presenta productos de corrosión marrones en esta zona de potenciales, en contraste con el precipitado verde observado a potenciales más bajos.

Comportamiento anódico del hierro en soluciones de sulfato con buffer borato.

En la fig. 11 se presentan curvas de polarización con raspado, ascendentes y descendentes en  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0,5M +  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  0,005M, pH 9,2.

Cuando se incrementó el potencial por encima del potencial de corrosión (ca.  $-520\text{mV}$ ), la densidad de corriente también aumentó hasta valores pequeños, del orden de  $1\ \mu\text{A}/\text{cm}^2$ , alcanzando un pico de  $5\text{-}6\ \mu\text{A}/\text{cm}^2$  alrededor de  $-450\text{mV}$ . A pesar de la apariencia de loop activo las probetas se mantuvieron pasivas en esta zona, apareciendo ocasionalmente algún ataque en los bordes. Por encima de  $-450\text{mV}$  la densidad de corriente comenzó a de crecer. En  $-350\text{mV}$  la densidad de corriente alcanzó un mínimo y a potenciales mas altos se encontró un brusco ascenso de dos órdenes de magnitud.

Se observó entre el potencial de corrosión y  $-350\text{mV}$  que las densidades de corriente no variaban significativamente con el tiempo luego del raspado. La corriente aumentaba después de raspar la superficie pero casi inmediatamente retornaba al valor inicial. Para potenciales más altos, por otra parte, la densidad de corriente aumentaba luego del raspado y continuaba creciendo con el tiempo en esta región.

Todas las muestras expuestas a potenciales más altos que  $-350\text{mV}$  se picaron y las densidades de corriente medidas corresponden principalmente a crecimiento de picaduras. Se observaron picaduras nucleadas en el centro y en los bordes de las muestras. No se observó nucleación preferencial en las raspaduras.

Las curvas de polarización anódica descendente se realizaron a partir de  $+1300\text{mV}$  (Fig.11). La curva mostró una zona pasiva hasta  $+860\text{mV}$ , con densidad de corriente baja, del orden de  $1\ \mu\text{A}/\text{cm}^2$ . En esta región la densidad de corriente estacionaria no fue afectada por el raspado de la superficie metálica.

Cuando se aplicaron potenciales desde  $+860$  hasta  $+500\text{mV}$ , la corriente no disminuyó luego del raspado, creció hasta alcanzar valores un orden de magnitud superiores a los de la zona pasiva anterior. Desde  $+500\text{mV}$  hasta  $+350\text{mV}$  la densidad de corriente también aumentó, alcanzando valores del orden de  $10^{-3}\ \text{A}/\text{cm}^2$ . En toda esta región de potenciales altos -entre  $+1300$  y  $+350\text{mV}$ - las probetas sufren severo ataque en los bordes.

Estos resultados señalan que curvas como las trazadas en la Fig. 11 son curvas de polarización reales con densidades de corriente verdadera sólo en los rangos de potencial donde no se pudo observar corrosión localizada (entre el potencial de corrosión y  $-350\text{mV}$ , y desde  $+1300$  hasta  $+860\text{mV}$ ).

Para superar esta dificultad y establecer la zona donde ocurre el picado, se realizaron experiencias a potencial constante con raspado de las

probetas desde -350 hasta +860mV. Las muestras se mantuvieron a potencial constante durante tiempos variables entre 90 y 240 minutos aproximadamente, una vez que la corriente comenzó a aumentar para permitir el crecimiento de las picaduras. Luego se las retiró de la celda y se midió el radio promedio de las picaduras con el microscopio. La densidad de corriente en el interior de las picaduras se calculó con la ecuación (1).

Sólo se logró crecer picaduras en el rango comprendido entre -350 y +350mV.

Las picaduras nucleadas en esta zona mostraron repasivación con disminución de la densidad de corriente de  $10^{-3}$  a  $10^{-5}$  A/cm<sup>2</sup>, cuando el potencial se llevó a valores cercanos a +500mV. La Fig. 11 muestra los valores calculados de la densidad de corriente en el interior de las picaduras. El diámetro de las picaduras varió entre 0.03 y 0.2 mm, y los valores de densidad de corriente calculados entre  $4 \times 10^{-3}$  y  $6 \times 10^{-2}$  A/cm<sup>2</sup>. El valor encontrado cerca del potencial de picado fue de  $4 \times 10^{-3}$  A/cm<sup>2</sup>.

#### DISCUSION Y CONCLUSIONES

Las curvas de polarización anódica, las curvas corriente-tiempo, las experiencias con raspado de la superficie y la observación metalográfica mostraron que el hierro sufre picado en las diferentes soluciones alcalinas de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ensayadas. El potencial de picado medido en solución de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.5M, pH 9.0 y 10.0, fue de -400mV, mientras que el valor en solución de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.5M + 0,005M B<sub>4</sub>O<sub>7</sub>Na<sub>2</sub>, pH 9.2 fue de -350mV. Estos valores son muy cercanos al potencial de corrosión obtenido en solución de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.5M, pH 2.7, ( $E_c = -410$ mV), electrolito de composición similar a la del interior de las picaduras. En efecto, de acuerdo al mecanismo de acidificación localizada (4-6), el potencial de picado de un metal o aleación puede ser evaluado a partir del comportamiento anódico del mismo metal o aleación en una solución ácida análoga a la existente dentro de una picadura. El potencial de picado en una solución neutra o alcalina está dado por

$$E_p = E_c^* + \eta + \phi + E_{inh} \quad (2)$$

donde  $E_p$  es el potencial de picado,  $E_c^*$  es el potencial de corrosión en

la solución acidificada,  $\eta$  es la polarización necesaria para obtener una densidad de corriente lo suficientemente alta como para mantener la acidificación dentro de la picadura,  $\phi$  es la caída de potencial dentro de la picadura y  $E_{inh}$  es la contribución a la polarización debida a la presencia de inhibidores en el medio.

En soluciones de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0.5M, pH 2.7, (Ver Fig. 1) se obtuvieron altas densidades de corriente con pequeñas polarizaciones. Por lo tanto, la contribución de  $\eta$  al potencial de picado es pequeña. Lo mismo pasa con  $\phi$ , ya que la densidad de corriente en el interior de las picaduras (Ver Fig. 11) cerca del potencial de picado es relativamente baja,  $4 \times 10^{-3} \text{ A/cm}^2$  y además se utilizó un electrolito concentrado. Por otra parte, el potencial de picado en la solución con buffer ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0.5M + 0.005M  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ , pH 9.2) resultó 50mV más alto que en soluciones sin buffer. Esta diferencia debe ser atribuida a la presencia del buffer ( $E_{inh}$ )

Los potenciales de inhibición del picado medidos en  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0.5M, pH 10 y en  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0.5M + 0.005M  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ , pH 9.2, fueron de alrededor de +500mV en ambos casos. Debido a la interferencia del ataque general no se pudo establecer el potencial de inhibición del picado en  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0.5M pH 9. Estos valores son un poco mas altos que los potenciales de inhibición del picado encontrados por Vetter y Strehblow (2) en soluciones de sulfato con concentraciones de buffer más altas y por Smialowska (9) en  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0.5M, pH 7. Todos estos resultados se comparan muy bien con el potencial de pasivación,  $E_{pas} = +500\text{mV}$ , obtenido en la solución acidificada  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0.5M, pH 2.7. Este hecho también fue explicado por el mecanismo de acidificación localizada (6). Para el hierro en soluciones de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , cuando el potencial de electrodo alcanza el valor de pasivación del metal en solución ácida, el metal dentro de la picadura se vuelve pasivo y se detiene el picado. Por lo tanto el potencial de inhibición del picado es esencialmente el potencial de pasivación del metal en solución ácida.

En los sistemas estudiados en el presente trabajo el potencial de inhibición,  $E_i$ , parece tener poca importancia práctica debido al fenómeno de corrosión en rendijas. Aparentemente en aquellas regiones donde se puede encontrar una caída de potencial alta, como en una rendija, no se alcanza el potencial de inhibición y se produce corrosión localizada.

## BIBLIOGRAFIA

- 1.- W. Schwenck, *Corrosion*, 20, 129t (1964).
- 2.- K.J. Vetter y H.H. Strehblow, *Ber. Bunsengers. physik. Chem.*, 74, 449 (1970).
- 3.- H.H. Strehblow y B. Titze, *Corros. Sci.*, 17, 461 (1977).
- 4.- J.R. Galvele, *J. Electrochem. Soc.*, 123, 464 (1976).
- 5.- J.R. Galvele, en: *Passivity and its Breakdown on Iron and Iron Base Alloys.*, R.W. Staehle and H. Okada, Editores, p. 118, NACE, Houston (1976).
- 6.- J.R. Galvele, en "Passivity of Metals", R.P. Frankenthal and J. Kruger, Editores, p. 285, The Electrochem. Soc., Princeton (1978).
- 7.- L.I. Freiman y Ya. M. Kolotyrkin, *Dokl. Akad. Nauk. SSSR*, 171, 1138 (1966).
- 8.- D.B. Gibbs y M. Cohen, *J. Electrochem. Soc.*, 119, 416 (1972).
- 9.- S. Szklarska - Smialowska, *Corros. Sci.*, 18, 97 (1978).
- 10.- T. Kodama, in "Proceedings Fifth Internat. Cong. Metallic Corrosion" p. 223, NACE, Houston (1975).
- 11.- J. Tousek, *Corros. Sci.*, 12, 15 (1972).
- 12.- S. Szklarska - Smialowska y G. Mrowczynski, *Br. Corros. J.*, 10, 187 (1975).
- 13.- S. Szklarska - Smialowska, *Br. Corros. J.*, 10, 192 (1975).
- 14.- D. Geana, A.A. El Miligy y W.J. Lorenz, *Corros. Sci.*, 13, 505 (1973)
- 15.- D. Geana, A.A. El Miligy y W.J. Lorenz, *J. Appl. Electrochem.*, 4, 337 (1974).
- 16.- J.V. Dobson, T. Dickinson, y P.R. Snodin, *J. Electroan. Chem.*, 88, 363 (1978).
- 17.- J.A. Smith, M.H. Peterson y B.F. Brown, *Corrosion*, 26, 539 (1970)
- 18.- K.J. Vetter y H.H. Strehblow, *Ber. Bunsenges. physik. Chem.*, 74, 1024 (1970).
- 19.- N. Pesall y C. Liu, *Electrochim. Acta*, 16, 1987 (1971).
- 20.- D. Gilroy y J.E. O. Mayne, *J. Appl. Chem.*, 12, 382 (1962).

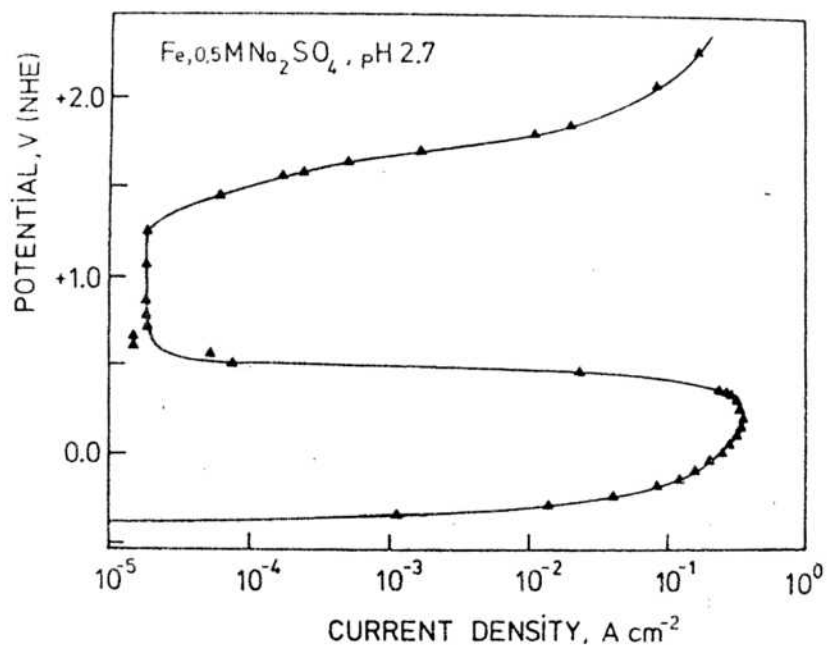


Fig. 1: Curva de polarización anódica cuasipotenciostática de hierro de alta pureza en solución de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.5M deaireada, pH 2.7, a 25°C, medida en escalones ascendentes de 50 mV.

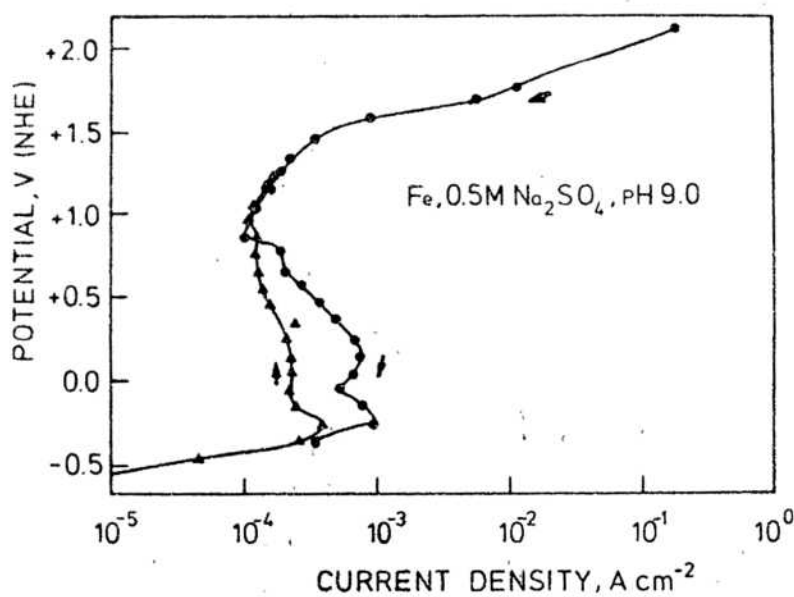


Figura 2: Curva de polarización anódica cuasi-potenciostática de hierro de alta pureza en solución de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.5M, pH 9, 25°C, comparándose medidas en escalones ascendentes (▲) y descendentes (●)

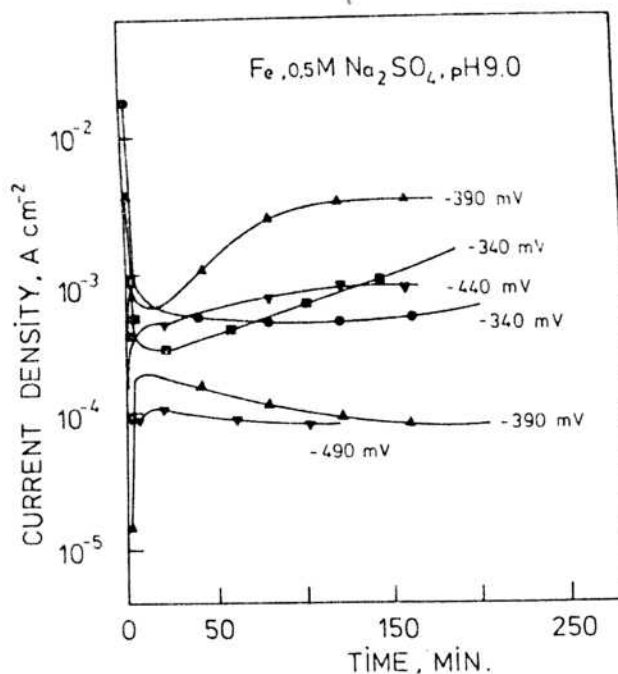


Figura 3: Curvas corriente-tiempo a potencial constante representativas del comportamiento de hierro de alta pureza en solución de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.5M, pH 9, 25°C.

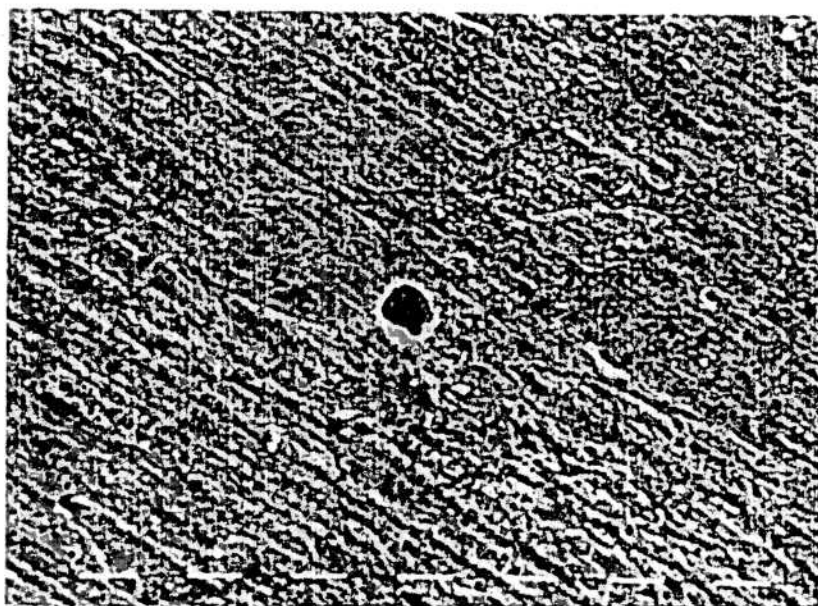


Figura 4: Micrografía tomada con el microscopio electrónico de barrido, hierro de alta pureza expuesto a una solución de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.5M deaireada, pH 9, 25°C, a -390mV por 200 minutos. Escala = 10 micrones - Picado en una superficie con corrosión general.

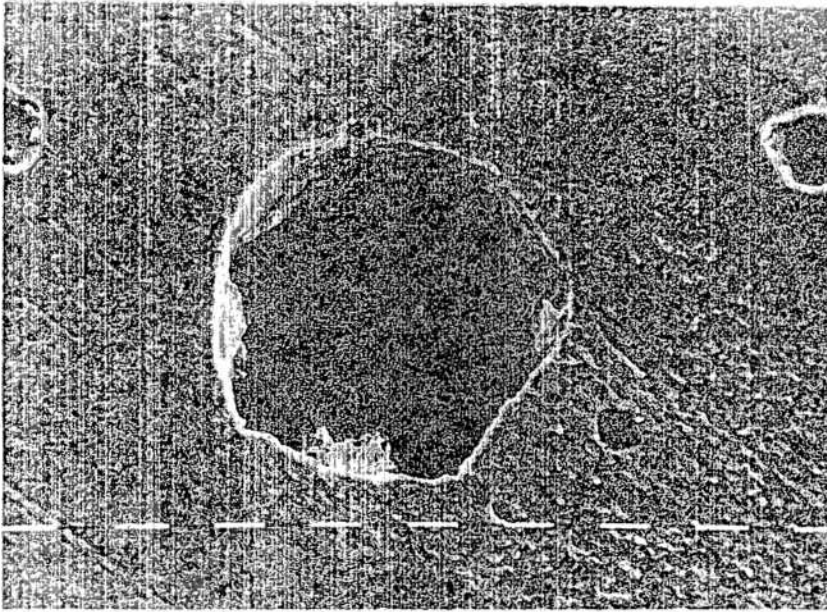


Figura 5: Micrografía tomada con el microscopio electrónico de barrido, hierro de alta pureza expuesto a una solución de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0.5M deaireada, pH 9, 25°C, a -340mV por 140 minutos. Escala = 10 micrones. Picado en una superficie pasiva.

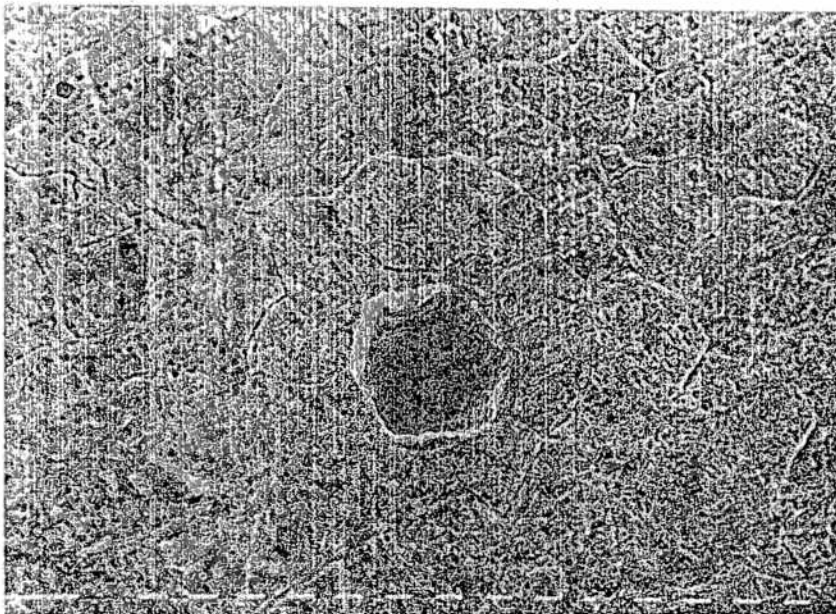


Figura 6: Micrografía tomada con el microscopio electrónico de barrido, hierro de alta pureza expuesto a una solución de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0.5M deaireada, pH 9, 25°C, a -340mV por 220 minutos. Escala = 10 micrones. Picado en una superficie con revelado de los límites de grano.

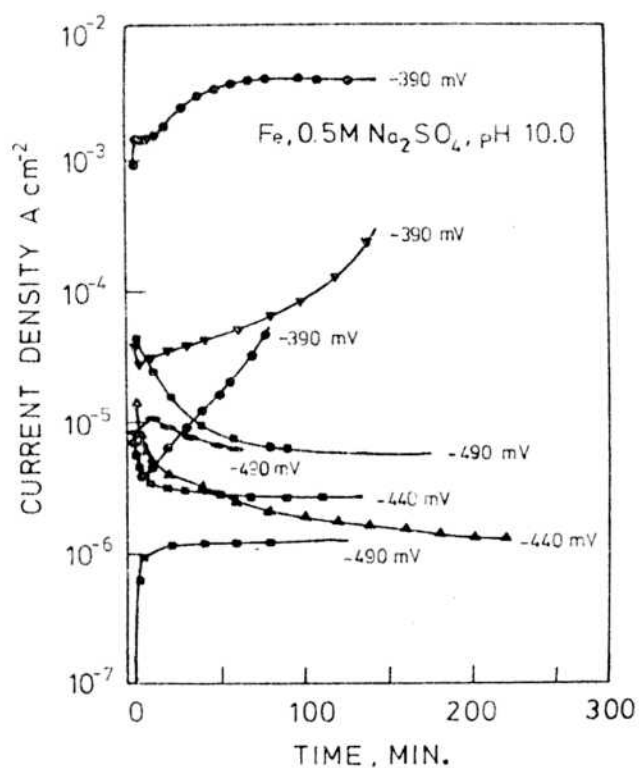


Figura 7: Curvas corriente-tiempo a potencial constante representativas del comportamiento de hierro de alta pureza en una solución de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.5M, pH 10, 25°C.

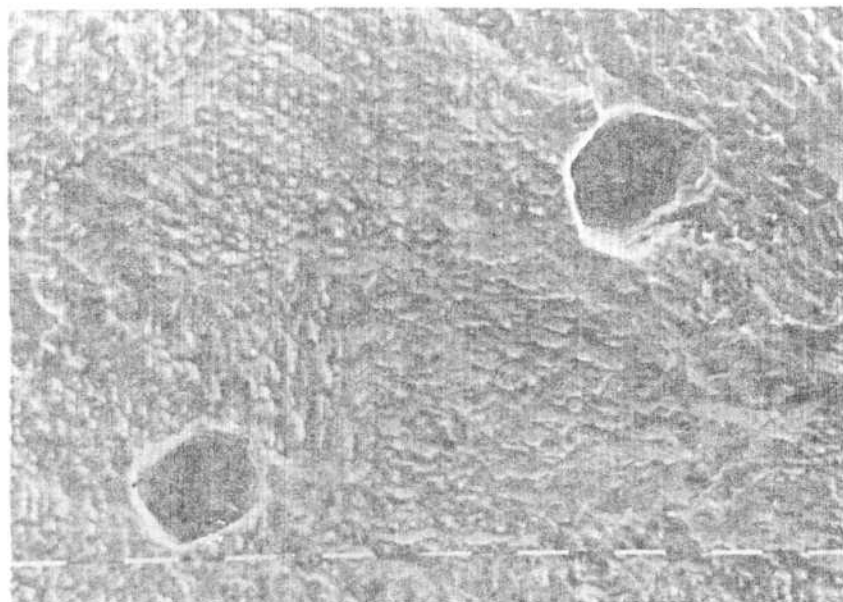


Figura 8: Micrografía tomada con el microscopio electrónico de barrido, hierro de alta pureza expuesto a una solución de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.5M de aireada, pH 10, 25°C, a -390mV por 180 minutos. Escala=10 micrones.

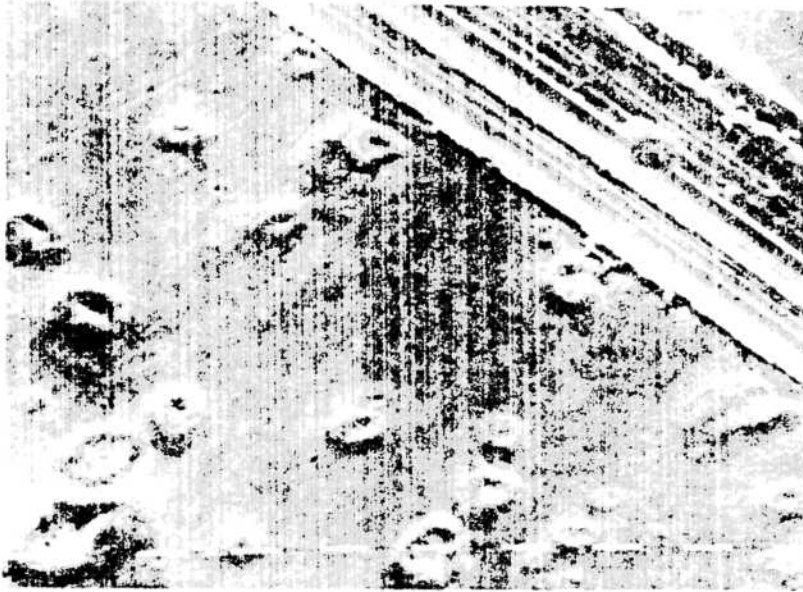


Figura 9: Picaduras nucleadas en la raspadura, hierro de alta pureza pre pasivado, expuesto por 40 minutos luego del raspado, en una solución de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0.5M deaireada, pH 10, a + 510mV. Escala = 10 micrones.

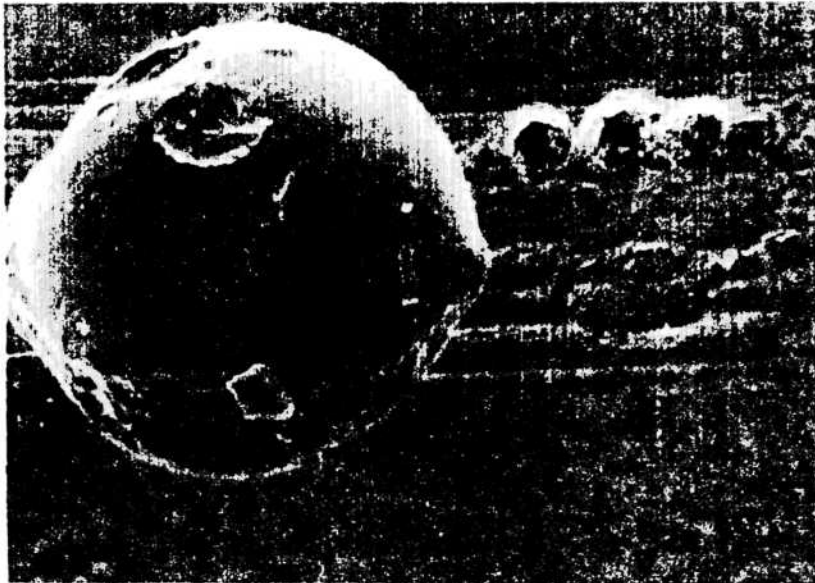


Figura 10: Picaduras nucleadas alrededor de la raspadura, hierro de alta pureza sin pasivación previa, expuesto durante 40 minutos en una solución de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0.5M deaireado, pH 10, a +510mV. Escala = 10 micrones.

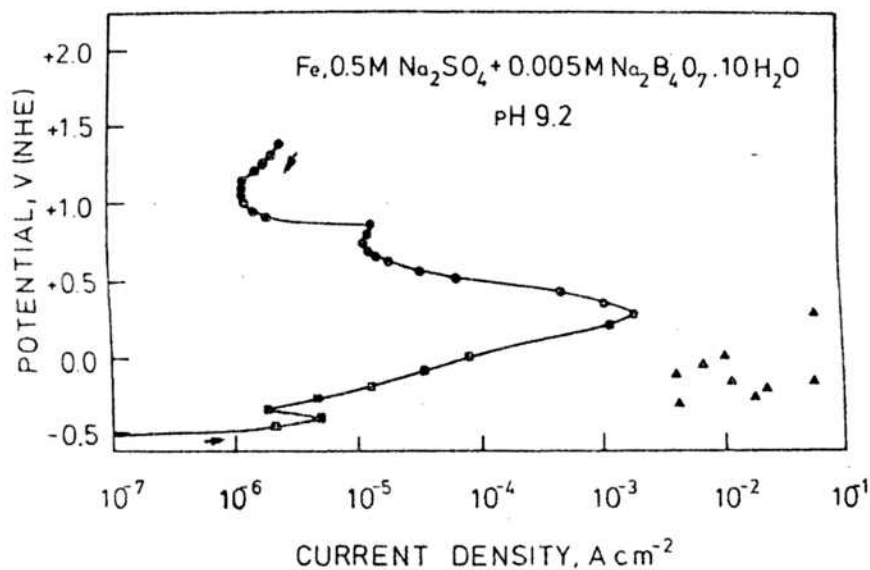


Figura 11: Curvas de polarización potenciostática anódica del hierro de alta pureza en solución de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.5M + Na<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub> 0.005M, pH 9.2, 25°C, obtenidas con la técnica de raspado.

- ▣: medidas en escalones ascendentes;
- : medidas en escalones descendentes;
- ▲: valores de densidad de corriente en el interior de las picaduras, calculados con la Ecuación (1).