

C.N.E.A. Biblioteca	
ARCHIVO PUBLICACIONES	
NO 2	AÑO 1970

04.70.06

PMM/A-33

COMISION NACIONAL DE ENERGIA ATOMICA
DEPENDIENTE DE LA PRESIDENCIA DE LA NACION

PROGRAMA MULTINACIONAL DE METALURGIA
(Programa Regional de Ciencia y Tecnología - OEA)

CORROSION DE METALES

José R. Galvele

- I. Corrosión química
- II. Corrosión electroquímica
- III. Curvas de polarización. Determinación y uso.
- IV. Pasividad de metales.
- V. Ataque localizado de metales. 1. Picado.
- VI. Aleaciones resistentes.

Departamento de Metalurgia
Buenos Aires - Argentina
1970

COMISION NACIONAL DE ENERGIA ATOMICA
DEPENDIENTE DE LA PRESIDENCIA DE LA NACION

PROGRAMA MULTINACIONAL DE METALURGIA
(Programa Regional de Ciencia y Tecnología - OEA)

CORROSION DE METALES

José R. Galvele

- I. Corrosión química
- II. Corrosión electroquímica
- III. Curvas de polarización. Determinación y uso.
- IV. Pasividad de metales.
- V. Ataque localizado de metales. 1. Picado.
- VI. Aleaciones resistentes.

Departamento de Metalurgia
Buenos Aires - Argentina
1970

INTRODUCCION

El estudio de la Corrosión consiste en general en el estudio de la deterioración de los materiales por el medio en el que son usados. Sin recurrir a medios muy agresivos, sino considerando solamente la atmósfera, se encuentra que la mayoría de los metales en contacto con el medio ambiente forman un sistema termodinámicamente inestable. Con la única excepción de unos pocos metales, llamados nobles (oro, platino, etc.), todos los demás metales en contacto con el aire deberían reaccionar rápidamente y transformarse en óxidos. En algunos casos (aluminio, cromo, magnesio, etc.), tal pasaje a óxido iría acompañado por una disminución muy grande de energía libre. De tal modo, la Termodinámica nos dice que: **LOS METALES NO PUEDEN SER USADOS EN UNA ATMOSFERA COMO LA TERRESTRE.**

Afortunadamente del estudio de la Físico Química sabemos que la Termodinámica sólo nos dice si una reacción puede ocurrir, pero no dice con qué velocidad va a ocurrir. Es precisamente el hecho que algunas velocidades de reacción sean lentas, el que nos permite usar metales en la vida diaria. Desde el punto de vista termodinámico, en medio acuoso, el cobre sería más resistente que el aluminio y el cinc más resistente que el magnesio, sin embargo los dos primeros en ácido nítrico, y los otros dos en soluciones alcalinas muestran el comportamiento inverso. La Termodinámica nos puede servir como orientación, pero el estudio cinético es el más significativo en Corrosión. Desde el punto de vista cinético podemos decir: **TODOS LOS METALES PUEDEN SER USADOS SIEMPRE QUE SU VELOCIDAD DE DETERIORACION SEA ACEPTABLEMENTE BAJA.** De este modo en Corrosión se estudia la velocidad con que se deterioran los metales, y las formas en que dicha velocidad de deterioración puede ser controlada.

LA CORROSION ¿ARTE O CIENCIA?

Actualmente la corrosión está dejando de ser esa extraña técnica según la cual se exponen piezas de metal a la acción de diferentes medios durante años, y se espera hasta ver qué ocurre. En la actualidad la tecnología moderna obliga a descartar tales métodos. No es posible ya exponer los metales y aleaciones nuevas, al medio corrosivo a usar, y esperar el resultado luego de una exposición equivalente al tiempo de uso. Actualmente se construyen reactores nucleares, con una vida útil estimada en 30 años, usando aleaciones cuyo desarrollo se hizo no hace más de cinco años. Lo mismo ocurre con los aviones supersónicos, buques modernos, y todas las demás ramas de la tecnología de avanzada. El corrosionista se ve en la necesidad de tener que predecir el comportamiento a largo plazo de los materiales, basado en ensayos relativamente cortos. Para ello se requiere un buen conocimiento de los mecanismos involucrados en los procesos de corrosión, y el estudio de tales mecanismos nos muestra que la corrosión es un problema muy complejo, y típicamente multidisciplinario.

La mayoría de los problemas de corrosión requiere la colaboración de especialistas de diferentes disciplinas para su comprensión y posible solución. Son numerosos los problemas de corrosión donde, pese a invertir mucho esfuerzo, no se pudo llegar aún a re-

sultados favorables por falta de tal colaboración. Es frecuente ver publicaciones de trabajos donde se encara el estudio de la corrosión desde un punto de vista, ignorando totalmente los conocimientos de otros campos aplicables al problema. Así es como vemos publicaciones recientes sobre el comportamiento de films anódicos, trabajos hechos por Físicos del Sólido, que no hacen mención alguna sobre el tipo de electrolito que usaron para preparar sus films. También vemos con frecuencia trabajos de Electroquímicos de buen nivel, sobre mecanismos de disolución de metales, en los cuales no se menciona la historia metalúrgica del material usado. De este modo el gran celo puesto en purificar soluciones y mantener la temperatura de las mismas dentro de las centésimas de grado, se ve desvirtuado al no saberse si el metal era monocristalino o policristalino, deformado o recocido, templado o enfriado lentamente, pulido o decapado, etc., etc. Y del mismo modo que vemos químicos que ignoran las variables metalúrgicas del material, también vemos metalurgistas que estudian la corrosión sólo desde el punto de vista del metal, como si el medio corrosivo no existiese.

Y, en otros casos, al estudiar corrosión en suelos, es necesario un buen conocimiento sobre microbiología cuando en el proceso se detecta la influencia de bacterias (caso del "Desulfovibrio desulfuricans" y otros en la corrosión del hierro en suelos). Al estudiar la corrosión de implantes en cuerpo humano no puede ignorarse la reacción del cuerpo ante objetos extraños, que produce una modificación en el medio corrosivo. Al estudiar la corrosión en cementos no puede dejarse de lado el complejo proceso de cristalización del cemento con la consiguiente modificación de sus propiedades corrosivas.

En resumen, para que los problemas de corrosión puedan ser estudiados con algún provecho necesitamos actualmente una estrecha colaboración entre: Químicos, Físicos del Sólido, Ingenieros electrónicos, Metalurgistas, Médicos, Electroquímicos, etc. Tal complementación, que parece evidente, no es fácil de conseguir, sea porque los científicos tienden a cerrarse en clanes según sus especialidades, sea porque la diferencia de lenguajes usados en cada especialidad hace difícil la intercomunicación. De todos modos la necesidad de intercomunicación está tomando conciencia, y es probable que en pocos años veamos progresos muy importantes en el campo de la corrosión.

CLASIFICACION DE LOS PROCESOS DE CORROSION

Los procesos de corrosión pueden ser clasificados para su estudio según el medio en el que se desarrollan o según su morfología. Una posible clasificación es la siguiente:

CORROSION	Según el medio	Corrosión química Corrosión electroquímica	
	Según la forma	Corrosión uniforme Corrosión localizada	Corrosión en placas Corrosión por picado Corrosión intergranular Corrosión fisurante

Corrosión química

Estudiaremos bajo esta denominación todos aquellos casos en los que el metal reacciona con un medio no-iónico (por ejemplo: oxidación en aire a alta temperatura, reacción con una solución de yodo en tetracloruro de carbono, etc.).

Corrosión electroquímica

Considerados desde el punto de vista de la participación de iones metálicos, todos los procesos de corrosión serían electroquímicos. Sin embargo es usual designar como corrosión electroquímica aquella que se produce con un transporte simultáneo de electricidad a través de un electrolito. A este importante grupo pertenecen: la corrosión en soluciones salinas y agua de mar, la corrosión atmosférica, la corrosión en suelos, etc.

La clasificación según el medio es útil cuando se estudian los mecanismos de ataque, sin embargo, cuando se quieren evaluar los daños producidos por la corrosión, resulta muy conveniente la clasificación según la forma:

Corrosión uniforme

Es la forma más benigna en la que se puede presentar la corrosión. El ataque se extiende en forma homogénea sobre toda la superficie metálica y la penetración media es igual en todos los puntos. Un ataque de este tipo permite calcular fácilmente la vida útil de los materiales corroídos.

Corrosión en placas

Incluye los casos intermedios entre corrosión uniforme y corrosión localizada. En este caso el ataque se extiende más en algunas zonas, pero se presenta aún como ataque general.

Corrosión por picado

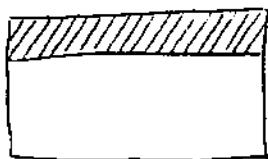
Este tipo de ataque, así como el intergranular y el fisurante, son las formas más peligrosas bajo las cuales se puede presentar la corrosión. En estos casos de ataque localizado la cantidad de material corroído no guarda relación con la magnitud de los inconvenientes que puede causar. Durante el picado, el ataque se localiza en puntos aislados de superficies metálicas pasivas, propagándose hacia el interior del metal en forma de canales cilíndricos o cónicos. En la práctica puede presentarse como perforación de cañerías o tanques.

Corrosión intergranular

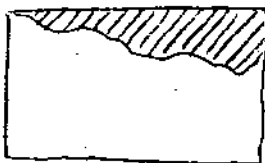
Se presenta como una franja estrecha de ataque que se propaga a lo largo de los límites de grano. Este ataque se extiende hasta inutilizar el material afectado.

Corrosión fisurante

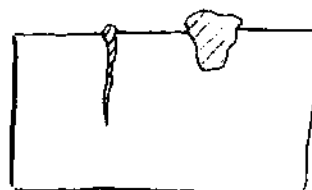
Conocida más comúnmente como corrosión bajo tensiones. Puede presentarse cuando un metal está simultáneamente a la acción de un medio corrosivo y de tensiones mecánicas de tracción. Se forman fisuras que pueden ser transgranulares o intergranulares y que se van propagando hacia el interior del metal, hasta que las tensiones se relajan o el metal se fractura. La velocidad de propagación oscila en general entre 1 y 10 mm/h.



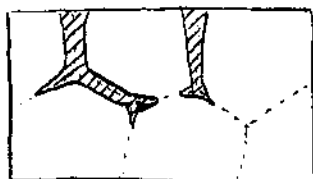
Corrosión uniforme



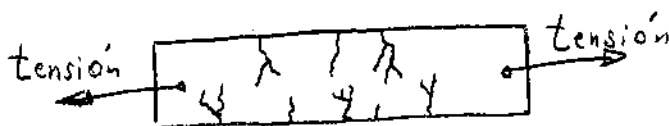
Corrosión por Placas



Corrosión por Picado



Corrosión Intergranular



Corrosión Fisurante

□ : Metal

▨ : Productos de corrosión

CORROSION QUIMICA

Supongamos que exponemos una superficie metálica limpia a la acción del oxígeno. El metal comenzará a reaccionar con el oxígeno formando óxidos. Según la temperatura del ensayo, y la concentración de oxidante se obtendrán diferentes espesores de óxido. Gulbransen (1) ha hecho una clasificación de las propiedades generales de tales películas según su espesor:

ESPESOR Å	TIPO	COLOR	ESTRUCTURA	ADHESION
<u>Metal</u> Óxido	solución sólida	ninguno	crystalino	-----
1-----	capa adsorbida	ninguno	posible crystalinidad	buena
10-----	óxido formado a temperatura ambiente	ninguno	alguna crystalinidad	buena
10 ² -----	películas delgadas de óxido	generalmen- te colores de interfe- rencia	crystalino	generalmente buena
10 ³				
10 ⁴ -----	películas gruesas de óxido	gris o negro	crystalino	variable
10 ⁵	batiduras o cascarillas de lamina- ción	variable	macrocrystalino	generalmente pobre
10 ⁶ -----				

(1) E.A. Gulbransen, Corrosion, 21, 76 (1965).

Si el metal puede disolver oxígeno, especialmente a alta temperatura, se formará una solución sólida de oxígeno en metal. A bajas temperaturas, en cambio, la primer etapa será la formación de una capa adsorbida. Si la temperatura es suficientemente baja o la concentración del oxidante escasa, la reacción puede detenerse luego de formar dicha capa adsorbida. A mayor temperatura y concentración de oxidante se forma una película de óxido cuyo espesor varía según las condiciones.

Es usual hacer una diferenciación entre películas delgadas y gruesas. Tal diferenciación es útil al estudiar los mecanismos de crecimiento de los óxidos, pero es una clasificación arbitraria. Se suelen llamar óxidos delgados aquellos cuyo espesor es inferior a los 1000 Angstroms, y óxidos gruesos los que tienen un espesor mayor.

Hasta hace poco tiempo se suponía que las películas delgadas crecían a partir de la capa adsorbida en una forma continua. Se suponía que en todo momento el espesor de dicha película era uniforme, y se habían propuesto numerosos mecanismos que trataban de explicar dicho crecimiento. Sin embargo recientemente Benard y otros (2, 3) demostraron que, tanto en oxidación como en sulfuración de metales, durante la etapa inicial del crecimiento de la película se forman núcleos de sulfuro u óxido. El proceso ocurre en tres etapas, ver Fig. 1. Primero la superficie del metal aparece limpia y brillante por un tiempo. Luego aparecen abruptamente núcleos de óxido que comienzan a extenderse sobre la superficie del metal. Esta segunda etapa concluye cuando los núcleos se encuentran entre sí y cubren toda la superficie. La tercer etapa es la de espesamiento del óxido resultante de este conglomerado de núcleos. Se trata de un proceso de nucleación homogénea que depende de la temperatura y de la presión de oxidante.

En todos los casos se ha observado que el número de núcleos es independiente del tiempo, pero que aumenta con la presión parcial del oxidante. En cobre a 500° por ejemplo, (4) se ha observado que para una presión parcial de oxígeno de $2 \cdot 10^{-3}$ mmHg se contaron 6000 núcleos por mm^2 , en tanto que para una presión de 10^{-1} mmHg el número de núcleos por mm^2 era de 1.000.000.

La figura 2 muestra un ejemplo de núcleos de óxido de hierro formados en vapor de agua a 600°C (5). En este caso sobre un óxido uniforme de unos 50 Å se forman núcleos de unos 400 Å de alto, que crecen lateralmente hasta cubrir la superficie del hierro.

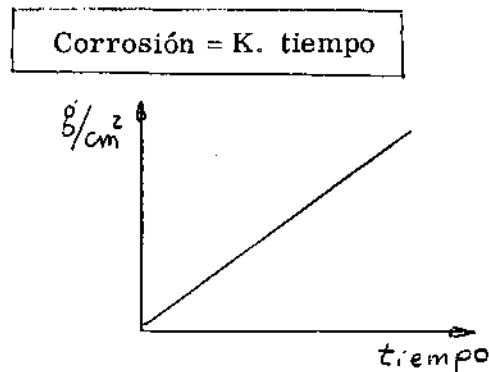
Aunque la nucleación aparece solamente en las etapas iniciales de la oxidación, su existencia define la textura, estructura y epitaxia de los óxidos más gruesos.

-
- (2) J. Benard, Metallurgical Reviews 9, 473 (1964).
 - (3) J. Benard, J. electrochemical Soc. 114, 139C (1967).
 - (4) O. Kubaschewski and B. E. Hopkins. OXIDATION OF METALS AND ALLOYS, Butterworths, London 1962.
 - (5) M. F. Taylor, H. E. Holmes and P. J. Boden, Corrosion Sc. 9, 638 (1969).

CAPAS GRUESAS Y TRANSPORTE

Supongamos que exponemos una superficie metálica limpia a la acción del oxígeno a alta temperatura. El metal comenzará a reaccionar con el oxígeno formando óxidos que, si no son volátiles, se acumularán sobre la superficie metálica. Al igual que con las películas delgadas, la primer etapa será la de formación de núcleos y su posterior crecimiento (2).

Si la película formada es porosa y permite el libre acceso de oxígeno hasta el metal, el ataque continuará en forma constante hasta consumir el metal o el oxígeno. Si el grado de corrosión se expresa como aumento de peso por unidad de área, se observa en este caso que la corrosión se propaga en forma lineal con el tiempo.



Se comportan de esta manera los metales alcalinos y alcalinotérreos: Na, K, Ca, Ba, etc.

En 1923 Pilling y Bedworth propusieron un criterio que permitió diferenciar los metales que forman capas de óxido protectoras de los que no las forman. Para dicha clasificación hace uso de una relación que ahora lleva el nombre de los autores. En su trabajo original dicen: (6) "Si el volumen del óxido formado es menor que aquel del metal que reemplaza se tendrá un óxido de estructura porosa. Si lo opuesto es cierto se forma una capa homogénea continua de óxido. Puede demostrarse fácilmente que la diferencia entre ambas clases de estructura de óxido está determinada por la siguiente relación:

$$\text{Relación de P. \&B.} = \frac{W \cdot d}{w \cdot D}$$

W = peso molecular del óxido
w = peso fórmula del metal
D = densidad del óxido
d = densidad del metal

Si la relación es menor que 1 se tiene un óxido poroso, si es mayor que 1 se tiene

(6) N. B. Pilling and R. E. Bedworth, *J. Institute Metals* 29, 529 (1923)

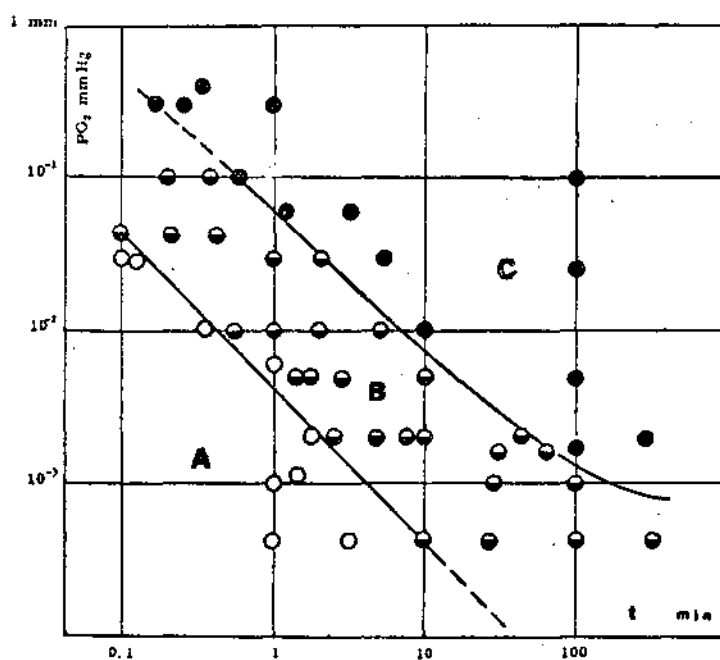


Figura 1. Formación de núcleos de Cu_2O sobre cobre a $550^{\circ}C$. Efecto de la presión del oxígeno y del tiempo de exposición. A: superficie brillante; B: nucleación; C: espesamiento del óxido. Benard (2).

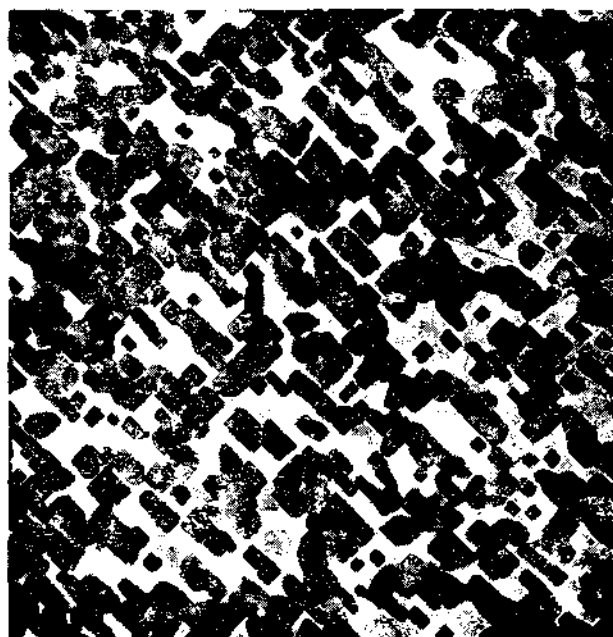


Figura 2. Película de óxido extraída de una superficie de hierro, mostrando núcleos de óxido. (10.000X) Taylor y col. (5).

un óxido contínuo. Este mismo criterio puede aplicarse a otros compuestos aparte de los óxidos. Así el magnesio en aire da una relación menor que 1 pero en presencia de azufre la relación es mayor que 1. Los autores presentaban como confirmación la siguiente tabla:

RELACIONES DE P. y B. PARA OXIDOS			
Aluminio	1, 28	Magnesio	0, 84
<u>Bario</u>	<u>0, 78</u>	Manganeso	2, 07
Cadmio	1, 32	Níquel	1, 68
<u>Calcio</u>	<u>0, 78</u>	Plomo	1, 31
<u>Cesio</u>	<u>0, 42</u>	<u>Potasio</u>	<u>0, 51</u>
Cobalto	2, 10	Silicio	2, 04
Cobre	1, 70	<u>Sodio</u>	<u>0, 32</u>
Cromo	3, 92	Torio	1, 36
Estaño	1, 33	Tungsteno	3, 30
<u>Estroncio</u>	<u>0, 69</u>	Zinc	1, 59
Hierro	2, 06	Zirconio	1, 55
<u>Litio</u>	<u>0, 60</u>		

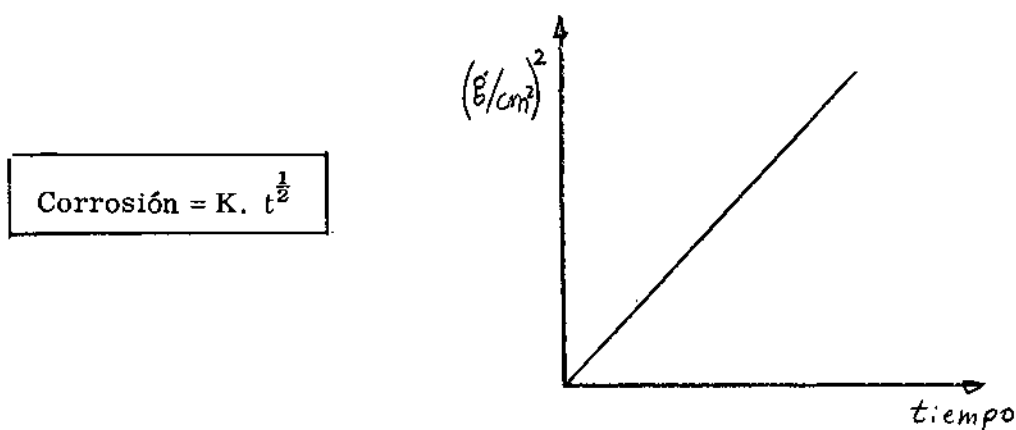
Formada una capa de óxido adherente, el metal queda separado del oxígeno, y para que la oxidación pueda continuar debe hacerlo por difusión a través de la película de óxido. Respecto a esto Pilling y Bedworth dicen en el mismo trabajo: "Parecería que la transmisión de oxígeno a través de la capa de óxido se produce del siguiente modo:

- a) disolución física del oxígeno en el óxido,
- b) difusión de este oxígeno hacia la interfase interna".

De esta manera la velocidad de oxidación estaría gobernada por la velocidad con que la especie reaccionante es transportada a través del óxido. El flujo del material y por consiguiente la velocidad de aumento de espesor del óxido será, según esto, inversamente proporcional al espesor del óxido ya formado:

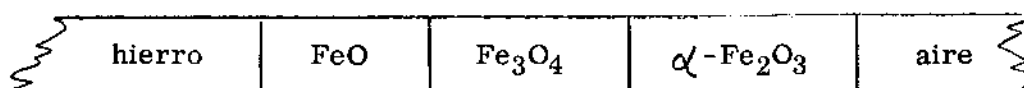
$$\frac{dy}{dt} = k \cdot \frac{1}{y} \quad \begin{array}{l} y = \text{espesor del óxido} \\ t = \text{tiempo} \\ K = \text{constante} \end{array}$$

que por integración nos da una ley parabólica de crecimiento del óxido:



Los resultados acumulados desde 1923 hasta la fecha confirman que el crecimiento de óxidos está gobernado por difusión, y que la ley parabólica es aplicable en muchos casos. Por ejemplo el hierro sigue una ley parabólica de oxidación entre 500° y 900° C. Otros metales que siguen esta ley son el níquel y el cobalto por encima de 900° C, el cobre por encima de 400° C, etc. Esta ley parabólica de crecimiento se cumple también en otros compuestos, aparte de los óxidos. Por ejemplo se observó que el crecimiento de halogenuros sobre plata metálica sigue una ley parabólica (7) cuando el metal es expuesto a la acción de vapores de halógenos a temperatura ambiente.

Cuando el metal puede presentar varias valencias el óxido formado durante la oxidación suele ser bastante complejo. Por ejemplo el hierro en aire, por encima de 500° C, forma una película de óxido con la siguiente estructura:

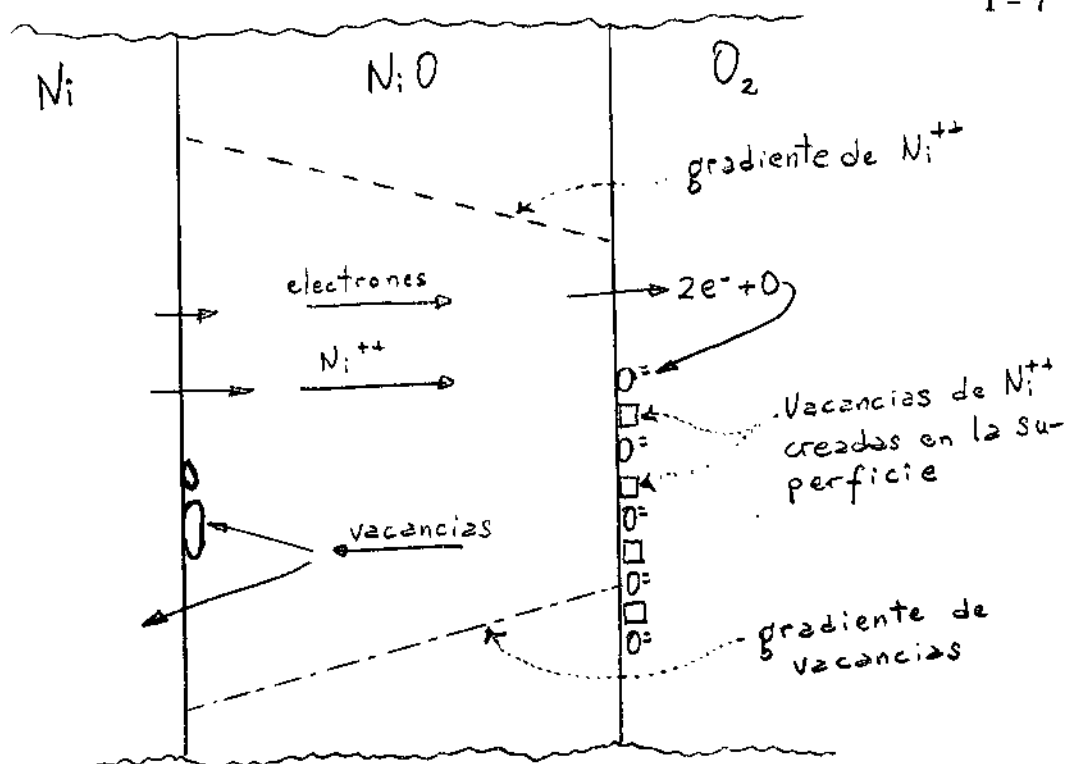


Si bien se ha comprobado que Pilling y Bedworth estaban en lo cierto al atribuir a la difusión el crecimiento de los óxidos, su explicación respecto a qué especie^{es} móvil no resultó ser correcta en la mayoría de los casos. Usando marcadores radioactivos se ha comprobado que en los metales comunes (Cu, Fe, Co, Ni), tanto en la oxidación como en la sulfuración, el crecimiento de la película se produce por difusión del metal hacia afuera del óxido o sulfuro. No se detecta movimiento del oxidante hacia adentro (8, 9).

(7) J. L. Weininger, J. Electrochemical Soc. 105, 577 (1958).

(8) S. Mrowec, Corrosion Sc. 7, 563 (1967).

(9) A. Bruckman, Corrosion Sc. 7, 51 (1967).



En dirección opuesta a los iones metálicos hay un flujo de vacancias cationicas, que se acumulan en la interfase metal-óxido, afectando la adherencia del óxido (8, 9), o que pasan a la red metálica aumentando la concentración de defectos en la misma (10, 11).

Una mejor comprensión del proceso de oxidación se obtiene estudiando la estructura de los óxidos.

ESTRUCTURA Y ESTEQUIOMETRIA DE OXIDOS

A fin de comprender el mecanismo según el cual se produce la difusión a través de los óxidos es conveniente hacer una breve revisión de lo que se conoce actualmente acerca de la estructura de los mismos.

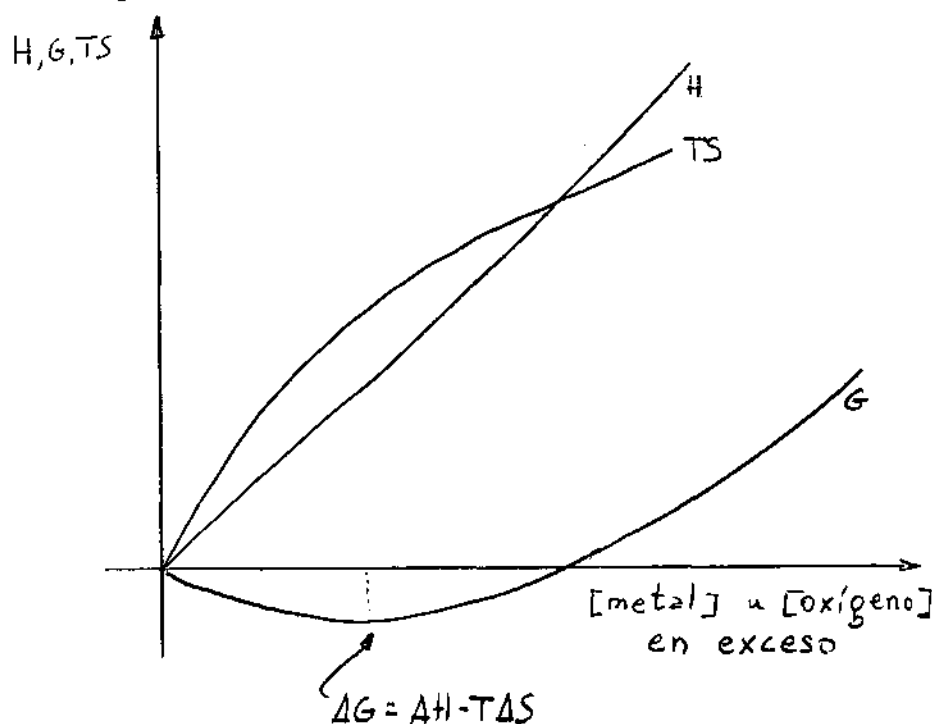
La estructura de los óxidos, así como la de los sulfuros, consiste en general en un apilamiento compacto de aniones, ocupando los cationes los agujeros intersticiales de dicho apilamiento.

(10) P. S. Dobson, S. Kritzinger and R. E. Smallman, *Phil. Mag.* 17, 769 (1968)

(11) R. Hales, P. S. Dobson and R. E. Smallman, *Metal Sc. Journal* 2, 224 (1968).

Por ejemplo, en los óxidos de hierro el oxígeno puede presentar varias secuencias de apilamientos compactos (12). El oxígeno forma un apilamiento compacto de secuencia -ABC-ABC- en los siguientes óxidos: FeO, Fe_3O_4 , $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, $\gamma\text{-FeO(OH)}$; y apilamiento compacto de secuencia -AB-AB- en los siguientes: $\alpha\text{-FeO(OH)}$, y $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

Cuando un óxido metálico se encuentra en contacto con alguno de sus componentes (metal u oxígeno), no puede llegarse al equilibrio termodinámico a menos que el óxido de je de ser estequiométrico (es decir que tenga alguno de sus componentes en exceso). A pesar de que al introducir un componente en exceso se consume energía, hay también un aumento rápido en la entropía del sistema. El resultado de ambos procesos hace que la energía libre presente un mínimo para un cierto grado de no-estequiometría. En dicho punto se alcanza el equilibrio termodinámico.



El grado de no-estequiometría varía con la temperatura (13). Así por ejemplo el NiO a 800°C es verde, aislador, soluble en ácidos y casi estequiométrico. Su fórmula es $\text{Ni}_{1,00}\text{O}_{1,00}$. En cambio a 1200°C el NiO es negro, semiconductor e insoluble en ácidos. Su composición presenta un exceso de O^{2-} (o deficiencia de Ni^{2+}), y su fórmula promedio es $\text{Ni}_{0,98}\text{O}_{1,00}$. Algo similar ocurre con el cobalto, que a alta temperatura presenta una fórmula promedio $\text{Co}_{0,994}\text{O}_{1,00}$; (14).

(12) E. J. Fasiska, Corrosion Sc. 7, 833 (1967).

(13) W. J. Moore, SEVEN SOLID STATES, Benjamin Inc. New York 1967.

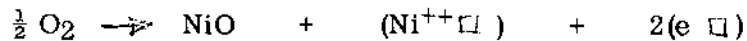
(14) G. C. Wood, I. G. Wright and J. M. Ferguson, Corrosion Sc. 5, 645 (1965).

Otro ejemplo de no-estequiometría lo tenemos en el óxido de zinc que puede obtenerse de modo que contenga mayor número de átomos de Zn que los dados por la fórmula: ZnO. Se puede llegar hasta un exceso de 0,033 % de Zn. En estas condiciones el ZnO normalmente blanco se presenta como amarillo o anaranjado brillante.

Oxidos tipo-p

En el caso del ZnO el exceso de Zn puede acomodarse como intersticial en la red del óxido. Pero en el caso del NiO los iones O^{2-} son demasiado grandes para formar intersticiales, y la presencia de exceso de oxígeno crea vacancias de Ni.

Al formarse una nueva capa de óxido sobre el NiO el O adsorbido toma electrones y iones Ni^{2+} del interior del cristal de NiO. De esta manera el oxígeno que se incorpora a la red de óxido lo hace formando vacancias de cationes ($Ni^{2+} \square$) y vacancias o agujeros de electrones ($e \square$) en el cristal. Los agujeros de electrones pueden ser representados como iones Ni^{3+} en posiciones normales de la red. La reacción química que da lugar a la formación de óxido de níquel no estequiométrico puede ser escrita de esta manera:



Por cada átomo de oxígeno absorbido por la red se forman: una vacancia de catión y dos agujeros de electrones. Si $n(Ni^{2+} \square)$ y $n(e \square)$ son las concentraciones de vacancias y agujeros respectivamente, en equilibrio con el oxígeno, la ley de acción de masas nos da:

$$n(Ni^{2+} \square) \cdot n^2(e \square) = p \frac{1}{2} \cdot K$$

siendo p la presión de oxígeno y K la constante de equilibrio. Salvo regiones muy cercanas a las superficies, en el óxido habrá neutralidad eléctrica, de modo que debe cumplirse la siguiente igualdad:

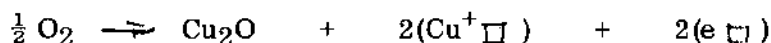
$$2 \cdot n(Ni^{2+} \square) = n(e \square) = n'$$

e introduciendo n' en la ecuación de equilibrio resulta:

$$n' = 2 \cdot K^{1/3} \cdot p^{1/6}$$

Como la conductividad eléctrica es proporcional a n' , la ecuación anterior predice que dicha conductividad será proporcional a $p^{1/6}$. Esta relación entre conductividad y presión de oxígeno puede medirse experimentalmente y comprobar así el tipo de defectos existentes en el NiO.

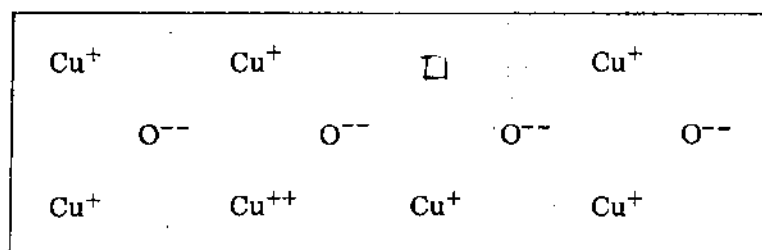
El óxido cuproso se comporta en forma similar al NiO, y la reacción que lleva a la no-estequiometría es la siguiente:



La concentración de defectos estará dada por:

$$n = K^{\frac{1}{4}} \cdot p^{1/8}$$

Estos óxidos conducen la electricidad por movimiento de agujeros de electrones (portadores positivos). En todos los óxidos del tipo-p la concentración de defectos, y por ende la conductividad, aumenta al aumentar la presión de oxígeno. Pertenecen a este tipo los siguientes óxidos: FeO, CoO, Ag₂O, MnO, Bi₂O₃, Cr₂O₃, Tl₂O, CuI, SnS, etc. (4).



Ejemplo de un semiconductor de tipo p, según Benard (15)

Oxidos tipo-n

El óxido de zinc contiene exceso de iones metálicos, los que se encuentran distribuidos en intersticios de la red cristalina. Los átomos de Zn intersticiales pueden ionizarse dando cationes monovalentes (Zn⁺○) o divalentes (Zn⁺⁺○) y liberando electrones, los que ocupan niveles vacantes en la red original. Estos electrones en exceso pueden ser representados por iones monovalentes (Zn⁺) en sitios normales de la red.

Una de las posibles reacciones de no estequiometría es la siguiente:

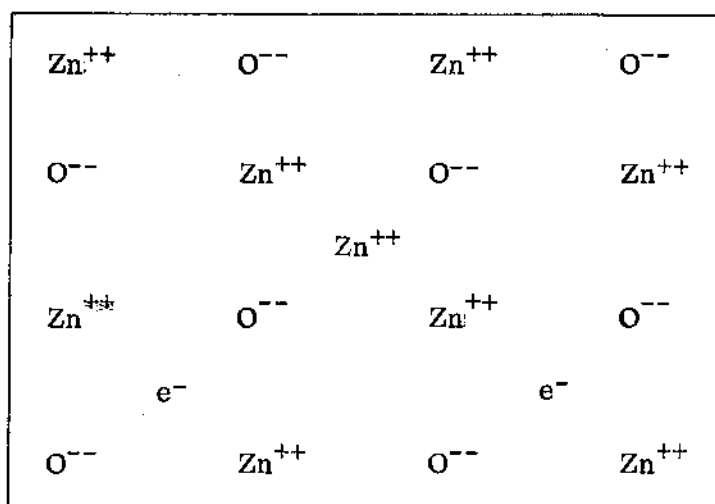


la cual llevaría a la siguiente relación:

$$n = K^{\frac{1}{2}} \cdot p^{-\frac{1}{4}}$$

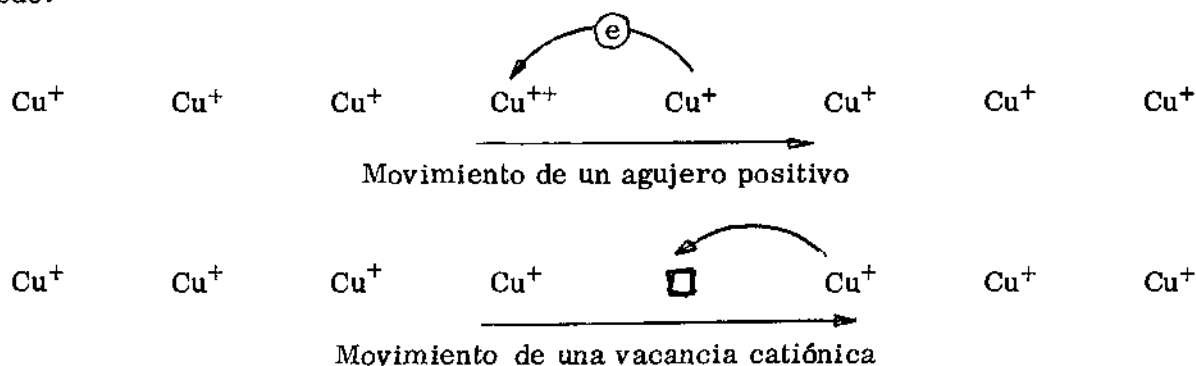
(15) J. Bénard. L'OXIDATION DEL METAUX, Gauthier-Villars et Cie. Paris 1962.

El ZnO no-estequiométrico conduce la electricidad por movimiento de electrones libres (portadores negativos) y la conductividad es del tipo-n. Los óxidos del tipo-n presentan una disminución en la conductividad eléctrica al aumentar la presión de oxígeno. Pertenecen a este tipo también los siguientes óxidos: TiO_2 , CdO , Al_2O_3 , V_2O_5 , ThO_2 , SnO_2 , MoO_3 , BeO , Fe_2O_3 , etc. (4).



Ejemplo de un semiconductor tipo n, según Bénard (15).

A alta temperatura los defectos cristalinos no permanecen estáticos en sus posiciones en la red. Una vacancia catiónica se mueve toda vez que un catión vecino salta a dicha vacancia. Del mismo modo tenemos movimiento de agujeros de electrones y de electrones libres. El movimiento de defectos en Cu_2O puede esquematizarse del siguiente modo:



Como el movimiento de agujeros y de electrones libres es mucho más fácil que el movimiento de iones, la oxidación estará controlada principalmente por la difusión iónica.

De lo visto hasta ahora resulta que un óxido protector será tanto más eficiente cuanto menor sea el número de defectos iónicos que contenga, y cuanto más difícil sea el movimiento de los mismos. Así por ejemplo el FeO presenta una concentración de defectos muy grande, y su capacidad protectora a alta temperatura es muy pobre. En cambio el NiO tiene una concentración de defectos baja, y el Cr₂O₃ y Al₂O₃ son muy buenos protectores debido a su muy bajo contenido en defectos.

EFECTO DE LOS ALEANTES

Aparte de la temperatura y la presión de oxidante, existen otros medios por los cuales se puede variar la concentración de defectos en un óxido. Verwey y otros (13, 15) descubrieron en 1948 que el NiO puede disolver cantidades apreciables de óxido de litio (Li₂O). Al tener un radio parecido al del ion Ni⁺⁺, el ion Li⁺ puede entrar en la estructura sin causar mucha distorsión. Por cada ion Li⁺ que entra se debe formar un ion Ni³⁺ para mantener la electroneutralidad. Se obtiene así un óxido negro, buen conductor de la electricidad. Los cambios en la resistividad llegan a ser muy importantes: (13).

<u>Composición del óxido:</u>	<u>Resistividad:</u>
Li _x Ni _{1-x} O	$\left\{ \begin{array}{l} x < 10^{-4} \\ x = 0,1 \end{array} \right.$
	100.000 ohm. cm
	0,1 ohm. cm

Como el equilibrio entre concentraciones de defectos debe mantenerse, la entrada de Li⁺ produce un aumento en la conductividad electrónica, pero disminuye la concentración de defectos iónicos, vacancias catiónicas. El resultado es que la velocidad de oxidación del níquel dopado con Li, o con Ag, u otro metal monovalente, es apreciablemente menor que la del níquel puro. En cambio si se agregan iones de mayor valencia que el Ni (Cr³⁺, Mn³⁺, Mn⁴⁺) el número de vacancias catiónicas aumenta, aumentando la velocidad de oxidación.

Para óxidos tipo-n, como el ZnO, el efecto de los iones heterovalentes es, por las mismas razones, el opuesto. El agregado de iones de menor valencia, Li^+ , aumenta el número de defectos iónicos, dando óxidos menos protectores; en tanto que iones de mayor valencia, Al^{3+} , disminuyen el número de defectos iónicos y producen un material más resistente, ver Fig. 3.

MAYOR TENOR DE ALEANTES. Caso del Ni-Cr.

Por las razones que acabamos de ver, el agregado de Cr acelera la oxidación del Ni. Sin embargo con contenidos altos de Cr el comportamiento varía. La velocidad de oxidación del Ni en aire a 1000°C aumenta constantemente hasta contenidos del 6 % Cr. Hasta este punto la acción del cromo está concentrada en el aumento del número de vacancias catiónicas en el NiO. Para contenidos mayores de Cr la velocidad de oxidación comienza a disminuir, Fig. 4, alcanzando el valor del Ni puro para Ni-10 % Cr y volviéndose despreciable para Ni-20 % Cr. La observación metalográfica explica el comportamiento de la aleación. Para bajos contenidos de Cr el óxido formado es prácticamente todo NiO, con algunas inclusiones del NiCr_2O_4 . En cambio en las aleaciones de alta resistencia se observan capas continuas del NiCr_2O_4 y Cr_2O_3 , que son las determinantes de la alta resistencia a la oxidación de estas aleaciones.

Tenemos así otro medio para controlar la oxidación de aleaciones. La formación de una capa continua de óxido altamente resistente define el comportamiento del material. Un fenómeno similar se observa en Cu con más del 2 % de Be; y en Fe con más del 8 % de Al o del 12 % de Cr. En todos estos casos adiciones muy pequeñas de aleante pueden no tener ningún efecto benéfico, y es necesario pasar un cierto valor mínimo de concentración de aleante para tener un material aceptablemente resistente.

ALEACIONES RESISTENTES A LA OXIDACION

Con lo visto hasta ahora tenemos ya dos métodos para aumentar la resistencia a la oxidación de un metal: a) por aleantes heterovalentes, b) por oxidación selectiva.

a) Aleantes heterovalentes

En los óxidos del tipo-p es posible mejorar sus propiedades adicionando aleantes de menor valencia, en tanto que los óxidos del tipo-n mejoran con aleantes de mayor valencia. Para que este método sea efectivo es necesario que se cumplan las siguientes condiciones:

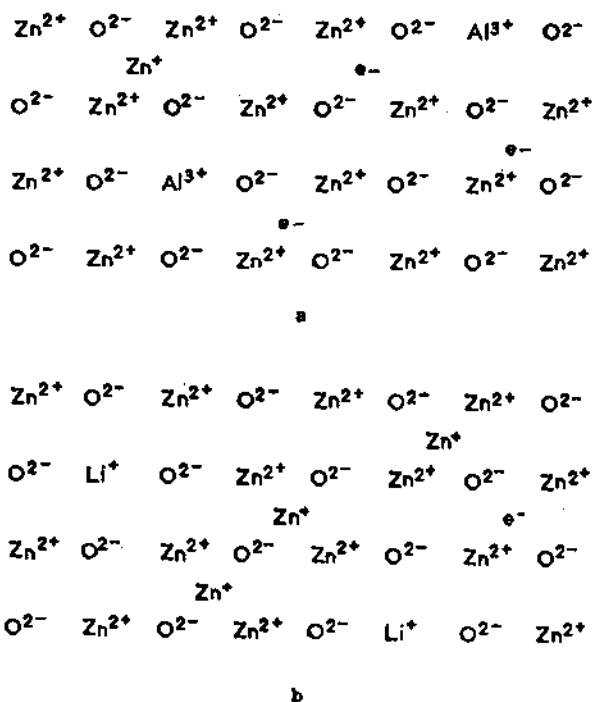


Figura 3. a) Oxidación de una aleación de Zn-Al; b) Oxidación de una aleación de Zn-Li, según Bénard (15).

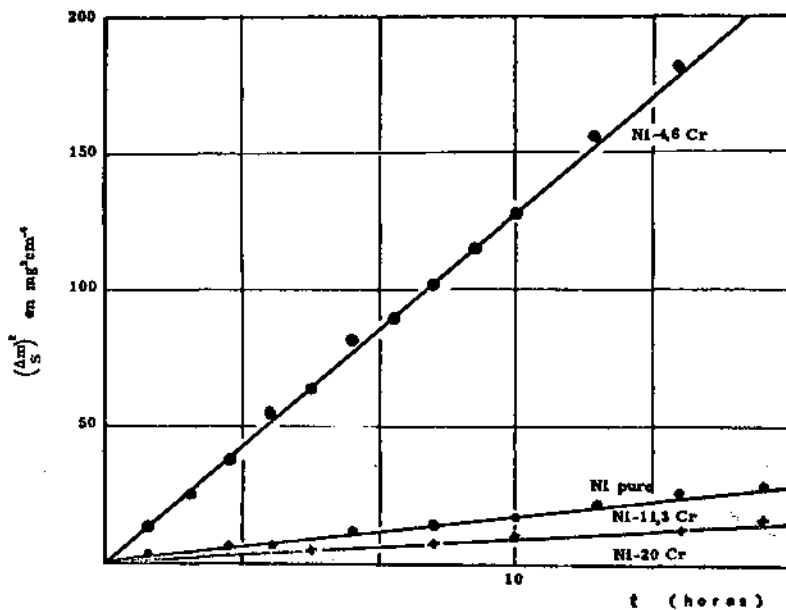


Figura 4. Cinética de oxidación en aire a 1000°C del níquel puro y de aleaciones Ni-Cr, según Moreau (15).

- 1) La oxidación del metal puro debe ser controlada por un mecanismo de difusión de defectos en la red cristalina del óxido.
- 2) Debe conocerse el tipo de defectos presentes en el óxido.
- 3) El elemento adicionado debe ser soluble en el óxido. Esto hace que el método sólo se aplique a concentraciones bajas de aleante.
- 4) Se debe estar seguro de que el aleante no cambia de valencia al entrar en el óxido.

b) Oxidación selectiva

En este caso el componente menos noble de la aleación se oxida selectivamente, produciendo una capa continua de óxido. Este fenómeno es favorecido en los casos en que ambos óxidos muestran grandes diferencias de estabilidad. Tal es el caso de aleaciones de cobre con adiciones de aluminio, silicio o berilio, o de aleaciones de hierro con adiciones de aluminio, silicio o cromo. Sin embargo la oxidación selectiva no depende del tipo de óxido formado, sino también de la concentración del aleante activo, de la temperatura y de la presión parcial de oxígeno. La oxidación selectiva, en cada caso, se iniciará solamente cuando el aleante activo haya pasado una cierta concentración mínima. Por ejemplo, para el Cu-Be en aire a 850° C, sólo con concentraciones de 2 % de Be o mayores la oxidación da una capa continua de BeO. En estas condiciones de ataque, la oxidación de la aleación Cu-2 % Be resulta ser unas 10.000 veces más lenta que la de la aleación Cu-1 % Be.

PROTECCION POR METALIZADO

En algunos casos el método de protección por oxidación selectiva no es aplicable, sea por razones económicas (caso del Fe-Cr donde se requiere un elevado contenido en cromo) o por razones prácticas (por ejemplo las aleaciones de Fe-Al son resistentes pero son muy difíciles de trabajar mecánicamente). En dichos casos es posible obtener una protección similar aplicando un recubrimiento superficial del metal protector. El recubrimiento puede obtenerse por proyección, por inmersión en el metal fundido, por deposición electrolítica, o por alguno de los métodos de difusión superficial a partir de fases sólidas o gaseosas. De este modo se obtiene una capa superficial rica en el segundo metal, y la resistencia a la oxidación estará dada por la composición de la aleación superficial.

Los materiales metalizados tienen, a alta temperatura, una vida útil menor que las

aleaciones que pretenden reemplazar. Esto se debe a que a alta temperatura el aleante de la superficie irá difundiendo hacia el interior del metal base, empobreciendo la superficie y reduciendo su resistencia a la oxidación.

Los métodos de protección por recubrimiento están siendo aplicados también a metales refractarios tales como el molibdeno, tungsteno, tantalio o niobio, cuando se requiere trabajar a muy altas temperaturas. Exigencias de este tipo se encuentran en los materiales usados en toberas de cohetes y motores a reacción. En tales casos el material de recubrimiento puede ser de óxidos, nitruros, siliciuros o combinaciones de metal y refractario (cermets) (4).

METALIZADO DE ALEACIONES FERROSAS

Recientemente Drewett (16) publicó una revisión sobre los diferentes métodos de metalizado de aleaciones ferrosas. El trabajo se orienta a aquellas formas de metalizado donde la unión entre capa superficial y material base se obtiene por interdifusión de ambos metales. Menciona Drewett que los siguientes metales pueden formar capas difundidas sobre el hierro: aluminio, antimonio, arsénico, berilio, cobalto, cobre, cromo, estaño, manganeso, molibdeno, niobio, níquel, oro, renio, tantalio, titanio, tungsteno, vanadio y zinc.

Las capas difundidas se caracterizan por tener entre el metal base y el metal cubriente una capa de aleación de ambos metales. Con algunos pares metálicos suele ocurrir que dicha zona de aleación está compuesta por varias capas de intermetálicos de diferente composición (por ejemplo, Fe-Zn).

El método utilizado para obtener el metalizado varía según el metal a aplicar y la utilización a la que está destinado el producto. Se conocen los siguientes métodos:

METODO	ESPESOR (μ)	COMENTARIOS
Electrodeposición	0,1 a 200	Capas de composición uniforme. Estas capas son relativamente finas, y a menudo porosas y con tensiones internas. Ej.: Cd, Cu, Cr, Ni, Sn, Zn, Ag, Au, etc.
Inmersión	25 a 150	Capas relativamente gruesas, de buenas pro

(16) R. Drewett, Corrosion Sc. 9, 823 (1969).

METODO	ESPESOR (μ)	COMENTARIOS
Cementación	5 a 80	<p>pie^udades cubrientes, y que pueden obtenerse rápidamente. El método está limitado a ciertos metales y las capas tienden a ser porosas y discontinuas para espesores inferiores a 20 micrones.</p> <p>Ej.: Al, Pb, Sn, Zn.</p> <p>Las capas tienden a ser más finas que por otros métodos de difusión, pero pueden obtenerse con buena uniformidad y estrecha tolerancia de medidas de la pieza terminada. Hay limitaciones de tamaño de los artículos a tratar, y las cubiertas pueden ser duras y frágiles.</p> <p>Ej.: Al, Cr, Zn, etc.</p>
Envainado	5 a 10 % del sustrato	<p>Se obtiene por soldadura por presión y se aplica a aquellos casos donde es posible laminar o trefilar.</p> <p>Ej.: Al, latón, etc.</p>
Metalizado por proyección	70 a 400	<p>La superficie de los depósitos tiende a ser rugosa, con poros, y en general el depósito contiene un alto contenido en óxidos. La composición del depósito es uniforme y puede controlarse seleccionando el material a depositar. Un operario bien entrenado puede obtener depósitos gruesos con buen cubrimiento.</p> <p>Ej.: Al, Zn, Acero Inoxidable, etc.</p>
Metalizado por vaporización	5 a 200	<p>Poco adecuado para geometrías complejas. Se usa con fines decorativos, y también en electrónica, óptica, etc. Su ventaja radica en que todos los elementos sólidos y compuestos térmicamente estables pueden ser depositados por este medio.</p>
Reacción química en fase vapor	5 a 250	<p>El método es muy adecuado para geometrías complejas. Las cubiertas obtenidas por este método generalmente están aleadas al sustrato y muestran buena adherencia.</p> <p>Ej.: Cr., Mo, Ni, V, etc.</p>

CORROSION ELECTROQUIMICA

Al estudiar oxidación de metales vimos que la reacción en aire a temperatura ambiente es en general muy lenta. Sin embargo es sabido que a esta temperatura la corrosión suele ser muy importante. Esto se debe a que entra en juego un mecanismo de ataque que no habíamos considerado hasta ahora. A temperatura ambiente la forma de corrosión más frecuente y más seria es la corrosión electroquímica.

La hipótesis de que la corrosión es un proceso electroquímico es bastante antigua. La idea surgió como resultado de los primeros trabajos con pilas galvánicas, y se supuso que durante la corrosión actuaban micropilas en el metal. La primera mención sobre el tema es atribuida por algunos autores a De la Rive (1830) en tanto que otros la adjudican a Thénard (1819). La demostración cuantitativa de la presencia de corrientes eléctricas en metales en corrosión es debida a Evans y Hoar (1932). Estos autores demostraron que durante la corrosión se cumplían las leyes de Faraday.

Origen de las diferencias de potencial durante la corrosión

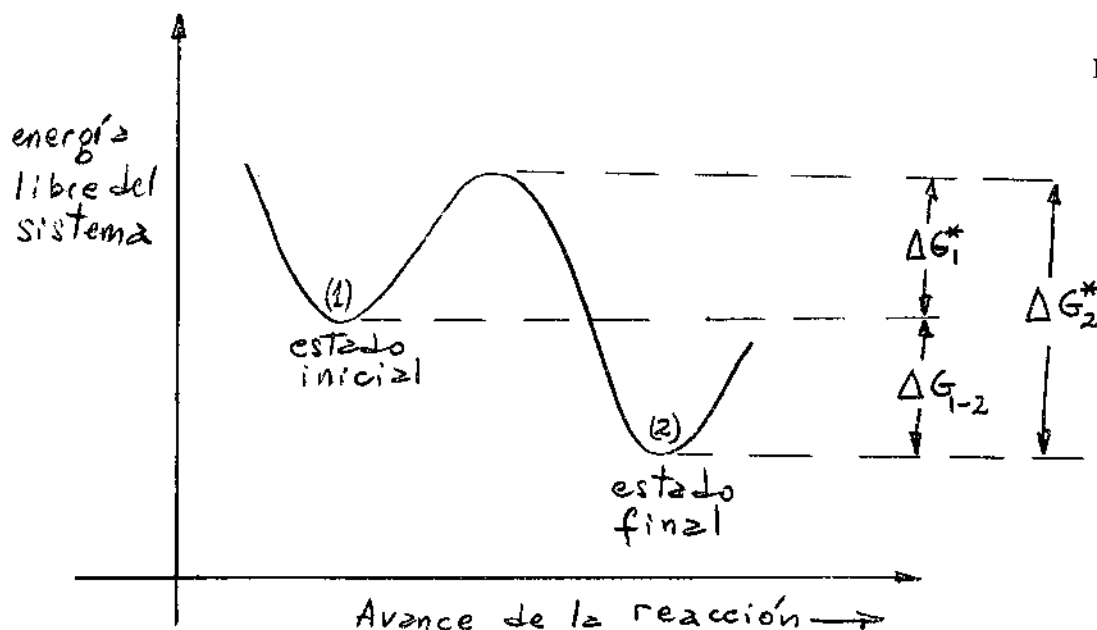
En los procesos de corrosión electroquímica tenemos que en general se establecen sobre el material en corrosión diferencias de potencial que originan el ataque. Las causas más frecuentes de diferencia de potencial son:

1. presencia de dos metales distintos, en contacto (corrosión galvánica).
2. presencia de fases de diferente potencial en una misma aleación.
3. presencia de capas de óxidos conductores de electrones (tales como óxido de laminación en chapas de hierro, o capas de aceite carbonizado en el interior de tubos de cobre).
4. diferentes grados de aereación de una pieza metálica. Se observa que las zonas con escasez de oxígeno se comportan como ánodos cuando están unidas a otras zonas con buena aereación.

Potenciales de electrodo

La termodinámica muestra que para que una reacción se desarrolle espontáneamente es necesario que vaya acompañada por una disminución en la energía libre del sistema (G).

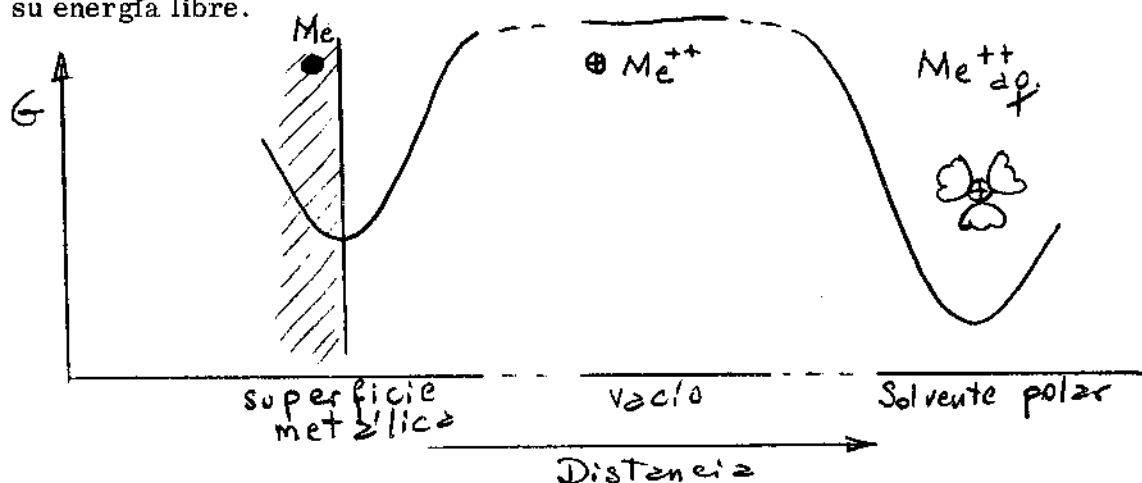
Por ejemplo, durante una reacción química el cambio de energía libre de un sistema aislado puede esquematizarse en una forma simplificada, del siguiente modo:



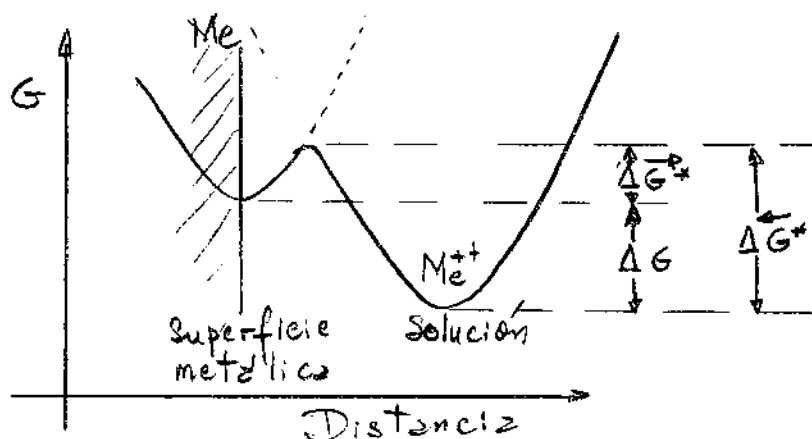
ΔG_{1-2} mide el cambio de energía libre sufrido por el sistema durante la reacción, al pasar los átomos del estado (1) al estado (2). ΔG_1^* es la energía de activación de la reacción 1→2: es decir, es la barrera de energía que deben saltar los átomos para poder pasar del estado inicial (1) al estado final (2). La velocidad de la reacción estará dada por el número de átomos en (1) que posean una energía superior a ΔG_1^* . En los casos en los que esta barrera es baja es suficiente la energía térmica que poseen los átomos a temperatura ambiente para que la reacción se produzca. En cambio cuando ΔG_1^* es muy alta, la reacción, si bien termodinámicamente factible, puede ser cinéticamente muy lenta o no detectable.

En el caso del diagrama vemos que es mucho más fácil para los átomos pasar de (1) a (2) (ΔG_1^*) que en la dirección opuesta (ΔG_2^*).

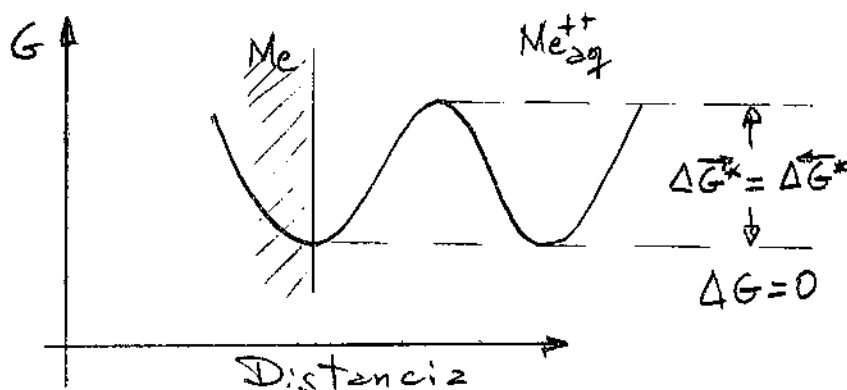
Supongamos ahora que tenemos un metal en el vacío. Para que un ión metálico pueda dejar su posición de equilibrio dentro del metal y pasar al vacío, en forma de gas iónico, necesitará una energía muy alta (aprox. 6eV) y se encontrará en un estado muy inestable. Si este ión metálico gaseoso es colocado en un solvente polar, como el agua, se rodeará inmediatamente de una capa de moléculas de solvente y disminuirá apreciablemente su energía libre.



Si el mismo metal, en lugar de estar en el vacío, es sumergido en una solución acuosa, como las moléculas de agua pueden acercarse mucho a la superficie metálica, el ión no necesitará la energía de 6 eV para pasar a la solución. Le bastará una energía del orden de 0,5 eV.



Tratándose de partículas cargadas, el pasaje de iones del metal a la solución creará una diferencia de potencial entre el metal y la solución, que al ir aumentando, irá oponiéndose al pasaje de nuevos iones. Finalmente se alcanzará un potencial para el cual la variación de energía libre por pasaje de iones a la solución será nula. Se habrá alcanzado así el equilibrio y la velocidad de disolución será igual a la de deposición.



Si el metal está sumergido en una solución conteniendo sus propios iones, se alcanzará un potencial de equilibrio que será distinto para cada metal. Metales como el oro o el platino, en presencia de sus iones, tenderán siempre a depositarse de la solución y el metal tomará un potencial positivo respecto a la solución. Por otra parte metales como el magnesio o el zinc tenderán siempre a pasar a la solución, cualquiera sea la concentración de sus iones, tomando potenciales negativos respecto a la solución.

La medición directa de la diferencia de potencial entre el metal y la solución es prácticamente imposible. Resulta mucho más fácil formar una pila con dos electrodos y medir la diferencia de potencial entre ambos. Para esto se buscó un electrodo cuyo potencial fuese fácilmente reproducible y se lo tomó como patrón. Se eligió para este fin el

electrodo normal de hidrógeno y se le asignó arbitrariamente el potencial cero. De esta manera el potencial de los demás electrodos está dado por la pila que forman éstos con el electrodo de hidrógeno. Se obtiene así la escala de potenciales electroquímicos:

Electrodo <hr style="width: 10%; margin: auto;"/>	Potenciales normales para soluciones a 25°C: (V _h) <hr style="width: 10%; margin: auto;"/>
Au = Au ⁺⁺⁺ + 3e ⁻	+ 1,498
2H ₂ O = O ₂ + 4H ⁺ + 4e ⁻	+ 1,228
Ag = Ag ⁺ + 1e ⁻	+ 0,799
2Hg = (Hg) ₂ ⁺⁺ + 2e ⁻	+ 0,788
Cu = Cu ⁺⁺ + 2e ⁻	+ 0,337
H ₂ = 2H ⁺ + 2e ⁻	± 0,000
Pb = Pb ⁺⁺ + 2e ⁻	- 0,126
Sn = Sn ⁺⁺ + 2e ⁻	- 0,136
Ni = Ni ⁺⁺ + 2e ⁻	- 0,250
Fe = Fe ⁺⁺ + 2e ⁻	- 0,440
Cr = Cr ⁺⁺⁺ + 3e ⁻	- 0,744
Zn = Zn ⁺⁺ + 2e ⁻	- 0,763
Al = Al ⁺⁺⁺ + 3e ⁻	- 1,663
Mg = Mg ⁺⁺ + 2e ⁻	- 2,363

La posición del estado final en los diagramas Energía libre-distancia puede variarse cambiando la concentración iónica en la solución según la siguiente ecuación:

$$G = \Delta G^{\circ} - RT \ln (M^{Z+})$$

De igual modo se cambia el potencial de electrodo, obteniéndose la ecuación de Nerst para potenciales de electrodo:

$$E_M = E^{\circ}_M + \frac{RT}{zF} \ln (M^{z+})$$

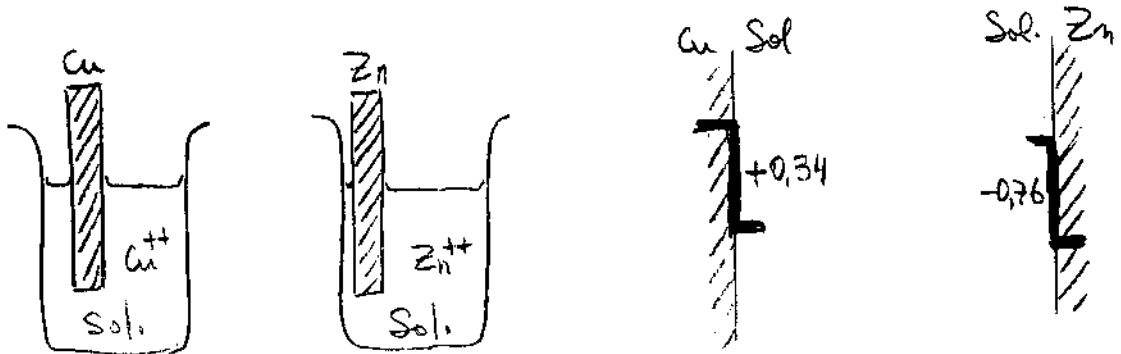
siendo:

- E_M = el potencial, en escala de hidrógeno, del metal M en una solución de concentración (M^{z+}) de sus iones.
- R = constante de los gases.
- T = temperatura absoluta $^{\circ}K$.
- E°_M = potencial del metal M en una solución de concentración unitaria de sus iones.

Pilas

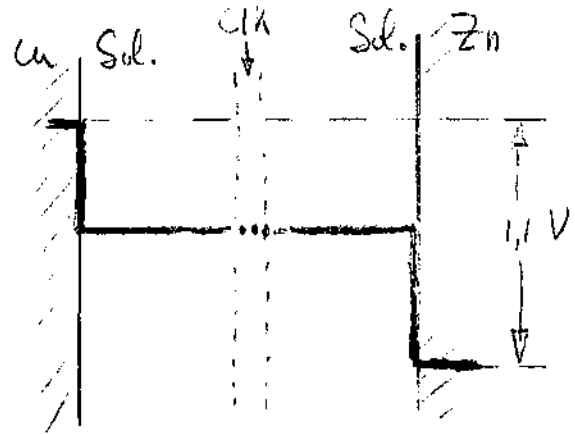
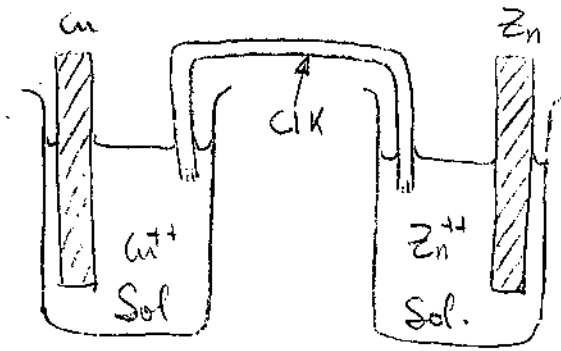
Dijimos que al poner un metal en una solución que contenga sus iones aparecerá una diferencia de potencial por pasaje de iones metálicos entre el metal y la solución. Finalmente se llegará a un equilibrio para el cual deja de haber pasaje neto en una u otra dirección. Para cada metal habrá un potencial de equilibrio diferente, tal como lo muestra la tabla de potenciales electroquímicos.

Por ejemplo con Cu y Zn, en presencia de soluciones conteniendo sus propios iones las diferencias de potencial entre metal y solución serán:



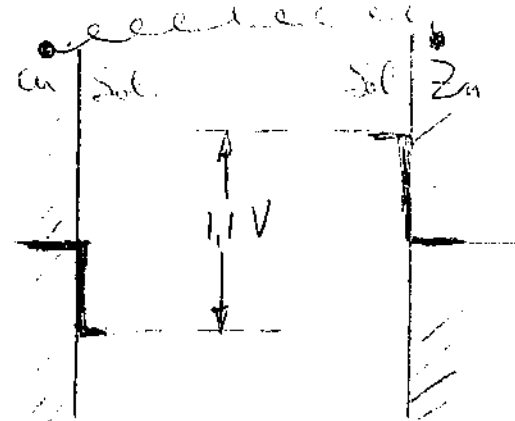
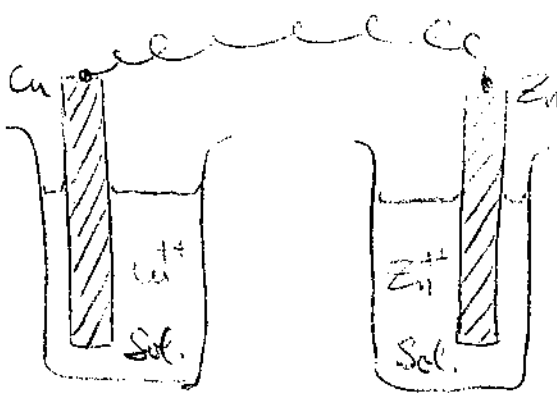
Nótese que estos valores son arbitrarios, y se originan del hecho de haber tomado el potencial del electrodo de hidrógeno como igual a cero.

Si se unen las dos soluciones entre sí, mediante un puente salino, ambas soluciones estarán al mismo potencial y habrá entre ambos metales una diferencia de potencial de 1,1 V.

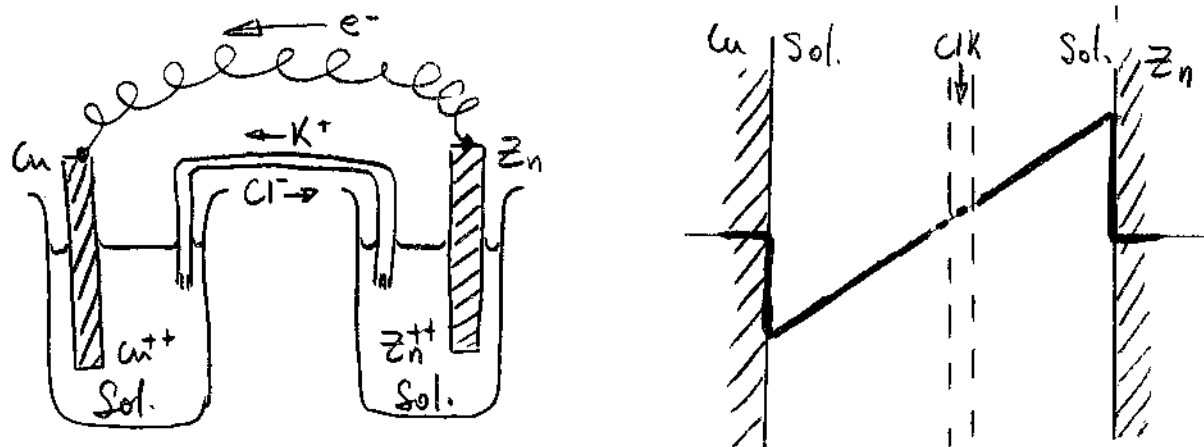


Se recurre a un puente salino, por ejemplo una solución de ClK , para evitar la mezcla de las dos soluciones y a la vez para disminuir la diferencia de potencial que suele formarse en las uniones entre dos electrolitos diferentes.

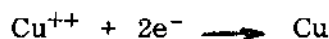
Si en lugar de unir las soluciones, unimos los metales, la diferencia de potencial "medible" entre ambos será cero, y tendremos una diferencia de potencial entre las dos soluciones de 1,1 V.



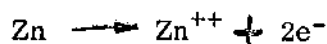
Finalmente, si unimos las soluciones con el puente salino y los metales con alguna unión de muy baja resistencia, tendremos una pila en cortocircuito, y la corriente que circule estará determinada por la resistencia del electrolito y la diferencia de potencial entre las soluciones adyacentes a los electrodos.



Sobre el electrodo de cobre tendrá lugar la reacción catódica de deposición de iones cobre:



En tanto que sobre el electrodo de cinc tendrá lugar la reacción anódica de disolución del metal:



El electrodo de cinc se corroerá. La corriente que circule será una medida de la velocidad de reacción en ambos electrodos, y en este caso, no habiendo otras reacciones que interfieran la velocidad anódica de disolución debe ser igual a la velocidad catódica de deposición.

La cantidad de Zn corroído al cortocircuitar la pila anterior debería poder ser calculada fácilmente. Si la resistencia total del circuito es de 0,1 ohm, y la diferencia de potencial entre electrodos es de 1,1 volts tendremos una corriente de 11 amperes. Si la superficie sumergida de los electrodos es de 5 cm², la densidad de corriente será de 2,2 A/cm², lo que es equivalente a una velocidad de corrosión del cinc de 2,6 gramos por cm² y por hora. Midiendo el peso del electrodo de Zn antes y después de la experiencia se debería comprobar la exactitud de este cálculo. Pero si se hace tal cosa se observa que en realidad la cantidad de Zn disuelta es de 20 a 50 veces menor que la calculada (1).

Esta determinación muestra que alguno de los valores utilizados en el cálculo no es correcto. Repitiendo la experiencia, midiendo simultáneamente el potencial de cada electrodo, se encuentra que éste varía apreciablemente. Esta variación en el potencial de los electrodos, cuando se hace circular corriente por los mismos, se conoce como polarización.

(1) G. F. Akimov-Théorie et Méthodes d'essai de la Corrosion des Métaux. Dunod, Paris 1957

Al cortocircuitar la pila, la diferencia de potencial entre electrodos no será 1,1 V sino el valor indicado en el gráfico como RI.

En el caso de la pila Cu-Zn vimos solamente la reacción anódica de disolución del Zn y la reacción catódica de deposición del Cu. Veamos ahora otras reacciones anódicas y catódicas más frecuentes en corrosión.

Reacciones anódicas

De las numerosas reacciones anódicas posibles, las que interesan en corrosión son las de disolución del material afectado. O sea, el pasaje de iones metálicos de la red metálica al medio corrosivo. Por ejemplo:



El pasaje directo de iones de la red metálica a la solución, tal como implicarían las ecuaciones anteriores, es relativamente raro. En general el proceso de disolución de un metal suele ocurrir en etapas más o menos complejas, y las ecuaciones anteriores mostrarían sólo los estados inicial y final.

Algunos metales siguen un mecanismo de reacción anódica simple. Por ejemplo la plata, en soluciones de ácido perclórico, pasa directamente a la solución según la reacción: (3)



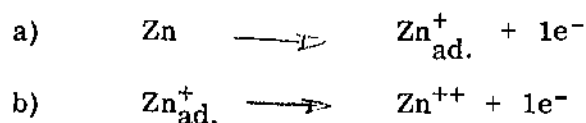
tal como aparece esquematizado en la figura 1.

El cadmio en soluciones de sulfato de potasio y de cadmio se disolvería también en una sola etapa: (2)

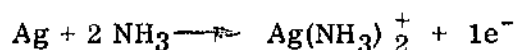


(3) H. Gerischer. The Surface Chemistry of Metals and Semiconductors (H. C. Gatos, Ed.) J. Wiley & Sons, N. Y. 1959.

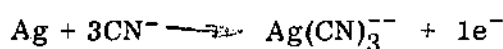
Un poco más compleja es la reacción de disolución anódica del zinc en ácido perclórico, que ocurriría en dos etapas: (4)



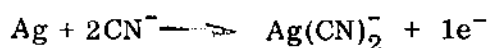
En presencia de iones complejantes la reacción de disolución puede ser simple, como en el caso siguiente: (2)



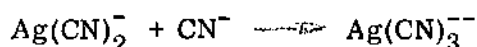
O más compleja, como en el caso de la reacción de disolución anódica de la plata en soluciones concentradas de cianuros, donde la reacción total es:



y ocurre en dos etapas. Primero se produce la reacción:



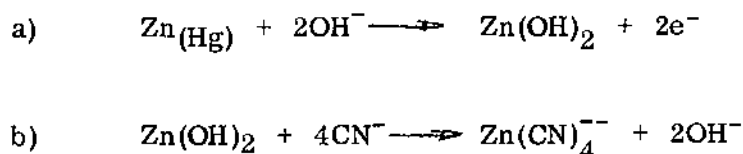
que luego es seguida por la reacción:



Son numerosos también los casos donde la reacción de electrodo es gobernada por iones presentes en la solución que no participan en la ecuación total. Por ejemplo en la disolución de amalgama de Zn en soluciones de cianuro la reacción total es:



Pero se observa que la velocidad de disolución de Zn está fuertemente controlada por la concentración de iones OH^- presentes en la solución. Un estudio detallado del proceso de disolución muestra que éste ocurre en dos etapas:



(4) L. Gaiser y K. E. Heusler, *Electrochimica Acta* 15, 161 (1970).

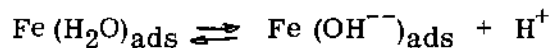
De este modo los iones OH^- no se consumen durante la reacción pero participan en la misma "catalizándola".

Precisamente a este tipo de mecanismo complejo de disolución pertenece la disolución del hierro en medio ácido. Se ha comprobado que la disolución del hierro en soluciones ácidas es catalizada por los iones OH^- (5), así como también por otros aniones tales como Cl^- , SO_4^{2-} , etc. (6). Las diferentes etapas que seguiría la disolución del hierro serían las siguientes:

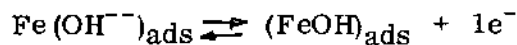
a) Adsorción de una molécula de agua:



b) Hidrólisis del agua adsorbida:

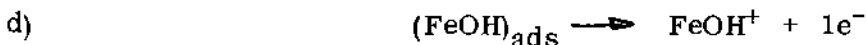


c) Transferencia de un electrón:

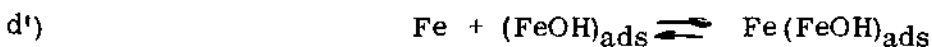


Las reacciones a), b) y c) serían rápidas, alcanzándose fácilmente el equilibrio. La reacción siguiente sería la más lenta, actuando así como etapa reguladora. La naturaleza de la reacción reguladora en la disolución del hierro no parece estar totalmente esclarecida.

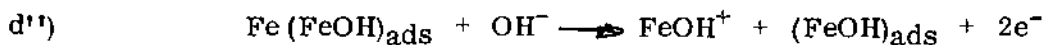
Varios autores proponen distintas reacciones. Según Lorenz y col. (5) las discrepancias se deberían a que el estado metalúrgico del metal usado por los distintos autores no sería el mismo. Cuando se usa hierro recocido la etapa controladora correspondería a la reacción:



en tanto que con un metal deformado, el número de "sitios activos" donde el hierro puede pasar a solución es mayor, y se tendrían las dos reacciones siguientes:



que sería rápida, y estaría seguida por la reacción lenta:



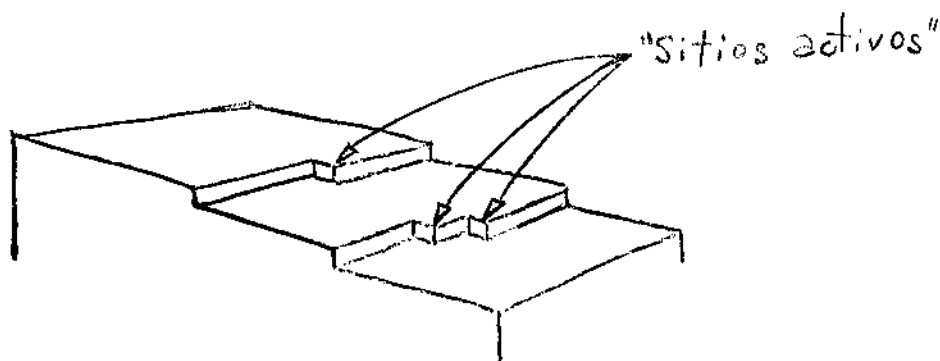
El proceso de disolución del hierro se completa con una reacción rápida:



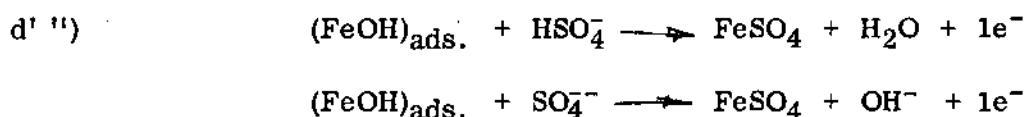
(5) W.J. Lorenz y G. Eichkorn. 3rd. International Congress on Metallic Corrosion, Moscow 1966. Swets & Zeitlinger, Amsterdam 1969, vol. 1, pág. 186.

(6) Ya. M. Kolotyркиn, 3rd. International Congress, id., id., vol. 1, pag. 73.

Los "sitios activos" a los que se hace referencia arriba serían escalones en la superficie del metal, ver Fig. 1, donde los átomos de los bordes estarían menos ligados a la red metálica que los de las superficies lisas. La energía necesaria para remover un átomo de un sitio de esta naturaleza es considerablemente menor que la necesaria para remover un átomo de una superficie lisa. A bajos sobrepotenciales la disolución de los metales tendría lugar preferentemente en escalones de este tipo, en tanto que a sobrepotenciales altos sería posible una disolución al azar. Una disolución relativamente lenta de un metal, al producirse principalmente en estos "sitios activos" pone en relieve los planos cristalinos del metal dando ataques como el que se ve en la Fig. 2. (7).



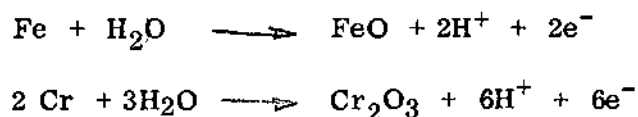
Volviendo a la reacción del hierro, se sabe que numerosos aniones también aceleran el proceso de disolución. Según Kolotyrkin (6) el mecanismo de disolución sería igual al que acabamos de ver, hasta la reacción c). Pero ahora las reacciones lentas que controlan el mecanismo, en presencia de sulfatos, serían las siguientes:



Mecanismos de disolución similares a los del hierro se mencionan también para el cobalto y el níquel (6).

Además de las reacciones de disolución del metal, hay otras reacciones anódicas de gran importancia en corrosión, por ejemplo:

a) formación de un óxido o hidróxido:



(7) I. Alanis y J. R. Galvele, trabajo en desarrollo.

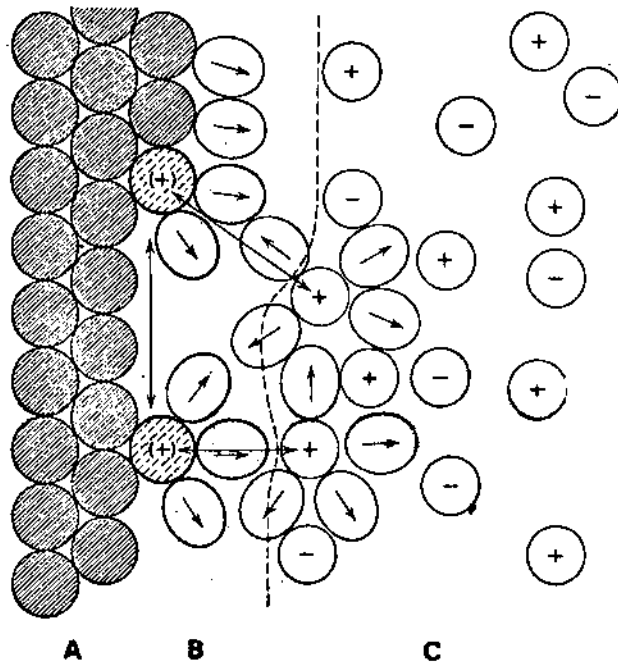


Figura 1. Representación esquemática del mecanismo de disolución de un metal (Ag) según Gerischer (3)
 A: Metal, B: Doble Capa, C: Solución

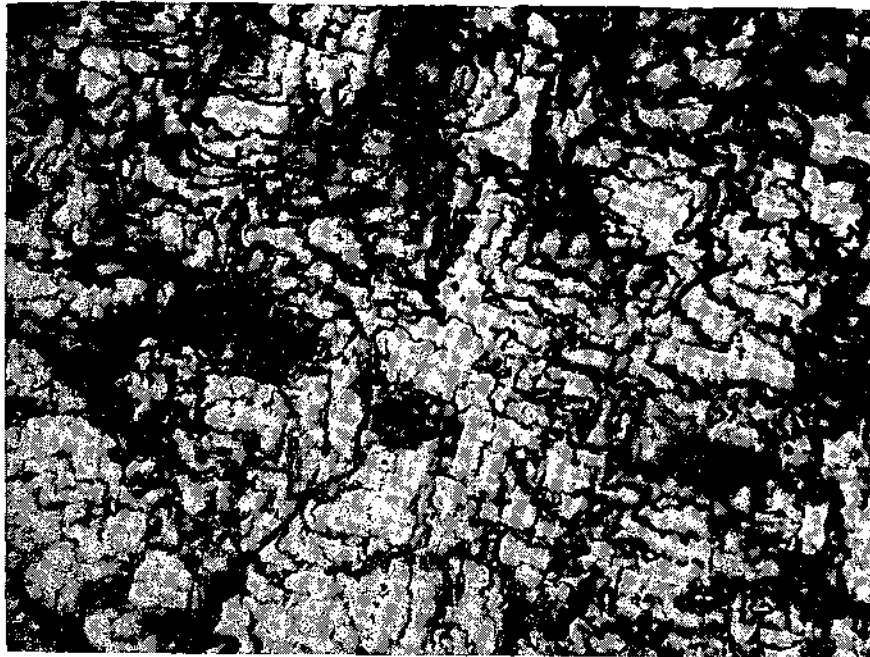
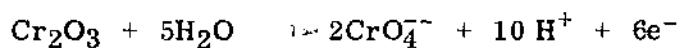
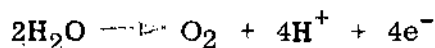


Figura 2. Disolución anódica del Ni en ácido sulfúrico 5M. (400X) (7).

b) oxidación del óxido formado en a):



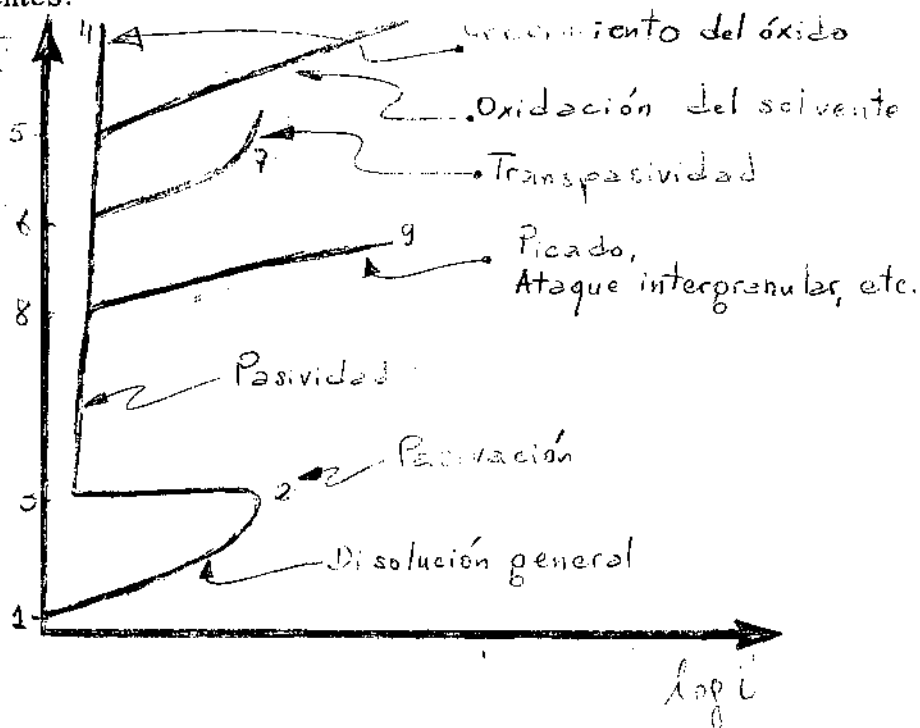
c) descomposición de la solución



Para mayor información sobre mecanismos de electrodos, así como métodos para determinar dichos mecanismos, se recomienda consultar el libro "Electrochemical Kinetics" de Vetter (2).

Curvas de polarización anódica

Vimos hasta ahora que si un metal se encuentra al potencial de equilibrio termodinámico, habrá un intercambio de iones entre el metal y la solución, pero no habrá un pasaje neto en ninguna de las dos direcciones. Vimos también que al circular una corriente neta el potencial del metal varía, observándose un sobrepotencial. Este sobrepotencial, que puede mantenerse arbitrariamente en cualquier valor, es el que define el comportamiento del metal. Cuando el sobrepotencial es positivo circulará por la interfase metal-solución una corriente positiva, y el metal se corroerá. Midiendo la corriente que circula a cada sobrepotencial se obtiene una curva de polarización anódica que tendrá alguna de las formas siguientes:



Para un sobrepotencial pequeño se suele observar una relación lineal entre el sobrepotencial y el logaritmo de la corriente. A sobrepotenciales mayores comienzan a influir otros factores (difusión de productos o de reactantes) y la relación lineal deja de cumplirse.

En la zona 1-2 el metal se disuelve en forma "activa", obteniéndose superficies tales como la de la Fig. **2**. Si se sigue subiendo el potencial, se observa en algunos casos que la corriente presenta un cambio brusco. 2-3. En tales condiciones la corriente de disolución puede disminuir cuatro, cinco o más órdenes de magnitud, y aparecerá lo que se conoce como pasividad. Sobre el metal se forma una película muy delgada de óxido que dificulta su disolución. Las propiedades de esta película, así como la composición del medio definen el comportamiento que presentará el metal a potenciales más altos.

Si la película pasivante es aisladora, al aumentar el potencial el óxido pasivante irá aumentando de espesor, sin que se note un aumento importante en la corriente, 3-4. (por ejemplo: Al, Zr, Ta, etc.).

Si el óxido pasivante es buen conductor de electrones, alcanzado el potencial de desprendimiento de oxígeno, 5, la solución comenzará a descomponerse (por ejemplo: Fe, Ni, etc.). Si en la solución se encuentran presentes sustancias que se oxidan a un potencial inferior al de desprendimiento de oxígeno también se notará un aumento en la corriente.

Cuando la película pasivante está formada por elementos que pueden oxidarse a una valencia mayor y dar productos solubles, se nota también un aumento en la corriente, 6-7, acompañado en este caso por disolución del metal. Este fenómeno es conocido como transpasividad, y lo presentan elementos tales como el Cr, o el Mn, así como las aleaciones que contienen dichos elementos.

El electrolito puede tener iones que a un cierto potencial penetren la película pasivante y la destruyan. Esto ocurre en general en forma localizada y produce un aumento en la disolución del metal, 8-9. Es el fenómeno conocido como "pitting" y lo presentan metales tales como el Fe, Cr, Zr, Al, etc., en iones tales como cloruros, nitratos, bromuros, etc. También puede observarse en estas condiciones ataque intergranular o la aparición de corrosión bajo tensiones.

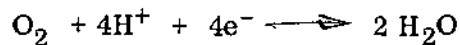
En la práctica es poco probable que un metal, al que no se le aplique una corriente externa, alcance potenciales superiores al punto 8. Una excepción importante es la corrosión del acero inoxidable y otras aleaciones con alto contenido en cromo, cuando se encuentran en presencia de ácido nítrico concentrado. En este caso puede llegarse al potencial indicado por el punto 6, observándose ataque por transpasividad. Pero por lo general es usual observar que los metales se encuentran en algún potencial entre los puntos 1 y 6, observándose ataque general, pasivación, picado, ataque intergranular, etc.

Cuando, mediante suministro de corriente externa, el potencial de un metal es controlado y mantenido en un valor entre los puntos 3 y 6, la corrosión será despreciable y se tiene la llamada protección anódica. En cambio si el metal es llevado, también artifi-

cialmente, a un potencial por debajo del punto 1, la corrosión se vuelve termodinámicamente imposible y se dice que el metal se encuentra bajo protección catódica. Esto último es estrictamente cierto sólo cuando 1 es el potencial de equilibrio correspondiente a la disolución del metal. Si 1 es un potencial mixto, tal como se verá más adelante, la corrosión del metal continuará aún a potenciales inferiores a 1.

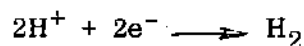
Reacciones catódicas

Una de las reacciones catódicas más importantes en los procesos de corrosión es la de reducción del oxígeno:



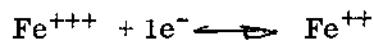
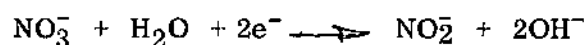
Esta reacción interviene en prácticamente todos los procesos de corrosión en medios acuosos.

Otra reacción catódica importante, en especial en los casos de corrosión en ácidos o en ausencia de oxígeno, es la de desprendimiento de hidrógeno:



El hidrógeno formado en esta reacción puede desprenderse y pasar al medio ambiente, o puede ser absorbido por el metal en corrosión. En el segundo caso el metal puede formar hidruros (por ejemplo el TiH_2), o fragilizarse (aceros de alta resistencia).

Otras reacciones catódicas, no tan frecuentes, pero de gran importancia en algunos casos de corrosión, son:



Todas las reacciones catódicas necesitan la superficie de un material conductor de electrones para poder producirse. En el laboratorio son producidas, para su estudio, sobre electrodos inertes, por ejemplo platino. Pero también pueden desarrollarse sobre metales en corrosión, o metales pasivos cuyos óxidos pasivantes sean conductores de electrones.

En cuanto al mecanismo de reacción, las reacciones catódicas pueden presentar las

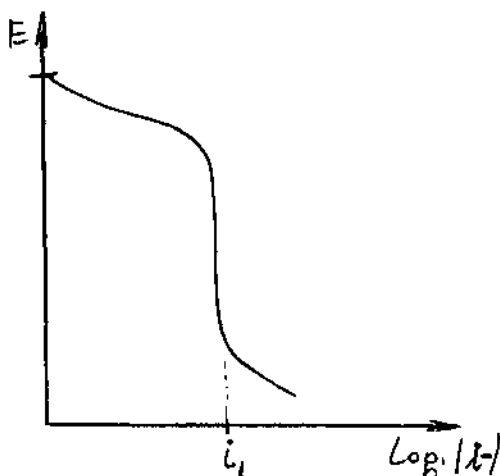
mismas complicaciones que las vistas en las reacciones anódicas (2).

Curvas de polarización catódica

En el estudio de los procesos de corrosión es muy importante conocer las características de las reacciones catódicas que participan en el proceso.

Tal como se verá más adelante dependerá de la reacción catódica que un metal permanezca pasivo, se pique, se ataque en forma activa o no sufra corrosión alguna.

Las curvas de polarización catódica presentan en general las siguientes características: para sobrepotenciales catódicos pequeños la corriente aumenta rápidamente, pudiendo observarse una relación lineal entre el sobrepotencial y el logaritmo de la corriente. Al aumentar el sobrepotencial se llega a una corriente límite que se mantiene constante en un amplio rango de potenciales. Esta corriente límite es proporcional a la concentración de oxidante, cuanto mayor es su concentración tanto mayor será la corriente



límite. Al seguir aumentando el sobrepotencial catódico esta corriente no varía hasta tanto no aparezca otra reacción catódica que se suma al proceso. En ausencia de otros oxidantes, el aumento que se observa finalmente es el correspondiente a la descomposición de la solución con desprendimiento de hidrógeno.

Acabamos de ver que la corriente límite está determinada por la concentración del oxidante. Sin embargo la facilidad con que se alcanza tal corriente límite depende del material sobre el cual está ocurriendo la reacción. Sobre metales nobles la reacción catódica suele desarrollarse fácilmente, sin embargo, sobre metales en corrosión el comportamiento puede ser muy variado. La figura 3 muestra una serie de curvas catódicas obtenidas sobre acero inoxidable pasivado en una solución sulfúrica (8). La concentración

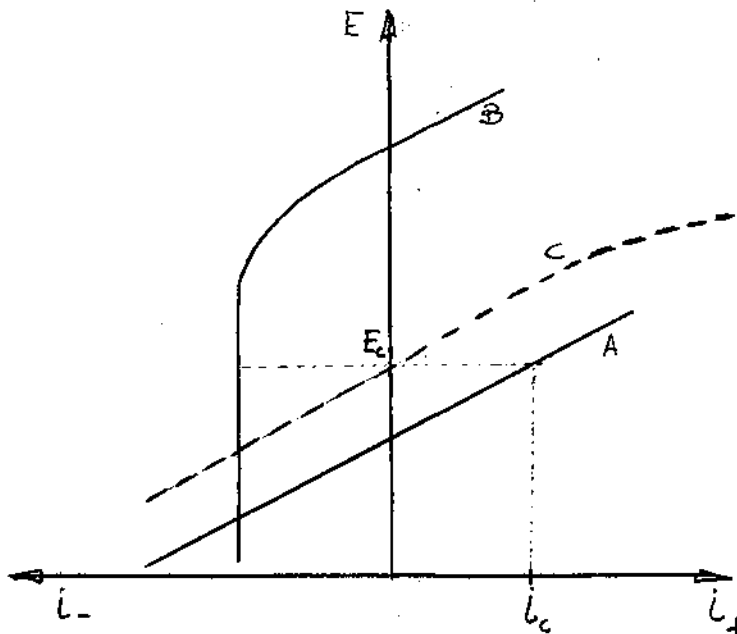
(8) T. Ishikawa y G. Okamoto, First International Congress, London 1961, pp. 104.

de oxidante en todos los casos fué la misma: $3 \cdot 10^{-3} N$. Sin embargo solamente las reacciones de reducción del Ce^{++++} , MnO_4^- y del Fe^{+++} llegan a corrientes límite cercanas al valor esperado. Las demás reacciones en cambio se desarrollan con dificultad.

Otro ejemplo de diferencias en el comportamiento catódico lo tenemos en las aleaciones de aluminio. La reducción de oxígeno sobre aluminio puro requiere sobrepotenciales muy grandes para llegar a corrientes medibles, en tanto que sobre aleaciones de aluminio-cobre la reacción ocurre con gran facilidad. Esta diferencia es decisiva en la resistencia a la corrosión de las aleaciones de aluminio, tal como se verá más adelante.

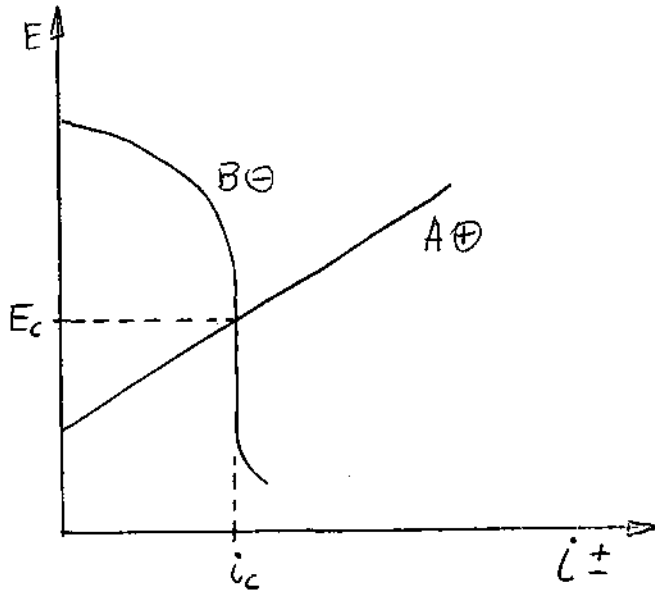
Potencial mixto

Desde el punto de vista de la corrosión, un metal en presencia de sus iones, que se encuentre al potencial de equilibrio termodinámico previsto por la ecuación de Nerst, no es más que una curiosidad de laboratorio. Normalmente sobre un metal en corrosión se tienen dos o más reacciones electroquímicas ocurriendo simultáneamente y en forma independiente.

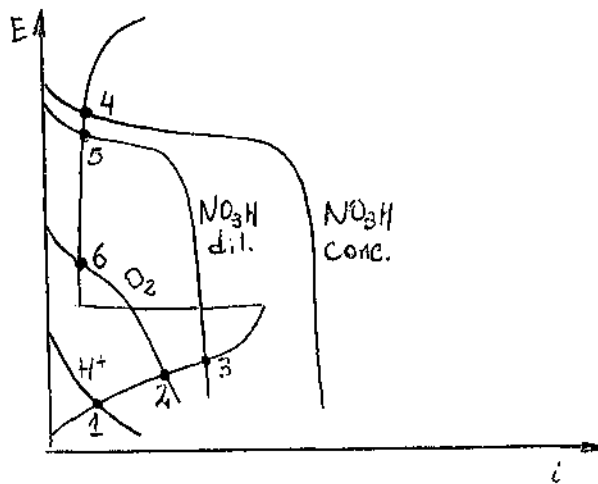


De modo que si A es la curva de polarización del metal y B la de una reacción que también tiene lugar sobre el metal, en forma simultánea e independiente (por ejemplo, reacción del oxígeno), la curva de polarización experimental del sistema estará dada por la suma de las dos reacciones independientes, curva C. Al no circular corriente externa el metal se encontrará a un potencial E_c , llamado potencial de corrosión, para el cual la reacción anódica de A y la catódica de B son iguales y opuestas. En tales condiciones i_c dará la velocidad máxima de corrosión natural del metal en el medio considerado.

Se llama potencial mixto, o potencial de corrosión, al potencial al cual la sumatoria de las corrientes positivas de las reacciones electroquímicas que tienen lugar sobre el electrodo es igual a la sumatoria de las corrientes negativas. Si en lugar de usar la representación anterior, se representan las corrientes positivas y negativas sobre el mismo lado del diagrama se simplifica la ubicación de los potenciales de corrosión, ya que estarán dados por los puntos de intersección de la curva anódica de A con la catódica de B. Se tienen así los llamados diagramas de Evans.



La combinación de diferentes curvas de polarización formando los diagramas de Evans permite predecir el comportamiento de diferentes metales en diversos medios corrosivos. Por ejemplo el hierro en medios ácidos oxidantes dará el siguiente diagrama (9).



(9) T. P. Hoar, J. App. Chemistry, 11, .121 (1961).

Según este diagrama, el hierro sufre ataque con desprendimiento de hidrógeno en el punto 1. La presencia de oxígeno aumenta la velocidad de ataque y sube el potencial al punto 2. La presencia de ácido nítrico diluido acrecienta aún más el ataque, llegando al punto 3. Con ácido nítrico concentrado el potencial de corrosión del hierro sube hasta el punto 4, y el metal se pasiva. Si el metal pasivado es pasado a una solución de ácido nítrico diluido, el potencial baja hasta 5, conservando la pasivación. La pasivación podría conservarse aún en un ácido no oxidante, sulfúrico, si se suministra abundante oxígeno, punto 6. De esta manera, conociendo las curvas de polarización es posible predecir el comportamiento de un metal en cualquier medio.

Diagramas de Pourbaix

Los libros de Química y Electroquímica nos dan una gran cantidad de información útil sobre las posibles reacciones que pueden ocurrir durante la corrosión de un metal. Sabemos por ejemplo que un metal se disolverá dando iones metálicos a un potencial dado. Por debajo de dicho potencial no habrá disolución, y además dicho potencial no será afectado por el pH de la solución. Sabemos también que si el metal se disuelve para dar un óxido o hidróxido la reacción ocurrirá a un potencial que dependerá del pH.

Del mismo modo es sabido que si se neutraliza una solución ácida conteniendo iones metálicos, al llegar a un cierto pH comenzarán a formarse precipitados de hidróxidos. El pH al cual dicha precipitación comienza puede ser calculado en función de la concentración de los iones metálicos.

También se sabe que en numerosos casos, aumentando el pH se llega a un cierto valor por encima del cual los hidróxidos precipitados se redisuelven, dando aniones o iones complejos.

Todos estos datos son importantes en corrosión, pues en las condiciones en las que se forman productos solubles es de esperar que haya ataque. En las condiciones en las que se forman productos insolubles, estos pueden entorpecer la corrosión y aún proteger al metal pasivándolo. Tal como se deduce de la variación de la velocidad de corrosión de algunos metales, por ejemplo aluminio, figura 4, al variar el pH del medio.

Lamentablemente todos estos datos se encuentran muy dispersos en la literatura y resulta muy engorros tener que revisar tablas y hacer cálculos cada vez que se quiere saber qué ocurre con un cierto metal a un dado potencial y pH. M. Pourbaix desarrolló recientemente una forma ingeniosa de reunir estos datos en un solo diagrama (10, 11). En este gráfico las líneas horizontales corresponden a reacciones con intercambio de electrones, independientes del pH;

(10) M. Pourbaix, *Thermodynamique des Solutions Aqueuses Diluées*, CEBELCOR, Bruxelles, 1953.

(11) M. Pourbaix, *Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions*, Pergamon Press, Oxford, 1966.

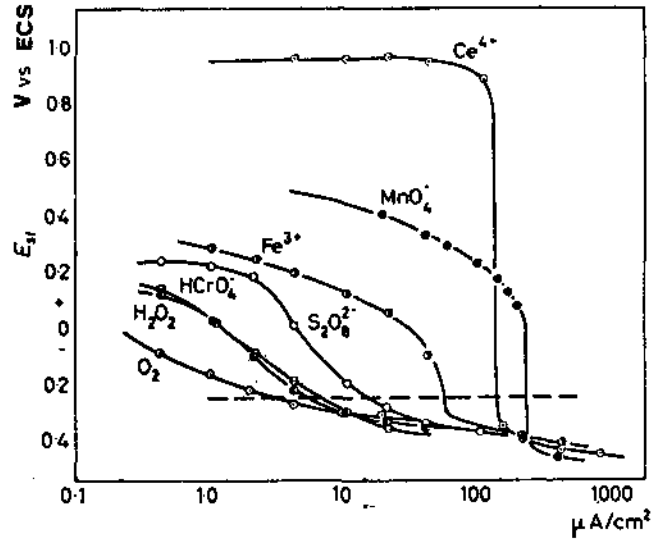


Figura 3. Curvas de polarización catódica de varios oxidantes sobre acero inoxidable 304, en ácido sulfúrico. Concentración del oxidante: $3 \cdot 10^{-3} N$. (8)

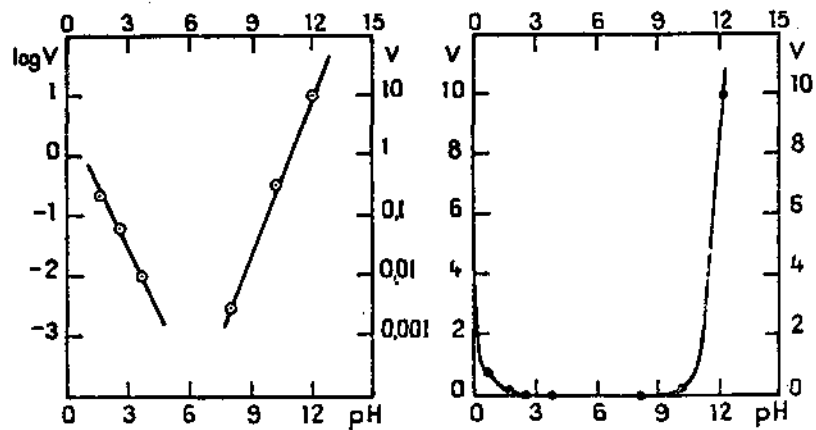
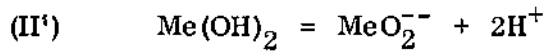
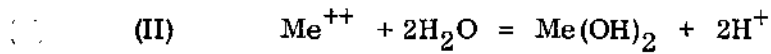


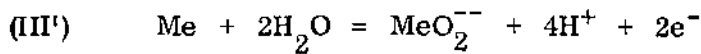
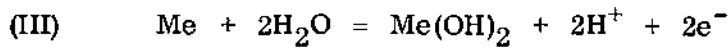
Figura 4. Efecto del pH sobre la velocidad de corrosión del aluminio. (ff) V, Velocidad de corrosión en $mg/dm^2 \cdot h$.



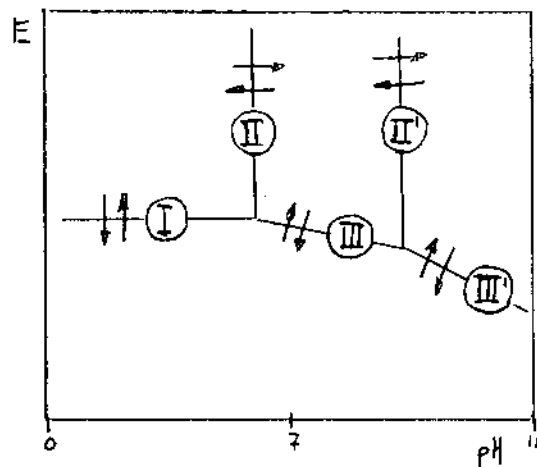
Las líneas verticales corresponden a aquellas reacciones dependientes del pH pero independientes del potencial:



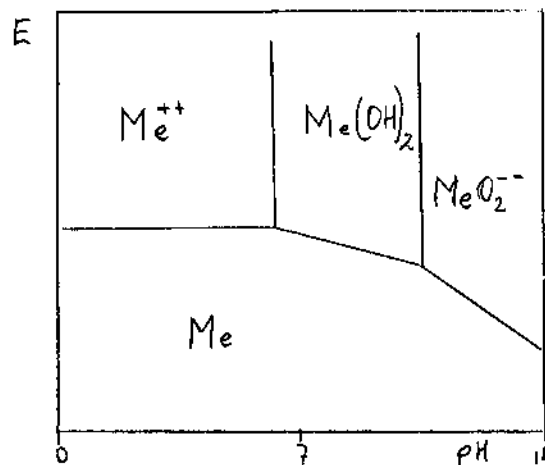
Aquellas reacciones que dependen del potencial y del pH pueden presentar diferentes pendientes:



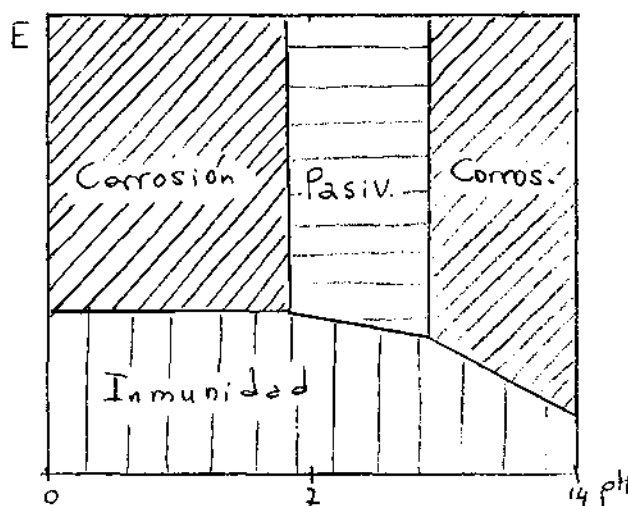
Representadas estas reacciones en el diagrama E-pH:



quedan delimitadas las zonas de estabilidad termodinámica de las diferentes especies químicas:



En aquellas zonas donde la especie química termodinámicamente estable es el metal (Me), el metal no sólo no se atacará sino que si en el medio corrosivo hay iones del mismo metal (Me^{++}) éstos tenderán a depositarse. Esta zona del diagrama de Pourbaix se clasifica como zona de inmunidad a la corrosión. En aquellas zonas del diagrama donde las fases estables son especies disueltas, la termodinámica predice que el metal tenderá a transformarse totalmente en tales especies (Me^{++} , MeO_2^-). Estas son las zonas de corrosión. Finalmente, las condiciones que llevan a la formación de productos sólidos ($\text{Me}(\text{OH})_2$) deberían producir un entorpecimiento del proceso de corrosión. Estas suelen llamarse zonas de pasividad. De este modo el diagrama de Pourbaix permite determinar el comportamiento a esperarse de un metal en diferentes condiciones de potencial y pH.



Debe tenerse presente que los diagramas de Pourbaix hacen solamente una descripción termodinámica del sistema metal-solución. Indican el estado final al que tiende el sistema, pero no hacen ninguna mención sobre la velocidad con que se llega a tal estado.

En el Atlas publicado recientemente (11) se hallarán los diagramas E-pH de todos los elementos de la tabla periódica. Estos diagramas se han trazado en general para el sistema binario Elemento-agua y para 25°C. No se consideran en los mismos efectos complejantes debidos a otros iones presentes en el sistema. La influencia de tales iones puede ser muy importante en la forma de estos diagramas, debiendo en cada caso trazarse un nuevo diagrama que incluya todas las especies activas del sistema. Se conocen algunos ejemplos cuya mención puede resultar de interés:

El Zn suele usarse como ánodo de sacrificio para la protección catódica del hierro. La comparación de los diagramas de Pourbaix del Fe y del Zn puede llevar a consideraciones de interés (12). La superposición de ambos diagramas, figura 5, muestra que el Zn, al disolverse anódicamente, lleva al hierro a la zona de inmunidad. Sin embargo hay un rango de pH en el cual el Zn no protegería al hierro debido a que se pasiva con

(12) J. Horvath, L. Hackl y F. Marta. 3rd. International Congress on Metallic Corrosión Moscow 1966. Swets-Zeitlinger, Amsterdam 1969, vol. 2, pag. 511.

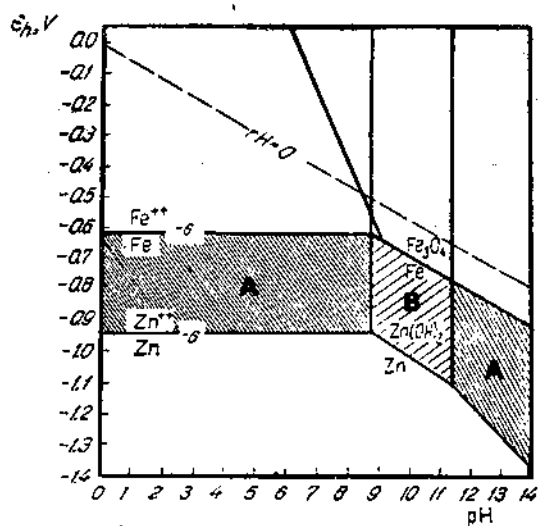


Figura 5. Superposición de los diagramas de Pourbaix de los sistemas binarios Fe-H₂O y Zn-H₂O. Zona A: protección catódica del Fe por el Zn. Zona B: Zn pasivado, no hay protección del hierro.

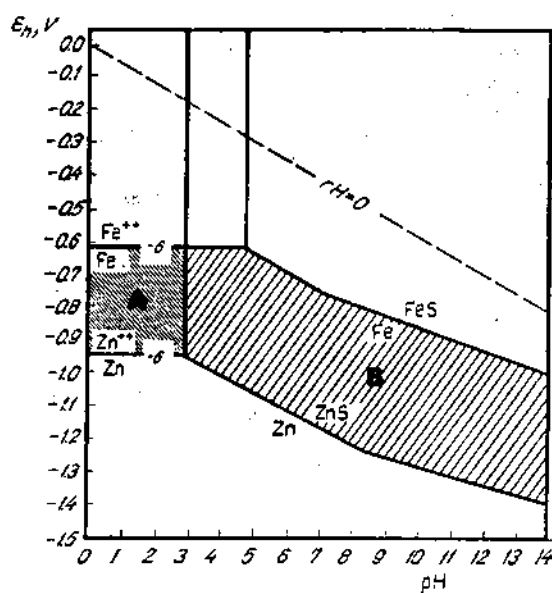


Figura 6. Superposición de los diagramas potencial-pH para los sistemas ternarios Fe-S-H₂O y Zn-S-H₂O, según Horvath y col. (12). Zona A: Protección catódica del Fe por el Zn. Zona B: Zn pasivado, no hay protección del hierro.

$Zn(OH)_2$. En la práctica se suele rodear al ánodo de Zn con sustancias que no permitan la formación de un óxido adherente y protector, consiguiendo así protección en todo el rango de pH. Sin embargo cuando se usa ánodo desnudo no se puede asegurar tal condición. El problema se complica si en el medio corrosivo hay sustancias que modifiquen el rango pasivo del Zn. Tal es el caso de los tanques de petróleo crudo y otros derivados de refinerías, donde el contenido de sulfuro de hidrógeno puede ser elevado. En este caso, ver figura 6, los diagramas E-pH del Fe y del Zn se modifican apreciablemente y se reduce mucho la efectividad del Zn. Esta inhibición del ánodo de Zn depende de la concentración de sulfuros así como de la presencia de sustancias, por ejemplo, cloruros, que puedan afectar la pasivación del Zn.

Son conocidos numerosos otros casos donde las condiciones del medio producen modificaciones del diagrama de Pourbaix, influyendo apreciablemente en el proceso de corrosión. Por ejemplo el amoníaco y sus sales, al ser complejantes de los iones cobre, modifican notablemente la forma del diagrama Cu-H₂O, reduciendo, entre otras cosas, la zona de inmunidad del Cu. El diagrama para el sistema Cu-H₂O-NH₃ fué trazado inicialmente por Mattsson (13), y modificado posteriormente por varios autores (14). Este diagrama resultó de gran utilidad para el estudio de la corrosión bajo tensiones de latones en medios amoniacales.

Otro ejemplo de interés es el efecto de los fosfatos sobre el sistema Mn-H₂O (15). El diagrama original de Pourbaix para el manganeso muestra que el rango de pasividad del mismo se extendería entre pH 11 y pH 13, por formación de Mn(OH)₂. En presencia de fosfatos, en cambio, se formaría Mn₃(PO₄)₂, y la zona pasiva se amplía extendiéndose entre pH 2 y pH 14.

Finalmente, otra variable importante en estos diagramas es la temperatura. El trazado de diagramas E-pH para el sistema Fe-H₂O a alta temperatura muestra un cambio importante en la zona alcalina. Trabajando hasta 200°C, (16), se observa una expansión en la zona de corrosión alcalina, resultante de un aumento en la estabilidad del ion HFeO₂⁻. Es precisamente en el rango donde esta fase soluble es estable que se presenta el fenómeno conocido como fragilización cáustica.

(13) E. Mattsson, *Electrochimica Acta*, 3, 279 (1961).

(14) T. P. Hoar y G. P. Rothwell, *Electrochimica Acta*, 15, 1037 (1970).

(15) A. Melendez y J. Brenet, *Electrochimica Acta* 15, 173 (1970).

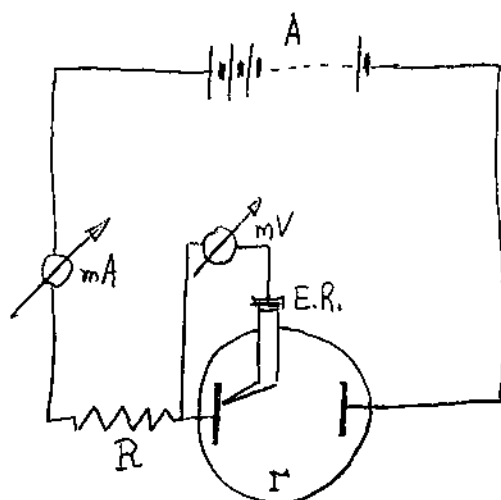
(16) H. E. Townsend, *Corrosion Sc.* 10, 343 (1970).

CURVAS DE POLARIZACION

Las curvas de polarización pueden ser trazadas a corriente constante (galvanostáticas) o a potencial constante (potenciostáticas).

Curvas galvanostáticas

El equipo experimental necesario para el trazado de curvas galvanostáticas es muy simple:



A: fuente de corriente continua.

R: Resistencia. $R \gg r$

r: Resistencia de la celda.

mV: milivoltímetro.

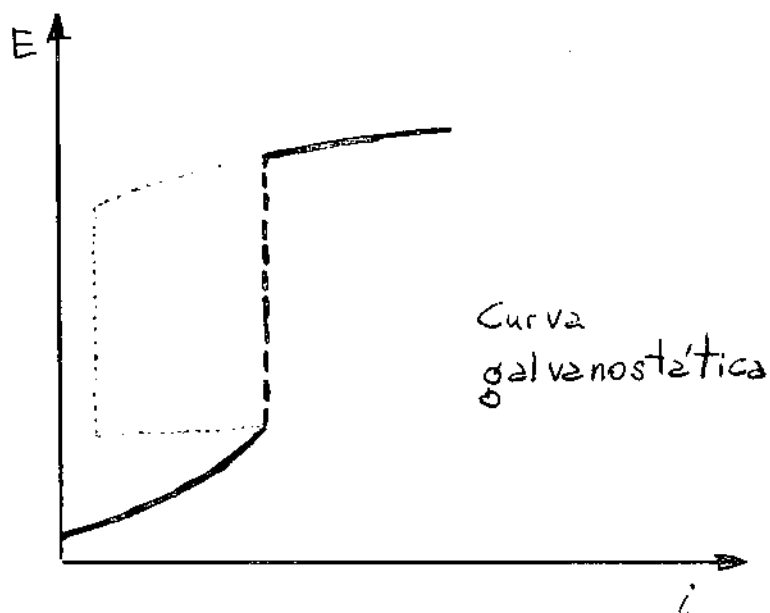
mA: miliamperímetro

E. R. : electrodo de referencia

Requiriéndose como única condición que la resistencia R sea mucho mayor que la resistencia de la celda, r . De este modo se consigue que la corriente permanezca constante, independientemente de los fenómenos que ocurran en la celda.

Es conveniente que el milivoltímetro que se usa para medir el potencial sea de gran impedancia de entrada, 10^9 ohms o mayor. De otro modo la corriente que circula entre la probeta y el electrodo de referencia puede afectar las mediciones. En general un pH-metro cumple bien con estas condiciones.

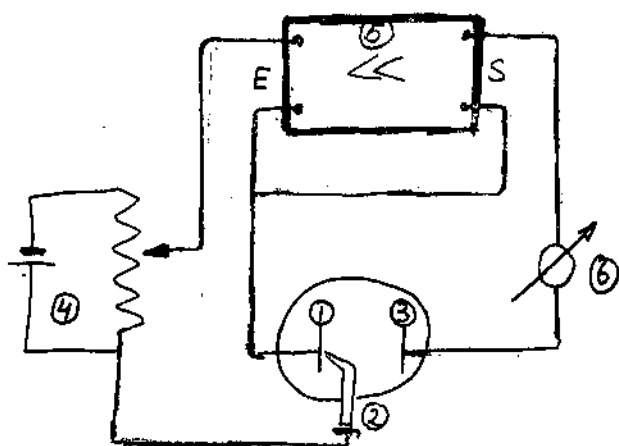
Si la probeta muestra resistencia positiva en todo el rango de corrientes usado, la curva galvanostática así obtenida es idéntica a una curva potenciostática. Sin embargo, si el sistema presenta un rango de resistencia negativa, por ejemplo durante la pasivación, la curva galvanostática mostrará un salto en el potencial de la probeta:



Las curvas galvanostáticas no sirven para estudiar sistemas pasivos, razón por la que se prefieren las curvas potencioestáticas.

Curvas potencioestáticas. Potencioestatos

Conservar una probeta a un potencial constante, que no sea afectado por la corriente, no puede conseguirse con circuitos tan simples como los galvanostáticos. En general se requiere un circuito electrónico que mantenga el potencial constante, y tenga una velocidad de respuesta suficientemente grande. Estos circuitos, potencioestatos, fueron desarrollados inicialmente por Hickling en 1942. La forma de operar de un potencioestato se ve esquemáticamente en la figura siguiente:



- 1) Espécimen.
- 2) Electrodo de referencia.
- 3) Contraelectrodo inerte.
- 4) Circuito potenciométrico.
- 5) Potencioestato. E: entrada; S: salida.
- 6) Amperímetro o registrador.

El potencióstato permite mantener constante el potencial del espécimen 1, medido respecto al electrodo de referencia 2. El potencial deseado se fija mediante el circuito potenciométrico 4. El potencióstato tiene una entrada E, de alta impedancia, que al detectar una diferencia entre el potencial 1-2 y el fijado en el circuito 4, envía una corriente entre 1 y 3 tal que compense dicha diferencia. Una característica importante de un potencióstato es su velocidad de respuesta. En general se logra que desde la detección de una diferencia en E hasta su compensación se tarde del orden del microsegundo. Otras características frecuentes en los potencióstatos comerciales son: Rango de regulación en 4, ± 5 V, con una estabilidad del orden de 0,2 mV/día; Salida, S, ± 20 volts y corrientes del orden del amperio. En la literatura se encuentran publicados numerosos circuitos de potencióstatos (1) encontrándose además en plaza numerosos potencióstatos aplicables a estudios de corrosión (Tacussel, Wenking, Witton, Elscint, etc., etc.).

La corriente medida en el instrumento 6 es igual a la que circula por la probeta, y se usa como medida de la velocidad de corrosión del espécimen. La curva de polarización potencióstática se obtiene a partir de los valores de corriente medidos en 6, para cada potencial.

EQUIPOS

Celdas

Es difícil describir una celda de uso general en corrosión. Cada problema presenta diferentes exigencias y deben tenerse en cuenta diferentes factores, por ejemplo, agitación del medio corrosivo, temperatura, iluminación, etc.

Cuando se quiere estudiar el comportamiento de diferentes materiales en un medio corrosivo particular (suelo, cemento, agua de mar, fluidos del cuerpo humano, etc.) la celda debe reproducir en el laboratorio las mismas condiciones que se supone se presentarán en la práctica.

Por otra parte, cuando se quiere estudiar el mecanismo de un proceso de corrosión en particular, es necesario que durante el experimento se puedan controlar todas aquellas variables que puedan tener algún efecto sobre el proceso de corrosión.

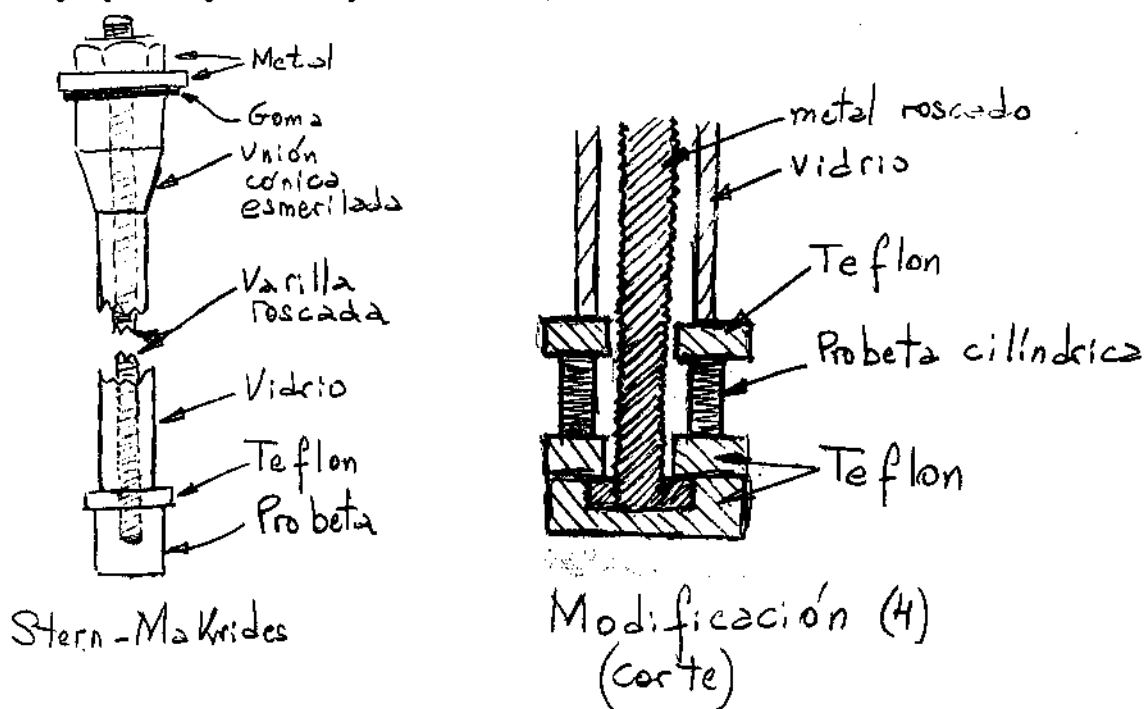
-
- (1) N. L. Conger y O. L. Riggs, *Corrosion* 23, 181 (1967).
 D. Shaw, *Corrosion Sc.* 7, 367 (1967).
 D. Shaw, y A. M. Edwards, *Corrosion Sc.* 5, 413 (1965).
 F. G. Will, *Electrochimica Acta* 14, 749 (1969).

A título de ejemplo se mencionan dos celdas usadas para estudios de corrosión. La celda de la figura 1 es la usada actualmente en el laboratorio de corrosión de CNEA para el estudio de picado de metales y el trazado de curvas de polarización. La misma está totalmente construída en vidrio Pyrex y permite trabajar a temperatura constante y con burbujeo permanente de gas. La figura 2 en cambio muestra una celda de Teflon usada para estudios de corrosión bajo tensiones (2). Esta celda también permite burbujeo de gases, pero no tiene regulación de temperatura. El uso de Teflon es frecuente en los trabajos de corrosión para evitar que la solución corrosiva se contamine con el material de construcción de la celda.

Probetas

Al trazar una curva de polarización es necesario conocer la superficie de la probeta expuesta. Este hecho, así como la necesidad de evitar que los contactos eléctricos sean afectados por la solución corrosiva, hace que con frecuencia se deba enmascarar parte de la superficie de la probeta. El material usado para ello no debe afectar el proceso de corrosión. De otro modo los resultados de las curvas de polarización tendrían poco significado.

Un montaje de probetas que expone a la solución solamente la probeta, Teflón y vidrio, es el propuesto por Stern y Makrides (3)



- (2) R. G. Raicheff, Rev. Scientific Instr. 38, 919 (1967).
 (3) M. Stern y A. C. Makrides, J. Electrochem. Soc. 107, 782 (1960).

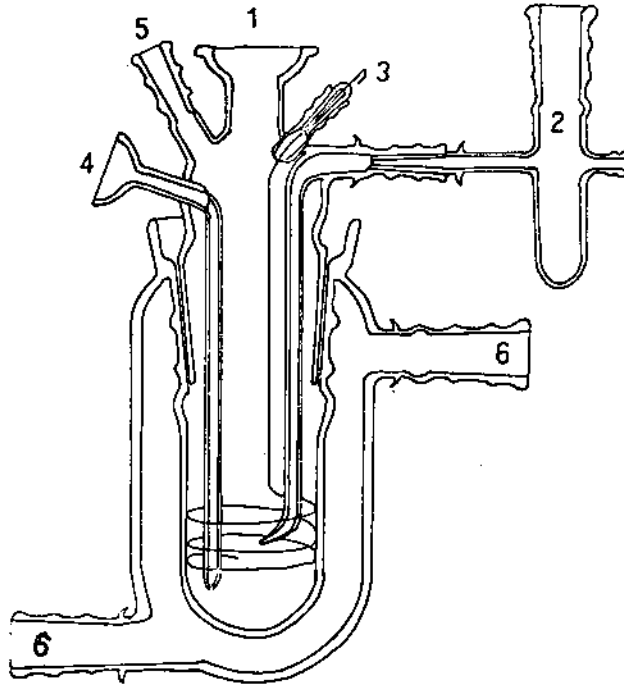


Figura 1. Celda de corrosión en uso en el Laboratorio de Corrosión de la CNEA.

1: entrada de portaprobeta, 2: electrodo de referencia y Luggin, 3: contraelectrodo de platino, 4: entrada de nitrógeno, 5: salida de nitrógeno, 6-6: circulación del líquido termostático.

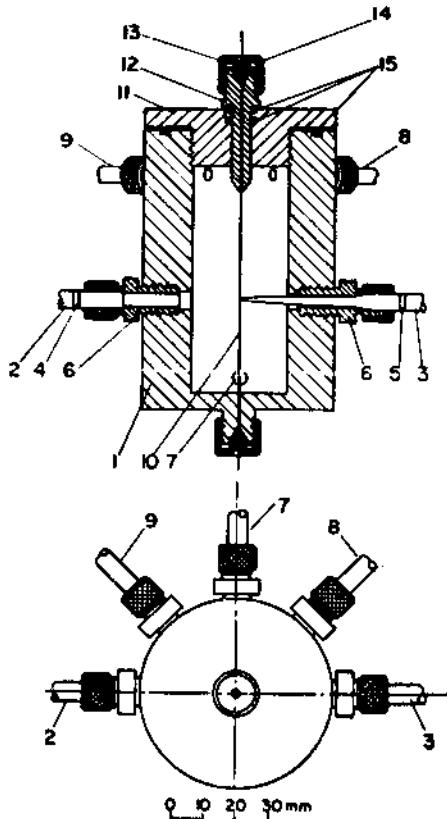


Figura 2. Celda de Teflon usada por Raicheff (2), para el estudio de corrosión bajo tracción.

1: cuerpo de Teflon, 2: conexión al contraelectrodo de referencia, 4-5: cierres de vidrio poroso, 6: conectores Beckman de Teflon, 7: entrada de gas, 8: salida de gas, 9: entrada de solución, 10: probeta, 11: tapa de Teflon, 12-13: tapones de Teflon, 14: tuercas de aluminio, 15: anillos de compresión de "Viton".

En este caso los autores usan una probeta cilíndrica que va comprimida contra una arandela de Teflón. Este montaje fué modificado ligeramente por Feller y Osterwald (4), a fin de obtener una mejor distribución de la corriente. En este caso la probeta está comprimida entre dos arandelas de Teflón, y sólo queda expuesta la superficie lateral del cilindro. De esta manera, según los autores, se obtiene un ataque más homogéneo de la probeta.

Myers y otros (5) describen un montaje de electrodo para probetas planas. En este caso también se trata de que haya en contacto con la solución solamente Teflón u otros polímeros inertes, figura 3.

Un montaje interesante de electrodos es el que usaron Hoey y Cohen (6) para estudiar el comportamiento electroquímico del magnesio, figura 4. Es más recomendable usar vidrio y resina Epoxi curada, en lugar de la Bakelita usada en el diseño original.

En cuanto al efecto del material de montaje sobre el comportamiento del metal, Greene y col. (7) hicieron un estudio al respecto. Compararon el efecto de diferentes materiales de montaje sobre el comportamiento anódico de probetas de acero inoxidable en ácido sulfúrico 1N. Usaron como elemento de comparación una probeta montada según el método de Stern-Makrides (3). Los materiales de montaje estudiados fueron: resina Epoxi curada en frío, la misma curada durante 4 horas a 77°C, Glyptal (barniz alquídico), Bakelita y Lucite. Encontraron que las probetas que más se apartaban del comportamiento del montaje Stern-Makrides eran las preparadas con resina Epoxi curada en frío. Las probetas montadas con Bakelita y con Lucite mostraron un comportamiento normal en las zonas de actividad y transpasividad, pero dieron corrientes altas en la zona pasiva. El material que presentó el mejor comportamiento, y que no se distinguía del montaje de Stern-Makrides fué el de resina Epoxi curada 4 horas a 77°C. Se concluye de este trabajo que las probetas montadas con resina Epoxi curada en caliente se comportan igual que las montadas en Teflón.

Equipos auxiliares

Aparte del potencióstato y del milivoltímetro a válvula, otros equipos necesarios para el trazado de curvas de polarización son:

Miliamperímetros o galvanómetros que permitan medir corrientes desde fracciones de microamperio, para la zona pasiva, hasta cerca del amperio en la zona activa.

Registadores que permitan registrar las corrientes arriba indicadas, por plazos que pueden variar desde unos pocos minutos hasta varios días.

-
- (4) H. G. Feller y J. Osterwald, *J. Electrochem. Soc.* 111, 119 (1964).
 - (5) J. R. Myers, E. G. Gruenler y L. A. Smulczenski, *Corrosion* 24, 353 (1968).
 - (6) G. R. Hoey y M. Cohen, *J. Electrochemical Soc.* 105, 245 (1958).
 - (7) N. D. Greene, W. D. France y B. E. Wilde, *Corrosion* 21, 275 (1965).

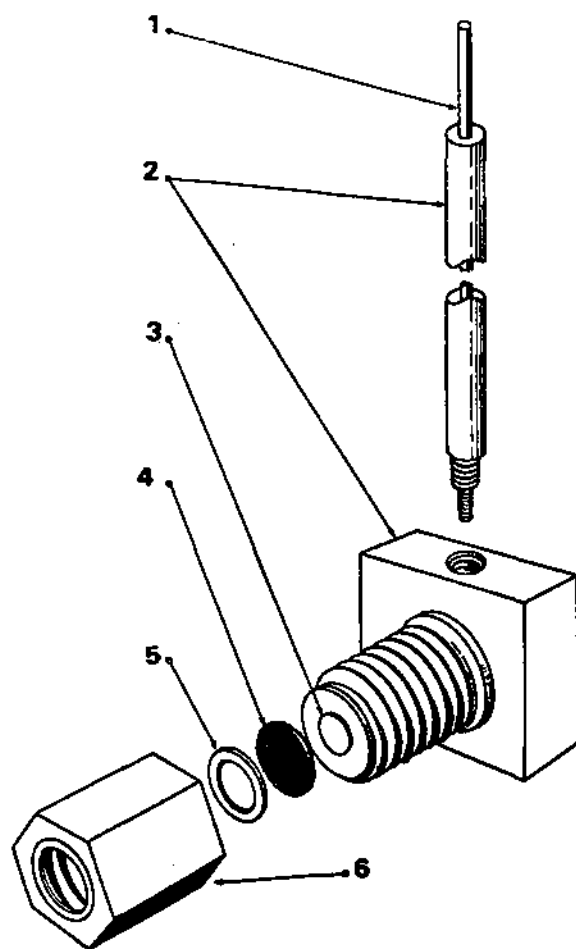


Figura 3. Montaje de probetas planas, según Myers y col. (5).
 1: barra de cobre, 2: aislación de Teflon, 3: barra de cobre, 4: probeta, 5: anillo de cierre de Teflon, 6: cubierta de Teflon.

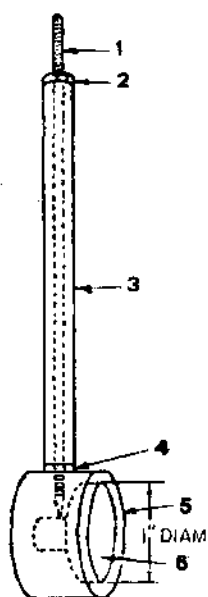


Figura 4. Montaje de probetas según Hoey y col. (6). 1: varilla roscada de metal, 2: tuerca de acero, 3: Bakelita, 4: arandela de Teflon, 5: Bakelita, 6: probeta.
 NOTA: para evitar contaminación de las soluciones sería más conveniente usar en 3: un tubo de vidrio Pyrex, y hacer 5: de resina Epoxi curada en caliente.

La necesidad de otros equipos auxiliares quedará determinada por el tipo de ensayo que se desee hacer: barridos de potencial, efectos de la temperatura, etc.

MÉTODOS

Medición del potencial

No existe un método simple de medir la diferencia de potencial en la interfase metal-solución. En cambio es sencillo medir la diferencia de potencial entre dos electrodos de una pila. De este modo, tomando arbitrariamente el potencial del electrodo de hidrógeno igual a cero, se tiene una escala de medición de potenciales metal-solución.

El electrodo de hidrógeno suele ser engorroso como electrodo de referencia en la práctica. Por esta razón es común usar otros electrodos de referencia, cuyo potencial respecto al electrodo de hidrógeno es bien conocido. En los trabajos de corrosión un electrodo de referencia muy usado, por su robustez, facilidad de uso, reducido tamaño, y facilidad de construcción, es el electrodo de calomel. Es quizá un electrodo poco adecuado para mediciones electroquímicas muy precisas, pero en trabajos de corrosión ha tenido gran aceptación. Para una revisión cuidadosa de electrodos de referencia, su forma de preparación, usos y limitaciones se recomienda consultar el libro de Ives y Janz sobre electrodos de referencia (8).

Se han descrito también numerosos electrodos de medida aplicables específicamente a problemas de corrosión. Por ejemplo Mori y otros (9), describen la construcción de microelectrodos que permiten medir el pH de la solución corrosiva hasta 0,1 mm de distancia del metal en corrosión. Encontrándose también en la literatura menciones de microelectrodos para medir además del pH, el potencial de electrodo y la concentración de oxígeno cerca del metal en corrosión (10).

El capilar de Luggin

Tal como viéramos al estudiar pilas, el potencial que interesa medir en un proceso de corrosión es el de la interfase metal-solución. Al alejarse de la superficie del electrodo hay una caída óhmica del potencial debida a la resistencia de la solución. Al trazar

-
- (8) D. J. G. Ives y G. J. Janz, **REFERENCE ELECTRODES**, Academic Press, New York 1961.
(9) S. Mori, R. E. Loess y J. E. Draley, *Corrosion*, 19, 165t (1963).
(10) H. J. Cleary, *Corrosion*, 24, 159 (1968).

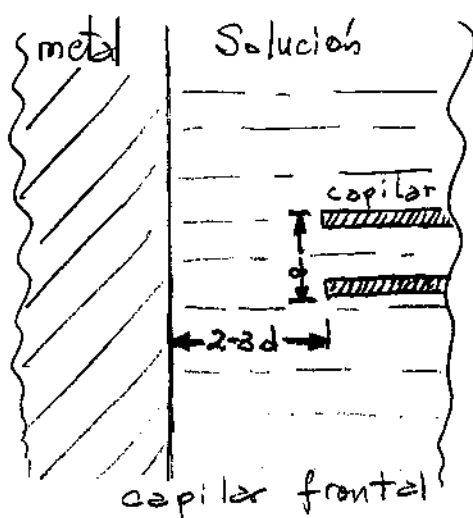
las curvas de polarización, la medición del potencial debe hacerse eliminando toda posible contribución óhmica de la solución.

Una forma de reducir a un mínimo la caída óhmica es midiendo el potencial en un punto cercano a la superficie del electrodo. Esto puede lograrse a través de un tubo capilar (Capilar de Luggin), colocado cerca de la superficie del electrodo. La conveniencia de usar un capilar está en el hecho que de este modo se reduce la interferencia en la distribución de corriente sobre la probeta.

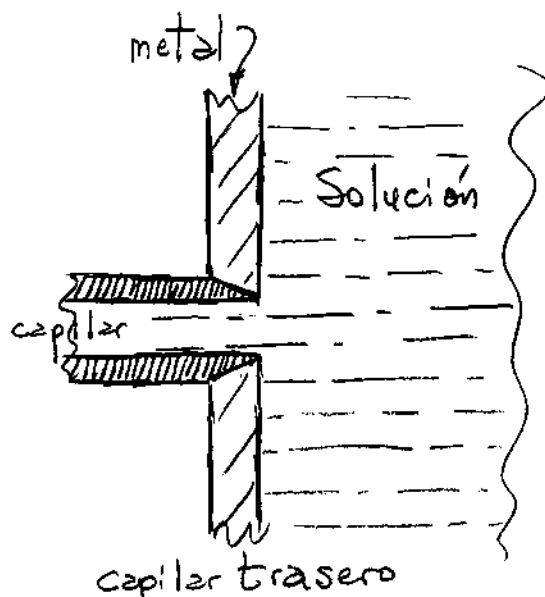
Se ha estudiado numerosas geometrías de capilares de Luggin, encontrándose como las más convenientes las siguientes: (11)

a) Capilar frontal:

Este tipo de capilar es el de más simple construcción. Es muy adecuado para estudiar metales pasivos, y su presencia no afecta la distribución de la corriente sobre el electrodo siempre que se encuentre ubicado a una distancia igual a dos a tres veces su diámetro exterior. El potencial que se mide corresponde a una superficie equipotencial cercana al extremo del capilar. Por lo tanto, si la caída óhmica es grande puede ser necesario hacer una corrección para determinar el potencial de la superficie de la probeta.



b) Capilar trasero



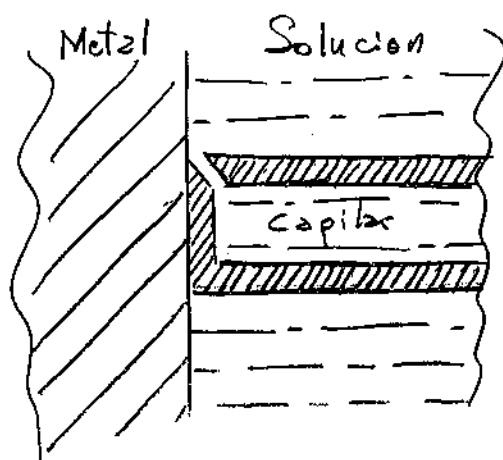
En algunos casos el capilar frontal puede provocar interferencias, en particular cuando se estudia el comportamiento del electrodo en diferentes condiciones

(11) R. Aletti, U. Bertocci, G. Bianchi, C. Guerci, R. Piontelli, G. Poli y G. Serravalle, Proceedings CITCE 1951, vol. 3, pag. 30.

hidrodinámicas. En tales condiciones suele ser muy conveniente el uso del capilar trasero (12). Es el que produce menos perturbaciones a los procesos de difusión. Según Aletti y col. (11), es conveniente que el diámetro del capilar sea el menor posible. Estos autores obtuvieron buenos resultados con capilares de 1 mm. También es importante que el espesor de las paredes del capilar sea el menor posible. Debe asegurarse que el capilar esté en contacto íntimo con las paredes de la perforación del electrodo a fin de que no se localice allí ningún ataque. Debe cuidarse también que la desembocadura del capilar esté al ras con la superficie de la probeta.

c) Capilar de Aletti y col. (11)

Los autores proponen el uso de un capilar con abertura lateral, y cuyo frente apoya sobre la superficie de la probeta. Para su construcción se parte de un capilar de 3 mm de diámetro. Se suelda en el mismo un alambre de platino, y luego se pule el frente del capilar hasta llegar al alambre de platino. Finalmente se disuelve el alambre en agua regia. De este modo se consigue que la abertura del capilar quede ubicada de 5 a 10 micrones de la superficie del metal. El frente del capilar debe apoyar perfectamente sobre la superficie de la probeta a fin de que no se localice allí ningún ataque. Los autores recomiendan este tipo de capilar en aquellos casos en los que no se presenta pasividad del metal. Cuando el metal está pasivado o cuando el ataque de la probeta es inhomogéneo, es preferible usar el capilar frontal.



Capilar según
Aletti y col. (11)

Cuando se trabaja con densidades de corriente altas (mayores de 1 mA/cm^2), o en soluciones muy diluidas, la caída ohmica entre la punta del capilar y la probeta es significativa. Como ilustración Makrides (13) menciona los errores que se cometen

(12) M. Eisenberg, C. W. Tobias y C. R. Wilke. J. Electrochem. Soc. 102, 415 (1955).

(13) A. C. Makrides, Corrosion, 18, 338t (1962).

al usar con una probeta cilíndrica de 4 mm de diámetro, un capilar frontal de 0,7 mm de diámetro exterior, colocado a 1,4 mm de la superficie de la probeta:

ERROR POR CAIDA OHMICA PARA VARIAS DENSIDADES DE CORRIENTE

Solución	Densidad de corriente		
	10^{-4} A/cm ²	10^{-3} A/cm ²	10^{-2} A/cm ²
HCl 0,1 N	0,27 mV	2,7 mV	26,9 mV
NaOH 0,1 N	0,48	4,8	47,7
Na ₂ SO ₄ 0,1 N	1,17	11,7	117,0
NaCl 0,1 N	0,98	9,8	98,1

En los casos donde el error es demasiado alto debe recurrirse a otros métodos de medición del potencial para descontar la contribución óhmica (ver más adelante).

El uso de capilares de Luggin para la medida de potenciales de electrodos polarizados es una práctica común en electroquímica. Sin embargo es muy frecuente ver trabajos de corrosión donde dicha práctica no se aplica. A título ilustrativo de la necesidad de uso de tales métodos se muestran en la figura 5 dos curvas de polarización trazadas con y sin capilar de Luggin. Estas curvas corresponden al comportamiento del hierro en ácido sulfúrico 0,1 N. El trazado de las curvas se hizo potenciocinéticamente, con una velocidad de barrido de 80 mV/min. El ensayo con capilar de Luggin se hizo colocando el capilar a 1 mm de la probeta. El otro ensayo se hizo sumergiendo el electrodo de referencia en la celda a unos 25 mm de la probeta. Tal como puede verse, la curva sin capilar de Luggin aparece totalmente distorsionada y con un error en el potencial de pasivación de más de 300 mV.

Medición del potencial en medios de alta resistencia

Tal como se vió antes, cuando se trabaja con medios de alta resistencia, o con corrientes elevadas, el error por caída óhmica puede ser muy grande. En estos casos no es posible aplicar los métodos de medida directa del potencial descriptos más arriba.

Se han propuesto numerosos métodos de medición del potencial que eliminan la

caída óhmica (14, 15, 16). En general todos ellos hacen uso de la velocidad de decaimiento de las diferentes formas de polarización. Se sabe que al interrumpir la corriente la polarización óhmica desaparece en forma instantánea, en tanto que las otras formas de polarización que actúan sobre el electrodo decaen según alguna forma exponencial con el tiempo. De modo que lo que se suele hacer es interrumpir la corriente y seguir, en un osciloscopio, la variación de potencial. Extrapolando el potencial a tiempo cero, se tiene el potencial de la probeta sin la contribución de la polarización óhmica.

Degasado de las soluciones

En los procesos de corrosión es común encontrar varias reacciones ocurriendo simultáneamente sobre el electrodo, tal como se explicara al hablar del potencial mixto. Por esta razón, en el trazado de una curva de polarización anódica es posible encontrar interferencias de reacciones catódicas que ocurren al mismo potencial. El trazado de las curvas de polarización se simplifica apreciablemente si es posible eliminar tales reacciones catódicas.

Una reacción muy frecuente, en el rango de potenciales más usado en corrosión electroquímica, es la reducción del oxígeno presente en la solución. La solubilidad del oxígeno en agua es relativamente baja. El agua en equilibrio con aire, a temperatura ambiente, contiene del orden de 8 a 9 partes por millón de oxígeno. La corriente límite catódica para esta concentración de oxígeno es del orden de $3 \cdot 10^{-5}$ A/cm². Esta corriente puede interferir con la mayoría de los metales en estado pasivo, donde la corriente a medir oscila entre 10^{-5} y 10^{-9} A/cm².

Gilroy y Mayne (17) realizaron un estudio crítico de los diferentes métodos conocidos para degasar soluciones acuosas. Encontraron que el método más eficiente es burbujear en la solución nitrógeno previamente purificado. Usando el sistema de purificación descrito por dichos autores se obtienen, luego de una hora de degasado, concentraciones de oxígeno del orden de 0,0005 ppm. La corriente límite catódica, para tales concentraciones, es del orden de 10^{-9} A/cm².

Método potencioestático vs. potenciocinético

En las curvas de polarización, aparte del potencial y la corriente, hay una tercera variable muy importante, el tiempo, que no aparece en forma explícita. Al trazar una curva de polarización se observa que la corriente a medir varía con el tiempo. Esta va-

-
- (14) J. E. Draley, W. E. Ruther, F. E. De Boer y C. A. Youngdahl, J. Electrochem. Soc. 106, 490 (1959).
 (15) C. A. Youngdahl y R. E. Loess. J. Electrochem. Soc. 114, 489 (1967).
 (16) D. A. Jones, Corrosion Sc. 8, 19 (1968).
 (17) D. Gilroy y J. E. O. Mayne, J. Appl. Chem., 12, 382 (1962).

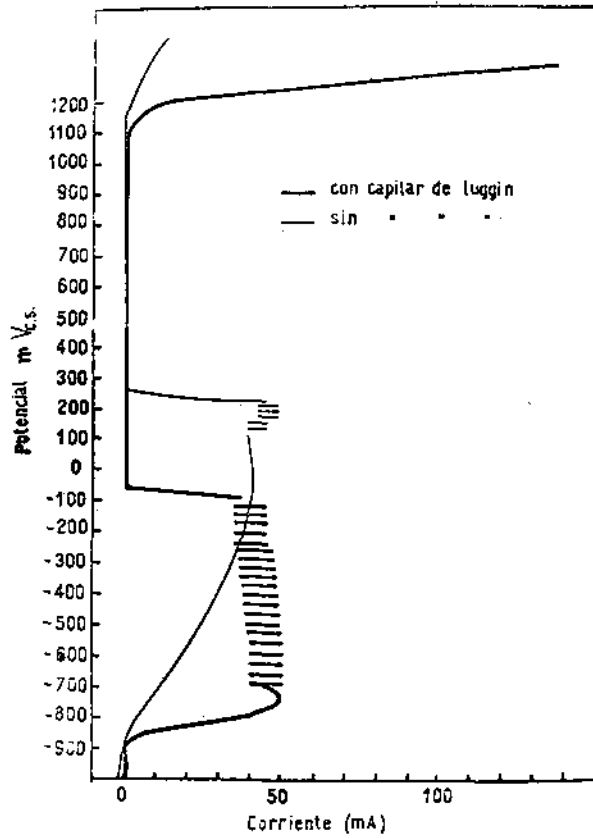


Figura 5. Efecto del método de medida del potencial sobre la forma de una curva de polarización anódica. Hierro en ácido sulfúrico 0,1 N. (F. Pedraza).

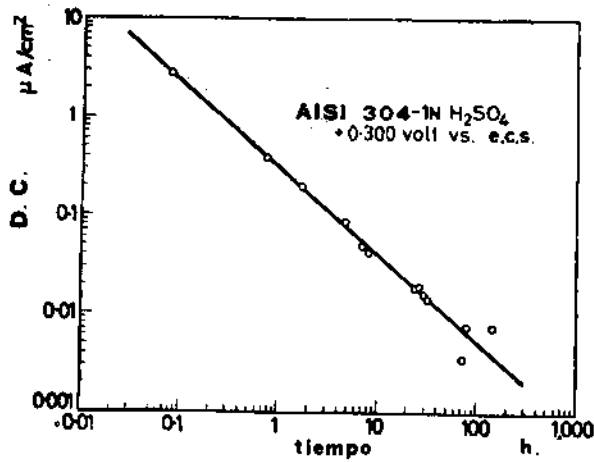


Figura 6. Efecto del tiempo sobre la densidad de corriente de acero inoxidable 304 (18).

riación es particularmente notable en las zonas de pasividad.

El trazado de curvas de polarización suele hacerse de dos maneras: potencioestática o potenciocinéticamente. Una curva potencioestática se obtiene midiendo la corriente luego que ésta haya alcanzado para cada potencial, un valor estacionario. En algunos rangos de potencial alcanzar una corriente estacionaria requiere esperas relativamente cortas, del orden de los minutos. En tanto que en la zona de pasivación la corriente estacionaria suele ser alcanzada sólo después de una larga espera a potencial constante. La figura 6 muestra por ejemplo que para acero inoxidable 304, en ácido sulfúrico 1N y a un potencial de + 0,300 Volts (calomel saturado) se requiere una exposición de alrededor de una semana (18).

La otra forma de trazado de curvas de polarización es la potenciocinética, que a su vez puede hacerse de dos maneras: a) variando el potencial en escalones de igual valor y esperando siempre el mismo tiempo antes de leer la corriente, o b) variando el potencial a una velocidad constante y registrando simultáneamente la variación de la corriente.

Greene y Leonard (19) estudiaron el efecto de diferentes velocidades de barrido sobre la forma de las curvas de polarización. Encontraron que la curva de polarización es afectada notablemente por el método de trazado, siendo la zona pasiva la que muestra mayores diferencias, figura 7.

Otra zona que aparece afectada por la velocidad de barrido es la de picado. Se ha observado, usando acero inoxidable en cloruros (20) que con una velocidad de barrido de 2 V/h el potencial de picado aparece a unos 200 mV más alto que con un barrido de 0,02 V/h.

Las conclusiones de Greene y Leonard sobre métodos potenciocinéticos indican que las mediciones deben hacerse tan lentamente como sea posible. La variación continua del potencial, método b), da resultados más reproducibles, pero el método a) requiere un equipo más simple y da también resultados satisfactorios.

El uso de métodos potenciocinéticos en el trazado de curvas de polarización en corrosión es muy discutible. Se pretende en general que las curvas de polarización den una estimación de la resistencia a la corrosión de un metal. En general dicha información de resistencia se extrapola luego a tiempos largos de exposición en el medio corrosivo. En tales casos la única información confiable es aquella dada por una curva potencioestática.

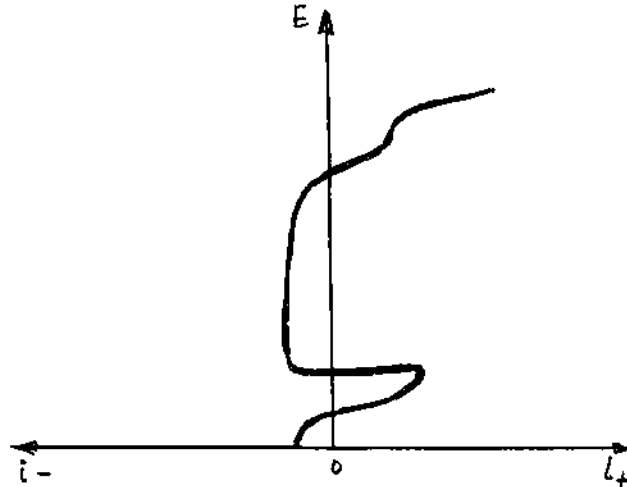
(18) N. D. Greene, First International Congress on Metallic Corrosión, London 1961. Butterworths, London 1962, pag. 118.

(19) N. D. Greene y R. B. Leonard, *Electrochim. Acta* 9, 45 (1964).

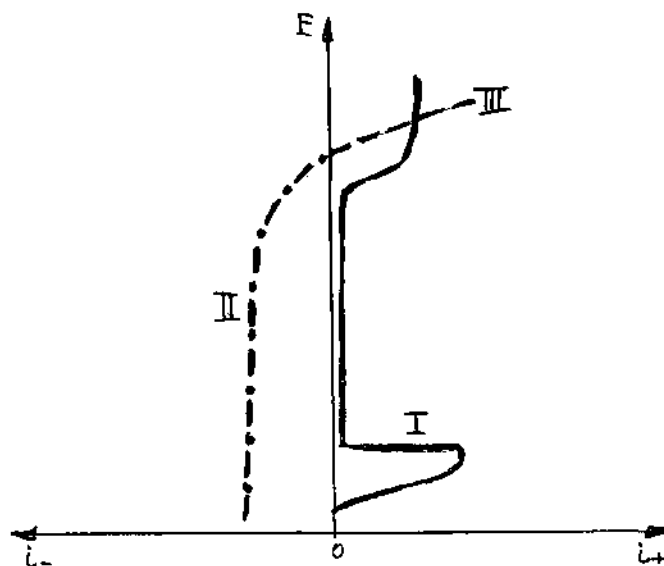
(20) G. Herbsleb y W. Schwenk, *Corrosion Sc.* 9, 615 (1969).

INTERPRETACION DE LAS CURVAS DE POLARIZACION

Tal como se viera anteriormente, sobre una probeta en corrosión tienen lugar en general varias reacciones simultáneas. La curva de mayor interés es la de disolución anódica del metal en estudio, y se busca el trazado de la misma eliminando las otras reacciones que interfieren. Las primeras curvas de polarización trazadas para acero inoxidable, en ácido sulfúrico sin deaerear, presentaban la siguiente forma:



Un estudio más cuidadoso de las mismas mostró que estaban compuestas por la suma de: I) la curva anódica de disolución del acero, II) la curva catódica de reducción del oxígeno y III) la curva anódica de desprendimiento de oxígeno.



Mediante un degasado del ácido sulfúrico es posible eliminar la reacción II, quedando así las zonas activa y pasiva del acero inoxidable sin interferencias.

El estudio de curvas de polarización anódica supone que la densidad de corriente da una medida de la velocidad de corrosión del metal. Esto presupone que no ocurren otras reacciones simultáneamente y que la eficiencia de la electrólisis es 100 %. Esta eficiencia puede determinarse comparando la densidad de corriente medida con la velocidad de pérdida de peso del metal, o con la variación de la concentración de iones metálicos en la solución.

APLICACIONES

Estudio de mecanismos de corrosión

Si se conoce la curva de polarización anódica de un metal en un determinado medio, aplicando los diagramas de Evans es posible predecir el comportamiento de dicho metal en presencia de diferentes oxidantes.

Por ejemplo Piotrowski y Lebet (21) trazaron la curva de polarización de un acero inoxidable (Fe-18 Cr-5 Ni- 8 Mn) en ácido sulfúrico 1 N. Superponiendo a dicha curva anódica, las curvas catódicas de diversos oxidantes, medidas sobre el inoxidable pasivado, pudieron predecir el comportamiento del acero inoxidable en presencia de tales oxidantes. La figura 8 muestra el diagrama de Evans del acero inoxidable en ácido sulfúrico 1 N conteniendo sulfato férrico 0,25 M y sulfato ferroso 0,0025 M. El diagrama indica que el potencial de equilibrio para este electrodo es de + 0,770 V_h. Experimentos hechos sin polarización externa confirman las previsiones de este diagrama. Una probeta de acero inoxidable activo, sumergida en esta solución se pasiva rápidamente y alcanza efectivamente el potencial de + 0,770 V_h.

La figura 9 muestra un diagrama del mismo acero en presencia de otro oxidante. En este caso se trata de quinona 0,02 M más hidroquinona 0,0002 M. Confirmando lo indicado por el diagrama, se encuentra experimentalmente que el acero no se pasiva espontáneamente en esta solución. Una probeta inicialmente activa, permanece en la misma condición al introducir el oxidante. En cambio, si se pasiva inicialmente el metal, la presencia del oxidante conserva dicha pasivación. La figura 10 muestra la curva de polarización experimental que daría tal sistema de metal + oxidante, indicándose las zonas de corriente positiva y las de corriente negativa.

Finalmente, en la figura 11 se tiene el acero inoxidable en presencia de sulfato cérico 0,05 M más sulfato ceroso 0,0005 M. En este caso, con una agitación moderada la

(21) A. Piotrowski y R. Lebet, Third International Congress on Metallic Corrosion, Moscow 1966. Swets & Zeitlinger, Amsterdam 1969, vol. 1, pag. 417.

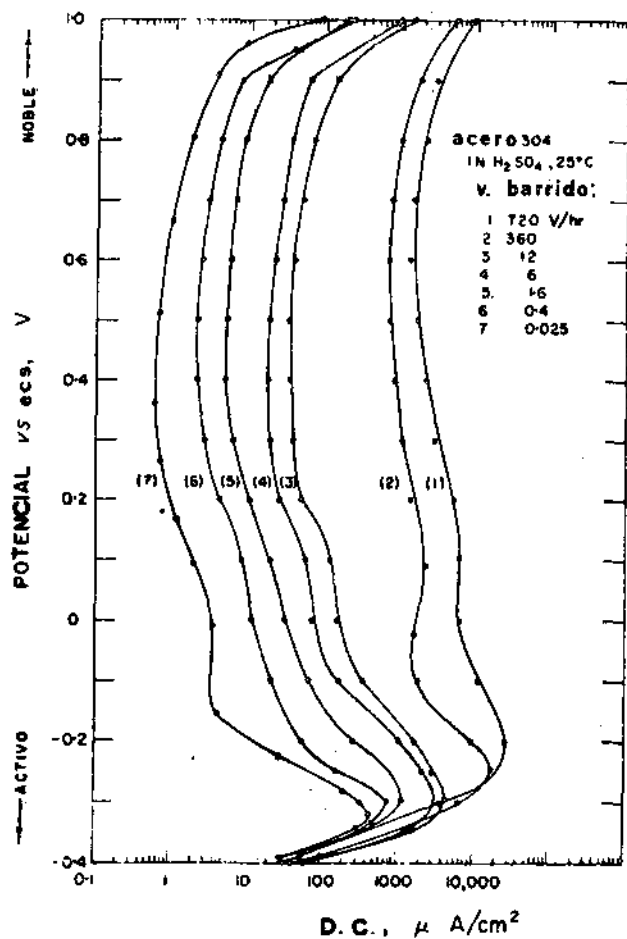


Figura 7. Efecto de la velocidad de barrido sobre la forma de la curva de polarización anódica de acero inoxidable 304 en ácido sulfúrico 1 N. (19).

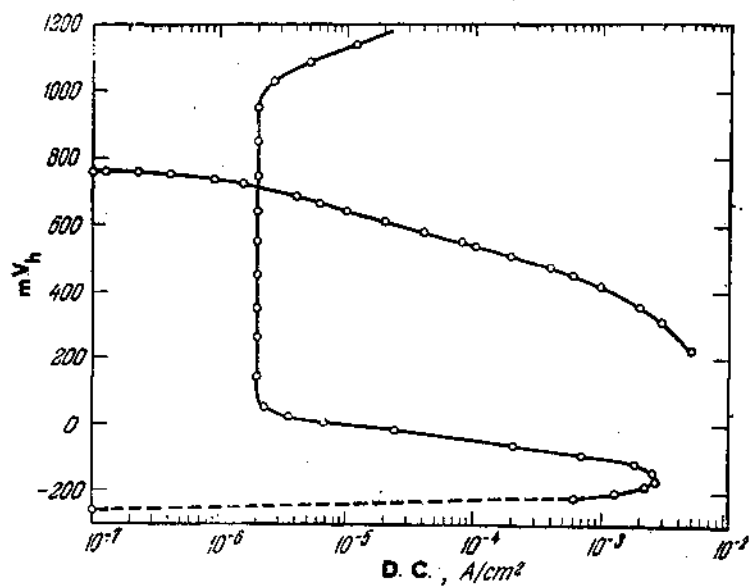


Figura 8. Curva de polarización anódica de acero inoxidable, y catódica del sistema ferroso-férrico en ácido sulfúrico 1 N. (21).

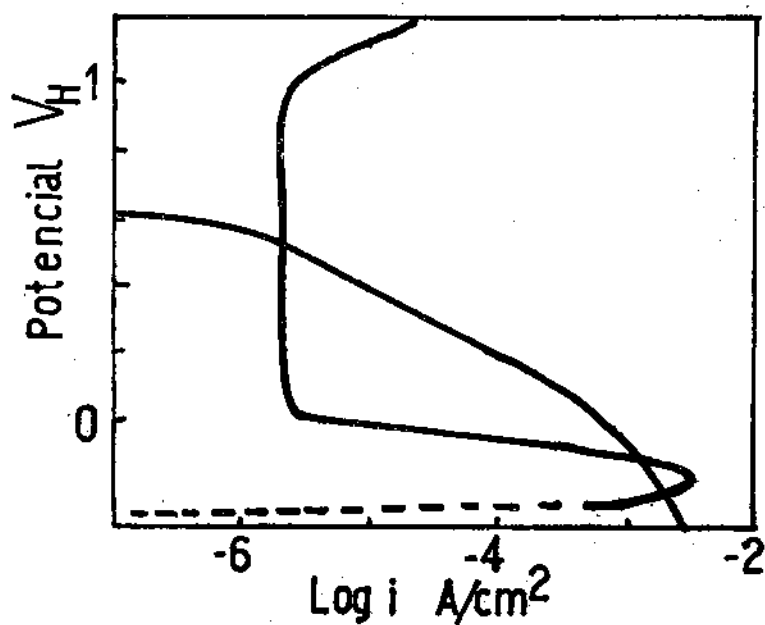


Figura 9. Diagrama de Evans para el sistema acero inoxidable quinona-hidroquinona, en ácido sulfúrico 1 N. (21).

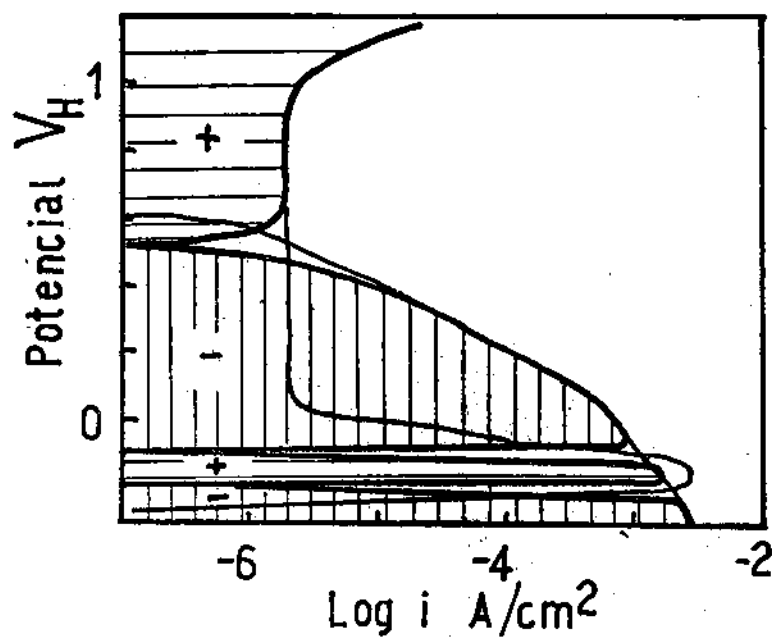


Figura 10. Diagrama de la figura 9, indicando las zonas de corriente positiva y negativa que se medirían experimentalmente al trazar una curva de polarización de este sistema.

corriente límite de la reacción catódica no es suficiente para pasivar espontáneamente al acero, en tanto que con mayor agitación se consigue una pasivación del metal.

Otro ejemplo de aplicación al estudio de mecanismos de corrosión lo tenemos en el estudio del mecanismo de ataque intergranular de aleaciones de Al-Cu (22). Tal como se verá más adelante, a partir de las curvas de polarización de cada una de las fases presentes en la aleación Al-Cu fué posible determinar el mecanismo de ataque intergranular de dicha aleación.

Selección de materiales

Dado un medio corrosivo cualquiera, es posible, mediante comparación de curvas de polarización anódica, determinar qué material presentará mayor resistencia a la corrosión en dicho medio.

Por ejemplo, Greene (23) trazando curvas de polarización anódica de aleaciones de níquel en ácido clorhídrico 1 N, muestra, figura 12, que el Hastelloy B (Ni-26Mo-5Fe-1Cr) es poco adecuado en este medio. El más resistente, en ausencia de oxidantes, es el Hastelloy C (Ni-16Mo-15Cr-5Fe-5W), en tanto que en medio clorhídrico oxidante el Hastelloy F (Ni-22Cr-20Fe-7Mo) se corroe más lentamente que el Hastelloy C.

Otro ejemplo interesante lo encontramos en el trabajo de TrabANELLI y col. (24) donde estudian la resistencia de aceros inoxidable y aleaciones de níquel en diversos ácidos orgánicos. En la figura 13 pueden verse las curvas de polarización anódica de níquel (99 %), Monel (Ni-30Cu), Inconel (Ni-15Cr-8Fe) y Ni-onel (Fe-40Ni-21Cr-3Mo-2Cu) en ácido fórmico 5 N. Se observa que en este medio el níquel no presenta una zona pasiva neta, en tanto que las aleaciones conteniendo cromo se pasivan. Estas últimas aleaciones muestran una aceleración en la corrosión cuando, a potenciales altos, comienza a formarse cromo hexavalente soluble.

También pueden usarse las curvas de polarización para seleccionar diferentes métodos de acabado de materiales. Ross y col. (25) usaron curvas de polarización anódica para evaluar el efecto de tratamientos superficiales sobre la corrosión de amalgamas dentales en saliva. Hoar y Mears (26) recurren también a curvas de polarización para seleccionar aleaciones resistentes para implantes en cuerpo humano.

-
- (22) J. R. Galvele y S. M. de De Micheli, Fourth International Congress on Metallic Corrosion, Amsterdam 1969.
- (23) N. D. Greene, First International Congress on Metallic Corrosion, London 1961, Butterworths, London 1962, pag. 113.
- (24) G. TrabANELLI, F. Zucchi y A. Betti, Corrosion Sc. 7, 423 (1967).
- (25) T. K. Ross, D. A. Carter y D. C. Smith, Corrosion Sc. 7, 373 (1967).
- (26) T. P. Hoar y D. C. Mears, Proc. Royal Society, A 294, 486 (1966).

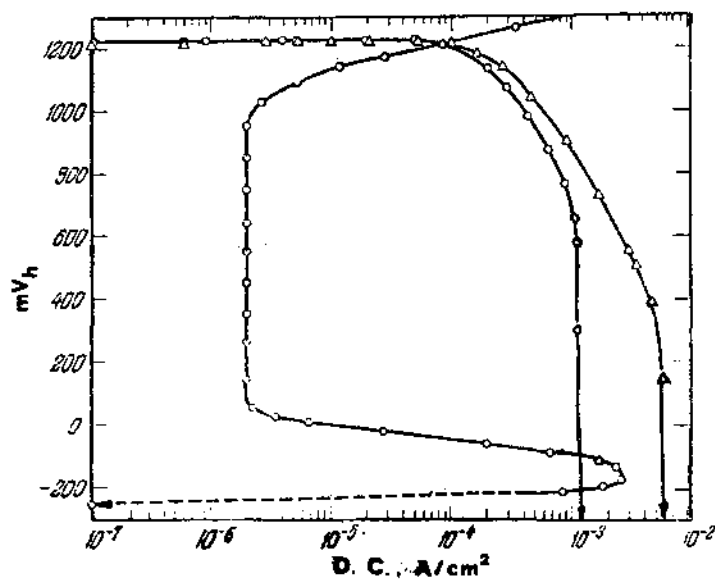


Figura 11. Curva de polarización anódica de acero inoxidable, y catódica del sistema cérico-ceroso en ácido sulfúrico 1 N. Concentración sulfato cérico 0,05 M + sulfato ceroso 0,0005 M. o: agitación débil, A: agitación fuerte. (21)

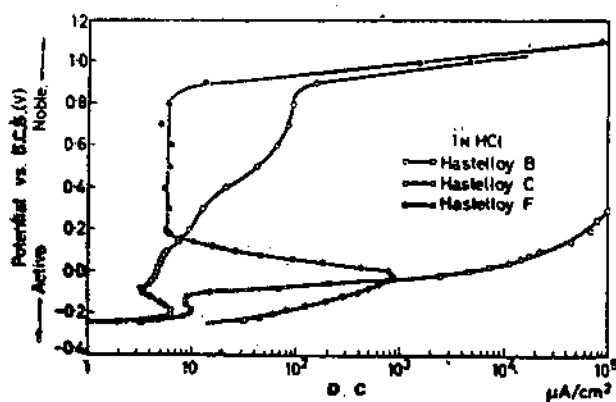


Figura 12. Curvas de polarización anódica de aleaciones Hastelloy en ácido clorhídrico 1 N, a temperatura ambiente. (23).

Evaluación de la agresividad del medio

Comparando curvas de polarización anódica de un mismo metal en diferentes medios es posible comparar las agresividades relativas de los mismos. Del trabajo de Trabaneli y col. (24), por ejemplo, resulta que para los aceros inoxidable la agresividad de los ácidos orgánicos, en orden decreciente, es la siguiente:



Otro ejemplo de aplicación lo tenemos en el trabajo de Heuzé (27), quien desarrolló un método de medida "in situ" de la agresividad de suelos y aguas, basado en el trazado de curvas de polarización.

Aplicación a metalografía

Las curvas de polarización mostraron ser muy útiles cuando se quiere atacar, con fines metalográficos, una aleación de varias fases. Conociendo las curvas de polarización de cada fase puede determinarse el rango de potenciales que dará ataque selectivo de ciertas fases, sin afectar las otras. (28, 29).

(27) B. Heuzé, *Corr. et Anticorrosion*, 12, 75 (1964).

(28) P. Lacombe, *Surface Chemistry of Metals and Semiconductors*, Ed. H. C. Gatos, J. Wiley & Sons, New York 1960, pag. 244.

(29) N. D. Greene, P. S. Rudaw y L. Lee, *Corrosion Sc.* 6, 371 (1966).

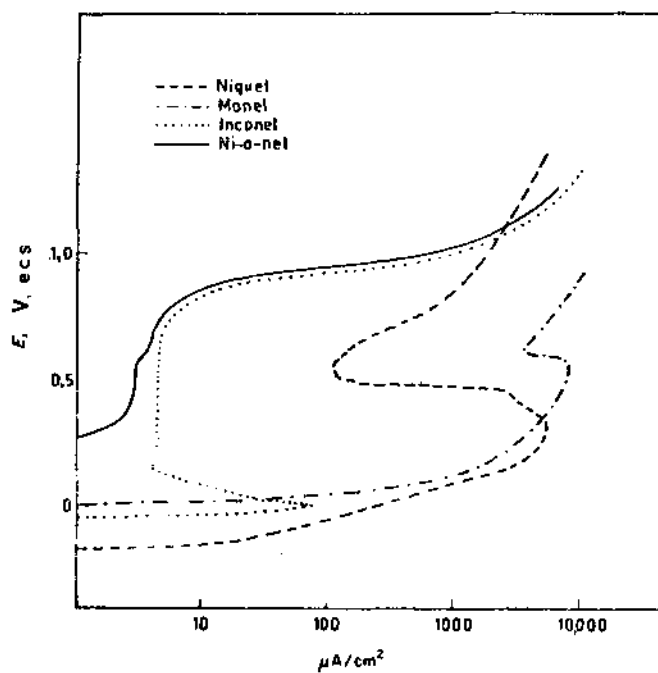


Figura 13. Curvas de polarización anódica de níquel y sus aleaciones en ácido fórmico 5 N. (24).

La pasividad de los metales es un fenómeno que se conoce desde hace aproximadamente un siglo y medio. Estudiada principalmente en hierro, se describe como un fenómeno curioso, por el cual un metal muestra un comportamiento noble en condiciones en las que se esperaría un ataque muy severo. Faraday en 1836 atribuyó este fenómeno a la formación de una fina película de óxido sobre la superficie metálica, explicación ésta que aún sigue teniendo vigencia.

La figura 1 muestra la curva potencioestática de polarización anódica del hierro en ácido sulfúrico 1 N deaereado, recopilada por Kaesche (1) a partir de datos de varios autores. En dicha figura se observa que por encima de $+0,5 V_H$ la densidad de corriente de disolución del hierro presenta una disminución de aproximadamente 5 órdenes de magnitud. Esta corriente se mantiene constante hasta cerca de $+1,6 V_H$. Este es el rango de pasividad del hierro en sulfúrico. Según Franck (2) el salto de densidades de corriente en el pasaje activo-pasivo sería aún mayor que el observado en la figura 1. En el estado activo, antes de la pasivación, no toda la superficie del hierro se encuentra en disolución, sino que parte de ella está cubierta por productos de corrosión. Las partes al descubierto presentarían densidades de corriente locales del orden de 10 a 20 A/cm².

Además del hierro, muchos otros metales presentan este fenómeno de pasivación, y la figura 2 muestra, junto con la del hierro, curvas de pasivación del oro, cinc, níquel y cromo, recopiladas por Franck (2). En todos los casos se observa una característica común: la pasividad aparece por encima de un cierto potencial, llamado potencial de Flade. La pasivación puede producirse aplicando una corriente exterior o usando un oxidante suficientemente enérgico como para llevar al metal a un potencial por encima del de Flade.

Mecanismos de pasivación

En la mayoría de los casos prácticos parece claramente establecido que la pasividad es mantenida por una película superficial, probablemente de óxido o eventualmente de algún otro compuesto (3). Se trataría en todos estos casos de una película tridimensional de espesor definido.

Lo que no parece totalmente aclarado es el mecanismo de pasaje del estado activo al estado pasivo. En algunos casos (Ag en Cl⁻, Pb en SO₄⁻) se sabe que se forman núcleos del producto pasivante que se extienden sobre la superficie metálica hasta cubrirla. El estudio de los transientes corriente-tiempo, a potencial constante, permite determinar el mecanismo de crecimiento de estos núcleos del material pasivante (3, 4). Sin

-
- (1) H. Kaesche, Die Korrosion der Metalle, Springer-Verlag, Berlin 1966.
 - (2) U. F. Franck, Corr. et Anticorrosion, 7, 83 (1959).
 - (3) M. Fleischmann y H. P. Thirsk, J. Electrochem. Soc. 110, 688 (1963).
 - (4) D. A. Vermilyea, Advances in Electrochemistry, Ed. P. Delahay. Interscience, New York 1963, Vol., 3, pag. 211.

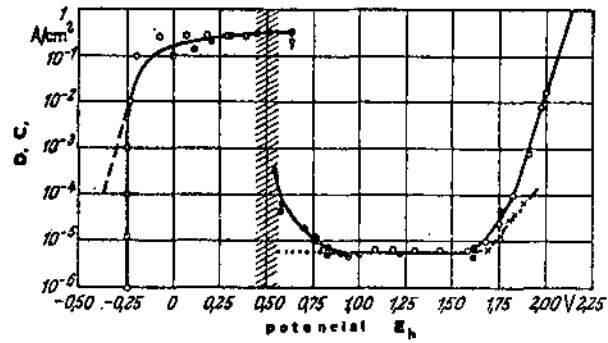


Figura 1. Curva de polarización anódica potenciostática del hierro en ácido sulfúrico 1 N, deaerado, según datos recopilados por Kaeche. (1).

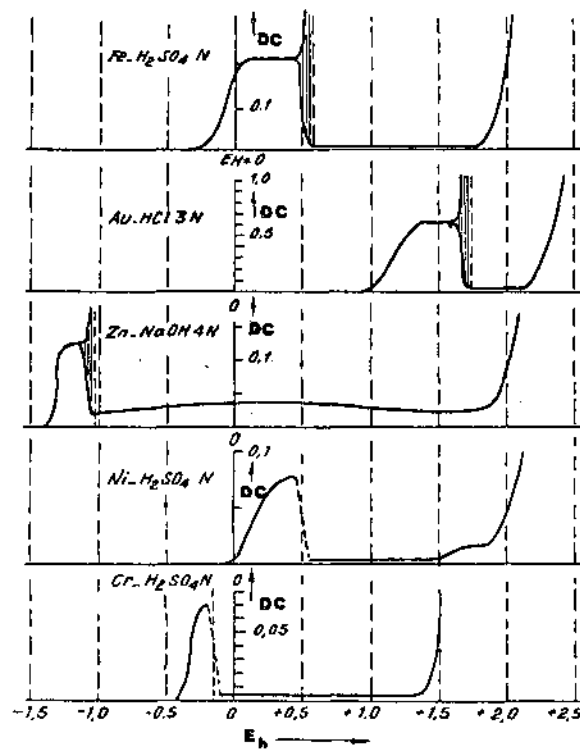


Figura 2. Curvas de polarización anódica potenciostática de diversos metales pasivos. (2).

embargo, en un gran número de casos, en particular con el hierro y el acero inoxidable, la explicación de la pasivación como un proceso de nucleación y crecimiento de óxido no parece suficiente por la rapidez del proceso. Se cree que en tales casos la pasivación aparece por formación de una monocapa de óxido o hidróxido del metal en disolución.

Hoar (5) y Schwabe (6, 7) visualizan en una forma similar la aparición de la pasivación. Según estos autores, al subir el potencial de un metal la reacción de formación directa del óxido a partir del metal se vuelve termodinámicamente posible, y finalmente entra en competencia con la reacción de disolución del metal.

Según Hoar, los átomos de la superficie de un metal, expuestos a una solución acuosa diluida (ca. 55 M en H₂O) que no contenga iones fácilmente adsorbibles, están en contacto con moléculas de agua adsorbida. A potenciales más positivos que el potencial de carga cero (se refiere a la escala real de potenciales metal-solución, no a la escala arbitraria del electrodo de hidrógeno) los dipolos del agua están orientados con el oxígeno cercano al metal. Por encima del potencial termodinámico de formación del óxido, un proceso fácil, cinética y atómicamente, es la pérdida de protones hacia otras moléculas de agua y la toma de átomos de metal. Esta reacción podría ocurrir sobre cualquier punto de la superficie, no necesitando la presencia de sitios activos.

De esta manera la reacción de pasivación, al poder localizarse en cualquier punto de la superficie, sería mucho más rápida que la de disolución activa, la cual se localiza en los "sitios activos". En base a esto, dice Hoar, la reacción de pasivación puede ser varios órdenes de magnitud más rápida que la de disolución.

El mecanismo descrito por Hoar está encarado desde un punto de vista atómico, pero es cualitativo. Schwabe en cambio (6, 7) trata de obtener una confirmación cuantitativa de esta descripción. Basándose en la suposición de dos reacciones que compiten entre sí, la de disolución del metal y la de formación del óxido, traza curvas de pasivación para el níquel que se aproximan mucho a los valores experimentales.

Potencial de pasivación

La pasivación aparece siempre a un potencial determinado, potencial de Flade, que varía según el metal y el medio corrosivo considerados. Se han hecho numerosos intentos de relacionar el valor de este potencial con el mecanismo de pasivación.

Franck (2), y Vetter (8) destacan que el potencial de Flade varía con el pH de las

(5) T. P. Hoar, *Corrosion Sc.* 7, 341 (1967).

(6) K. Schwabe, *Third International Congress on Metallic Corrosion*, Moscow 1966, Swers & Zeitlinger, Amsterdam 1969, Vol. 1, pag. 52.

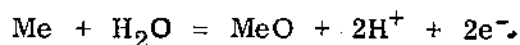
(7) U. Ebersbach, K. Schwabe y K. Ritter, *Electrochim. Acta* 12, 927 (1967).

(8) K. J. Vetter, *Electrochemical Kinetics*. Academic Press, New York 1967.

soluciones, según una ecuación del tipo:

$$e_F = E_0 - 0,058 \text{ pH.}$$

La figura 3 muestra los datos recopilados por Vetter, para el potencial de pasivación de varios metales. El hecho de obtener la misma dependencia del potencial de Flade con el pH para diferentes metales apoya la idea de que se está en presencia de un electrodo del tipo metal-óxido. La reacción que ocurriría en dicho electrodo sería:



Algunos autores tratan de relacionar el potencial de Flade con un potencial de equilibrio termodinámico al cual se produciría la reacción de formación del óxido (5). Sin embargo tal correlación no parece estar apoyada por los resultados experimentales. Por ejemplo, los datos de potenciales de Flade dados en la figura 3, si se comparan con los valores termodinámicos de formación de óxidos publicados en el Atlas de Pourbaix, muestran discrepancias que oscilan entre 60 y 400 mV. A este respecto, es oportuno citar las observaciones que hace Vermilyea en su trabajo sobre películas anódicas (4). Menciona este autor que la nucleación y crecimiento de una película anódica requiere generalmente sobrepotenciales apreciables. Los sobrepotenciales observados experimentalmente oscilan entre 10 y 1000 mV, siendo en general mayores para la nucleación de un óxido sobre otro que para la nucleación de un óxido sobre un metal. El mismo autor menciona que una estimación aproximada de las energías libres de las interfaces metal-solución, metal-óxido, y óxido-solución, indica que la formación de un núcleo de óxido iría acompañada por una disminución de la energía libre. Esto explica, según Vermilyea, que pese a que la formación de un óxido requiere un cierto sobrepotencial, se conozcan casos donde tal formación aparece aproximadamente a los potenciales de equilibrio termodinámico.

Espesamiento de la película anódica

Una vez formada una película continua de óxido, el espesamiento de dicha película sólo puede ocurrir por transporte de iones a través de la misma.

Al tratarse de películas extremadamente delgadas, se obtienen a través de las mismas campos del orden de 10^6 a 10^7 V/cm. Con campos tan altos no se aplica la ley de Ohm, y la corriente que circula por la película es una función exponencial de la intensidad del campo. A potencial constante el espesor de la película irá aumentando con una velocidad de crecimiento decreciente, hasta que se llega a un estado estacionario donde la velocidad de producción de película anódica es igual a la velocidad de disolución de la misma en el medio. Para acero inoxidable en ácido sulfúrico 1 N el estado estacionario se alcanza en una hora, trabajando a ebullición, requiriéndose más de 100 horas cuando

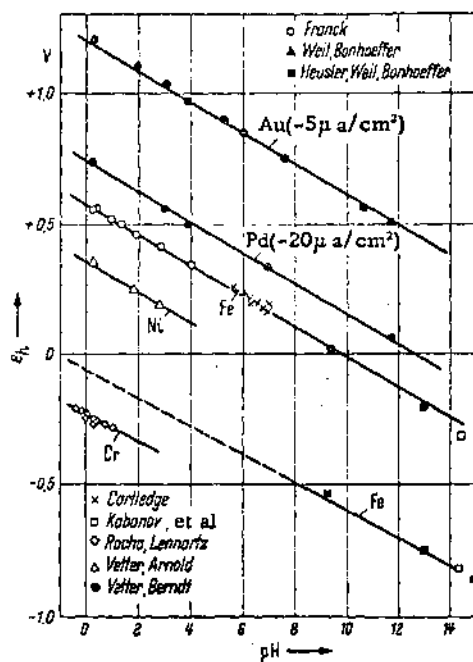


Figura 3. Efecto del potencial sobre los potenciales de Flade de varios metales. Datos recopilados por Vetter. (8).

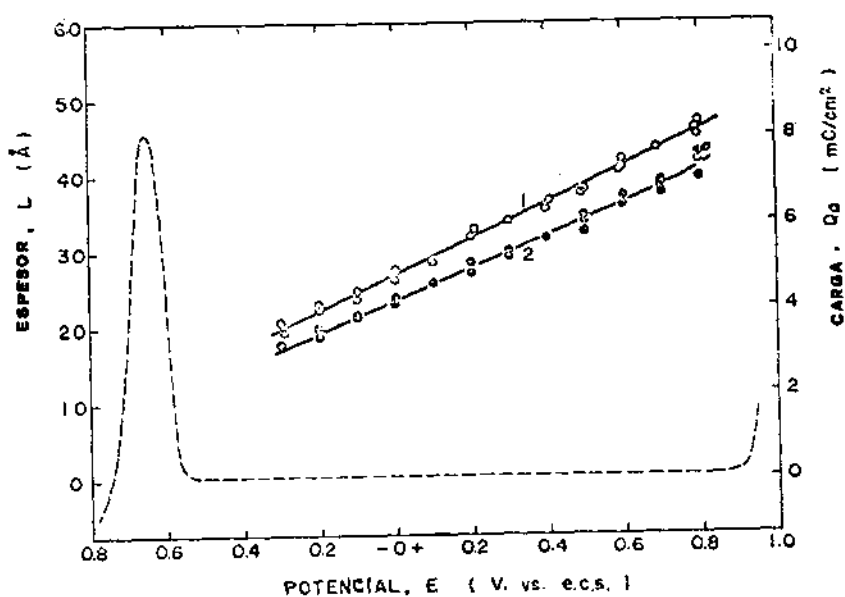


Figura 4. Espesores de la película pasivante sobre hierro, determinados por elipsometría (curva 1) y por coulombimetría (curva 2). La curva de trazos muestra esquemáticamente la curva de polarización anódica del hierro. (10).

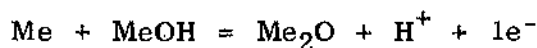
se trabaja a temperatura ambiente (9).

El espesor de un óxido pasivante puede ser medido mediante métodos ópticos (elipsometría) o eléctricos (coulombimetría). En el primero se relaciona el espesor de la película con la alteración de la luz polarizada reflejada sobre el metal, en tanto que en el segundo se mide la cantidad de coulombs necesaria para producir o reducir electroquímicamente una película pasivante; la cantidad de coulombs permite calcular la cantidad de óxido producido o descompuesto. Mediciones hechas por ambos métodos, sobre hierro pasivado en soluciones alcalinas de boratos muestran buena coincidencia entre sí (10). Se encuentra en este caso que el espesor de la película pasivante del hierro aumenta en forma lineal con el potencial, variando desde 20 hasta 50 Å, figura 4.

Al aumentar el potencial, la condición límite para el espesamiento de una película anódica está dada por el potencial al cual comienza a desprenderse oxígeno (4). Para óxidos semiconductores el potencial máximo alcanzable en soluciones acuosas es de aproximadamente 2 V, en tanto que para óxidos aislantes (Al, Ta) puede llegarse hasta valores del orden de los 1000 V. La condición de que el óxido sea aislante, para que no se desprenda oxígeno no es la única. Es necesario también que el espesor del óxido sea suficientemente grande para que los electrones no puedan pasar por efecto túnel. Para ello se requiere que el óxido, además de ser aislador, tenga al potencial de desprendimiento de oxígeno un espesor superior a los 20 Å (4). De este modo, si el espesor de la película es de aproximadamente 15 Å/volt, resulta que aquellos metales que comienzan a formar óxidos a potenciales superiores a 0,05 + 0,5 V_H no pueden formar óxidos espesos en soluciones acuosas por impedirlo la descomposición de la solución.

Estructura de la película pasivante

La estructura de la película pasivante suele ser en general la esperable en base a los datos termodinámicos del sistema. Pero suele ocurrir también que de las formas posibles de material anódico, la que compone el film no sea precisamente la más estable. Tal es el caso cuando se forman óxidos amorfos (SiO₂, Al₂O₃, Ta₂O₅, etc.) o cuando se forma el óxido en condiciones para las que el hidróxido es termodinámicamente más estable (por ejemplo formación de γ-Al₂O₃ en lugar de α-Al₂O₃.H₂O). Según Vermilyea (4), el hecho comúnmente observado que el producto anódico sea el óxido y no el hidróxido puede ser explicado por una reacción del tipo:



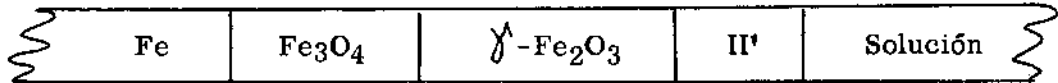
que llevaría a la deshidratación del hidróxido.

La película pasivante puede ser compleja, y contener varios compuestos en diferen

(9) M. Prazak, Third International Congress on Metallic Corrosion, vol. 1, p. 336.

(10) K. Kudo, T. Shibata, G. Okamoto y N. Sato, Corrosion Sc. 8, 809 (1968).

tes distribuciones. Por ejemplo la película pasivante formada sobre hierro en soluciones neutras presenta la siguiente estructura: (11)



Donde la fase II'' sería óxido férrico conteniendo átomos de hierro de valencia superior a 3, para compensar la presencia de vacancias existentes en dicha fase.

Contaminación de óxidos pasivantes

Las películas pasivantes pueden estar contaminadas por iones presentes en el electrolito. La contaminación alcanza en algunos casos proporciones importantes, especialmente cuando se trabaja en soluciones concentradas. Amsel y col. (12) encuentran que las películas anódicas formadas sobre tantalio en ácidos concentrados pueden contener cantidades apreciables de aniones poliatómicos. Dichos autores hallaron que en ácido sulfúrico al 95 % la concentración de aniones poliatómicos en la película de tantalio llega hasta el 30 %. En este caso la contaminación de las películas anódicas es tan grande que se considera discutible aplicar la denominación de óxidos a tales productos anódicos.

Otro ejemplo de contaminación se tiene en las películas anódicas formadas sobre circonio (13, 14). Se observa que las películas anódicas formadas en ácidos sulfúrico, fosfórico, cítrico, láctico, etc., están contaminadas por aniones de dichos ácidos. La presencia de tales contaminantes afecta notablemente las propiedades eléctricas de la película anódica.

Es poco lo que se sabe actualmente sobre la estructura y propiedades de estas películas anódicas contaminadas. Una mayor información al respecto sería de gran utilidad, en especial teniendo en cuenta que se considera que tal contaminación es la que llevaría a la aparición de picado y al pulido electrolítico de metales (15).

-
- (11) M. Nagayama y M. Cohen, J. Electrochem. Soc. 109, 781 (1962).
 - (12) G. Amsel, C. Herki, G. Feuillade y J. P. Nadei. J. Physic. Chem. Solids, 30, 2117 (1969).
 - (13) N. J. M. Wilkins, J. Electrochem. Soc. 109, 998 (1962).
 - (14) J. C. Banter, J. Electrochem. Soc. 114, 508 (1967).
 - (15) T. P. Hoar, D. C. Mears y G. P. Rothwell, Corrosion Sc. 5, 279 (1965).

ATAQUE LOCALIZADO DE METALES

I - PICADO O "PITTING"

El ataque por picado es una forma de corrosión muy localizada, presentándose ataque muy intenso en áreas del orden de los mm^2 , en tanto el resto del metal permanece pasivo. La velocidad de ataque en el pit puede ser del orden de 30.000 a un millón de veces más rápida que en el resto de la superficie (1, 2).

Son bien conocidos los casos de pitting del aluminio en soluciones que contengan cobre en presencia de cloruros, o las tuberculaciones y picado de caños de acero en agua potable. Pero también se presenta pitting en numerosos otros metales, tales como el níquel, magnesio, circonio, cobre, estaño, cinc, titanio, y en numerosas aleaciones, entre ellas el acero inoxidable.

Para la aparición del picado es necesaria la presencia en el medio corrosivo de ciertos aniones que suelen clasificarse como "agresivos". El anión que aparece más frecuentemente como el causante de picado es el cloruro. La razón de ello se encuentra en el hecho de su gran distribución en la naturaleza. Sin embargo también causan pitting otros aniones tales como bromuros, ioduros, percloratos, etc. Aún ciertos aniones aparentemente no agresivos producen picado. Por ejemplo el aluminio presenta picado en nitratos (3), y en sulfocianuros (4), y el hierro en sulfatos (5, 6)

Para la aparición del picado es necesario que la concentración del anion agresivo sea superior a una cierta concentración límite. Engell y Stolica (7) estudiando el comportamiento del hierro en medio ácido encontraron que no aparece picado si la concentración del ion cloruro es menor que $3 \cdot 10^{-4}$ mol/l.

Un hecho frecuentemente notado en el picado de metales es que aparentemente los pits ejercen influencia entre sí, de modo que una vez iniciado un pit, difícilmente se forme otro adyacente. Parece existir una forma de inhibición al picado en las zonas vecinas a un pit activo. Esta observación aparece explicada al estudiar la distribución de corrientes

-
- (1) I. L. Rosenfeld y I. S. Danilov, *Corrosión Sc.* 7, 129 (1967).
 - (2) U. F. Franck, *First International Congress on Metallic Corrosion*, London 1961, Butterworths, London 1962, pag. 120.
 - (3) J. R. Galvele y S. M. de De Micheli, *4th International Congress on Metallic Corrosion*, Amsterdam 1969.
 - (4) S. M. de De Micheli y J. R. Galvele, *25º Congreso ABM*, Porto Alegre, 1970.
 - (5) J. R. Galvele, *Anodic Behaviour of Mild Steel During Yielding*, University of Cambridge, Tesis, 1966, pag. 65.
 - (6) Ya. M. Kolotyркиn, *3rd. International Congress on Metallic Corrosion*, Moscow 1966, Swets & Zeitlinger, Amsterdam 1969, pag. 73.
 - (7) H. J. Engell y N. D. Stolica, *Arch. Eisenhutt.* 30, 239 (1959).

te alrededor de las picaduras, tal como se verá más adelante.

Potenciales de picado. E_p .

La aplicación de técnicas potencioestáticas al estudio del picado demostró que el proceso era más complejo de lo que se suponía. Hasta entonces se habían desarrollado varias teorías de propagación del picado, tal como la propagación "autocatalítica", que luego debieron ser desechadas.

El trazado de curvas de polarización en sistemas que sufren picado mostró una característica muy importante de este proceso. Se encontró que el picado sólo aparece por encima de un cierto potencial. Uhlig (8) demostró que el acero inoxidable 18-8 sólo presenta picado en cloruros cuando el medio corrosivo contiene algún oxidante cuyo potencial de óxido-reducción sea superior a $+0,15 V_h$. Se han publicado potenciales de picado de numerosos metales (9) pero trabajos más recientes (10, 11) indican la conveniencia de una revisión crítica de los potenciales de picado publicados. Se ha observado que el valor de E_p varía de autor a autor, notándose diferencias de 50 a 100 mV.

Efecto de la composición de la solución sobre el E_p

Se ha observado que el potencial de picado de un metal es afectado apreciablemente por la composición de la solución.

Un aumento en la concentración de anión agresivo produce una disminución en el potencial de picado. La figura 1 muestra la variación del potencial de picado del aluminio puro y de aleaciones de aluminio-cobre al variar la concentración de cloruros (3). Un efecto similar se observa en circonio (9), en magnesio (9), y en aleaciones de Fe-Cr-Ni (12), Fe-Cr (9), Zn-Al (13), etc.

El pH de la solución no afecta el potencial de picado del acero inoxidable en soluciones ácidas, en tanto que en soluciones alcalinas el potencial de picado aumenta al aumentar el pH (12). En aluminio, el potencial de picado en cloruros no parece ser afectado por el pH, para soluciones 1M de ClNa y en un rango de pH entre 2 y 11 (14). Por otra parte la aparición de picado sobre hierro en soluciones ácidas no depende del potencial

-
- (8) H. H. Uhlig, Corrosion Handbook, John Wiley, New York 1948, p. 167.
 - (9) Ya. M. Kolotyркиn, Corrosion 19, 261t (1963).
 - (10) J. Horvath y H. H. Uhlig, J. Electrochem. Soc. 115, 791 (1968).
 - (11) H. Bohni y H. H. Uhlig, J. Electrochem. Soc. 116, 906 (1969).
 - (12) H. P. Leckie y H. H. Uhlig, J. Electrochem. Soc. 113, 1262 (1966).
 - (13) I. G. Murgulescu, O. Radovici y M. Borda, Corrosion Sc. 5, 613 (1965).
 - (14) H. Kaesche, Z. Physik, Chem. N. F. 34, 87 (1962).

(7), en tanto que en soluciones neutras hay un potencial de picado medible (15). Algo similar ocurre con el níquel, que en soluciones ácidas no presenta un potencial de picado (16), en tanto que en soluciones neutras el mismo es medible (10).

Otro factor importante es el tipo y concentración de otros aniones presentes en la solución. Se ha observado que el agregado de ciertos aniones produce grandes desplazamientos en el potencial de picado, llegándose hasta a suprimir totalmente el picado. En acero inoxidable 18-8 se observa que el picado por cloruros desaparece si la solución contiene también una concentración dada de ciertos aniones, tales como: nitrato, clorato, perclorato, cromato o sulfato (1, 12). Uhlig y Gilman (17) mencionan que probetas de acero inoxidable 18-8 que fueron expuestas durante 25 años a una solución de 10 % FeCl_3 + 3 % NaNO_3 no presentaron picado, en tanto que en ausencia del nitrato el metal se pica en forma rápida.

Según Leckie y Uhlig (12) la eficiencia de diferentes aniones en la inhibición del picado del acero inoxidable en cloruros varía del siguiente modo, en orden decreciente:

Oxidrilato > Nitrato > Sulfato > Perclorato

Concentración de aniones que inhiben el picado del acero inoxidable 18-8 en cloruros, para concentraciones del ClNa 1,5 N. (12)

<u>ANION</u>	<u>CONCENTRACION MINIMA</u>
OH^-	0,07 N
NO_3^-	0,24 N
SO_4^{--}	1,15 N
ClO_4^-	3,4 N

(15) J. R. Galvele y C. J. Semino, 2da. Reunión CITCE, Secretaría Argentina, Bahía Blanca 1969.

(16) I. A. Ammar y S. Darwish, *Electrochem. Acta* 13, 781 (1968).

(17) H. H. Uhlig y J. R. Gilman, *Corrosion* 20, 289t (1964).

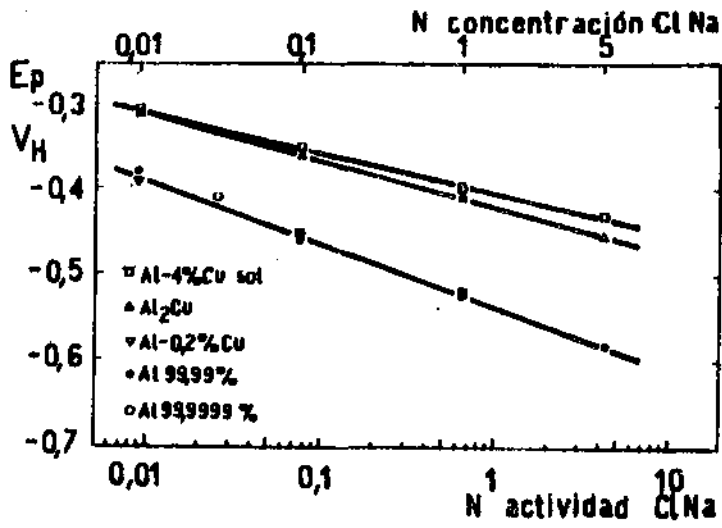


Figura 1. Valores promedio de potenciales de picado para aluminio puro y aleaciones de aluminio-cobre en soluciones de cloruro de sodio. (3).

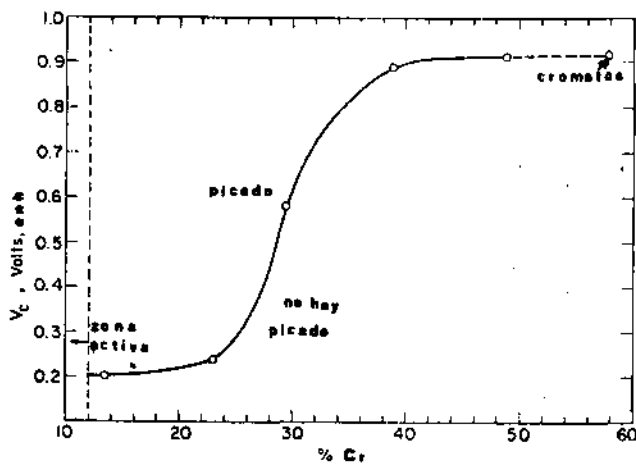


Figura 2. Potenciales críticos de picado de aleaciones de hierro-cromo en ClNa 0, 1 N a 25°C. (10).

Para el picado del aluminio en cloruros Bohni y Uhlig (11) mencionan la siguiente eficiencia de aniones inhibidores, en orden decreciente:

Nitrato > Cromato > Acetato > Benzoato > Sulfato

Efecto de la composición de la aleación sobre el Ep

El potencial de picado es afectado apreciablemente por la composición del metal. Diferentes aleantes afectan de distinto modo el potencial de picado. El potencial de picado del aluminio en cloruros, por ejemplo, sube unos 100 mV si tiene un 4 % de cobre disuelto (3), pero baja en una proporción similar si el aleante es magnesio (18). En aleaciones de Fe-Cr, Figura 2, (10) al variar el contenido de cromo de 25 % a 40 % el potencial de picado en cloruros sube de + 0,2 V_h a + 0,9 V_h . Teniendo en cuenta que el potencial al que se inicia la reacción catódica de reducción del oxígeno en soluciones neutras es del orden de + 0,81 V_h , resulta que las aleaciones de Fe-35 % Cr no sufrirán picado en soluciones neutras de cloruros.

Una curva similar a la del Fe-Cr se obtiene para el sistema Ni-Cr (10). En este caso el potencial de picado va de + 0,28 V_h para contenidos menores de 5 % de cromo, hasta + 0,75 V_h para aleaciones con más del 18 % de cromo.

El agregado de 2,4 % de Mo a una aleación de Fe-15%Cr-13%Ni aumenta el potencial de picado de + 0,28 V_h a + 0,73 V_h , explicando así la buena resistencia a la corrosión en cloruros de los aceros inoxidable del tipo AISI 316. El efecto del Mo es muy superior al que se obtendría con agregados equivalentes de Ni. La acción benéfica del molibdeno varía con la temperatura de ensayo (10). Así es como a temperaturas cercanas a 0°C la aleación sin molibdeno es mucho más resistente que la que contiene molibdeno. A temperatura ambiente el molibdeno mejora la resistencia de la aleación, y a mayores temperaturas el efecto benéfica del Mo va disminuyendo, hasta que por encima de los 50°C los aceros sin molibdeno son más resistentes al picado que los aleados con Mo (9). Esto último explicaría porqué el acero AISI 316 es tan susceptible como el AISI 304 a la corrosión bajo tensiones (ver más adelante).

Otros aleantes que aumentan la resistencia al picado del acero inoxidable son el vanadio y el silicio (19). Contenidos del 5 % de vanadio o silicio en aceros inoxidables 18Cr-14Ni aumentan el potencial de picado por encima de + 1,5 V_h .

(18) V. P. Batrakov, 3rd. International Congress on Metallic Corrosion, Moscow 1966, Swets & Zeitlinger, Amsterdam 1969. Vol. 1, p. 313.

(19) N. D. Tomashov, G. P. Chernova y O. N. Marcova, Corrosion, 20, 166t (1964).

Distribución de corriente en una picadura

Rosenfeld y Danilov (1) midieron la distribución del campo eléctrico alrededor de un pit en actividad, figura 3. Siendo que la densidad de corriente en el interior del pit puede ser hasta 10^6 veces mayor que en el resto de la superficie metálica, es de esperar que el campo eléctrico alrededor de un pit muestre una distorsión importante. Cuando el pit se desarrolla en condiciones naturales, sin aplicar corriente externa, la reacción catódica que compensa a la reacción anódica del pit debe localizarse en el resto de la superficie metálica.

La figura 3 indica que la distribución de densidades de corriente catódica esperable es máxima en la vecindad del pit. Esto lleva a que el potencial de dicha zona sea inferior al potencial de picado, de modo que una vez iniciado un pit, en corrosión natural, la zona adyacente al mismo se proteja "catódicamente". Explicándose así porque no se observa picado cerca de pits en actividad.

La necesidad de que la superficie metálica sea el sitio donde debe desarrollarse la reacción catódica explica porqué el aluminio puro, pese a tener un potencial de picado bajo, puede resistir bien la acción de los cloruros. El óxido protector en la superficie del aluminio es aislador y no permite el desarrollo de la reacción catódica necesaria. Por otra parte se explica también porqué el aluminio es tan susceptible al ataque por pares galvánicos. Si se lo pone en contacto con superficies metálicas sobre las que la reacción catódica sea fácil; cobre, grafito, etc., el aluminio comienza a atacarse en forma muy intensa.

MECANISMOS DE PICADO

I - MECANISMO DE PROPAGACION

Morfología del picado

En numerosos casos el pit se propaga en forma de semiesfera de fondo pulido. Tal es lo que se observa en hierro en cloruros y sulfatos, en acero inoxidable en cloruros, en aluminio en nitratos figura 4 (4), etc. Esto llevó a algunos autores a suponer que el pitting se propagaba siempre con dicha morfología. De esta manera se propusieron mecanismos de picado en los que se combinaba pasivación con electropulido (2, 20). Sin embargo esta teoría debe ser revisada a la luz de observaciones más recientes. Se conoce ahora que el pitting puede tomar también formas geométricas siguiendo planos cristalinos. Tal es el

(20) T. P. Hoar, D. C. Mears y G. P. Rothwell, Corrosion Sc. 5, 279 (1965).

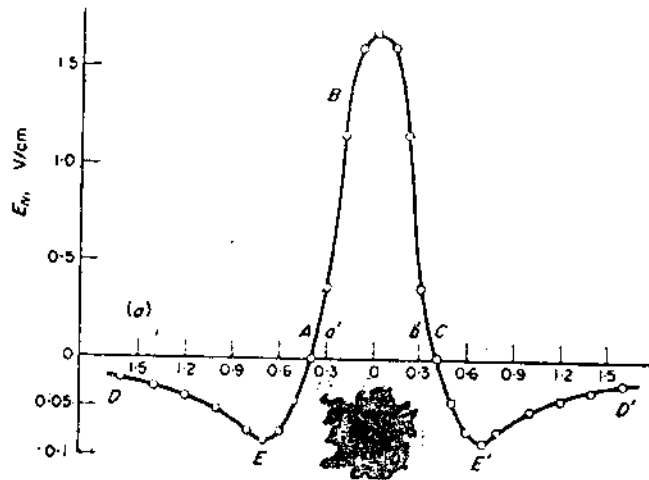


Figura 3. Distribución del campo eléctrico alrededor de un pit en actividad. (1)

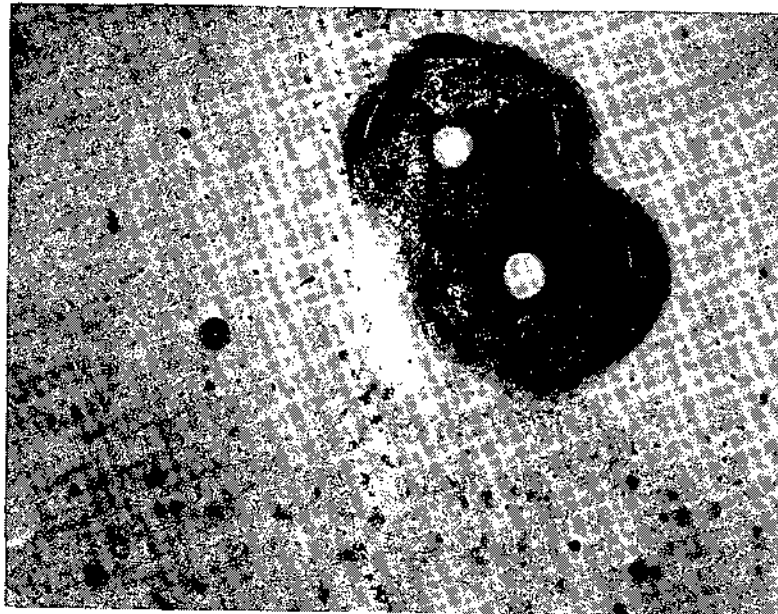


Figura 4. Pits redondos, de fondo brillante, producidos en aluminio por aniones nitrato (500X). (4).

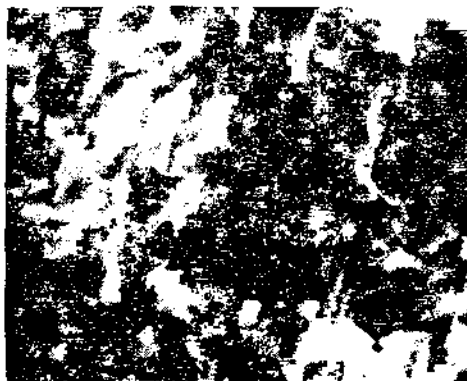


Figura 5. Fondo de picadura producida en aluminio por iones cloruro. Fotografía tomada con el "scanning electron microscope" (500x)(4).

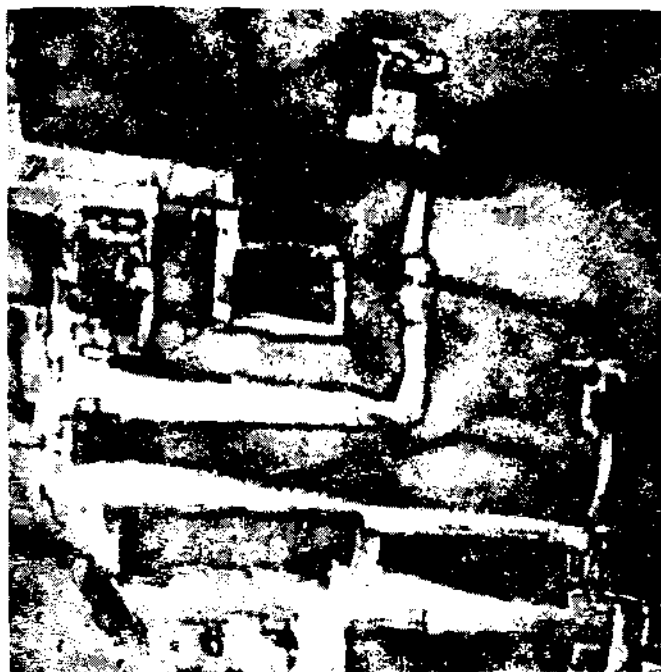


Figura 6. Túneles formados en aluminio por acción de iones cloruro. Fotografía tomada por transmisión en un microscopio electrónico. (24.000X) (22).



Figura 7. Túneles producidos en acero inoxidable por acción de una solución de dicromato en ácido nítrico. (10.000X) (23).

caso del aluminio en cloruros, figura 5, bromuros, yoduros, y percloratos (4). También pueden tomar formas hexagonales con fondo brillante, tal como fué observado por algunos autores para el hierro en percloratos (21). A esto debe agregarse la aparición de ataque en forma de túneles, que se observa en aluminio en cloruros, figura 6, (22) en medio ácido, así como también en una gran cantidad de otros metales y aleaciones. Figura 7, (23).

Composición de la solución dentro del pit

Los primeros trabajos sobre picado de metales se concentraron en el estudio de la composición de la solución dentro de los pits. Hagyard y Santhiapillai (24) simulon picaduras de aluminio con probetas perforadas y acopladas a grafito. Estos autores observaron que el pH en el interior del pit artificial varía al comenzar el ataque, pasando de 6,2 a 3,2-3,8. Si se interrumpe el picado el pH vuelve al valor inicial en pocos minutos. Observaron también que la concentración de cloruros dentro del pit aumenta durante el ataque, midiéndose concentraciones del orden de diez veces mayores que la concentración en el seno de la solución. Estos autores observaron que los productos de corrosión, consistentes en una solución concentrada de cloruro de aluminio, pueden activar otras partes del aluminio al ponerse en contacto con ellas. Numerosos otros autores (9, 25) observaron que en zonas activas de picado se observa una disminución en el pH de la solución y un aumento en la concentración del anión agresivo. La disolución activa del metal en el interior del pit sería resultado de la composición de la solución en el interior del mismo, tal como lo probaría el hecho que la solución que fluye del pit inicia ataque en otros sitios, y que agitando la solución pueden repasivarse los pits.

Mecanismo autocatalítico

Según una idea sobre el picado propuesta por Hoar en 1937 (26) los aniones de ácidos fuertes (cloruro, bromuro, yoduro, perclorato, sulfato, nitrato, etc.) promueven picado pues su presencia en puntos anódicos de la superficie metálica evitan un aumento del pH, a diferencia de lo que ocurriría con ácidos débiles (fosfato, carbonato, etc.). Se produce de esta manera una disolución localizada del óxido.

Tal como se ha visto al estudiar la composición del electrolito dentro del pit, una vez iniciado el ataque, éste continúa debido al aumento de concentración de aniones agresivos y al aumento local de acidez. Esto conduce a una idea generalizada sobre cómo se

-
- (21) L. I. Freiman y Ya. M. Kolotyркиn, *Corrosion Sc.* 5, 199 (1965).
 - (22) C. Edeleanu, *J. Inst. Metals*, 89, 90 (1960).
 - (23) J. S. Armijo y B. E. Wilde, *Corrosion*, 23, 107 (1967).
 - (24) T. Hagyard y J. R. Santhiapillai, *J. Appl. Chem.* 9, 323 (1959).
 - (25) C. Edeleanu y U. R. Evans, *Trans. Faraday Soc.* 47, 1121 (1951).
 - (26) T. P. Hoar, *Discuss. Faraday Soc.* No. 1, 299 (1947).

propagaría el pit una vez iniciado. Sin embargo no sirve para explicar la iniciación del pit, particularmente su relación con un cierto potencial Ep.

II - MECANISMO DE INICIACION

Contaminación de óxidos

La parte menos clara del proceso de picado, actualmente, es la forma por la cual se inicia el mismo. Para explicar esto se han propuesto numerosas teorías. Hoar, Mears y Rothwell (20) suponen que los iones "agresivos" penetran en el film pasivante contaminándolo. Estos óxidos contaminados tendrían una conductividad iónica mucho mayor que el film original. De esta manera las zonas contaminadas darían lugar a un proceso de ataque localizado. Según estos autores no habría un potencial neto de picado, sino que el potencial aplicado meramente ayudaría a la entrada de los iones contaminantes.

La entrada de aniones en películas pasivantes ha sido estudiada en varios casos, además de los casos de contaminación de películas anódicas de las que se habló antes.

Pryor y col. (27) estudiaron la entrada de iones cloruro en la película de alúmina que pasiva al aluminio. Según estos estudios se cree que los iones cloruro penetrarían en la red de la gama-alúmina, creando vacancias catiónicas, aumentando así la conductividad iónica sin afectar la conductividad electrónica. Estos mismos autores encuentran también que la alúmina sustituida sería más soluble que la alúmina pura.

Otro caso de penetración de iones conocido es el de iones nitrato en películas anódicas de circonio (28).

Aparte de la contaminación de películas anódicas por aniones, mencionadas anteriormente, se conocen otros casos de interacción con aniones. Por ejemplo, se ha observado que el hierro (29, 30), y el cromo (31) pasivados sufren una transformación en sus óxidos pasivantes si en el medio corrosivo hay cloruros presentes. Se observa que los óxidos anhidros iniciales pasan a óxidos hidratados.

-
- (27) M. J. Pryor y ot.: Corrosion Sc. 2, 133 (1962); J. Electrochem. Soc. 110, 1205 (1963); id. 112, 24 (1965); id. 114, 1001 (1967).
- (28) A. H. Mitchell y R. E. Salomon, J. Electrochem Soc. 112, 361 (1965).
- (29) C. L. Foley, J. Kruger y C. J. Bechtoldt, J. Electrochem. Soc. 114, 994, (1967)
- (30) G. W. Mellors, M. Cohen y A. F. Beck, J. Electrochem. Soc. 105, 332 (1958).
- (31) M. Pourbaix, Atlas of Electrochemical Equilibria, p. 264.

Desplazamiento de pasivantes por adsorción diferencial

Un mecanismo largamente pregonado por Uhlig (10, 11) y Kolotyркиn (9) supone que la aparición del picado es debida a una adsorción competitiva de aniones agresivos y aniones pasivantes. Según estos autores, al potencial de picado los iones cloruro desplazarían de la superficie metálica a los iones pasivantes de oxígeno, destruyendo la pasividad. Esta teoría encuentra el obstáculo de que la pasividad en numerosos metales es debida a películas de óxido y no a capas adsorbidas. De este modo resulta difícil visualizar la forma en que tal adsorción competitiva puede tener lugar. Sin embargo Schwabe (32) desarrolló un mecanismo de picado basado en una adsorción competitiva entre aniones agresivos y iones OH^- . Este autor encuentra así una buena correlación entre datos experimentales y calculados, sobre el efecto del pH en el potencial de picado.

Peptización

Recientemente Hoar (33) propuso otro posible mecanismo de iniciación de picado. En este caso, a diferencia del mecanismo de migración iónica que propusiera anteriormente (20), tendría en cuenta la existencia de un potencial de picado. Según este mecanismo "mecánico", al aumentar el potencial los aniones se irían adsorbiendo sobre la superficie del óxido, desplazando las moléculas de agua. Esta adsorción iría disminuyendo la tensión superficial, debido a repulsión mutua de los aniones, hasta llegar a un punto en el cual el óxido se desintegraría por un proceso de peptización. Según Hoar la diferenciación entre los mecanismos de migración iónica y los mecánicos podría hacerse estudiando el proceso de iniciación del picado.

Transporte competitivo

Según Kaesche (34) el potencial de picado sería el resultado de la competencia cinética entre la difusión de los iones pasivantes y aquellos que favorecen la disolución del metal. En el caso del picado del aluminio, caso al que aplicó esta idea, el potencial de picado estaría definido por la velocidad de difusión del cloruro de aluminio. Este potencial de picado sería calculable si se conoce la curva de disolución del metal, del aluminio en Cl_3Al , y la velocidad de difusión de las especies pasivantes. Cuando la velocidad de disolución de la especie pasivante no alcanza para mantener pasivado al metal se inicia el picado.

(32) K. Schwabe, Third International Congress, vol. 1, p. 52.

(33) T.P. Hoar, Corrosion Sc. 7, 341 (1967).

(34) H. Kaesche, Corrosion-Treatments, Protect. Finition, 17, 389 (1969).

Formación de fases sólidas

Aparte de las teorías de contaminación de óxidos que vimos antes, Vetter (35) propuso un mecanismo según el cual dentro de la picadura habría una capa delgada y compacta (de 10 a 100 Å) del cloruro, bromuro o yoduro del metal. La corriente en el pit estaría dada por la velocidad de disolución de dicha capa salina. Según esto el potencial de picado estaría dado por la condición termodinámica de estabilidad de dicha sal en presencia del óxido pasivante.

Kolotyrkin (9) critica mecanismos de este tipo pues hasta ahora, dice, no se ha encontrado ningún caso de potencial de picado cuyo valor no sea varios cientos de milivolts superior a los potenciales termodinámicos de formación de la sal.

PROTECCION CONTRA EL PITTING

De lo visto hasta ahora surge que el pitting puede controlarse de dos maneras:

- 1) Controlando el potencial;
- 2) Mediante inhibidores.

1) El control del potencial debe hacerse llevando al metal a un potencial por debajo del potencial de picado. Esta es una especie de "protección catódica" que aseguraría que el material no sufrirá picado. En el caso del aluminio, por ejemplo, es posible detener el picado uniéndolo al cinc (12, 25). No se trata de protección catódica propiamente dicha ya que no se lleva al aluminio a un potencial por debajo del de disolución, $-1,7 V_h$, sino que basta con llegar por debajo del potencial de picado, del orden de $-0,5 V_h$. El cinc cumple con esta condición al tener un potencial de corrosión del orden de $-0,8 V_h$.

2) En cuanto a la protección por inhibidores, se ha visto más arriba que el potencial de picado puede ser corrido mediante la adición de ciertos iones a la solución. De este modo, manteniendo una relación de concentraciones adecuada entre inhibidor y ión agresivo es posible evitar la aparición de picado.

(35) K. J. Vetter, B. Bunsengesellschaft. 69, 683 (1965).

ALEACIONES RESISTENTES

La experiencia muestra que el desarrollo de aleaciones resistentes puede lograrse por tres métodos:

- I) Por accidente,
- II) Por tanteo,
- III) Por desarrollo teórico.

El número de descubrimientos tecnológicos y científicos logrados accidentalmente es muy grande y bien conocido. En el caso de aleaciones resistentes a la corrosión se puede mencionar el descubrimiento accidental del acero inoxidable.

En 1913, H. Bearley, de Sheffield, observó que probetas de acero con 14 % de cromo, que habían sido descartadas de una serie de ensayos, resistían la acción de la intemperie luego de una larga exposición. Otro caso de mejora accidental de resistencia a la corrosión la tenemos en el agregado de Mn a los aceros (1). La presencia de azufre en los aceros hace que se forme SFe, que tiene un punto de fusión bajo y que se segrega a los límites de grano. Esto hace que el material se fragilice cuando se lo trabaja en caliente. Para evitar este defecto se agrega manganeso a los aceros, obteniendo un sulfuro mucho más estable que el sulfuro de hierro. Actualmente se sabe que la presencia de SFe, así como de SNi, aceleran la corrosión del acero, en tanto que el SMn no afecta la corrosión del metal. De modo que mejorando las propiedades mecánicas del acero se mejoraron accidentalmente sus propiedades de resistencia a la corrosión.

Los casos de desarrollo de aleaciones por tanteo también son numerosos, y no siempre dieron resultados felices. El desarrollo de las aleaciones resistentes para reactores nucleares de potencia nos da un buen ejemplo de aplicación del método de tanteo. El uso de estos reactores para la producción de energía eléctrica despertó gran interés en el desarrollo de aleaciones resistentes a la corrosión en agua a alta temperatura. En este caso es necesario que las aleaciones tengan baja sección de captura a los neutrones, lo que restringe el número de materiales aplicables, siendo los de menor sección de captura el Be, Mg, Si, Zr y Al. Dos materiales que recibieron apreciable atención con diferente éxito, fueron el circonio y el aluminio.

El circonio tiene buenas propiedades para su aplicación en reactores nucleares (2). La principal dificultad con este material residía en el hecho que los métodos industriales de producción del mismo daban un material relativamente impuro (circonio Kroll), y su purificación posterior encarecía demasiado el material. Lamentablemente este circonio

(1) G. Wranglen, Corrosion Sc. 9, 585 (1969).

(2) G. Gragnolino, Corrosión de Circonio y sus aleaciones en agua a alta temperatura. Revisión bibliográfica. CNEA (en prensa).

impuro presentaba una resistencia a la corrosión demasiado pobre, y debió buscarse la forma de mejorarla. El método usado consistió en ensayar el efecto del agregado de prácticamente todos los elementos de la tabla periódica, y ver luego la resistencia a la corrosión de las aleaciones así obtenidas. De este modo se llegó a desarrollar el Zircaloy (Zr; 1, 2-1, 7 Sn; 0, 1-0, 2 Fe; 0, 05-0, 15 Cr; 0, 03-0, 08 Ni), que con pequeñas variaciones de composición se lo clasifica con los números 1 a 4. Al no tener una idea clara de las razones por las cuales el Zircaloy es más resistente que el circonio Kroll, resulta difícil continuar mejorando esta aleación.

El segundo ejemplo del método de tanteo se tiene en las aleaciones de aluminio (3). Debido a que el circonio es caro y de tecnología compleja, el aluminio se presentó como un competidor muy serio. El mayor inconveniente con el que se chocó fué la baja resistencia a la corrosión del aluminio en agua a más de 200°C. Se buscó entonces algún aleante que mejorara dicha resistencia, recorriendo nuevamente toda la tabla periódica. La búsqueda de la aleación resistente de aluminio llevó del orden de 10 años, interesando en el problema a un centenar de científicos de diferentes partes del mundo. El resultado de tal búsqueda fué el desarrollo de aleaciones del tipo X-8001 (Al; 0, 15 Cu; 1, 0 Ni; 0, 6 Fe; 0, 1 Si) y otras similares, con una resistencia aceptablemente buena a la corrosión en agua a alta temperatura. Sin embargo, debido a que las propiedades mecánicas del aluminio a alta temperatura no eran muy buenas, y en vista de que las aleaciones de circonio presentaban mejor resistencia a la corrosión y que su precio en el mercado iba disminuyendo, las aleaciones de aluminio dejaron de presentar interés.

Un balance de estos trabajos muestra que el método de tanteo cuando es exitoso permite obtener resultados en tiempos cortos, a condición de invertir un gran esfuerzo en la búsqueda de los materiales resistentes. En cambio si no se obtienen resultados positivos resulta un esfuerzo totalmente malgastado. Por otra parte, como método de desarrollo de materiales resistentes tiene un alcance muy restringido al basarse en un recorrido a ciegas de la tabla periódica. Los resultados que se obtienen por este método no pueden aplicarse luego a problemas similares al no dar información sobre los mecanismos actuantes. La corrosión en agua a alta temperatura interesa no sólo en el caso del aluminio y del circonio, sino también en el caso del hierro y aceros usados en calderas. Sin embargo, al no haber hecho estudios sistemáticos es muy poca la información útil de un sistema que se pueda aplicar al otro.

Mucho más lógico es trabajar siguiendo alguna teoría de aleaciones resistentes, y veremos ahora qué es lo que se conoce actualmente al respecto.

Las aleaciones resistentes a la oxidación, fueron estudiadas en el capítulo I. Aquí nos limitaremos exclusivamente al problema de aleaciones resistentes a la corrosión electroquímica.

(3) J. R. Galvele, Corrosión del aluminio en agua a alta temperatura. Tesis, U. N. B. A. 1962.

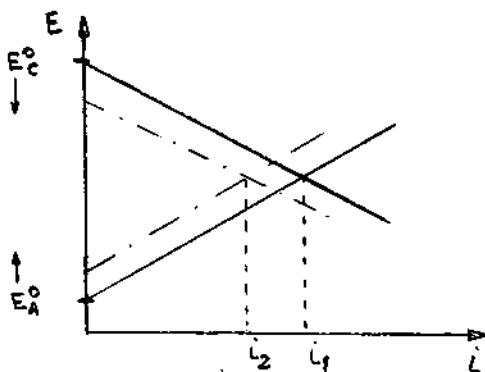
El número de teorías sobre aleaciones resistentes es reducido y en su mayoría se encuentran en etapas iniciales de desarrollo.

Principios básicos de obtención de aleaciones resistentes, según Tomashov

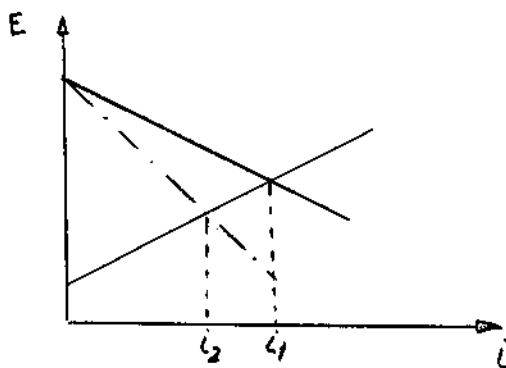
Tomashov (4, 5) es probablemente quien más trabajó en este tema.

Considera Tomashov que existen tres formas de reducir la corrosión de una aleación y hacerla más resistente:

- a) Reduciendo el grado de inestabilidad termodinámica de la aleación. (O sea, acercando entre sí los potenciales de equilibrio de las reacciones anódica y catódica).



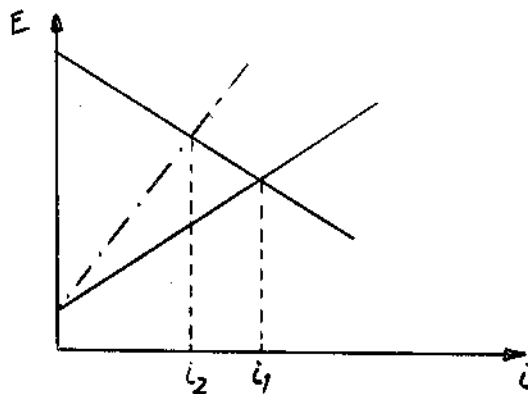
- b) Inhibiendo el proceso catódico. (Es decir, aumentando la pendiente de la curva catódica).



(4) N. D. Tomashov, 3rd. International Congress on Metallic Corrosion, Moscow 1966, Swets & Zeitlinger, Amsterdam 1969. Vol. 1, p. 37.

(5) N. D. Tomashov y G. P. Chernova, Passivity and Protection of Metals Against Corrosion, Plenum Press, New York 1967.

- c) Inhibiendo el proceso anódico. (Esto es, aumentando la pendiente de la curva anódica).



- a) Reducción de la inestabilidad termodinámica de una aleación:

Por aleado de un metal con otro, dando una solución sólida, se reduce la energía libre de la aleación, siendo ésta más estable que el metal sin alear. Sin embargo estas variaciones son relativamente bajas y el método no resulta satisfactorio.

Otra alternativa sería formar intermetálicos que fueran más estables que sus componentes. Pero el uso de tal método está muy restringido, ya que la mayoría de los intermetálicos son frágiles.

Una tercer forma de aumentar la estabilidad termodinámica de una aleación es conseguir que por disolución selectiva de uno de sus componentes se enriquezca la superficie con un elemento noble. El inconveniente de este método reside en el hecho de requerir contenidos altos de metales nobles, 25 a 50 % atómico, lo que encarece mucho al material. Además no siempre es posible llegar a composiciones tan altas de aleante sin formar nuevas fases que complican el sistema.

- b) Inhibición del proceso catódico:

En los comienzos de la teoría electrofítica de la corrosión, a principios del siglo pasado, se dió mucha importancia a la relación entre presencia de zonas catódicas y la velocidad de corrosión. Se creía que si se pudiesen eliminar dichas zonas se detendría la corrosión. Se sabe ahora que los alcances de este método son mucho más modestos. Pueden mencionarse como ejemplos el aumento de resistencia a la corrosión por ácidos no-oxidantes de metales como el Al, figura 1, Zn, etc., donde disminuyendo el contenido de impurezas se reduce el número de sitios catódicos. Sin embargo el método no sirve cuando las reacciones catódicas pueden tener lugar sobre el metal puro, tal como ocurre en la mayoría de los otros metales.

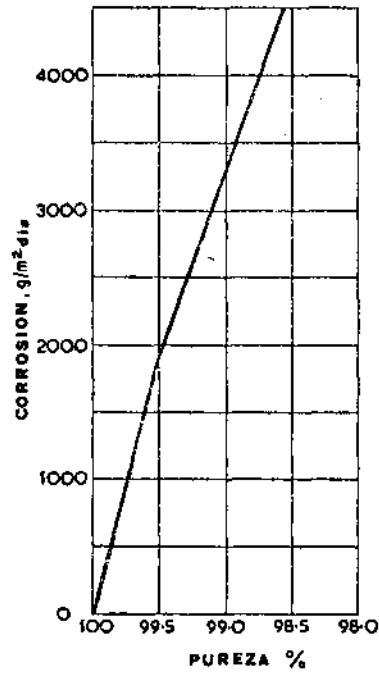


Figura 1. Velocidad de corrosión de aluminio en ácido clorhídrico al 40 % a 20°C. Influencia de la pureza del metal.

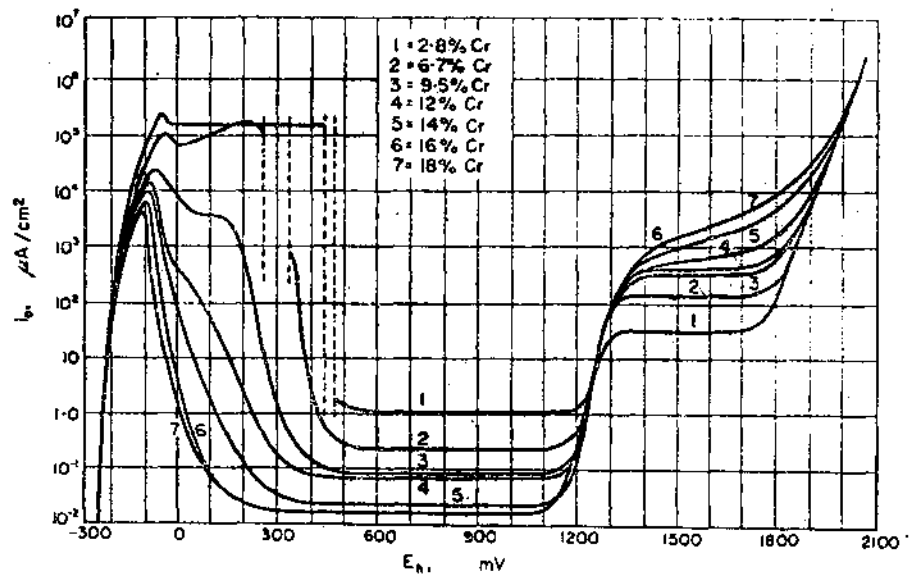


Figura 2. Curvas de polarización anódica de aleaciones de Fe-Cr en ácido sulfúrico al 10 %, según R. Olivier.

c) Inhibición del proceso anódico:

Este es el método de desarrollo de aleaciones resistentes más utilizado en la práctica. Existen tres posibilidades de lograr la inhibición del proceso anódico:

- i) Disminuyendo el área de las zonas anódicas,
- ii) Aleando con elementos que aumenten la pasividad anódica,
- iii) Aleando con elementos que aumenten la eficiencia catódica.

c-i) Disminución del área anódica. Tomashov no es muy claro respecto a este método.

Indica que las aleaciones precipitables deberían tener una matriz catódica, y precipitados anódicos. Sin embargo el caso más común es el opuesto (Al-Cu).

El autor no menciona el peligro de ataque localizado que existe cuando se tiene un ánodo pequeño en contacto con un cátodo grande, lo que haría a este método poco aconsejable.

c-ii) Aleado que aumenta la pasividad de la aleación. El hecho de que una aleación sea más pasivable que otra es difícil de definir. La única forma de relacionarlas, según Tomashov, es comparando las características de las curvas anódicas de cada aleación. Los valores que pueden ser afectados, y que surgen de tal comparación, son:

- 1) El potencial inicial de corrosión, E_{cor} .
- 2) El potencial al que se inicia la pasivación, E_{pas} .
- 3) La corriente necesaria para iniciar la pasivación, i_{a-p} .
- 4) La corriente que circula en la zona pasiva, i_{pas} .
- 5) El potencial al cual comienza el picado, E_{pit} .
- 6) El potencial al que se inicia la transpasividad, E_{trans} .

Se han publicado numerosos trabajos sobre el efecto de diferentes aleantes en el comportamiento de aleaciones ferrosas, observándose que cada elemento actúa en forma diferente. Se comprueba que el Cr, Ni, Mo, Si, Nb, V, W, y Ti en general aumentan la pasividad del hierro, siendo el Cr, el elemento que modifica favorablemente el mayor número de factores. La figura 2 muestra el efecto del cromo sobre la curva anódica del hierro, y la figura 3 presenta un resumen de los diferentes comportamientos de distintos aleantes sobre el comportamiento anódico del hierro y aceros en soluciones de ácido sulfúrico.

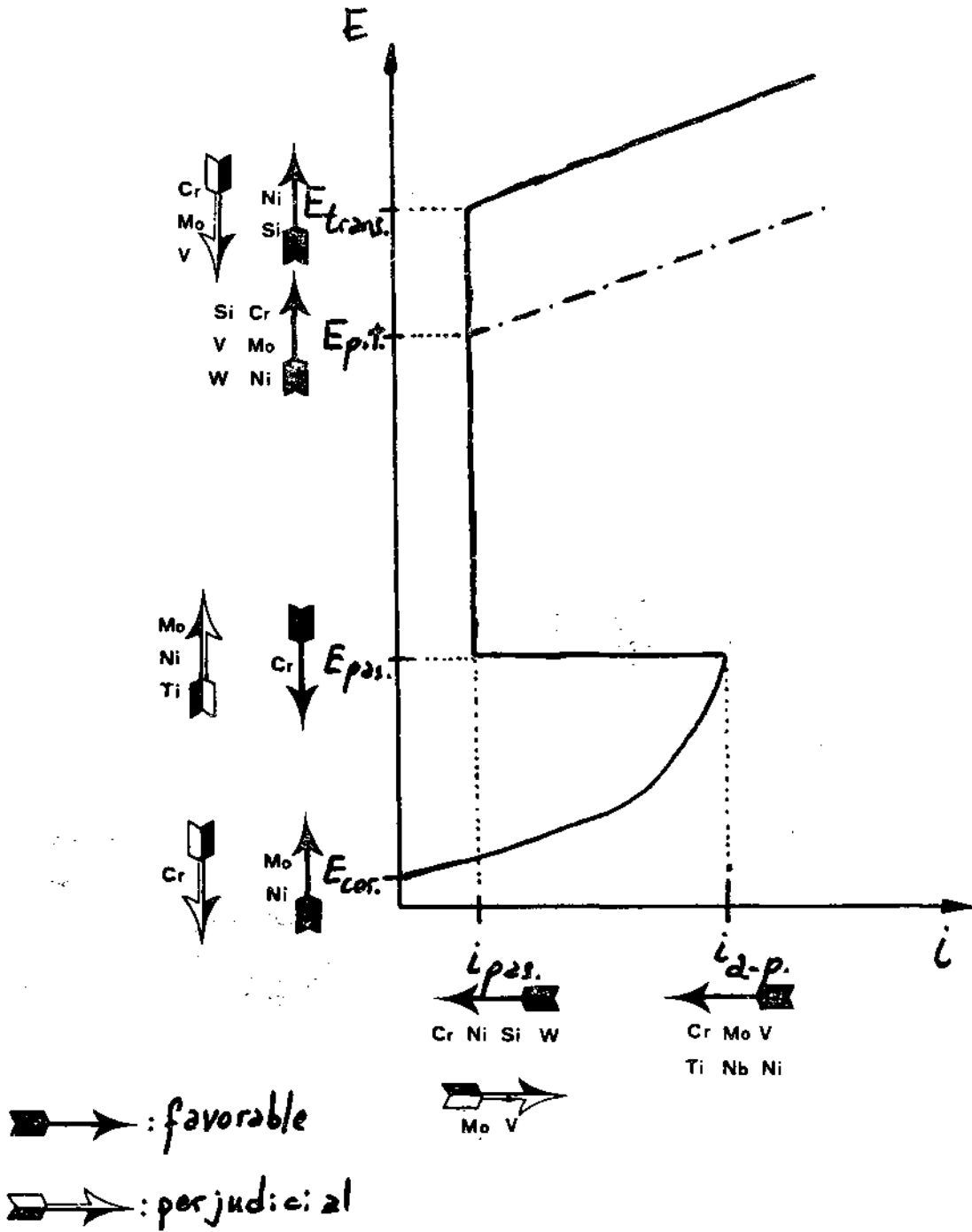


Figura 3. Efecto de diferentes aleantes sobre el comportamiento anódico del hierro y el acero en soluciones de ácido sulfúrico.

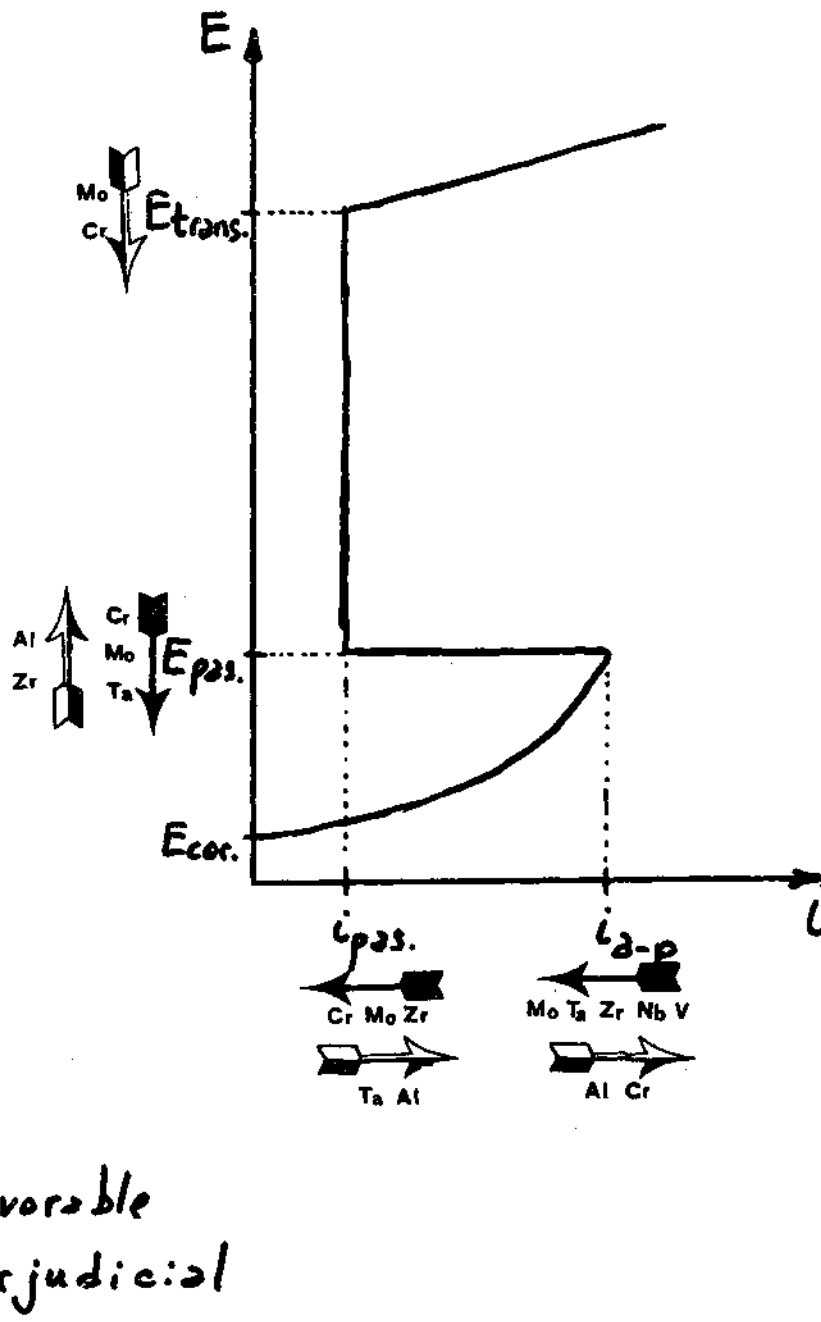


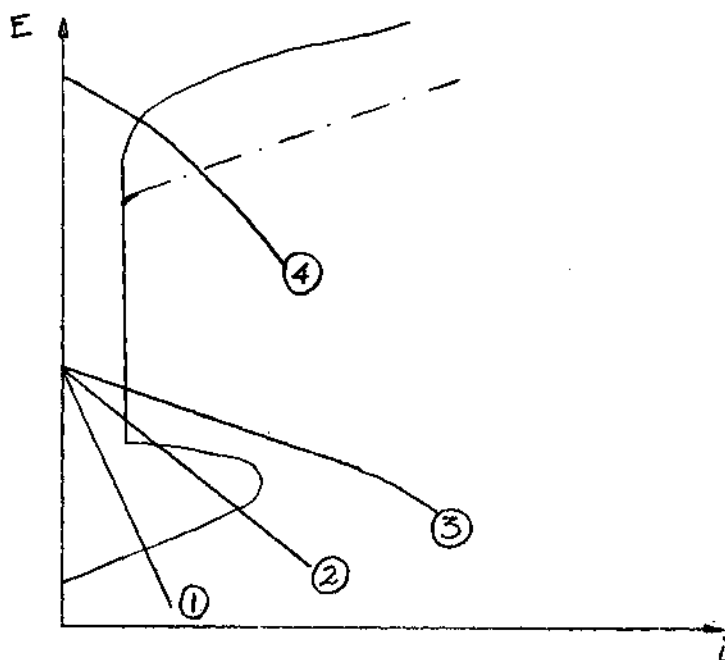
Figura 4. Efecto de diferentes aleantes sobre el comportamiento anódico del titanio en ácidos sulfúrico y clorhídrico.

La figura 4 muestra el efecto de varios aleantes sobre el comportamiento del titanio en soluciones de ácidos sulfúrico y clorhídrico.

Otro intento similar de racionalización del efecto de aleantes sobre las curvas anódicas fué hecho por Prazak y Barton (6).

Sería de desear que estas observaciones fuesen acompañadas por un mayor fundamento teórico. Lamentablemente se choca con el inconveniente que la electroquímica de aleaciones es muy poco conocida. Es poco lo que se ha hecho hasta ahora respecto a mecanismos de disolución de aleaciones (7), por lo cual resulta difícil predecir el efecto de un aleante sobre un metal.

c-iii) Aumento de la eficiencia del proceso catódico. Cuando comenzó el estudio de procesos electroquímicos y se comprobó que la corrosión era también un proceso electroquímico, se formó la idea que era nocivo para un metal unirlo a otro que fuera más catódico. Esto es cierto cuando, ver figura, la reacción catódica pasa de 1 a 2. En tal



caso la disolución activa del metal aumenta. Pero si se trata de un metal que presenta pasividad, un posterior aumento de la reacción catódica hasta 3 no aumenta la corrosión, sino que la disminuye bruscamente. Este criterio de protección, desarrollado inicialmente por Tomashov en 1948, permitió aumentar la resistencia a la corrosión del acero inoxidable y del titanio.

(6) M. Prazak y K. Barton, *Corrosion Sc.* 5, 377 (1965).

(7) J. O. M. Bockris y P. K. Subramanyan, *Corrosion Sc.* 10, 435 (1970).

Este tipo de aleaciones mejoradas tiene como limitación que debe evitarse llegar a la zona de picado o de transpasividad, curva 4, en cuyo caso se aceleraría el ataque del material.

Se conocen numerosos casos de mejora de la resistencia de materiales pasivables, tales como aceros inoxidable, aleaciones de titanio, circonio, cromo, etc. Los aleantes usados para aumentar la eficiencia de la reacción catódica fueron principalmente platino y paladio, pero se conocen algunos casos donde se usó plata, oro, rodio, iridio, rutenio, osmio, renio, y cobre. La figura 5 muestra el efecto de diversos aleantes sobre la corrosión de un acero inoxidable Fe-27 Cr. en ácido sulfúrico al 20 %. En este medio el acero inoxidable sin aleante noble muestra una velocidad de corrosión grande, en cambio la presencia de aleantes catódicos disminuye notablemente la corrosión. Con 0,1 % de platino la corrosión es diez veces menor, y con 0,2 % de platino es casi 100 veces menor.

La figura 6 muestra el efecto de agregar paladio a un acero inoxidable al hierro-cromo. El Fe-25Cr en ácido sulfúrico al 30 % muestra una velocidad de ataque de 50 g/m².h, en tanto que el Fe-25Cr-0,2Pd se ataca con una velocidad cien veces menor.

El efecto de estos aleantes es particularmente interesante en el titanio. Este metal no presenta transpasividad, y resiste el ataque por cloruros en medios oxidantes, sin embargo se corroe en medios ácidos no-oxidantes. El aleado con metales nobles hace que sea resistente aún en estos medios.

Las aleaciones pasivables con metales nobles, desarrolladas por Tomashov, también fueron estudiadas por otros autores. Stern y Bishop (8) observan que la adición de 0,2 % Pd al titanio no afecta sus propiedades mecánicas ni su resistencia a medios ácidos oxidantes. En cambio mejora la resistencia a la corrosión en medios reductores. Estos autores hacen una comparación cualitativa de la resistencia de estas aleaciones de Ti-Pd con otras usadas comúnmente, figura 7. En este gráfico la tendencia a la ruptura de la pasividad equivale a un aumento en la concentración de cloruros. Mientras que un desplazamiento hacia la zona reductora corresponde a un aumento en la concentración y temperatura de ácidos no-oxidantes.

Oxidos de tipo salino

Un criterio de obtención de aleaciones resistentes propuesto por Hoar (9), se basa en la suposición que las aleaciones resistentes son aquellas que pueden formar óxidos pasivantes del tipo salino. Para la obtención de tales aleaciones sería necesario combinar metales que den óxidos "básicos" (Cu, Fe, Ni, Cd, Hg, Mg) con otros que den óxidos "ácidos" (Al, Sn, Mo, Si, B). En apoyo de esta idea Hoar menciona los siguientes ejemplos:

(8) M. Stern y C. R. Bishop, Trans. A. S. M. 52, 239 (1960).

(9) T. P. Hoar, J. Electrochem. Soc. 117, 17C (1970).

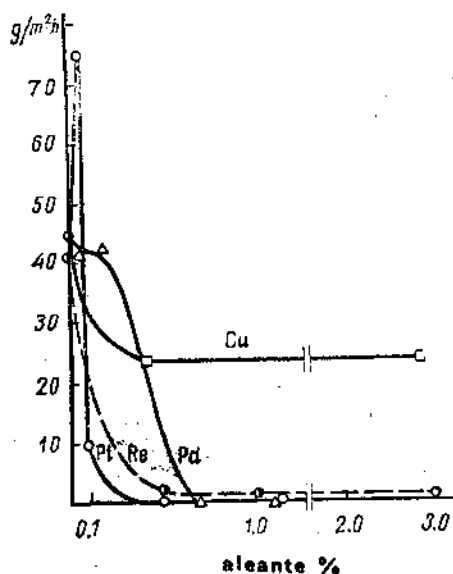


Figura 5. Efecto de aleantes nobles (Pt, Pd, Re, Cu) sobre la corrosión un acero inoxidable con 27 % Cr. Los aceros con Re se ensayaron en ácido sulfúrico al 5 %, los demás en ácido sulfúrico al 20 %. Temperatura 20°C. (4).

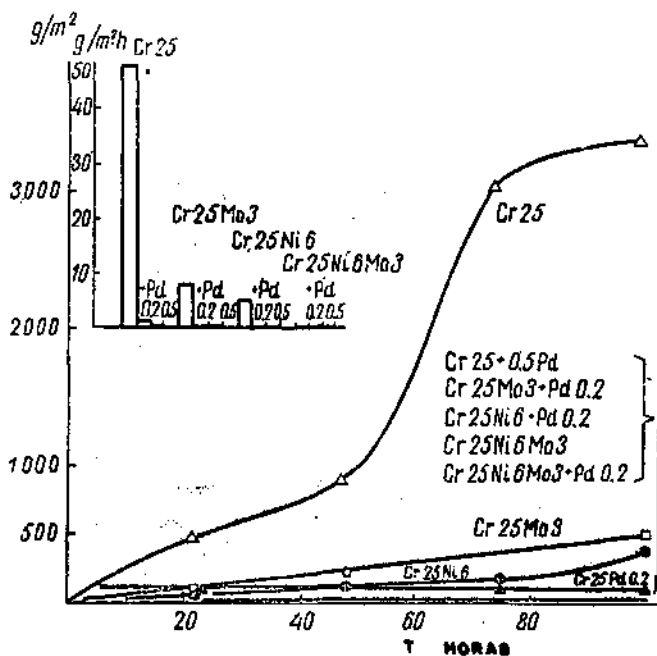


Figura 6. Efecto del aleante catódico, paladio, sobre la corrosión de un acero inoxidable con 25 % Cr. Ensayos en ácido sulfúrico al 30 % a 20°C. (4).

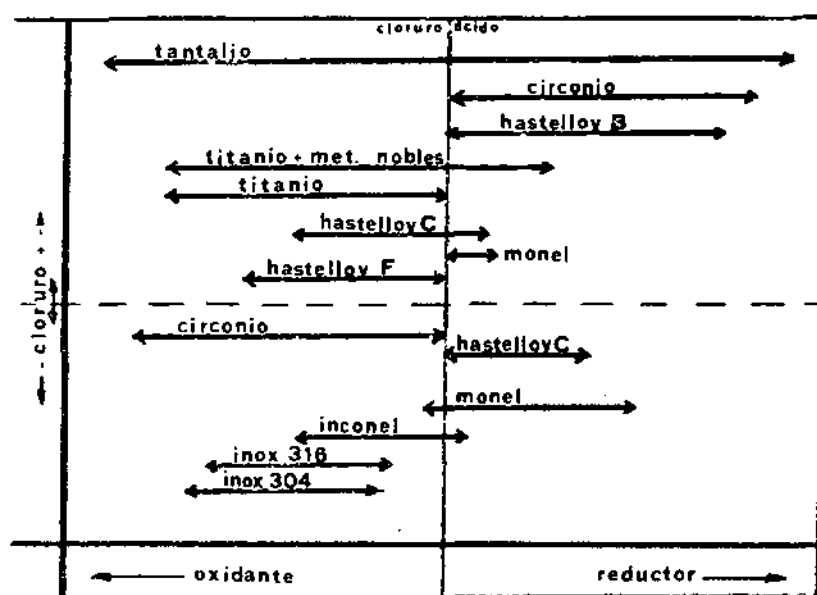


Figura 7. Comparación del titanio y aleaciones de titanio con metales nobles, con otras aleaciones resistentes a la corrosión. La línea vertical central separa los medios oxidantes de los reductores. A medida que se sube en el diagrama aumenta la tendencia a ruptura de la pasividad por el medio, por ejemplo, por aumento de la concentración de cloruros. Cada aleación resiste la acción de los medios corrosivos representados debajo de las líneas gruesas (8).

- a) El intermetálico NiSn. Este intermetálico es térmicamente inestable, y sólo puede ser obtenido por electrodeposición. Es un material que presenta gran resistencia a la corrosión, y se suele usar como acabado protector de metales. Su resistencia a la corrosión es muy superior a la de sus elementos componentes, y Hoar supone que tal resistencia a la corrosión sería el resultado de la formación en la superficie del intermetálico de un estanato o estanito de níquel, dependiendo esto último del potencial aplicado.
- b) Otro ejemplo que se menciona es el del intermetálico FeSn₂, donde nuevamente el producto es más resistente que los componentes. La película pasivante sería un estanato ferroso.
- c) Finalmente se menciona que el Zn aleado con 35 a 50 % de aluminio también da una aleación más resistente que sus componentes. La aleación no es monofásica, y el producto de corrosión responsable de la resistencia se formaría por disolución y reprecipitación. Según Hoar, no es descabellado suponer que dicho producto protector sería un aluminato de cinc.